

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 6 разів на рік

№ 4

2015

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

Ю.М. Лобунець

В.В. Лисько

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л.П. Булат, *Росія*

М.І. Федоров, *Росія*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,
Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Зав. редакцією О.В. Пуганцева

Редактори

Л.М. Вихор, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук, О.Я. Лусте, А.О. Фаріон, О.О. Боднарук

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головоштамт, а/с 86

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

<http://www.jt.inst.cv.ua>

Підписано до друку: 25.09.2015 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,
у типографії видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2015

ЗМІСТ

Загальні проблеми

Велмре Е. Деякі невідомі сторінки життя Томаса Йоганна Зесбека 5

Теорія

Вихор Л.М. Горський П.В. Особливості переносу тепла та електричного заряду в мініатюрних шарах «метал-термоелектричний матеріал-метал» 10

Матеріалознавство

Ніколаєва А.А., Конопко Л.А., Хубер Т.Е., Кобилянська А.К., Пара Г. І. Вплив топологічних переходів Ліфшица, індукованих деформацією розтягування на термоЕРС та опір ниток вісмуту 19

Ромака В.А., Рогль П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Лах О.І. Дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ 30

Технології

Запаров С.Ф. Порівняльний аналіз ефективності розрізання термоелектричного матеріалу на основі *Bi – Te* електроерозійним методом і дротом із нанесеним абразивом 39

Конструювання

Анатичук Л.І., Прибила А.В. Оптимізація електричної й теплової комутації в термоелектричних теплових насосах рідина-рідина 45

Гоулд К., Шамманс Н., Сімпсон К. Розрахунок і комп'ютерне моделювання термоелектричних генераторів на основі Bi_2Te_3 у САПР Synopsys 52

Михайловський В.Я., Максимук М.В. Раціональні потужності термогенераторів для передпускових нагрівачів транспортних засобів 69

Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Тацук Д. Д. Диференційний термоелектричний перетворювач змінного струму в режимі різночасового компарування 77

Метрологія і стандартизація

Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В., Тюменцев В.А. 83

Термоелектричні вироби

Кобилянський Р.Р., Москалик І.А. Про використання термоелектрики для лікування голови людини охолодженням 89



Велмер Е.

Велмер Е.

Таллінський технічний університет,
Факультет електроніки
імені Томаса Йоганна Зеебека, Ехігяте тее, 5,
Таллін, 19086, Естонія

ДЕЯКІ НЕВІДОМІ СТОРІНКИ ЖИТТЯ ТОМАСА ЙОГАННА ЗЕЕБЕКА

Чому раптово перервалася давня дружба між Зеебеком і Гегелем? Як пов'язаний із цією сваркою Гете? Яким чином цей конфлікт вплинув на подальшу кар'єру Зеебека? Відповіді на ці питання було знайдено з листування Гегеля, Зеебека, Гете та їх сучасників.

Ключові слова: Зеебек, Гегель, Гете.

Why the long-lasting friendship between Seebeck and Hegel was suddenly interrupted? In what way Goethe was involved in this quarrel? How this conflict influenced Seebeck's further career? Answers to these questions have been found mostly from correspondence of Hegel, Seebeck, Goethe, and their contemporaries.

Key words: Seebeck, Hegel, Goethe.

Вступ

Томас Йоганн Зеебек [1, 2], німецько-естонський фізик, хімік і лікар, народився 9 квітня 1770 року в Ганзейському місті Ревелі (нині Таллін). Його батько, Йоганн Кристоф Зеебек, заможний торговець, походив зі старої лівонської родини зі скандинавським корінням. Він став громадянином Талліна в січні 1769 року, одружився на дочці купця Гертруді Ламаній і придбав нерухомість на Великому Ринку, нині Ратушна площа, 4/Дункрі 2. У цьому будинку народився майбутній учений 1770 року. Незабаром після закінчення міської імперської середньої школи (сьогодні таллінська гімназія Густава Адольфа) у віці 17 років Томас Йоганн переїхав у Німеччину, щоб вивчати медицину. 1792 року Зеебек склав у Геттінгені випускні екзамени з медицини й практичної хірургії з відмінними оцінками. Однак під глибоким впливом харизматичного професора фізики Георга Крістофа Ліхтенберга Зеебек вирішив присвятити себе фізиці.

1795 року Зеебек одружився на Юліані Бойє, і вони оселилися в Байройті. Завдяки спадщині батька Зеебек зміг жити як незалежний приватний вчений і не потребував медичної практики.

Проте у березні 1802 року Зеебек одержав ступінь доктора медицини в університеті Геттінгена, і влітку Томас Йоганн із дружиною й шістьма дочками переїхав у Єну. Згодом Зеебек жив і працював у Байройті, Нюрнбергу та Берліні. Томас Йоганн Зеебек помер у Берліні 10 грудня 1831 року. Усього місяцем раніше, 14 листопада 1831 року, його друг Георг Вільгельм Фрідріх Гегель помер у Берліні, ставши жертвою епідемії холери. Незабаром, Йоганн Вольфганг Гете, який був їх спільним другом, помер 22 березня 1832 року у Веймарі.

Зеєбек – у Єні 1802-1810

1802 року Зеєбек приїхав у Єну. Ним керувало бажання познайомитися із Шеллінгом і послухати його лекції з натурфілософії. У Єні Зеєбек опинився в дуже жвавому інтелектуальному середовищі. Це був період переходу від веймарського класицизму до єнського преромантизму. Звичайно, центральною фігурою культурного й суспільного життя був Йоганн Вольфганг Гете, великий поет та жагучий натураліст і дослідник. Як впливовий адміністратор при веймарському дворі й особистий друг герцога Саксен-Веймар-Ейзенахського він люб'язно допомагав молодим талантам почати свою наукову кар'єру.

На рубежі 18/19 століть найбільш відомими протеже Гете в Єні були:

1789 – Ф. Шіллер (30 років), призначений професор історії й філософії;

1798 – Ф.В.І. Шеллінг (23), екстраординарний професор натурфілософії;

1801 – Г.В.Ф. Гегель (31), приват-доцент німецької філософії. Його дисертація називалася «Про орбіти планет» (Єна, 1801); в 1805/06 – екстраординарний професор філософії без винагороди;

1803 – І. В.Ріттер (25), практично вчений-самоучка, який 1796 року приїхав у Єну для вивчення фізики. Якийсь час він співпрацював з Гете й Олександром фон Гумбольдтом, а в 1803/04 читав лекції в Єнському університеті. 1801 року Ріттер відкрив «хімічне світло», тобто ультрафіолетове випромінювання. Це відкриття було зроблено відповідно до принципу полярності, однієї з основних ідей натурфілософії. Ріттер знав, що Гершель недавно відкрив так зване «теплове світло» за межами червоного кінця спектра призми, тому Ріттер розраховував знайти щось цікаве й за межами фіолетового кінця сонячного спектра.

Уперше Зеєбек зустрівся з Гете за обідом 3 грудня 1803 року. Гегель, у той час дуже товариський парубок, що полюбляв карти й дорогі вина, був запрошений також. Незабаром у Зеєбека народилася сьома дитина, і Гегель і Ріттер були запрошені як хресні батьки. На жаль, маленький син Зеєбека рано помер.

Шеллінг, втягнутий у любовний роман, був змушений 1803 року залишити Єну. Наступного року Ріттера було обрано у Баварську академію наук і він виїхав у Мюнхен. Гете шукав нового помічника для своїх оптичних досліджень. Зеєбек як добре освічений і досвідчений учений був, безсумнівно, кращим варіантом для Гете. У результаті їх частого й тривалого співробітництва чимало статей Зеєбека було опубліковано в найбільш важливій науковій праці Гете “*Zur Farbenlehre*” (Теорія квітів).

Битва під Єною та Ауерштедте 14 жовтня 1806 між армією Наполеона й прусською арміями поклала кінець ідилічного життя в невеликому університетському містечку. Вогонь французьких гармат зруйнував будинки Гегеля й Зеєбека, яким надав дах їх загальний друг книготорговець Фромманн. В умовах французької окупації університет у Єні був тимчасово закритий, а багато професорів звільнено. Гегель також втратив роботу. Спадщина його батька була витрачена, і, що не менш важливо, у лютому народився його позашлюбний син. Гегель поспішно виїхав у Бамберг. Його друг Іммануель Нітхаммер допоміг Гегелю влаштуватися редактором місцевої католицької газети. Однак Зеєбек залишився в Єні, щоб допомогти видати книгу Гете “*Zur Farbenlehre*”.

1809 року Гете й Гегель переконували Зеєбека подати заяву на посаду професора хімії й технології в університеті Єни. Однак Зеєбек не погодився і його друзі були досить розчаровані. Виявилося, що Зеєбек зовсім не прагнув серйозно займатися викладацькою діяльністю, але мріяв бути обраним в Академію. У травні 1810 року публікація 2-томної праці Гете “*Zur Farbenlehre*” [3] була завершена, і Зеєбек став готуватися до від'їзду. У листі до Кнебеля Зеєбек пише, що вартість життя в Єні зросла настільки, що абсолютно необхідно знайти більш дешево

житло. Він повинен був забезпечувати вже скоро вісьмох дітей – шість дочок і двох синів. Надалі його сини Август і Моріц відіграли помітну роль у німецькій науці й освіті.

Зеєбек у Байройті 1810-1812 років

Звичайно, рішення Зеєбека покинути Єну було продиктовано практичними міркуваннями.

Насамперед Зеєбек зіштовхнувся зі зростаючими фінансовими труднощами. Живучи в Німеччині, Зеєбек продовжував бізнес батька через орендарів в Естонії та Швейцарії. Однак наполеонівські війни й континентальна блокада заважали транзитній торгівлі з Росією. У травні 1811 року його орендар у Ревелі вмер, і Зеєбеку довелося переїхати в Естонію. Він провів усе літо в Ревелі й Берліні і повернувся в Байройт у листопаді. Незабаром він повинен був виїхати в Санкт Галлен, де його орендар текстильної фабрики боровся з великими фінансовими труднощами.

По-друге, Зеєбеку просто потрібно було відпочити від домінуючого впливу Гете, щоб одержати більше свободи й простору для своїх інтересів та ідей.

Публікація Гете «*Zur Farbenlehre*» була завершена. Зеєбек знав, що його науковий внесок і практична допомога дуже допомогли Гете. Але він відчував, що іноді Гете надмірно домінує й нав'язує свої умоглядні теорії, які суперечать загальноприйнятій фізиці, тобто оптиці Ньютона. Зеєбек як відмінний фізик-експериментатор був добре інформований про останні досягнення загальноприйнятої фізики й намагався позбутися «природної» науки Гете.

Зеєбек у Нюрнбергу 1812 – 1819 років

У липні 1812 року Зеєбек поселився в Нюрнбергу, знову виходячи з важливих практичних міркувань.

По-перше, сини Зеєбека Моріц і Август, обоє 7 років від народження, були готові вступити в Нюрнберзьку гімназію, де Гегель був ректором і професором філософії з 1808 року.

По-друге, Нюрнберг порівняно з Байройтом був більшим і безпечнішим містом, розташованим ближче до Мюнхена й Санкт Галлену. Слід зазначити, що Зеєбек як і раніше чекав запрошення в Баварську академію в Мюнхені. На жаль, його мрії не судилося здійснитися.

По-третє, у Нюрнбергу Зеєбек одержав новий шанс створити лабораторію. У середині серпня 1812 року він приступив до дослідів, які привели до відкриття двопроменезаломлення у відпаленому та загартованому склі [4].

У листі до Зеєбека від 15 січня 1813 року Гете запропонував повторити досліди Моріціні з метою перевірки висновку автора про те, що фіолетове світло може намагнічувати сталеву голку. Зеєбек чемно відхилив пропозицію Гете. Він написав, що дуже зайнятий вивченням поляризації світла шляхом відбиття від скляної пластини, ефектом, відкритим на кілька років раніше французьким фізиком Малю. 21 лютого 1813 року, використовуючи полярископ оригінальної конструкції, Зеєбек одержав «повні ентоптичні фігури», тобто інференційні смуги в зразках відпаленого й загартованого скла. Термін «ентоптичний» був запропонований Гегелем відповідно до теорії квітів Гете, яка визначає ді-, еп- і пароптичні кольори залежно від умов їх появи.

Через рік Девід Брюстер незалежно заново відкрив фотоеластичність скла. 1815 року, 26 грудня, Зеєбек і Брюстер одержали приз Французької академії (6000 франків) за кращу

експериментальну роботу, опубліковану в період між 1 жовтня 1813 і 1 жовтня 1815 року. Дві статті Зеєбека, опубліковані в *Schweigger's Journal für Chemie, Physik und Mineralogie*, були представлені в Академію Франсуа Араго.

У листі до Гете від 30 грудня 1815 року Зеєбек пише, що Василь Володимирович Петров обраний у Санкт-Петербурзьку Академію. Втрачена ще одна надія...

30 липня 1816 року Гегель одержав призначення на кафедру філософії в Гейдельбергу, знову за допомогою Іммануеля Нітхаммера, який у той час був центральним комісаром в Баварії. Гегель і Нітхаммер – давні друзі. Уперше вони зустрілися в 1784 як учні Тюбінгенської богословської семінарії. Пізніше Нітхаммер вивчав і викладав філософію в Єні до 1804 року.

У листі до Гете від 9 вересня 1816 року Зеєбек пише, що подав заявку в Гейдельбергський університет на посаду професора фізики. Його друг фізик Швайггер звернувся із заявою про прийом до членів Баварської академії наук у Мюнхені. Швайггера вибрали, а Зеєбека – ні!

Професор Паулюс у Гейдельберзі попросив Гегеля висловити думку про доктора Зеєбека у зв'язку з майбутніми виборами в університеті. Паулюса цікавило, що думає Гегель про характер і інтелектуальні здатності Зеєбека через його можливе призначення на посаду професора фізики. У той час Гегель усе ще жив у Нюрнбергу. Паулюс знав, що Гегель і Зеєбек упродовж багатьох років підтримували тісні дружні відносини. Так, наприклад, Зеєбек був одним із хресних батьків новонародженої дитини Гегеля, якій при хрещенні було дане ім'я Томас Іммануель Крістіан, що об'єднало в собі імена Зеєбека, Нітхаммера й сестри Гегеля Крістіани [5].

У листі від 13 вересня 1816 року Гегель написав Паулюсу, що Зеєбек “безумовно славний хлопець, але не першокласний мислитель” [6]. Зеєбека не було обрано. Замість Зеєбека був вибраний маловідомий фізик Г.В.Мунке.

Пізніше Паулюс ненавмисно видав конфіденційну оцінку Гегелем інтелектуальних здібностей Зеєбека (Гегель ужив слово *die Genialität- геніальність*), і цей неприємний інцидент назавжди розірвав усі зв'язки між двома друзями.

Гете спробував примирити сторони. 8 липня 1817 року Гете написав Зеєбеку й повторив свою пропозицію почати нове дослідження теорії кольору. Але ненароком додав, що “розумний і здатний” Гегель також візьме участь. Для Зеєбека це було вже занадто! Він образився й у листі від 29 липня 1817 року чемно відхилив пропозицію Гете. Зеєбек порадив Гете проводити свої власні експерименти й публікувати результати незалежно.

Зеєбек у Берліні 1819-1831 років

Нарешті 25 червня 1818 року Зеєбека було обрано членом-кореспондентом Берлінської Академії за праці з оптики. 1 січня 1819 року Зеєбек став дійсним членом Академії і 13 березня 1819 року виступив з першою доповіддю на засіданні Берлінської Академії. Його промова «*Про нерівномірне порушення тепла в призматичному спектрі Сонця*», охоплювала неопубліковані дотепер експериментальні результати за 1806, 1807 і 1809 роки.

Ставши спадкоємцем І.Г. Фіхте як професор філософії, Гегель переїхав у Берлін. 22 жовтня 1818 року він прочитав свою вступну лекцію в Берлінському університеті.

У липні 1819 року дружина та діти Зеєбека також переїхали в Берлін. Проїжджаючи через Єну, вони зустрілися з Гете. 11 грудня 1819 року Зеєбек написав Гете останній лист. Тепер, нарешті, він був вільний і відкритий для нових справ.

21 липня 1820 року Ерстед опублікував свій знаменитий нарис «*Досліди щодо впливу електричного струму на магнітну голку*» [7]. Він відіслав свій буклет багатьом провідним

ученим і товариствам у Європі й Америці. Відкриття Ерстеда відкрило шлях нової галузі науки – електромагнетизму.

Зеєбек негайно відклав убік свої експерименти з оптики й зайнявся вивченням дослідів Ерстеда. І незабаром, через кілька місяців, Зеєбек одержав свій найважливіший результат – він відкрив «термомагнетизм». 14 грудня 1820 року Зеєбек уперше доповів про свої результати Берлінській Академії. Однак перша повна публікація, присвячена цьому відкриттю, з'явилася тільки 1822 року [8]. В листопаді 1822 року Ерстед приїхав у Берлін і у своєму листі від 2 грудня 1822 року до дружини Ерстед пише, що відвідав лабораторію Зеєбека з метою побачити його нові досліди. У січні Ерстед був уже в Парижі й 23 березня 1823 року інформував Французьку Академію про досліди Зеєбека, давши фізично правильне пояснення нового явища й створивши нове слово «термоелектрика».

У своєму листі від 4 квітня 1823 року Ерстед пише з Парижа дружині в Копенгаген, що відкриття Зеєбека є «найпрекраснішим» із усіх відкриттів, які виникли з мого досліду з електромагнетизму» [9].

Подяка: Я хочу висловити подяку професору Л. Анатичуку, який надихнув мене зайнятися цим дослідженням і узагальнити результати в статті.

Література

1. E.Velmre, Thomas Johann Seebeck (1770 – 1831), Proc. of the Estonian Academy of Sciences. – 2007. – № 13(4) С.276 – 282.
2. E.Velmre, Thomas Johann Seebeck and His Contribution to the Modern Science and Technology, Proc. of the 12th Biennial Baltic Electronics Conference (Tallinn, University of Technology). – 2010. – P. 17 – 24.
3. J.W.Goethe, Zur Farbenlehre (Cotta, Tübingen, 1810).
4. H.Aben, On the Role of T. J. Seebeck in the Discovery of the Photoelastic Effect in Glass, Proc. of the Estonian Academy of Sciences. – 2007. – № 13(4). – С. 283 – 294.
5. T.Pinkard, Hegel: A Biography (Cambridge University Press). – 2001. – P. 314.
6. Briefe von und an Hegel: 1813 bis 1822, Eds. J. Hoffmeister and F. Nicolin (Meiner Verlag). – 1969. – P. 132.
7. H.C.Oersted, Experimenta Circa Effectum Conflictus Electrici in Acum Magneticam (Hafniae) 1820. – 4 p.
8. T.J.Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Königlich-Akademie der Wissenschaften in Berlin, Abhandlungen von 1820-21, 1822, p. 289 – 346.
9. Breve fra og til Hans Christian Ørsted. Ed. Mathilde Ørsted. 2 vols. (Copenhagen:Th. Linds Forlag, 1870).

Надійшла до редакції 10.09.2015

УДК 537.32

Вихор Л.М., Горський П.В.



Вихор Л.М

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна



Горський П.В.

**ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕНОСУ ТЕПЛА
ТА ЕЛЕКТРИЧНОГО ЗАРЯДУ В
МІНІАТЮРНИХ ШАРАХ
«МЕТАЛ-ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ
МАТЕРІАЛ-МЕТАЛ»**

Розраховано фононну теплопровідність і електропровідність мініатюрної термоелектричної структури «метал-термоелектричний матеріал-метал». Враховано вплив товщини шару термоелектричного матеріалу (ТЕМ), що перебуває між шарами металу. Розрахунки теплопровідності виконано у двох наближеннях: постійної довжини вільного пробігу фононів і з урахуванням частотної залежності часу релаксації фононів при їх розсіюванні один на одному за рахунок ангармонізму теплових коливань ґратки. В останньому випадку розглядалися як процеси перекидання, так і нормальні процеси, здатні модифікувати розсіювання електронів на границях шару. Електропровідність розглядалася з урахуванням залежності довжини вільного пробігу носіїв заряду від енергії. На прикладі тонких шарів $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ показано, що зі зменшенням їх товщини до 50 мкм ґраткова теплопровідність зменшується не більше, ніж на 1.5%, а електропровідність – більше, ніж на 1% порівняно з монокристалом. Внаслідок цього очікуваний ріст термоелектричної добротності з переходом від монокристала до шару товщиною 50 мкм не перевищує 0.5%.

Ключові слова: ґраткова теплопровідність, електропровідність, фонони, носії заряду, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання.

Phonon thermal conductivity and electric conductivity of miniature thermoelectric structure “metal-thermoelectric material-metal” was calculated. The impact of thickness of thermoelectric material (TEM) layer between metal layers was taken into account. Calculations of thermal conductivity were made in two approximations: constant phonon mean free path and with regard to the frequency dependence of phonon relaxation time with phonon-phonon scattering due to anharmonicity of lattice thermal vibrations. In the latter case, both Umklapp processes and normal processes were considered, capable of modifying electron scattering at the layer boundaries. The electric conductivity was considered with regard to the energy dependence of charge carrier mean free path. By the example of thin layers of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ it was shown that with reduction of their thickness to 50 μm, lattice thermal conductivity is reduced at most by 1.5%, and electric conductivity – at most by 1% as compared to single crystal. Owing to this, the expected growth of thermoelectric figure of merit when passing from a single crystal to a 50 μm layer does not exceed 0.5%.

Key words: lattice thermal conductivity, electric conductivity, phonons, charge carriers, relaxation time, normal processes, Umklapp processes.

Вступ

Мікромініатюрні термоелектричні модулі виготовляються на основі тонких шарів ТЕМ, що контактують із шарами металу. Зокрема у роботі [1] розглянуто термоелектричний мікрохолодильник з термоелементами висотою 4 мкм. Для таких мікротермоелементів досліджувався вплив на перенос тепла й електричного заряду енергетичних бар'єрів для носіїв заряду й дифузійного розсіювання фононів на поверхні розділу між ТЕМ і металом. На основі такого підходу розраховувалися електричні й теплові опори границі «ТЕМ – метал» і аналізувався їх вплив на характеристики мікрохолодильника. Однак при цьому не враховувався вплив власної товщини шару ТЕМ на його кінетичні коефіцієнти за рахунок співрозмірності довжин вільного пробігу носіїв заряду й фононів із цією товщиною.

Мета роботи – аналіз впливу товщини монокристалічного шару ТЕМ на його теплопровідність, електропровідність і термоелектричну добротність. При цьому, враховуючи, що розглядається шаруватий термоелектричний матеріал, будемо вважати, що градієнт температури й електричний струм паралельні площинам шарів кристала.

Граткова теплопровідність тонкого шару

Теплопровідність монокристала не залежить від його розмірів у випадку, коли вони суттєво перевищують довжину вільного пробігу фононів, обумовлену, наприклад, розсіюванням їх один одному за рахунок ангармонізму теплових коливань ґратки. Однак, якщо товщина монокристалічного шару стає порівнянною з довжиною вільного пробігу фонона, то час пробігу фонона в шарі стає порівняним із часом релаксації фононів, обумовленим їх розсіюванням один на одному. У цьому випадку зворотний час релаксації фононів, постійний або залежний від частоти, повинен додаватися до зворотного часу їх пробігу в шарі і результуючий час релаксації суттєво зменшується. Це зменшення повинно враховуватися при розрахунках ґраткової теплопровідності.

При розгляданні ґраткової теплопровідності будемо вважати фронт звукової хвилі плоским і паралельним площинам шарів ТЕМ. Тоді за аналогією з роботою [2], у якій досліджувався вплив розсіювання фононів на границях сферичних часток порошку й контактів між ними на ґраткову теплопровідність, у наближенні постійної довжини вільного пробігу фононів одержимо такий вираз для відношення теплопровідності к плоского шару товщиною d_0 до теплопровідності κ_{mono} монокристала:

$$\kappa/\kappa_{mono} = \frac{d_0}{l_{ph}} \ln \left(1 + \frac{l_{ph}}{d_0} \right). \quad (1)$$

Тут довжина вільного пробігу фонона $l_{ph} = 3\kappa_{mono} / c_V \rho_{v||}$, c_V – питома теплоємність, ρ – густина, $v_{||}$ – швидкість звуку в площині шару. Ця формула отримана шляхом усереднення виразів для теплопровідності по всіх довжинах вільного пробігу фононів у шарі, включаючи найкоротші. Формула (1) відрізняється від отриманих у роботі [2] виразів лише способом усереднення по можливих довжинах вільного пробігу фононів у шарі з урахуванням його товщини.

Тепер розглянемо ґраткову теплопровідність тонкого шару ТЕМ з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти. У цьому випадку за аналогією з результатами, отриманими в [2] за методикою, описаною в [3], теплопровідність тонкого шару відносно монокристала визначається таким співвідношенням:

$$\kappa / \kappa_{mono} = \int_0^1 \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{k_{||}^* z}{1 + k_{||}^* Q_{||}(x)z} + \frac{2k_{||}^* z}{1 + k_{||}^* Q_{t||}(x)z} \right) dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{t||}(x)} \right) dx \right\}^{-1} \quad (2)$$

У цій формулі $\theta = T/T_D$, T – абсолютна температура, T_D – температура Дебая матеріалу. Безрозмірний параметр $k_{||}^*$ обчислюється в такий спосіб:

$$k_{||}^* = \frac{d_0 \gamma^2 \theta}{\rho} \left(\frac{k_B T_D}{\hbar v_{||}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{v_{||}^2} \right), \quad (3)$$

де γ , ρ та $v_{||}$ відповідно параметр Грюнайзена, густина і швидкість звуку в ТЕМ, k_B – постійна Больцмана, інші позначення загальноприйняті. Індекс "||" означає, що відповідний параметр береться в напрямку, паралельному площині шарів ТЕМ. Крім того, частотні поліноми $Q_{||}(x)$ та $Q_{t||}(x)$ відповідно мають вигляд

$$Q_{||}(x) = x^4 + 0.082x, \quad (4)$$

$$Q_{t||}(x) = (0.082 + 3.125\theta^3)x. \quad (5)$$

У цих формулах враховано як нормальні процеси, так і процеси перекидання для поздовжньої (l) і поперечної (t) фонових мод. Доданок $0.082x$ відповідає за процеси перекидання, причому числовий коефіцієнт підбирається так, щоб забезпечити узгодження теоретичних і експериментальних значень теплопровідності для матеріалу на основі телуриду вісмуту в діапазоні температур 100 – 600 К [4] з урахуванням внеску електронної теплопровідності в повну теплопровідність. Також враховано, що розсіювання фонових за рахунок нормальних процесів відбувається по-різному для поздовжніх і поперечних мод, що описується відповідно іншими доданками в (4), (5).

Обчислення граткової теплопровідності тонкого шару здійснювалося на прикладі матеріалу $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ з такими параметрами: $\gamma = 1.5$ [4], $\rho = 6854 \text{ кг/м}^3$ [1], $T_D = 157 \text{ К}$ [5], $v_{||} = 2900 \text{ м/с}$ [1]. Результати розрахунків відносної граткової теплопровідності в наближенні постійної довжини вільного пробігу фонових і з урахуванням залежності часу релаксації фонових від частоти наведено на рис. 1.

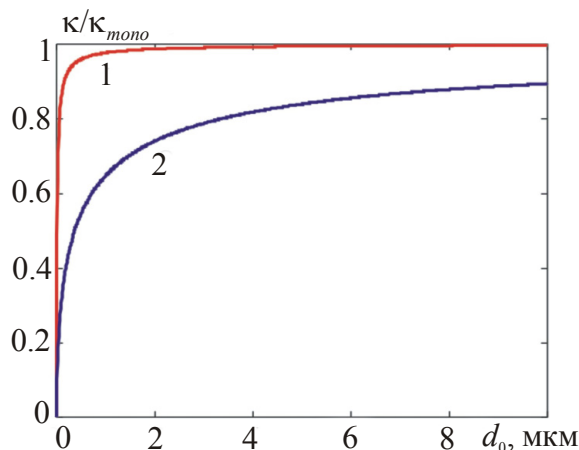


Рис. 1. Залежності граткової теплопровідності κ тонкого шару відносно граткової теплопровідності κ_{mono} монокристала $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ від товщини шару d_0 за $T = 300 \text{ К}$:
1 - у наближенні постійної довжини вільного пробігу фонових, 2 - з урахуванням залежності часу релаксації фонових від частоти.

З рисунка видно, що за постійної довжини вільного пробігу теплопровідність тонкого шару прагне до теплопровідності монокристалу помітно швидше, ніж за врахування частотної залежності часу релаксації фононів. Так, у наближенні постійного часу релаксації теплопровідність монокристалу досягається вже за товщини шару рівній 2 мкм. У той же час з врахуванням частотної залежності часу релаксації навіть за товщини шару рівній 10 мкм, досягається лише 90% ґраткової теплопровідності монокристалу.

Залежності поправки до ґраткової теплопровідності монокристалу $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ від температури й товщини шару наведено на рис.2 а, б. Дані залежності розраховувалися за формулами (2) – (5).

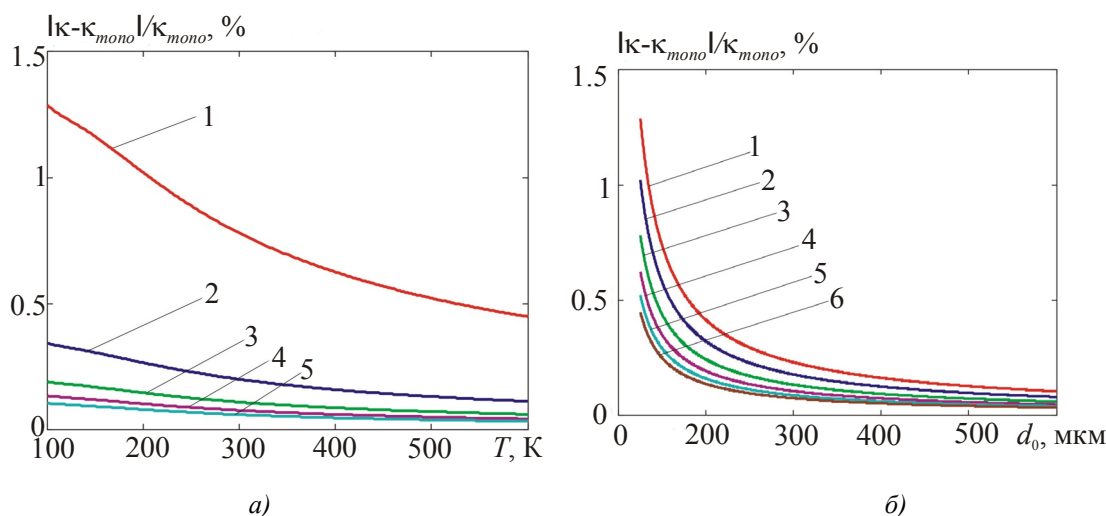


Рис.2. Залежності поправки до ґраткової теплопровідності $\kappa_{\text{моно}}$ монокристалу $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$: а) від температури для шарів товщиною: 1 - 50 мкм; 2 - 250 мкм; 3 - 500 мкм; 4 - 750 мкм; 5 - 1000 мкм; б) від товщини шару для температур: 1 - 100; 2 - 200; 3 - 300; 4 - 400; 5 - 500; 6 - 600 К.

З рисунка видно, що величина поправки зменшується з температурою внаслідок зменшення довжини вільного пробігу фононів, а також поправка зменшується з ростом товщини шару внаслідок того, що час релаксації фононів перестає лімітуватися товщиною шару. У діапазоні температур 100 – 600 К для шарів товщиною понад 50 мкм поправка до теплопровідності монокристалу не перевищує 1.5%. Отже, товщина шару ТЕМ, що перевищує 50 мкм, практично не впливає на ґраткову теплопровідність.

Вплив розсіювання носіїв заряду на границях тонких шарів на електропровідність

Припустимо, що довжина вільного пробігу носіїв заряду в масивному матеріалі залежить від їх енергії за степеневим законом $l_e \propto \varepsilon^q$. Врахуємо, що обмеження товщини шару впливає на час релаксації носіїв заряду по тій же причині й у такий же спосіб, як на час релаксації фононів. Тоді за аналогією з роботами [6 – 8], у яких розглядалося розсіювання електронів на границях часток порошку або на контактах між ними, одержимо таку формулу для електропровідності σ тонкого монокристалічного шару ТЕМ відносно електропровідності монокристалу $\sigma_{\text{моно}}$:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{mono}} = \frac{1}{\Gamma(q+2)} \int_0^1 \int_0^1 \frac{k^* z x^{q+1} \exp(-x)}{x^q + k^* z} dz dx, \quad (6)$$

де $k^* = [\Gamma(q+1.5)/\Gamma(1.5)](d_0/l_e)$, l_e – середня довжина вільного пробігу носія заряду, q – показник степеня в законі залежності довжини вільного пробігу від енергії. Формула (6) відрізняється від аналогічних формул, отриманих раніше в [6], лише способом усереднення за можливими довжинами вільного пробігу носіїв заряду.

Результати обчислення електропровідності тонкого монокристалічного шару $Bi_2Te_{2.7}Se_3$ відносно масивного монокристала наведено на рис. 3.

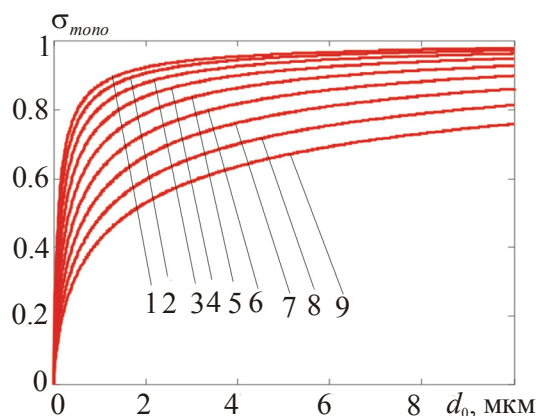


Рис. 3. Залежність електропровідності тонкого шару $\sigma Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ щодо монокристала σ_{mono} від товщини шару d_0 при 300 К. Залежності 1 – 9 побудовані для значень q в інтервалі від 0 до 4 із кроком 0.5.

З результатів розрахунків випливає, що для показника степеня $q = 0$, який найчастіше трапляється в напівпровідникових ТЕМ в актуальній для застосування області температур, товщина плоского шару, необхідна для збереження електропровідності на рівні 90% відносно монокристала за 300 К, становить близько 1.5 мкм.

Зауважимо, що внаслідок дії ефекту Казіміра [3] ґраткова теплопровідність (рис. 1) і електропровідність (рис. 3) тонкого шару завжди менша відповідних характеристик монокристала.

Для розрахунків залежності електропровідності монокристалічного шару від його товщини попередньо проводилася оцінка довжини вільного пробігу електронів у матеріалі $Bi_2Te_{2.7}Se_3$ і розділення ґраткової складової теплопровідності від електронної складової. Це виконувалося на підставі даних про концентрацію електронів n_0 , ефективну масу густини електронних станів m_e^* і електропровідність σ_{mono} за температури 300 К за відомими співвідношеннями [4] у припущенні, що довжина вільного пробігу електрона не залежить від енергії, отже, показник розсіювання, що використовується у [4], $r = -0.5$. Це припущення виправдовується за умови розсіювання електронів як на деформаційному потенціалі акустичних фононів, так і на домішках, принаймні, за високих рівнів легування. Відмінність полягає лише в тому, що з розсіюванням на акустичних фонах довжина вільного пробігу електрона обернено пропорційна температурі, а при розсіюванні на домішках – не залежить від температури.

Спочатку в діапазоні температур 100–600 К розв'язувалось рівняння, що визначає нормований на енергію теплового руху хімічний потенціал η електронного газу, що має вигляд:

$$n_0 = \frac{4(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi} h^3} F_{1/2}(\eta). \quad (7)$$

Після цього оцінювалася довжина вільного пробігу l_e на підставі співвідношення для електропровідності монокристала:

$$\sigma_{mono} = \frac{2n_0 e^2 l_e \sqrt{\pi} F_0(\eta)}{3\Gamma(1.5) \sqrt{2m_e^* k_B T} F_{1/2}(\eta)}. \quad (8)$$

Тут $F_r(\eta)$ – інтеграли Фермі відповідних індексів, що визначаються співвідношенням

$$F_r(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^r dx}{\exp(x - \eta) + 1}. \quad (9)$$

Враховуючи, що для монокристала $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ $n_0 = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $m^* = 1.25m_0$, $\sigma_{mono} = 1100 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, одержимо $l_e = 21 \text{ нм}$ за температури 300 К. Далі, беручи до уваги співвідношення (7)–(9), розраховувалася температурна залежність електропровідності монокристала $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$.

Залежності поправки до електропровідності монокристала $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ n -типу від температури й товщини шару наведено на рис. 4. Дані залежності розраховувалися за формулою (6), причому вважалося, що $q = 0$, а довжина вільного пробігу електрона обернено пропорційна температурі [4], тобто слушне співвідношення

$$l_e(T) = \frac{300l_e(300)}{T}, \quad (10)$$

де $l_e(300)$ – довжина вільного пробігу за температури 300 К.

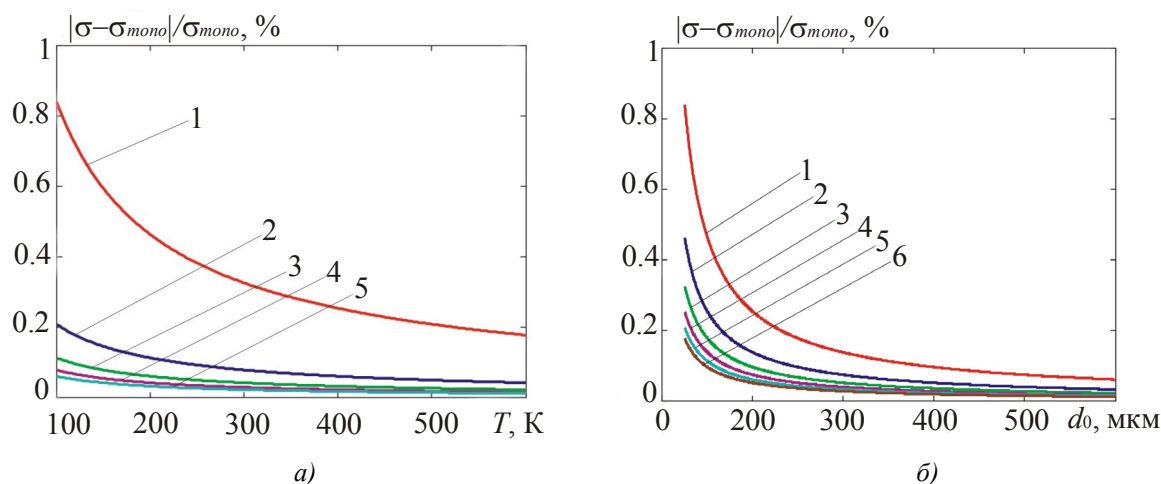


Рис.4. Залежності величини поправки до електропровідності монокристала $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$:

а) від температури за товщина шарів, мкм: 1 - 50; 2 - 250; 3 - 500; 4 - 750; 5 - 1000;

б) від товщини шару за температур, К: 1 - 100; 2 - 200; 3 - 300; 4 - 400; 5 - 500; 6 - 600.

Залежності поправки до електропровідності монокристала від температури й товщини шару визначаються тими ж факторами, що й температурні й товщинні залежності ґраткової теплопровідності, а саме зменшенням довжини вільного пробігу електрона із зростанням

температури й поступовим нівелюванням ролі розсіювання на границях шару із ростом його товщини. У діапазоні температур 100 – 600 К для шарів товщиною більшою 50 нм поправка до електропровідності монокристалу не перевищує 1 %. Отже, товщина шару ТЕМ, що перевищує 50 нм, практично не впливає на його електропровідність.

Термоелектрична добротність тонких шарів

Розглянемо тепер температурні й товщинні залежності термоелектричної добротності тонкого шару відносно монокристалу. Врахуємо, що в наближенні постійної відносно енергії довжини вільного пробігу розсіювання носіїв заряду на границях шару не впливає на термоЕРС. Справді, загальна формула для коефіцієнта термоЕРС у випадку квадратичного й ізотропного закону дисперсії електронів має вигляд:

$$\alpha = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^{\infty} \tau(\varepsilon) \varepsilon (\varepsilon - \zeta) f_0'(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} \tau(\varepsilon) \varepsilon f_0'(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}, \quad (11)$$

де $f_0'(\varepsilon)$ – похідна від функції розподілу Фермі-Дірака за енергією. Для часу релаксації $\tau(\varepsilon)$ за умови постійної відносно енергії довжини вільного пробігу l^* носіїв заряду справедливе співвідношення

$$\tau(\varepsilon) = \frac{l^* \sqrt{m^*}}{\sqrt{2\varepsilon}}, \quad (12)$$

де l^* визначається розсіюванням як в об'ємі, так і на границях шару, тобто за формулою

$$l^* = l_e \left\langle \frac{L^*}{l_e + L^*} \right\rangle, \quad (13)$$

де l_e – довжина вільного пробігу електрона в монокристалі, L^* – довжина вільного пробігу, обумовлена розсіюванням на границях шару, кутові дужки означають усереднення по товщині шару. Тому l^* входить у чисельник і знаменник формули (11) як постійний множник, який виноситься з-під знака інтеграла, і не впливає на термоЕРС. Отже, розсіювання на границях шару не впливає на термоЕРС.

Необхідна для обчислення добротності матеріалу електронна складова теплопровідності монокристалу $\kappa_{e\text{ моно}}$ визначається зі співвідношення Відемана-Франца

$$\kappa_{e\text{ моно}} = L \sigma_{\text{ моно}} T, \quad (14)$$

де число Лоренца L є рівним

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right]. \quad (15)$$

Перейдемо тепер безпосередньо до обчислення термоелектричної добротності тонкого шару відносно монокристалу з урахуванням внеску електронної теплопровідності. Для цього

скористаємося допоміжним виразом, записаним з урахуванням співвідношень (2) і (6), у такий спосіб:

$$Z_a = \left(\int_0^1 \frac{d_0 I_e^{-1}(T) z}{d_0 I_e^{-1}(T) z + 1} dz \right) \left[\int_0^1 \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{k_{\parallel}^* z}{1 + k_{\parallel}^* Q_{\parallel}(x) z} + \frac{2k_{\parallel}^* z}{1 + k_{\parallel}^* Q_{\parallel}(x) z} \right) dz dx \right]^{-1} \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel}(x)} + \frac{2}{Q_{\parallel}(x)} \right) dx \right\} \quad (16)$$

Враховуючи, що розсіювання на границях шару не впливає на термоЕРС, а електронна теплопровідність і електропровідність, у випадку незалежності довжини вільного пробігу електрона від енергії, залежать від товщини шару через той самий множник, одержимо наступний кінцевий вираз для термоелектричної добротності Z тонкого шару відносно монокристала Z_{mono} :

$$Z/Z_{mono} = \frac{1 + \kappa_{e\,mono} / \kappa_{mono}}{Z_a^{-1} + \kappa_{e\,mono} / \kappa_{mono}} \quad (17)$$

Залежності добротності тонкого шару $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ від товщини й температури наведено на рис. 5.

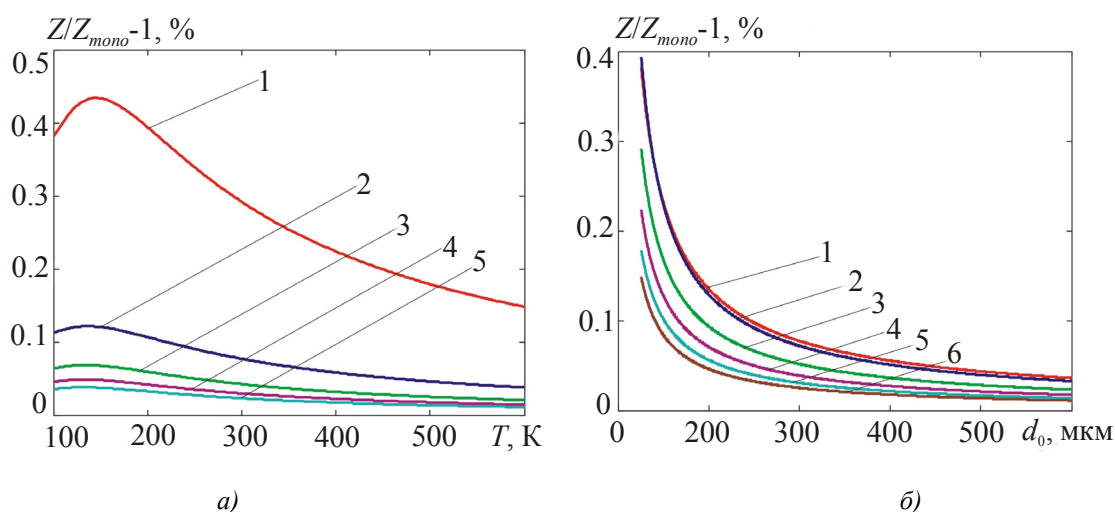


Рис.5. Залежності добротності Z тонкого шару $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ щодо монокристала Z_{mono} :

а) від температури за товщина шарів, мкм: 1 - 50; 2 - 250; 3 - 500; 4 - 750; 5 - 1000;

б) від товщини шару за температур, К: 1 - 100; 2 - 200; 3 - 300; 4 - 400; 5 - 500; 6 - 600.

З рисунка видно, що із зростанням температури й товщини шару добротність шару прагне до добротності монокристала. Температурні й товщинні залежності добротності шару відносно монокристала визначаються зменшенням довжин вільного пробігу електронів і фононів, а також нівелюванням розсіювання на границях шару зі зростанням його товщини. У діапазоні товщин від 50 до 1000 мкм за температур 100 – 600 К очікуване збільшення добротності тонких шарів $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ n -типу відносно монокристала не перевищує 0.5%.

Слід зазначити, що залежно від співвідношення між довжинами вільного пробігу носіїв заряду й фононів добротність ТЕМ з переходом від монокристала до тонкого шару може як зростати, так і зменшуватися.

Висновки

1. Вплив на електропровідність і граткову теплопровідність розсіювання фононів і носіїв заряду на границях мікромініатюрних шарів є найбільш істотним за товщин, менших 10 мкм.
2. Врахування залежності часу релаксації фононів від частоти й довжини вільного пробігу носіїв заряду від енергії підсилює вплив розсіювання на границях мікромініатюрних шарів на їх кінетичні коефіцієнти.
3. Більш сильне зниження граткової теплопровідності порівняно з електропровідністю створює передумови для підвищення добротності ТЕМ з переходом від масивних монокристалів до мікромініатюрних шарів.
4. При товщинах, що перевищують 50 мкм і температурах 100 – 600 К, очікуване збільшення добротності тонких шарів $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ *n*-типу відносно монокристала не перевищує 0.5%.

Література

1. Da Silva L.W., Kaviani M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effect on thermal and electrical transport. // Int. Journ. of heat and mass transfer. – 2004. – Vol.478. – P.2417 – 2435.
2. Горський П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013, №1. – С.19 – 27.
3. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1 – 98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
4. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М: Наука, 1972. – 320с
5. CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M.Rowe, CRC Press, London, New York, 1995.
6. Горський П.В. Электропроводность контактирующих частиц термоэлектрического материала. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013, №2. – С. 13 – 19.
7. Горський П.В. К вопросу о механизме увеличения термоэлектрической добротности объемных наноструктурированных материалов. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013, №5. – С. 5 – 11
8. Анатычук Л.И. Влияние размерных эффектов на свойства термоэлектрических материалов. / Л.И. Анатычук, П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2014, №1, С. 5 – 13.

Надійшла до редакції 4.09.2015

УДК 539.261.1

Ніколаєва А.А.^{1,2}, Конопко Л.А.^{1,2}, Хубер Т.Е.³,
Кобилянська А.К.¹, Пара Г. І.¹

¹ Інститут Електронної інженерії та нанотехнологій ім. Д. Гіцу АНМ
вул. Академічна, 3/3, м. Кишинів, MD-2028, Молдова;

² Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів і низьких температур,
вул. Гаявицка 95, Вроцлав, 53-421, Польща;

³ Хімічний факультет, Університет Ховарда, 500, вул. 6,
Вашингтон, 20059, США.

ВПЛИВ ТОПОЛОГІЧНИХ ПЕРЕХОДІВ ЛІФШИЦА, ІНДУКОВАНИХ ДЕФОРМАЦІЄЮ РОЗТЯГУВАННЯ НА ТЕРМОЕРС ТА ОПІР НИТОК ВІСМУТУ

У роботі показано результати дослідження впливу пружної деформації розтягування на термоЕРС та опір монокристалічних ниток Ві в інтервалі температур 4.2–300 К. Монокристалічні нитки Ві різних діаметрів (70 нм і 320 нм) у скляній оболонці отримували литтям з рідкої фази за методом Улитовського та за даними дослідженнями рентгенівської дифракції мали однакову орієнтацію (1011) уздовж осі нитки. Методом вивчення осциляцій Шубнікова де Гааза в нитках чистого Ві і вісмуту, легovanого оловом, переконливо доведено, що точка зміни знака термоЕРС на деформаційних залежностях термоЕРС $\alpha(\xi)$ пов'язана з електронним топологічним переходом індукованим пружною деформацією, за якого Т-дірки в точці Т-зони Бріллюена зникають, що збігається з положенням максимуму на деформаційній кривій опору $R(\xi)$. Обговорюється питання підвищення термоелектричної ефективності ниток Ві за деформації в області високих температур.

Ключові слова: термоелектрика, нитки вісмуту, пружна деформація, осциляції Шубнікова де Гааза, квантово розмірний ефект, топологічні переходи

This paper presents the results of studying the effect of elastic deformation on the resistance and thermopower of bismuth nanowires at 4.2 - 300 K. Glass-coated single-crystal Bi wires of different diameters (70 and 320 nm) were prepared by high-frequency liquid phase casting by the Ulitovsky method. According to X-Ray diffraction, all the wires had the same (1011) orientation along the wire axis. Methods of investigation of Shubnikov-de Haas oscillations in the pure and Sn-doped Bi wires have conclusively proven that the point of the thermopower sign inversion on the deformation dependences $\alpha(\xi)$, which coincides with the position of the maximum resistance on $R(\xi)$, is associated with an electronic topological transition induced by the elastic deformation whereby the T-holes at T-point of the Brillouin zone disappear. The enhancement of the thermoelectric figure of merit of Bi wires under high-temperature deformation is discussed.

Key words: thermoelectricity, bismuth wires, elastic deformation, Shubnikov-de Haas oscillations, quantum size effect, topological transitions.

Вступ

Великий інтерес до термоелектрики в останні роки обумовлено розвитком нових концепцій, теорій і нанотехнологій, що відкривають нові шляхи підвищення термоелектричної ефективності як

у наноструктурах, так і в масивних нанотекстурованих матеріалах [1–4]. Термоелектрична ефективність визначається виразом: $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де α – термоЕРС, σ – питома провідність, $\chi = \chi_e + \chi_p$, χ_p – теплопровідність ґратки, χ_e – електронна теплопровідність.

Особливе місце займають нанонитки на основі вісмуту і його сплавів [1–3, 5]. Квантові й класичні розмірні ефекти спостережувані в нанонитках, відкривають перспективи керування електронним і фононним транспортом за допомогою структурої інженерії. У роботах [1–3] було показано зростання термоелектричної ефективності в розмірно-обмежених структурах і зокрема в нанонитках *Bi*. Зростання Z може відбуватися як за рахунок квантово-розмірного ефекту, що призводить до переходу напівметал-напівпровідник за збільшення густини станів поблизу рівня Фермі, що у свою чергу приводить до істотного збільшення термоЕРС. У результаті чого силовий фактор ($\alpha^2 \sigma$) зростає в порівнянні з масивними зразками. З іншого боку, розсіювання носіїв і фононів на границі призведе до зменшення теплопровідності, що також призводить до зростання Z . При цьому необхідно, щоб реалізація механізму розсіювання фононів (що погіршує ефективність) не перешкоджала ефективному транспорту носіїв заряду [6]. Малий діаметр нанониток призводить до ефективного розсіювання фононів поверхнею і гігантського зменшення теплопровідності [7, 8].

Тільки в декількох роботах було зроблено експериментальне дослідження теплопровідності в нанонитках вісмуту [5, 9, 10] з різною структурою та виготовлених різними способами. Як у монокристалічних нитках, так і в полікристалічних, спостерігалася значне зниження теплопровідності зі зменшенням діаметра ниток d . Крім того, у монокристалічних нитках *Bi* спостерігалася значна анізотропія теплопровідності [10], що перевищує значення масивних зразків *Bi*. У роботі [5] було показано, що в монокристалічних нанонитках *Bi*, вирощених у напрямку (110) (тобто перпендикулярно тригональній вісі), теплопровідність в 4 рази менша, ніж у нитках з напрямком росту (102) і зі зменшенням діаметра значно зменшується, що вказує на наявність сильного розсіювання гарячих носіїв на границях.

Пошук матеріалів з комбінацією таких властивостей, як висока електропровідність, є завданням оптимізації й підвищення термоелектричної ефективності. Складне регулювання властивостей може здійснюватися на базі знань взаємозв'язків структури й властивостей напівметалів і напівпровідників різної властивості з опорою на теоретичні концепції фізики конденсованого стану.

Одним з можливих методів керування термоелектричними параметрами є пружна деформація, за якої відбувається істотна зміна топології поверхні Фермі в *Bi* і його сплавах [11, 12, 13].

У роботі [13] було показано, що пружна деформація в монокристалічних нанонитках *Bi*, у скляній оболонці може досягати 2–3 % відносного подовження, що призводить до істотної зміни топології поверхні Фермі.

У пропонованій роботі подано результати дослідження зміни провідності й термоЕРС при пружній деформації монокристалічних ниток *Bi* у скляній оболонці різних діаметрів в інтервалі температур 4.2–300 К. Зміна топології поверхні Фермі контролювалося за допомогою осциляцій Шубнікова де Гааза (ШДГ) в нитках чистого й легованого *Sn* вісмуту.

Зразки, методика експерименту

Нитки чистого вісмуту й вісмуту, легованого оловом у скляній оболонці, отримали литтям з рідкої фази за методом Улитовського – Тейлора [13–16] і являли собою монокристал строго циліндричної форми з діаметрами від 75 нм до декількох мікрон з орієнтацією (10 $\bar{1}$ 1) – уздовж осі нитки (рис. 1).

Тестові дослідження за допомогою рентгенограм обертання субмікронних ниток *Vi* показали, що отримані нитки були монокристалічними, як правило, однієї й тієї ж орієнтації: вісь нитки збігається з ΓL – напрямком у приведеній зоні Брілюєна, яке розташоване в бісекторно-тригональній площині та становить із бісекторною віссю кут 19.5° (рис. 1).

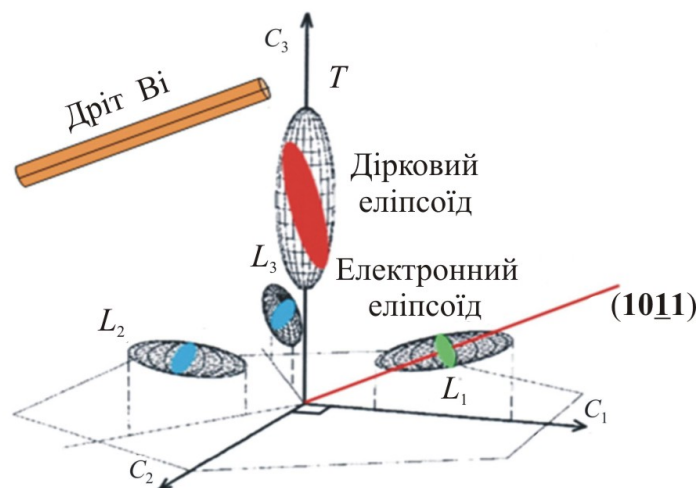


Рис. 1. Орієнтація $(10\bar{1}1)$ поверхні фермі вісмуту щодо осі нитки.

При цьому тригональна вісь C_3 нахилена до осі нитки під кутом в 70° , а одна з бінарних осей C_2 перпендикулярна до осі.

Орієнтація кристалографічних осей у нитках *Vi* і його сплавах і досконалість структури, підтверджувалися також дослідженнями кутових діаграм обертання поперечного магнітоопору, а також за допомогою дослідження осциляцій ШдГ [13 – 16].

Для досліджень деформаційних кривих опору $R(\xi)$, термоЕРС $\alpha(\xi)$ і осциляцій ШдГ було сконструйовано спеціальний тримач (рис. 2), що дозволяє проводити дослідження в інтервалі температур 4.2 – 300 К як по точках, так і в автоматичному режимі за пружних розтягань ниток до 2 – 3% відносного подовження в магнітних полях до 14Т [17].

Під час дослідження ниток під дією пружного розтягування нитка прикріплюється на кільце з берилієвої бронзи діаметром ≈ 5 мм (рис. 2, а). Два контактні майданчики розмірами $2\text{мм} \times 1 \times 0.5\text{мм}$ з склотекстоліту, фольгованного міддю, укріплені на кільці на відстані 2 – 3 мм один від одного, на них прикріплюється зразок і нагрівач для створення градієнта температури під час вимірювання термоЕРС. Градієнт температури підтримувався мініатюрною пічкою й вимірювався диференціальною термопарою *Cu-Fe*. Усі дані – сигнал зі зразка, температура, градієнт температури й розрахункове значення термоЕРС виводилися на комп'ютер і спостерігалися в процесі вимірювань на моніторі. Уся конструкція – кільце з берилієвої бронзи зі зразком містилася у тримачі (рис. 2, б).

Один кінець кільця (а) нерухомо закріплювався, а другий (б) з'єднувався з розтягувальною рухливою частиною. Переміщення гвинта (4) при його обертанні передається вільному кінцю пружини (3), яка з'єднана штоком (2) з берилієвим кільцем, що призводить до зміни величини силового впливу на кільце з термічно обробленої берилієвої бронзи й відповідно до зміни величини деформації цього кільця, а також до зміни подовження відрізка мікродроту *Vi*, міцно закріпленого до протилежних точок берилієвого кільця. Вісь гвинта за допомогою зубчастої передачі з'єднана із двигуном постійного струму, а також з'єднана з багатообертвовим потенціометром. За зміною опору

потенціометра можна визначити кут повороту гвинта й відповідно визначити зміну подовження зразка. Така схема дала можливість автоматизувати здійснення експерименту. У цьому випадку із включенням двигуна програма видає команду цифровим мультиметрам на вимірювання опору потенціометра й на вимірювання опору або термоЕРС зразка, виводить криву $R(\xi)$ або $\alpha(\xi)$ на монітор і записує вимірювані дані у файл.

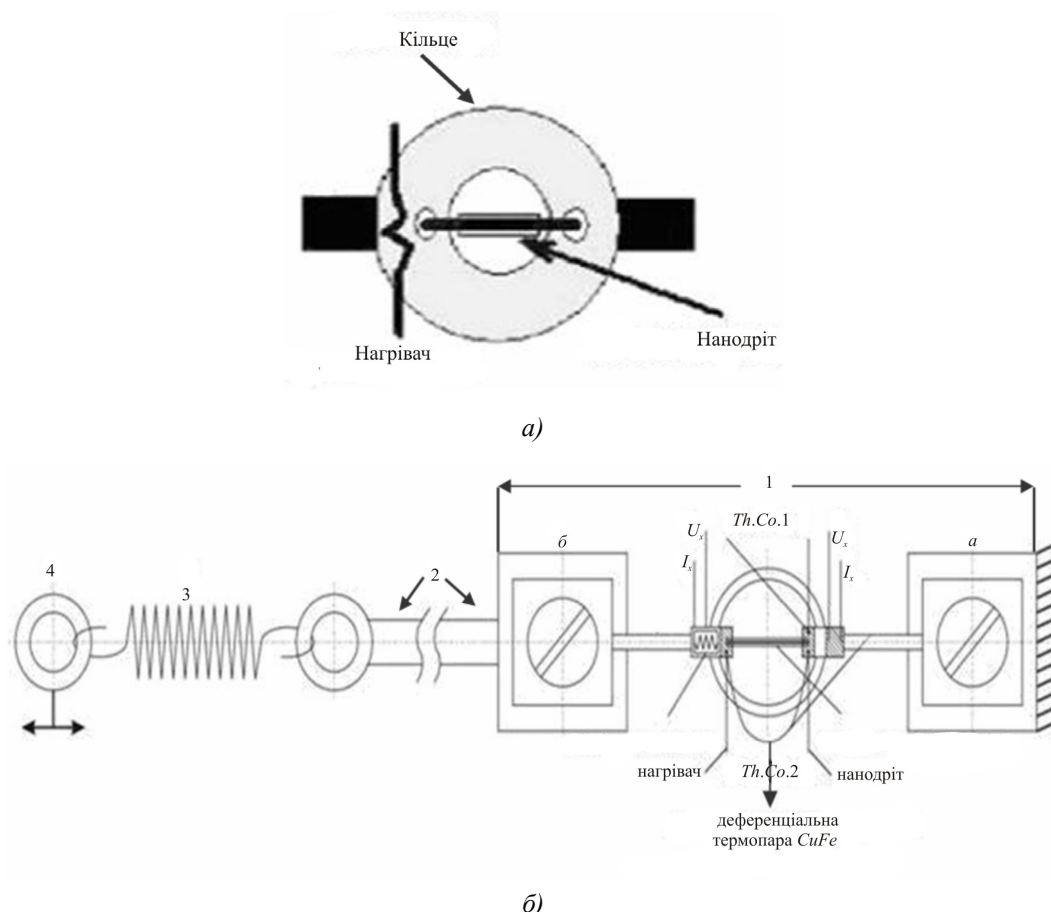


Рис.2. (а) – схема кріплення зразка на кільці з берилієвої бронзи під час вимірювань кінетичних властивостей ниток в умовах пружного розтягування, б) – схема тримача для зразка (нитки), що робить можливим проводити дослідження при пружному розтяганні, в інтервалі температур 2 - 300 К. (1-конструкція кільця з берилієвої бронзи, Th.Co.2 – диференціальна термопара CuFe, 2 – нитка, що регулює напругу від пружини до обійми).

Попередньо здійснювалось градування кільця, що розтягується, від прикладеного зусилля під мікроскопом за $T = 300$ К. Наведена конструкція давала можливість плавно розтягувати зразок до 2 – 3% відносного видовження $\xi = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%$, де l_0 – довжина зразка до розтягання. Точність вимірювання розтяжного зусилля становила $\sim 2\%$.

Особлива увага приділялася дотриманню умови пружного розтягування. Із цією метою здійснювалися численні цикли розтягування й оцінювалася відтворюваність результатів. Температурні залежності опору й термоЕРС, як у відсутності розтягання, так і за пружного розтягування здійснювалися в автоматичному режимі на комп'ютеризованій установці в інтервалі температур 77 – 300 К в лабораторії фізики й електроніки напівметалів ІЭИН АНМ, а в області 4.2 – 300 К в Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів і низьких температур (Вроцлав, Польща) у магнітних полях до 14 Т.

Результати й обговорення

Було здійснено комплексні вимірювання температурних залежностей опору $R(T)$, термоЕРС $\alpha(T)$, а також деформаційні залежності опору $R(\xi)$ і $\alpha(\xi)$ ниток Bi різних діаметрів в інтервалі температур 4.2 – 300 К.

Для однозначної інтерпретації та реєстрації зміни від T -дірок перетину поверхні Фермі за пружної деформації, використовувалися нитки, леговані акцепторною домішкою Sn , у яких рівень Фермі зміщується по шкалі енергій униз і концентрація T - дірок значно зростає. Це дозволяло досліджувати осциляції ШдГ за пружної деформації на залежностях $R(B)$, а не на похідних $\partial R/\partial B(B)$, що значно спрощувало експеримент.

Відомо, що осциляції ШдГ від T -дірок у поздовжній конфігурації $B \parallel I$ ниток чистого Bi (при $\xi = 0$) видно тільки в сильних магнітних полях, на похідних $\partial R/\partial B(B)$, як правило, на нитках, у яких поздовжній магнітоопір не насичується в сильному магнітному полі, а починає зростати за $B > 8 T$ [18]. Хоча при точній орієнтації магнітного поля $B \parallel I$ і паралельно напрямку $(10\bar{1}1)$ в нитках Bi з $d < 500$ нм магнітоопір насичується в магнітних полях $6 T < B < 14 T$ [16, 19].

Відзначимо, що, як було встановлено раніше, на нитках з $d < 75$ нм спостерігався перехід напівметал-напівпровідник, обумовлений квантово розмірним ефектом, який проявлявся в «напівпровідниковому» характері залежності $R(T)$ і зміною знака термоЕРС на $\alpha(T)$ [13 – 15, 19].

На рис. 3 показано деформаційні залежності опору R від розтягання ниток Bi різних діаметрів d за 4.2 К. Пружність процесу деформації (розтягування) підтверджувалася відтворюваністю результатів при численних циклах пружного розтягування. Для ниток Bi з $d \geq 90$ нм характерною рисою є те, що в області низьких температур (4.2 К) на деформаційній кривій $R(\xi)$ є мінімум, за $\xi = 0.8 - 1.2$ % в області електронного топологічного переходу $3e^L + 1h^T \rightarrow 2e^L + 1h^T$, потім опір різко зростає в 2 – 4 рази і в області максимальних розтягувань утворюється аномальний максимум, після якого наставала область пластичності. Така немонотонна залежність опору від розтяжного зусилля характерна для всіх ниток з $d > 90$ нм.

З діаметром нитки, меншого як 80 нм, вигляд деформаційних кривих за 4.2 К змінюється, максимум на $R(\xi)$ зменшується й з діаметром ниток 60 – 45 нм, деформаційна крива $R(\xi)$ має спадний характер (рис. 3, крива 1). Опір $R(\xi)$ зменшується на 20 – 30%. Такий вид деформаційної кривої опору $R(\xi)$ характерний для ниток вісмуту, легованих Te (рис. 3, крива 2), коли дірки в T не актуальні й провідність визначається тільки L -елекtrонами. Таким чином, цей факт є опосередкованим доказом переходу напівметал – напівпровідник у нитках Bi з $d < 80$ нм за рахунок квантово розмірного ефекту.

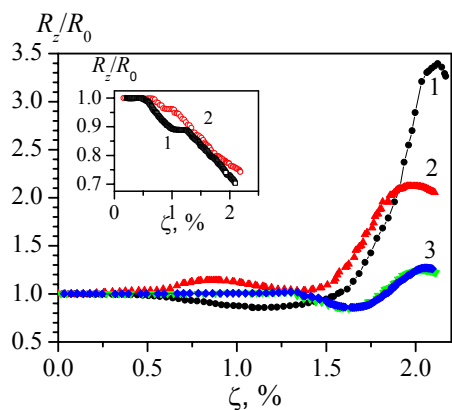


Рис. 3 Деформаційні криві приведенного опору $R_z/R_0(\xi)$ ниток Bi різних діаметрів за $T = 4.2$ К. 1. $d = 300$ нм, 2. $d = 110$ нм, 3. $d = 80$ нм.
 На вставці: деформаційні залежності опору $R(\xi)$ нитки Bi (1), $T = 4.2$ К, $d = 50$ нм і (2) $Bi-0.025at\%Te$, $d = 200$ нм.
 Шкала для кривої 2 збільшена вдвічі.

На рисунках 4, 5 показано трансформацію деформаційних кривих опору $R(\xi)$ і термоЕРС (ξ) ниток Bi з $d = 320$ нм, із зростанням температури від 4.2 К до 300 К. Спостерігається поступовий перехід від немонотонної залежності $R(\xi)$ за 4.2 К до лінійної залежності (із двома нахилами), зменшення опору з деформацією розтягування за температур 250 – 300 К (рис. 4, крива 9).

Чим менший діаметр ниток d , тим за більш високої температури відбувається перехід від немонотонної залежності $R(\xi)$ до лінійного зменшення опору з підвищенням температури. Величина максимуму опору $R(\xi)$ і хід деформаційної залежності $R(\xi)$ істотно залежать від температури T (рис. 4).

З підвищенням температури величина максимуму на деформаційній кривій опору суттєво зменшувалася (рис. 4). Вставка на рис. 4 показує експоненційний ріст величини максимуму зі зменшенням температури, що вказує на зменшення концентрації носіїв заряду.

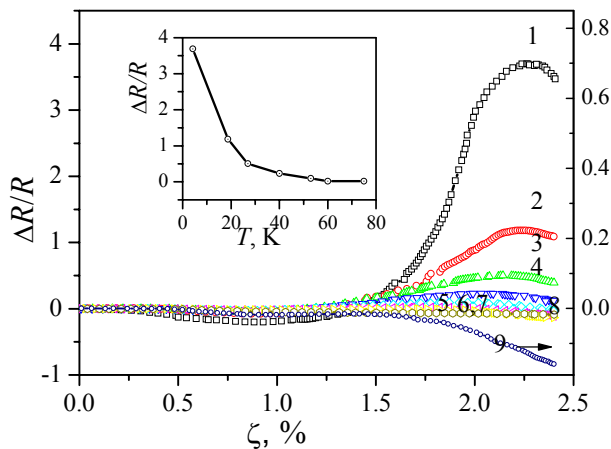


Рис. 4 Деформаційні залежності відносного опору $\Delta R/R(\xi)$ нитки Bi з $d = 320$ нм: 1 - $T = 4.2$, 2 - $T = 18.7$, 3 - $T = 27$, 4 - $T = 40$, 5 - $T = 53$, 6 - $T = 60$, 7 - $T = 75$, 8 - $T = 187$, 9 - $T = 203$ К. На вставці: залежність величини максимуму опору $(\Delta R/R)_{\max}$ на деформаційних залежностях опору від температури T .

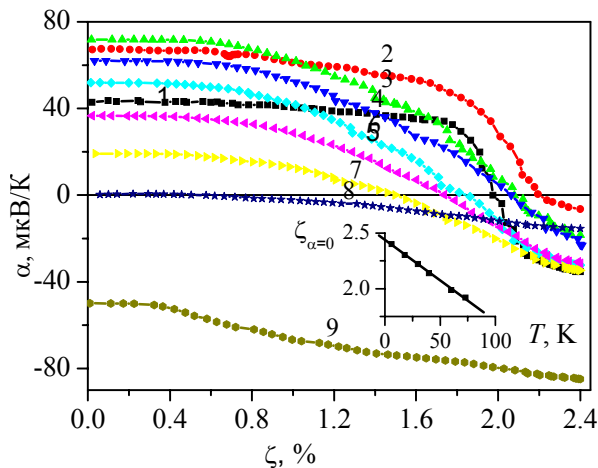


Рис. 5 Деформаційні залежності термоЕРС $\alpha(\xi)$ за різних температур нитки Bi з $d = 320$ нм 1 - $T = 4.2$, 2 - $T = 18.7$, 3 - $T = 27$, 4 - $T = 40$, 5 - $T = 53$, 6 - $T = 60$, 7 - $T = 75$, 8 - $T = 187$, 9 - $T = 203$ К. На вставці: залежність величини пружної деформації ξ , при якій термоЕРС змінює знак при розтягуванні, від температури T .

На рис. 5 показано деформаційні залежності термоЕРС нитки Bi з $d = 320$ нм за різних температур. Встановлено, що з підвищенням температури, зміна знака термоЕРС зміщується в область більш слабких пружних деформацій (вставка на рис. 5).

Залежність температури зміни знака термоЕРС із (+) на (-), на деформаційних кривих термоЕРС $\alpha(\xi)$ має майже лінійний характер (вставка на рис. 5). Різні температурні залежності аномалій опору й термоЕРС є доказом того, що поведінка опору обумовлена іншим механізмом, ніж термоЕРС, але обидва факти вказують на зменшення концентрації T -дірок за деформації розтягування ниток Bi з орієнтацією $(10\bar{1}1)$ уздовж осі.

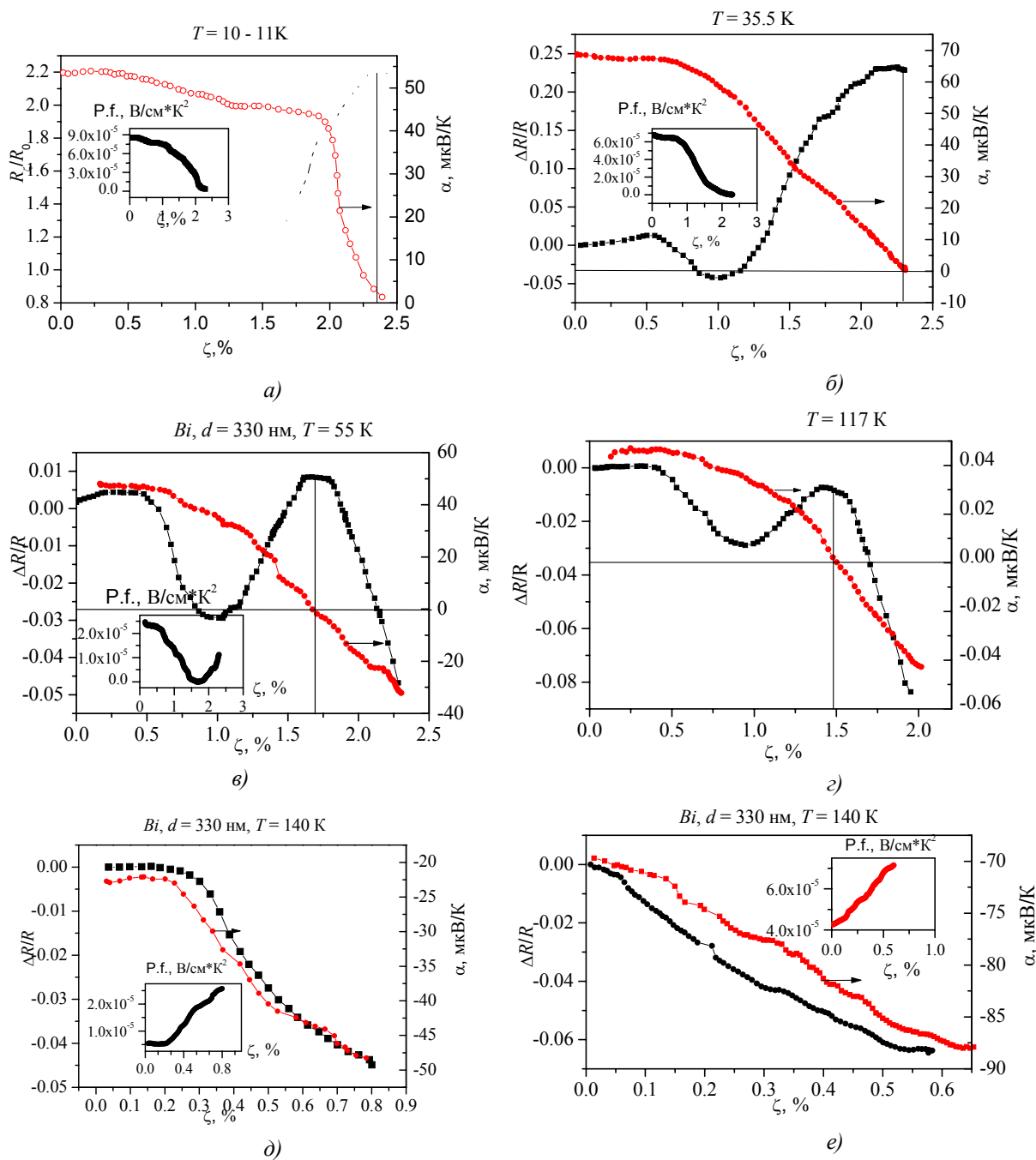


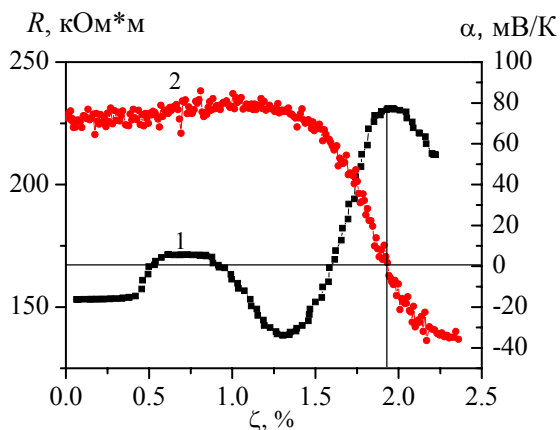
Рис. 6. Деформаційні залежності відносного опору $\Delta R/R(\xi)$ і термоЕРС $\alpha(\xi)$ нитки Bi , $d = 330\text{nm}$ за різних температур: а) $T = 11\text{ K}$, б) $T = 35,5\text{ K}$, в) $T = 55\text{ K}$, г) $T = 117\text{ K}$, д) $T = 140\text{ K}$, е) $T = 300\text{ K}$. На вставках – деформаційні залежності силового фактора $P.f. = \alpha^2 \sigma$.

На рис. 6, 7 показано деформаційні залежності опору й термоЕРС ниток Bi з $d = 320\text{ nm}$ і з $d = 75\text{ nm}$ за різних температур.

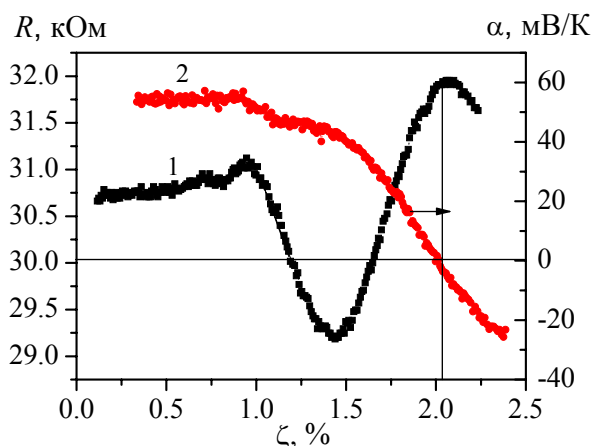
Як було показано в [12, 20], анізотропна деформація кристалічної ґратки ниток Bi призводить до сильної нееквівалентної зміни об'єму окремих частин поверхні Фермі, не викликаючи при цьому істотної анізотропії та кутів нахилу у зростаючих електронних еліпсоїдів.

Зменшення опору на $R(\xi)$ за деформації в області розтягувань $0 - 1\%$ і утворення мінімуму за $\xi = 0.8 - 1.1\%$ пояснюється з погляду електронного топологічного переходу, за якого носії з

електронного еліпсоїда L_1 , витягнутого уздовж осі нитки, з менш рухливими носіями перетікають в $L_{2,3}$ електронні еліпсоїди з більш рухливими носіями заряду аж до електронного топологічного переходу $3_e^L + 1_h^T \rightarrow 2_e^L + 1_h^T$. Саме за цих значень (на деформаційній кривій опору $R(\xi)$) за 4.2 К утворюється мінімум (рис. 6 а, б, в, з, д, е, рис. 7).



а)



б)

Рис. 7. Деформаційні залежності опору $R(\xi)$ (1) і термоЕРС $\alpha(\xi)$ (2) у нанонитках Bi , $d = 70$ нм за різних температур: а) кривая 1 - $T = 4.2$ К, кривая 2 - $T = 6.6$ К; б) $T = 55$ К.

На наявність переходу $3_{ee} + 1_h \rightarrow 2_{ee} + 1_h$ за анізотропної деформації масивних кристалів Bi уперше зазначено в роботах [12, 20], а з розтягуванням віскерів у [21]. В області деформацій, що передують перетворенню S^e в нуль, концентрація носіїв L_1 в екстремумі настільки мала, що внесок в електропровідність уже не спостерігається. У масивних зразках критична деформація $\xi_k \approx 0.5\%$, що добре узгоджується з значенням $\xi_k = 0.4\%$ у віскерів Bi [21]. Згідно з оцінками, проведеними в [20] такий ЕТП (електронний топологічний перехід) має відбуватися за $\xi = 0.4\%$.

За 200 К опір зменшується у всій області пружних розтягувань, абсолютна величина $\Delta R/R$ у цій області температур 250 – 300 К не більше 10 – 15 %. Температура, за якої відбувається якісна зміна залежності $R(\xi)$ залежить від діаметра ниток d . Немонотонна залежність $R(\xi)$ спостерігається практично в ниток усіх досліджуваних діаметрів ($d > 80$ нм) і сягає до температур 100 – 200 К, зміщаючись зі зменшенням діаметра в область більш високих температур.

Звертає на себе увагу той факт, що максимум на деформаційних кривих опору за різних температур збігається із точкою зміни знака термоЕРС із (+) на (-) на деформаційних кривих термоЕРС (рис. 6 а-г, рис. 7).

Найбільш точну інформацію про зміну поверхні Фермі і її зміну з деформацією ґратки було отримано з ефекту Шубнікова де Гааза.

Як уже згадувалося, осциляції ШДГ від T -дірок (від перетину дірок близького до максимального), звичайно, погано видно на нитках при $B \parallel I$ на $R(B)$, тобто на поздовжньому магнітоопорі, особливо якщо еліпсоїд зменшується через деформацію, відбувається швидке падіння амплітуди осциляцій. Однак експерименти на масивних зразках Bi під час запису похідних $\partial R/\partial B$ (B) як в \perp , так і \parallel магнітних полях, показали, що за деформації розтягування уздовж бісекторної осі відбувається зменшення об'єму діркового еліпсоїда в T [12, 20]. Експерименти на нитках, легованих акцепторною домішкою Sn , коли рівень Фермі визначається за шкалою енергій униз, і концентрація T -дірок зростає за легування, призводять до прояву осциляцій ШДГ від T -дірок на поздовжньому магнітоопорі навіть на $R(B)$ (рис. 8) і тому легко простежити за зміною періоду осциляцій ШДГ від T -дірок (рис. 8) за деформації в нитках з орієнтацією $(10\bar{1}1)$.

Для наочності на рис. 8 наведено осциляції ШДГ, на поздовжньому магнітоопорі $R(B)$ нитки $Bi-0.07at\%Sn$ з $d = 600$ нм при різних значеннях деформації розтягування. Вставка на рис. 8 показує на зменшення частоти осциляцій ШДГ від T -дірок L_1 і $L_{2,3}$ діркових еліпсоїдів в точці L зони Бриллюена $f = [\Delta(1/H)]^{-1} = \frac{S_{ex}c}{eh}$, де S_{ex} – екстремальний перетин ПФ, перпендикулярний напрямку магнітного поля (заштрихована область перетину діркового еліпсоїда на рис. 1. Із рис. 8 (вставка) випливає, що обсяги поверхності Фермі T -дірок (f_1) і $L_{2,3}$ -діркових еліпсоїдів в точці L (f_3) зменшуються, а обсяг діркового еліпсоїда L_1 (f_2) – зростає.

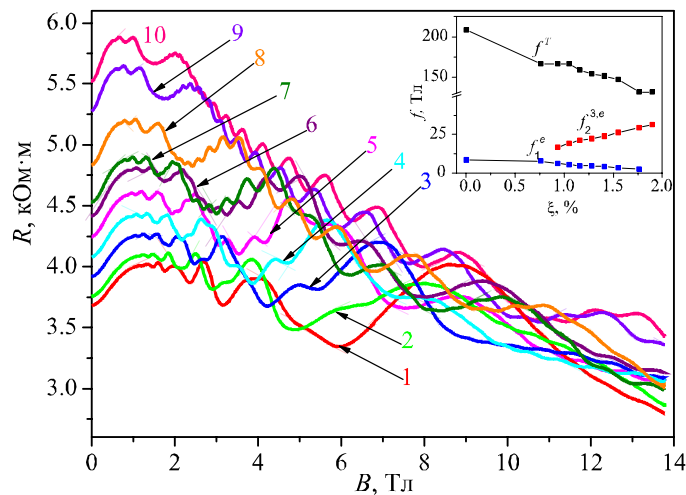


Рис. 8 Осциляція ШДГ на поздовжньому магнітоопорі $R(B)$ ($B \parallel I$) нитки $Bi-0.07at\%Sn$ з орієнтацією $(10\bar{1}1)$ уздовж осі нитки $d = 600$ нм при фіксованих значеннях пружного розтягування від $\xi = 0$ до $\xi = 1.9\%$, $T = 4.2$ К.
 На вставці: деформаційні залежності частот осциляції ШДГ від перетинів поверхні Фермі: T -дірок (f_1), L_1 -діркового (f_2) і $L_{2,3}$ -діркових еліпсоїдів (f_3) при $T = 4.2$ К.

Оцінка значення пружної деформації, за якої відбудеться зникнення T -еліпсоїда, здійснювалася з урахуванням даних осциляцій ШДГ на масивних зразках Bi (метод екстраполяції до 2% відносного подовження) дає значення $\xi = 1\%$, коли зусилля на розтяг спрямоване уздовж осі

C_1 . Враховуючи, що вісь ниток Bi відхилена на 20 % від бісекторної осі C_1 і те, що топологічний перехід $3_{ee} + 1_h \rightarrow 2_{ee} + 1_h$, відбувається в нитках Bi зі значеннями $\xi=0.8-1\%$, тобто перевищуючи вдвічі, ніж в масивних зразках Bi ($\xi_K=0.4\%$), орієнтованих уздовж C_1 , значення $\xi=2.2\%$ відносного подовження є реальними, що вказує на зникнення T - еліпсоїда в нитках Bi у точці максимуму на залежності $R(\xi)$. Саме в цій точці й відбувається зміна знака термоЕРС із (+) на (-).

З погляду практичного застосування у термоелектричному аспекті цікаво було простежити у комплексі зміну опору $R(\xi)$, термоЕРС $\alpha(\xi)$ та $P.f.$ (фактора потужності) від пружної деформації розтягування в області температур 200–300 К. На рис. 6 *a-e* (вставки) наведено розраховані значення $P.f.$ залежно від розтягування нитки Bi з $d=320$ нм за різних температур. Встановлено, що ріст $P.f.$ відбувається тільки в області температур, де опір зменшується, тобто в області високих температур. В області низьких температур, де $R(\xi)$ носить немонотонний характер та $P.f.$ зменшується. Одночасне зменшення опору й зростання абсолютного значення термоЕРС при деформації розтягування в нитках Bi , в області високих температур $T > 250$ К, приводить до росту $P.f. = |\alpha|^2 \sigma$ у два рази (рис. 6, а), який досягає значення $7.2 \cdot 10^{-5}$ Вт/см \cdot К 2 за температур 250–300 К, при $\zeta = 0.6\%$ для нитки з $d = 330$ нм. Обмеження росту $P.f.$ пов'язано з обмеженням області пружного розтягування ниток Bi до 1.5 % в області температур $T > 250$ К.

Враховуючи той факт, що теплопровідність у нанонитках Bi з $d=200$ нм за 300 К принаймні більш, ніж в 3 рази менша [5, 10], ніж в масивних зразках, слід очікувати значення ZT більше одиниці за 300 К.

Висновки

Здійснено комплексні дослідження деформаційних залежностей опору й термоЕРС монокристалічних ниток Bi , різних діаметрів у скляній оболонці в інтервалі температур 4.2–300 К. Показано, що аномалії на деформаційних залежностях опору $R(\xi)$ і термоЕРС $\alpha(\xi)$ відповідають електронним топологічним переходам, індукованими деформацією.

Методом вивчення осциляцій Шубнікова де Гааза в нитках, як чистого так і легованого акцепторною домішкою вісмуту, переконливо доведено, що точка зміни знаку термоЕРС на $\alpha(\xi)$, що збігається з положенням максимуму на $R(\xi)$ в області низьких температур, пов'язана з електронним топологічним переходом, індукованим сильною (до 6 ГПа) пружною деформацією, при якій дірки в точці T - зони Бріллоена стають не актуальними. Спостерігається підвищення термоелектричної ефективності до $Z > 1$ в області 300 К при пружній деформації розтягування монокристалічних ниток Bi з орієнтацією (1011) уздовж осі.

Роботу виконано за підтримки Інституційного проекту 15.817.02.09А.

Література

1. Hicks L. D., Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, Phys. Rev. B. 1993, v. 47, p. 16631–16634.
2. Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M. S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. Phys. Rev. B. 2000-I, v. 62, p. 4610–4623.
3. Heremans J. and Thrush C. M. Thermoelectric power of bismuth nanowires. Phys. Rev. B. 1999, v. 59, p. 12579–12583.
4. Saleh R, Thomas P, Zvyagin I P. Internal currents in multi-layer structures. Superlattices Microstruct., 1991, v. 10(1), p. 59–62.

5. Heremans J. P. Low-Dimensional Thermoelectricity, *Acta Physica Polonica*. 2005, 108, p. 609 – 634.
6. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M.G. Recent developments in bulk thermoelectric materials. *Mater. Res. Soc. Bull.* 2006, v. 31, p. 199 – 205.
7. Ivanov Y.V. Ballistic thermoelectric transport in a lattice liquid. *J. Phys. Cond. Matter*. 2010, v. 22, N24, p. 245602.
8. Weathers A., Shi L. Thermal Transport Measurement Techniques for Nanowires and Nanotubes. arXiv:1504.05128 [cond-mat.mes-hall], 20 Apr 2015.
9. Moore Arden L, Pettes Michael T., Zhou Feng, and Shi Li. Thermal conductivity suppression in bismuth nanowires. *J. Appl. Phys.* 2009, v. 106, p. 034310.
10. Jong Wook Roh, Kedar Hippalgaonkar, Jin Hee Ham, Renkun Chen, Ming Zhi Li, Peter Ercius, Arun Majumdar, Woonchul Kim, and Wooyoung Lee. Observation of anisotropy in thermal conductivity of individual single-crystalline bismuth nanowires. *ACS Nano*, 2011, v. 5, nr. 5, p. 3954 – 3960.
11. Брандт Н.Б., Егоров В.С., Лавренюк М.Ю., Минина Е.Я., Савин А.М. Особенности термоэдс и сопротивления при электронных топологических переходах в висмуте и его сплавах. *ЖЭТФ*, 1985, т. 89, №. 6, с. 2257 – 2269.
12. Брандт Н.Б. Изменение зонной структуры у Bi и $Bi_{1-x}Sb_x$ при деформациях типа одноосного растяжения /– Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, Н.Я. Минина, В.Д. Щироких. // *ЖЭТФ*, 1980, т. 78, №. 3, с. 1114 – 1131.
13. Gitsu D., Konopko L., Nikolaeva A., Huber T. Pressure-dependent thermopower of individual Bi nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2005, v. 86, p. 10210.
14. Brandt N.B., Gitsu D.V., Nikolaeva A.A. and Ponomarev Ya.G. Investigation of size effects in thin cylindrical bismuth single crystals in a magnetic field. *Zh. Exp. Teor. Fiz.*, 1977, v. 72, p. 2332 [(Sov. Phys. JETP, 45 (6), 1977)].
15. Nikolaeva A.A., Konopko L.A., Tsurkan A.K., Huber T.E. Thermoelectric properties of single-crystal $Bi-Sn$ wires with different crystallographic orientation at elastic strains. *J. of Thermoelectricity* 2009, №3, p.41 – 59.
16. Nikolaeva A., Konopko L., Huber T., Para Gh., and Tsurkan A.. Effect of Weak and High Magnetic Fields in Longitudinal and Transverse Configurations on Magneto- Thermoelectric Properties Quantum Bi - wires. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014, v. 50, N1, p. 57 – 62.
17. Бодюл П.П. Способ создания упругого анизотропного деформирования монокристаллов в условиях их одноосного растяжения. / П.П., Бодюл, В.Ф. Гарабджиу, Е.П. Кондря, А.А. Николаева // Авт. Свид. № 48100511/9 от 30.01.91.
18. Пара Г. И. Термомагнитные и термоэлектрические свойства нано и микронитей на основе полуметалла Bi . Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Кишинев, 2012 г., 197 с.
19. Gitsu D. V., Huber T. E., Konopko L. A., and Nikolaeva A. A. Size Effects in Quantum Single Crystal Bismuth Wires in Glass Cover. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2009, v. 4, Nr.1, p.40 – 51.
20. Брандт П. Б., Кульбачинский В. А., Минина Н.Я. Электронный фазовый переход 2,5 рода у Bi при: растяжении. *Физ. низких температур*, 1978, т.4, № 4, с.527 – 530.
21. Гайдуков Ю.П., Данилова Н.П, Щербина-Самойлова М.Б. Прочность и электрические свойства нитевидных кристаллов висмута.- *Физ. низких температур*, 1978, т. 4, № 2, с.250 – 255.
22. Редько Н.А. Теплопроводность сплавов на основе висмута в условиях комбинированного фонон-примесного рассеяния фононов. *Письма в ЖТФ*. 1990. т.16. №22. с.52 – 56.

Надійшла до редакції 10.09.2015

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.³, Ромака Л.П.⁴, Стадник Ю.В.⁴,
Качаровський Д.⁵, Крайовський В.Я.², Лах О.І.⁶

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача
НАН України, вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів,
79013, Україна;

³Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія;

⁴Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,
Львів, 79005, Україна;

⁵Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебетовського
Польської Академії наук, вул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польща;

⁶ПАТ НВО “Термоприлад”, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого опору, коефіцієнта термо-ерс та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ у діапазоні: $T = 80 \div 400$ К, $x = 0.01 \div 0.30$. Виявлено механізми генерування структурних дефектів акцепторної природи, які змінюють ступінь компенсації матеріалу і визначають механізми провідності.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

The crystal and electronic structures, temperature and concentration dependencies of resistivity, the Seebeck coefficient and magnetic susceptibility of the $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ thermoelectric material were studied in the ranges $T = 80 \div 400$ K, $x = 0.01 \div 0.30$. The mechanism of simultaneous generation of defects of acceptor nature was established. They change the compensation ratio of material and determine the mechanism of conduction.

Keywords: electronic structure, resistivity, Seebeck coefficient.

Вступ

У процесі оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, отриманого шляхом легування інтерметалічного напівпровідника $n-HfNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Lu [1], що зумовлює високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну [2], було виявлено невідтворюваність характеристик матеріалу за високих температур ($T \leq 1000$ К). Було встановлено, що у кристалі в процесі легування прогнозовано генеруються структурні дефекти акцепторної природи при заміщенні атомів Hf ($5d^26s^2$) атомами Lu ($5d^16s^2$) (атом Lu володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж Hf), а також неконтрольовано генеруються вакансії у позиції атомів Sn ($4b$). Саме неконтрольоване генерування структурних дефектів (вакансій) Sn окрім того, що перозподіляє електронну густину, є причиною невідтворюваності характеристик $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, оскільки за температур $T \leq 1000$ К

вакансії є остовами локалізації неконтрольованих дефектів. Припускалося, що однією з причин генерування вакансій є деформація елементарної комірки $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$, спричинена різницею атомних радіусів Hf ($r_{Hf} = 0.158$ нм) та Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм).

З іншого боку, при дослідженні термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [3], отриманого шляхом легування атомами Y інтерметалічного напівпровідника $n-ZrNiSn$, характеристики якого є близькими до $n-HfNiSn$, не виявлено механізму неконтрольованого генерування вакансій у позиції атомів Sn (4b). І це при тому, що різниця атомних радіусів Zr ($r_{Zr} = 0.1602$ нм) та Y ($r_Y = 0.180$ нм) є більшою, ніж у випадку атомів Hf та Lu , що спричиняє ще більшу деформацію кристалічної структури $Zr_{1-x}Y_xNiSn$. А це означає, що не деформація кристалічної структури $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ є причиною генерування вакансій. Дане питання вимагає додаткових досліджень.

Виходячи з результатів [3], виникла ідея отримати термоелектричний матеріал зі стабільними та відтворюваними характеристиками шляхом легування інтерметалічного напівпровідника $n-HfNiSn$ атомами Y . Тобто, як і у випадку $Zr_{1-x}Y_xNiSn$ [3], можна очікувати, що у кристалі $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ також будуть генеруватися лише структурні дефекти акцепторної природи при заміщенні атомів Hf атомами Y ($4d^15s^2$) (атом Y володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж атом Hf). Метою роботи є вивчення механізмів провідності $n-HfNiSn$, легованого Y , що зробить можливим прогнозувати поведінку кінетичних характеристик $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ і дослідити умови отримання термостійкого матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1, 4].

Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, електрокінетичні та енергетичні характеристики $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [5] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури здійснювалися методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [6] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [7]. Точність розрахунку положення рівня Фермі ϵ_F становить ± 8 меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) у відношенні до міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_D^Y \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.01$) $\div 5.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.30$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

Дослідження структурних особливостей $Hf_{1-x}Y_xNiSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ показав їх відповідність вихідним складам шихти, що є одним з експериментальних доказів прогнозованого заміщення атомів Hf на Y . У свою чергу, рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що усі зразки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ включно до складу $x = 0.30$ не містять слідів інших фаз. Як і очікувалося, заміщення атомів меншого розміру Hf більшими атомами Y призводить

до збільшення значень періоду елементарної $a(x)$ комірки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ (рис. 1). Той факт, що значення $a(x)$ в інтервалі концентрацій $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.30$ практично співпадають з розрахованими вказує на реалізацію твердого розчину заміщення. Відхилення значень періоду елементарної $a(x)$ від лінійної залежності за $x > 0.30$ фіксує межу існування твердого розчину $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Зразки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за $x > 0.30$ двофазні.

Дослідження також підтвердили результат [8] стосовно неупорядкованості кристалічної структури базового напівпровідника $n-HfNiSn$, суть якої полягає у частковому, до $\sim 1\%$, зайнятті атомами Ni ($3d^84s^2$) кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf (атом Ni володіє більшим числом d -електронів, ніж атом Hf), що власне і породжує структурні дефекти донорної природи («априорне» легування донорами [4]), а електрони є основними носіями електрики.

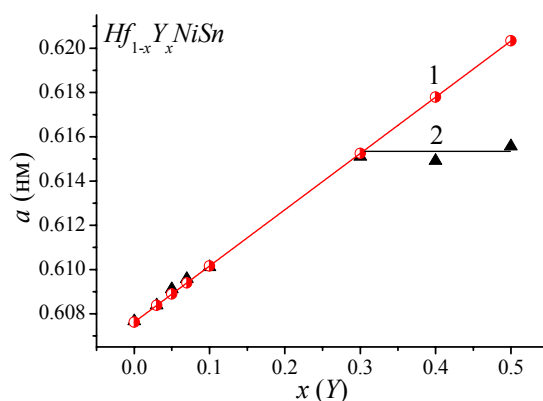


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$:
1 – розрахунок; 2 – експеримент.

Уточнення кристалічної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічної позиції $Hf(4a)$ показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів ($R_{Br} = 2.8\%$) отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів $Hf(Y)$ становить 100% для $x \geq 0.01$. Іншими словами, введені у структуру атоми Y упорядковують кристалічну структуру $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ («заліковують» структурні дефекти) шляхом витіснення атомів Ni з позиції атомів $Hf(4a)$. У свою чергу, упорядкування кристалічної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ робить її стійкою до температурних та часових змін, що створює передумови для отримання матеріалу зі стабільними та відтворюваними характеристиками.

Процес упорядкування кристалічної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, окрім структурних особливостей, вносить суттєвий вклад у перерозподіл густини електронних станів. Так, якщо у вихідній сполуці $HfNiSn$ існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами Ni [8], то процес легування напівпровідника атомами Y та упорядкування кристалічної структури супроводжується, з одного боку, зменшенням числа донорів, оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf . З іншого боку, оскільки атом Y володіє на один $5d$ -електрон менше, ніж атом Hf , то у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, у $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ на ділянці концентрацій $x = 0 \div 0.01$ одночасно відбувається зменшення числа донорів (атоми Ni покидають позицію $4a$ атомів Hf) та збільшенням числа акцепторів (атоми Y займають позицію атомів Hf). У такому разі легування напівпровідника $n-HfNiSn$ електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки очікувано буде супроводжуватися збільшенням ступеня компенсації напівпровідника (співвідношення числа донорів та акцепторів) [4]. За концентрацій $x > 0.01$, коли атоми Ni

покинуть позиції $4a$ атомів Hf , у кристалі наростає концентрація акцепторів, зміниться тип основних носіїв струму і ступінь компенсації буде зменшуватися.

Дослідження електронної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик $n-HfNiSn$, легованого атомами Y , зроблено розрахунок густини електронних станів (DOS) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0.10$ (рис. 2а). Беручи до уваги результати структурних досліджень, що уведення у сполуку $HfNiSn$ атомів Y упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS здійснено для випадку упорядкованого варіанту структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. Як можемо бачити з рис. 2а, з уведенням в $n-HfNiSn$ найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки Y рівень Фермі ε_F (пунктирна лінія на рис. 2а) починає дрейфувати від зони провідності ε_c , на відстані ~ 81.3 меВ від якої він розташовувався [8], до середини забороненої зони ε_g (заштрихована ділянка на рис. 2а), а далі і до валентної зони ε_V , яку перетне при певних концентраціях Y .

З перетином рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони ($x \approx 0.025$) і подальшому русі у напрямі валентної зони зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки. Зазначимо, що, окрім дрейфу рівня Фермі ε_F , викликаного зміною ступеня компенсації напівпровідника, також наявне і зменшення значень ширини забороненої зони ε_g від значень $\varepsilon_g(x=0) = 514.3$ меВ до $\varepsilon_g(x=0.10) = 426.3$ меВ.

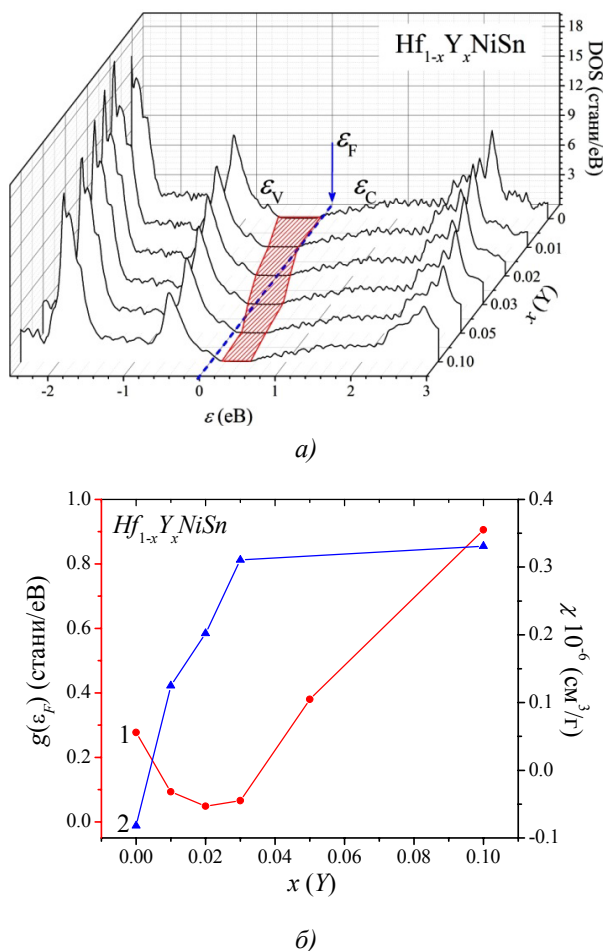


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS (а) та густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ (крива 1) і зміна значень магнітної сприйнятливості χ (крива 2) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$.

Прогнозована поведінка рівня Фермі ϵ_F супроводжується цікавою поведінкою густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (рис. 2б). Так, легування *n-HfNiSn* акцепторною домішкою *Y* очікувано призводить до зменшення густини станів на рівні Фермі, а мінімум залежності $g(\epsilon_F)$ відповідає за ($x \approx 0.025$) перетину рівнем Фермі ϵ_F середини забороненої зони ϵ_g $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. За концентрацій *Y*, коли рівень Фермі ϵ_F перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони ϵ_V , густина станів на рівні Фермі почне прогнозовано наростати.

Наведені результати розрахунків зміни густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості χ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ (рис. 2б, крива 2). Дослідження показали, що зразки $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x > 0.01$ є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість визначається винятково електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі. Як можна бачити з рис. 2б, залежність $\chi(x)$ за $x > 0.03$ стрімко змінює нахил і виходить на плато, ями пов'язуємо, як показують розрахунки, саме зі зміною густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ за перетину рівнем Фермі валентної зони. Зазначимо, що напівпровідник *n-HfNiSn* не є парамагнетиком Паулі, а слабким діамагнетиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості: $\chi(x=0) = -0.082$ см³/г [4]. Тому ніби то ріст залежності $\chi(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 \div 0.01$ ми не можемо приписувати збільшенню густини станів на рівні Фермі.

Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ робить можливим прогнозувати його характеристики, зокрема коефіцієнта термоЕРС, питомого електроопору тощо. Для розрахунку коефіцієнта термоЕРС α як робочої формули використано співвідношення [9]

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{d\epsilon} \ln g(\epsilon_F) \right),$$

де $g(\epsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі. На рис. 3, як приклад, показано зміну значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за різних температур. Видно, що за різних концентрацій *Y* можна отримати у термоелектричному матеріалі високі додатні і від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС та провідності, що є однією із умов отримання високих значень термоелектричної добротності.

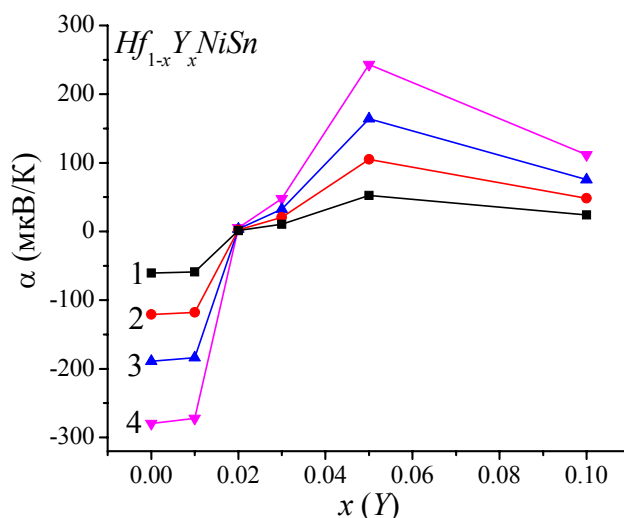


Рис. 3. Розрахунок зміни значень коефіцієнта термоЕРС $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, виконані на основі результатів структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу структурних дефектів. Результати експериментальних досліджень, наведені нижче, покажуть відповідність результатів розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Y_xNiSn$

Температурні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ для $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.30$ є типовими для напівпровідників (рис. 4) і змінюються у відповідності до результатів розрахунків розподілу густини електронних станів. Можемо бачити, що у зразках $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0 \div 0.10$ на залежностях $\ln\rho(1/T)$ наявні високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму із зони неперервних енергій. Так, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС за $x=0$ є зрозумілими і пов'язані з «ап'юріорним легуванням» базового напівпровідника $n-HfNiSn$ донорами (позиція атомів Hf до $\sim 1\%$ зайнята атомами Ni) [8].

У свою чергу, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС для випадку $x = 0.01$ (рис. 4, 5б) засвідчують, що концентрація генерованих дефектів акцепторної природи із заміщенням атомів Hf на атоми Y є меншою, ніж концентрація дефектів донорної природи, викликана неупорядкованістю структури сполуки $HfNiSn$, а значить рівень Фермі ε_F розташований на домішковій донорній зоні і знаходиться ближче до зони провідності.

Для випадків $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$ додатні значення коефіцієнта термоЕРС вказують, що концентрація дефектів акцепторної природи перевищила таку донорної природи, а рівень Фермі ε_F тепер фіксується на генерованій у кристалі домішковій акцепторній зоні у результаті заміщення атомів Hf на Y . Високотемпературна активаційна ділянка на залежностях $\ln\rho(1/T)$ відображає термічний закид дірок з акцепторної зони у валентну зону, що супроводжується збільшенням числа вільних дірок. Натомість металічний хід залежності $\ln\rho(1/T)$ та додатні значення коефіцієнта для $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.30$ засвідчують, що рівень Фермі ε_F перетнув стелю валентної зони, як і прогнозувалося розрахунками електронної структури $Hf_{1-x}Y_xNiSn$: відбувся перехід провідності діелектрик-метал [9]. При цьому треба розуміти, що зразок $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.30$, і надалі залишається напівпровідником, а механізм активаційної провідності у дослідженому діапазоні температур відсутній у силу входження рівня Фермі ε_F у валентну зону.

На перший погляд дещо суперечливою є поведінка залежності $\rho(x)$ на ділянці $x = 0 \div 0.10$ (рис. 5а). Так, уведення у сполуку $HfNiSn$ найменшої в експерименті концентрації атомів Y супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, наприклад, за 160 К, від значень $\rho(x=0) = 487.2$ мкОм·м до $\rho(x=0.01) = 121.1$ мкОм·м.

Річ у тім, що концентрація акцепторів, які генеруються у $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за уведення найменшої концентрації Y ($x=0.01$) є занадто великою і ми перестрибуємо проміжок концентрацій, за яких рівень Фермі ε_F рухався би від краю зони провідності до середини забороненої зони, що супроводжувалося би ростом значень електроопору через зменшення густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ у напівпровіднику електронного типу провідності при його легуванні акцепторами. Так, за найменшої концентрації акцепторної домішки Y ($x=0.01$) значення коефіцієнта термоЕРС стають додатними. Значення коефіцієнта термоЕРС, наприклад, за 160 К, змінюються від $\alpha(x=0) = -252.5$ мкВК⁻¹ до $\alpha(x=0.01) = 3.4$ мкВК⁻¹, що

вказує на зростання концентрації дірок за наближенням рівня Фермі ϵ_F до валентної зони. Тобто, у $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрація акцепторів є достатньою, щоб змінити тип провідності напівпровідника.

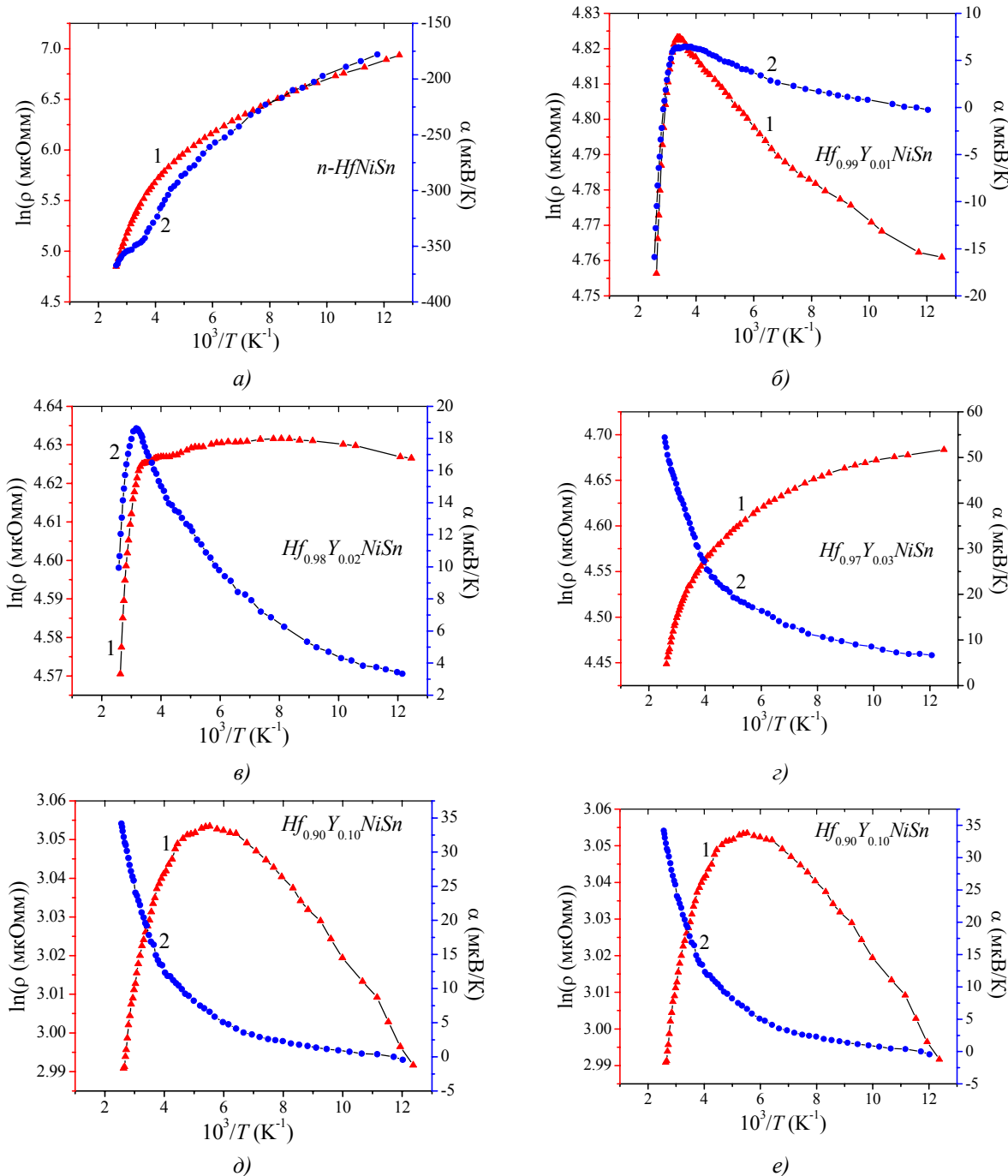


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС $Hf_{1-x}Y_xNiSn$.

У цьому контексті цікаво прослідкувати за характером зміни енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, отриманих з експериментальних досліджень (рис. 6), з яких також можна зробити висновок, що уведення домішкових атомів Y у структуру сполуки $HfNiSn$ супроводжується генеруванням структурних дефектів акцепторної природи. Із активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ (рис. 4) обчислено значення енергій активації з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони

провідності $\varepsilon_1^p(x)$, а з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ (рис. 4) – значення енергій активації $\varepsilon_1^a(x)$, що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій [4].

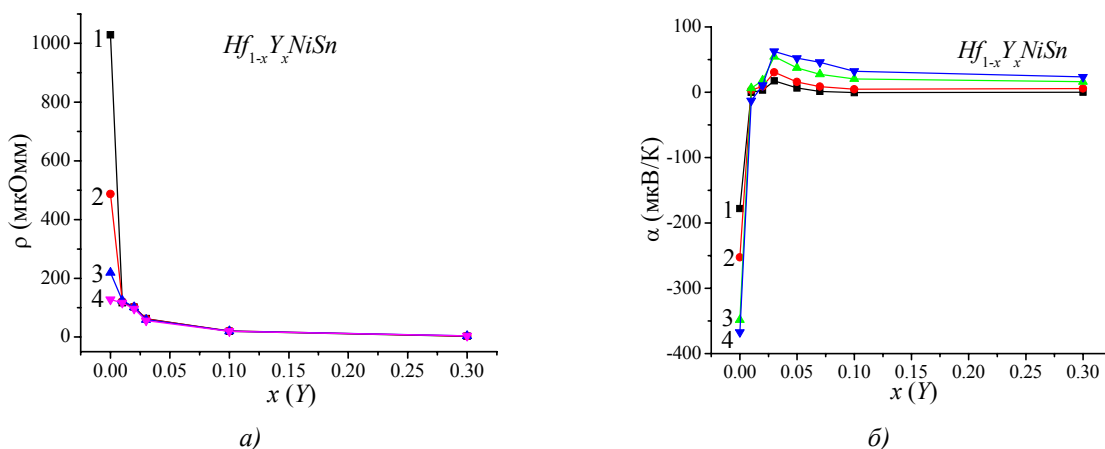


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ за температур: 1 – 80; 2 – 160; 3 – 250; 4 – 380 К.

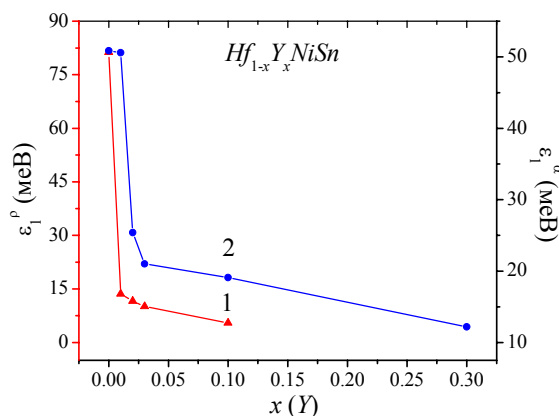


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^a(x)$ (2) $Hf_{1-x}Y_xNiSn$.

Так, з рис. 6 видно, що легування напівпровідника призводить до зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$. Важливо пояснити, що значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ для $n-HfNiSn$ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F та краєм зони провідності. У той же час значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ для найменшої концентрації атомів Y і усіх подальших відображають енергетичну щілину між положенням ε_F та краєм валентної зони. Із практично лінійного характеру поведінки $\varepsilon_1^p(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0.01 \div 0.10$ можна оцінити швидкість руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони: $\Delta\varepsilon_F / \Delta x \approx 0.9$ меВ/% Y . Такий результат є цілком логічним, оскільки ми збільшуємо концентрацію домішки Y за лінійним законом, що за таким же законом генерує у кристалі $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ структурні дефекти акцепторної природи.

Цікавою виглядає зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^a(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Y_xNiSn$. З рис. 6 можемо бачити, що у випадку нелегованого напівпровідника $n-HfNiSn$ амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^a(x=0) = 50.9$ меВ, а уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації домішки Y практично не змінює ступінь компенсації напівпровідника, на що вказує значення

амплітуди модуляції $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 50.6$ меВ. Цей результат був би суперечливим у випадку, коли б не відбулося зміни типу основних носіїв струму. Однак, як показано вище, концентрації $Yx=0.01$ є достатньо, щоб перекомпенсувати напівпровідник, а тому близькість значень $\varepsilon_1^\alpha(x=0) = 50.9$ меВ та $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 50.6$ меВ має випадковий характер.

Додавання у напівпровідник тепер діркового типу провідності $Hf_{1-x}Y_xNiSn$, $x=0.01$, акцепторної домішки Y природно зменшує ступінь компенсації, тобто різниця числа іонізованих акцепторів та донорів зростає. Цей ефект має своє відображення зменшенням значень амплітуди модуляції до значень $\varepsilon_1^\alpha(x=0.02) = 25.4$ меВ. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника p -типу акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації, а значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$ також будуть зменшуватися (рис. 6).

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та магнітних характеристик інтерметалічного напівпровідника n - $HfNiSn$, легованого Y , встановлено механізми генерування лише структурних дефектів акцепторної природи, які змінюють ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності. Досліджений твердий розчин $Hf_{1-x}Y_xNiSn$ – перспективний термоелектричний матеріал, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.

Робота виконана у рамках грантів НАН і МОН України, № 0113U007687 і № 0114U005464.

Література

1. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Korh R.O., Krajovskii V.Ya. and Kovbasyuk T.M. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of n -HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped // Semiconductors, Vol. 49, № 3, 2014, P. 290 – 297.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства // К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
3. Ромака В.В., Нліл Е.К., Бовгира О.В., Ромака Л.П., Давидов В.М., Крайовський Р.В. Механізм дефектоутворення у сильнолегованому атомами Y n - $ZrNiSn$. I. Дослідження кристалічної та електронної структури // УФЖ, Т. 54, № 11, 2009, С. 1120 – 1125.
4. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011, 488 с.
5. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, Vol. 378-381, 2001, P. 118 – 123.
6. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B, Vol. 52, 1995, P. 188 – 209.
7. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press, 1978, 348 с.
8. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarities of Structural disorder in Zr - and Hf -Containing Heusler and Half-heusler Stannides // Intermetallics, Vol. 35, 2013, P. 45 – 52.
9. Мотт Н., Дэвис Т. Электронные процессы в некристаллических веществах // М.: Мир. 1982, 368 с.

Надійшла до редакції 25.08.2015

УДК 67.02



Запаров С.Ф.

Запаров С.Ф.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

**ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ
РОЗРІЗАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ
НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 ЕЛЕКТРОЕРОЗІЙНИМ МЕТОДОМ І
ДРОТОМ ІЗ НАНЕСЕНИМ АБРАЗИВОМ**

Проблема підвищення надійності термоелектричних модулів охолодження, генераторних модулів, віток які містять напівпровідниковий термоелектричний матеріал на основі Bi_2Te_3 залишається актуальною. Зростання показників надійності досягається, з одного боку, схемно-конструктивними рішеннями, з іншого боку – вибором технології виробництва й підтримкою досягнутого рівня надійності при експлуатації. Технологічний процес виготовлення напівпровідникових термоелектричних віток n- і p- типів досить відпрацьований і якість тут насамперед забезпечується високим рівнем технологічного устаткування й кваліфікацією персоналу. Зроблено порівняльний аналіз розмірної обробки термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 електроіскровим методом і струнами з нанесеними алмазними зернами. Визначено оптимальні способи розрізання ТЕМ на диски і вітки, що забезпечують найкращу якість зі збереженням високої продуктивності. Показано перевагу методу розрізання струною із нанесеним абразивом.

Ключові слова: методи обробки ТЕМ, порівняльний аналіз.

The problem of quality enhancement of thermoelectric cooling modules and generator modules whose legs comprise Bi_2Te_3 -based semiconductor thermoelectric material continues to be relevant. On the one hand, quality enhancement and cost reduction of thermoelectric modules is attained by design solutions, on the other hand, by selection of manufacturing process and maintenance of the achieved reliability level in operation. The process of manufacturing semiconductor thermoelectric legs of n- and p-types is adequately tried and tested, and quality here is primarily assured by the level of technological equipment and staff qualification. Comparative analysis is performed of Bi_2Te_3 -based thermoelectric material dimensional processing using electric spark method and diamond-coated wires. The optimal methods for cutting thermoelectric material (TEM) into discs and legs providing for the best quality with retention of high throughput are determined. The advantage of cutting method using a wire with bound abrasive is demonstrated.

Key words: TEM processing methods, TEM processing tools, benefits and drawbacks.

Вступ

У виробництві термоелектричних модулів широко використовується така технологічна схема:

- одержання направлених термоелектричних кристалів зі сплавів або вихідних напівпровідникових матеріалів;

- розрізання злитків на диски, диски на напів-елементи термоелектричного матеріалу n -і p -типів одним із бездефектних методів (електроерозійним – із дровим електродом або механічним – з використанням дроту зі зв'язаним абразивом, алмазними дисками);
- обробка (підготовка) поверхні й лудіння віток термоелементів;
- одержання малюнка металізації на керамічних теплопереходах;
- одночасна комутація ТЕМ у пристрої (кондукторі).

Властивості порушених шарів істотно відрізняються від властивостей основного матеріалу, ці шари містять безліч дефектів, внаслідок чого добротність термоелектричного матеріалу в приповерхньому шарі є значно нижчою, ніж в об'ємі. Таким чином, кожна з отриманих віток – це паралелепіпед, оточений поверхневим шаром матеріалу з погіршеними параметрами.

Мета роботи – порівняльний аналіз розмірної обробки термоелектричного матеріалу двома методами, (електроерозійним і дровом з нанесеними алмазними зернами), їх переваги й недоліки.

Електроерозійна обробка

Електроерозійна обробка – контрольоване руйнування матеріалу під дією електричних розрядів, що утворюються внаслідок протікання імпульсного струму із частотою ~ 240 кГц між електродами 1, 2 (рис. 1), що перебувають у безпосередній близькості один від одного в середовищі рідкого діелектрика, тобто обробка через електричну ерозію. У результаті цих розрядів з матеріалу вибиваються мікрочастинки, які виносяться з міжелектродного зазору струменем діелектрика. Крім цього, діелектрик відіграє роль каталізатора процесу розпаду, тому що за високої температури розряду в зоні ерозії перетворюється в пару. До цих методів відносять електроімпульсну, електроконтактну обробку, високочастотну електроіскрову й електроіскрову.

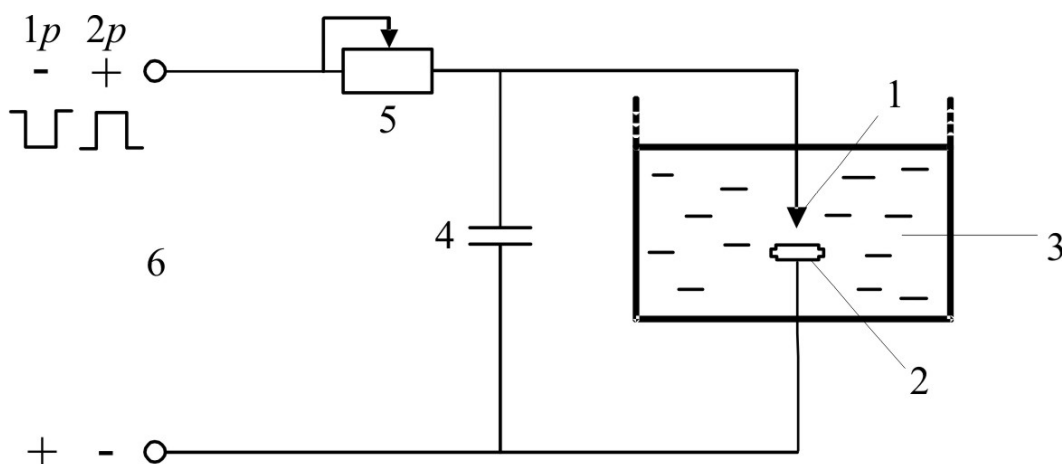


Рис. 1 Схема електроерозійної обробки матеріалу:

- 1 – електрод-інструмент, 2 – оброблюваний матеріал, 3 – середовище, в якому проводиться розряд, 4-конденсатор, 5-реостат, 6-джерело живлення,
 1 p – режим електроіскрової обробки, 2 p – режим електроімпульсної обробки.

За **електроімпульсної обробки** використовують електричні імпульси великої тривалості (500 – 10000 мкс), у результаті чого відбувається дуговий розряд. Електроімпульсну обробку доцільно застосовувати за попередньої обробки штампів, турбінних лопаток, фасонних деталей з жаростійких сплавів.

Електроконтактна обробка заснована на локальному нагріванні заготовки в місці контакту з електродом-інструментом та видаленні розм'якшеного або навіть розплавленого металу із зони обробки механічним способом – відносним рухом заготовки та інструмента. Джерелом теплоти в зоні обробки служать імпульсні дугові розряди. Електроконтактну обробку оплавленням рекомендують для великих деталей із вуглецевих та легованих сталей, чавуну, кольорових сплавів, тугоплавких і спеціальних сплавів.

Високочастотну електроіскрову обробку застосовують для підвищення точності та зменшення шорсткості поверхонь, оброблених електроерозійним методом. Метод заснований на використанні електричних імпульсів малої потужності частотою 100 – 150 кГц.

Для електроіскрової обробки використовують імпульсні іскрові розряди між електродами, один з яких є оброблювана заготовка (анод), а інший – інструмент (катод). Заготовкою служить термоелектричний матеріал на основі Bi_2Te_3 . Поверхня інструмента зазнає руйнування, тому дріт постійно протягується, тобто в зону ерозії увесь час надходить новий інструмент. Діапазон застосованих діаметрів інструмента-дроту перебуває в межах 0.03 мм – 0.1 мм. Матеріалом дроту служать латунь, молібден, вольфрам. Повторне використання інструмента-дроту, що брав участь в ерозії, не рекомендується тому, що діаметр повинен бути строго каліброваним. Охолоджуючи електроди, рідина стабілізує процес розрізання злитків термоелектричного матеріалу на диски (рис. 2).

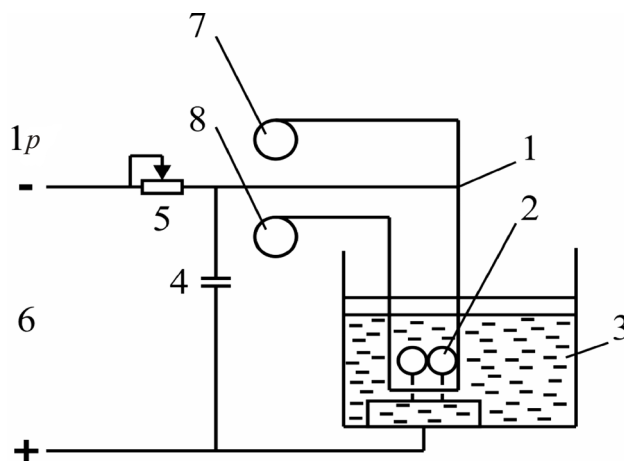


Рис. 2 Схема електроіскрової обробки ТЕМ:

1 – інструмент-дріт, 2 – злитки (ТЕМ), 3 – середовище в якому проводиться розряд,
4 – конденсатор, 5 – реостат, 6 – джерело живлення, 7 – котушка з дротом,
8 – котушка з відпрацьованим дротом, 1р – режим електроіскрової обробки.

Характерні риси цього процесу – порівняно низька продуктивність обробки, зношування електрода-дроту, застосування переважно релаксаційних, тобто залежних від стану міжелектродного проміжку схем генерування імпульсів – тривалістю 10 – 200 мкс за частоти 2 – 5 кГц, використання прямої полярності струму. На оброблюваній поверхні термоелектричного матеріалу на основі телуриду вісмуту, утворюються приповерхневі порушені шари глибиною 20 – 30 мкм, які знижують добротність віток. Тому обов'язковою операцією є видалення порушеного шару хімічним травленням.

Не слід забувати, що при електроерозійній обробці відбувається забруднення повітря робочої зони і, як наслідок, навколишнього середовища, шкідливими речовинами, що виділяються у процесі роботи. Такими речовинами є діоксид азоту, діоксид сірки, чадний газ, ксілол.

Різання дротами із зв'язаним абразивом

Метод різання дротами із зв'язаним абразивом дає можливість розрізати злитки ТЕМ на основі Bi_2Te_3 на диски, а диски на вітки n - і p -типів (рис. 3).

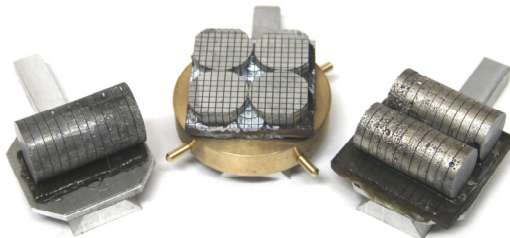


Рис. 3. Диски й гілки n -і p -типів.

Основа ріжучого інструменту – змінна рамка (рис. 4), завдяки своїй гнучкості, натяг дроту по всій площині здійснюється рівномірно. Крок намотування вольфрамового дроту задається пазами розмірних планок.

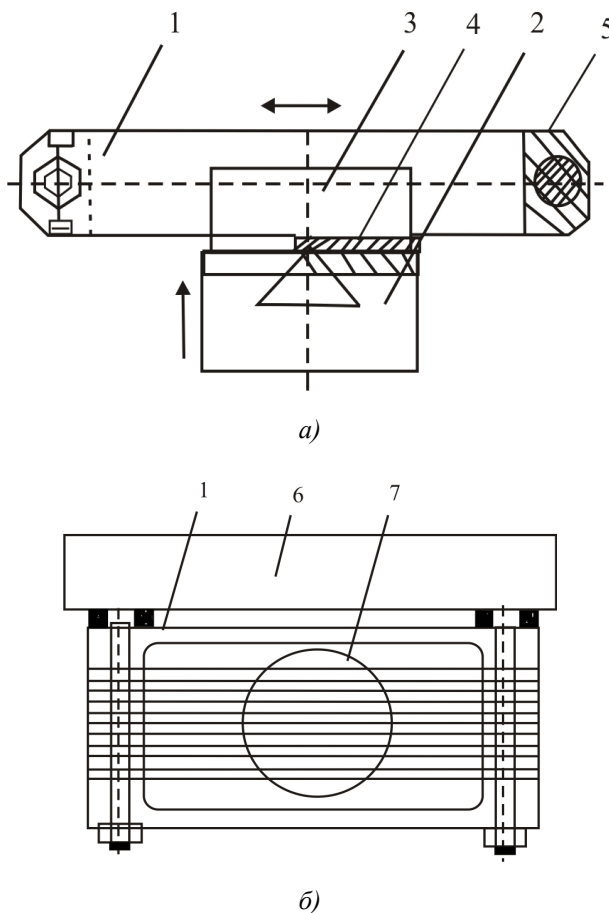


Рис. 4. Рамка з нанесеними алмазними зернами: 1 – рамка, 2 – столик, 3 – ТЕМ, 4 – прокладка, 5 – розмірні планки, 6 – каретка, 7 – дріт з нанесеними алмазними зернами.

Алмазний шар на дроті формується закріпленням синтетичних алмазних зерен розміром 40/28 гальванічним способом нанесення. Як метал-зв'язування застосовують нікель.

Основна перевага різання дротом, порівняно з електроіскровим методом – можливість одержати

розрізані диски й вітки *n*- і *p*-типів з порушеннями структури внаслідок малих термодинамічних напруг, що виникають у зоні контакту інструмента з термоелектричним матеріалом на глибині 10 – 25 мкм.

Швидкість розрізання – 1 мм/хв, а застосування ряду паралельно ріжучих дротів за одночасної роботи на 4-х вузлах верстата Алтек-13005М (рис. 5) збільшує продуктивність такого способу розрізання.

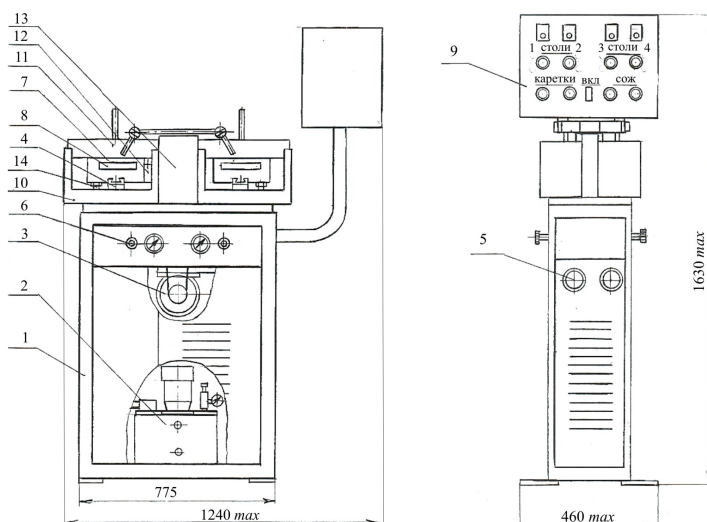


Рис. 5 Верстат струнного різання Алтек – 13005М.

1 – станина, 2 – гідростанція, 3 – головний привод, 4 – столи з гідроприводами, 5 – мотори сервоприводів підйому – опускання столів, 6 – регулятори тиску подачі столів, 7 – каретка з гідростатичними напрямними, 8 – ріжуча рамка з нанесеними алмазами, 9 – пульт керування, 10 – піддон, 11 – ліва кришка, 12 – захисний косинець лівого піддону, 13 – кожух, 14 – мікрогвинти установки глибини розрізування.

За 8 годин роботи верстата при розрізанні дисків термоелектричного матеріалу *n*- і *p*-типів діаметром 24.0 мм і товщиною 1.5 мм можна одержати не менше 210000 шт. напівелементів розміром $1.4 \times 1.4 \text{ мм}^2$.

Контрольні розрізи показали, який відсоток відходів одержуємо в порошкоподібному вигляді у процесі розрізування дисків термоелектричного матеріалу $\varnothing 24.0$ мм і товщиною 1.5 мм на вітки *n*- і *p*-типів, а після промивання й розбракування у твердому стані.

Таблиця

Розмір віток	1.0×1.0×1.5 мм
Кількість дисків 1 шт.	вага 5 г.
Кількість різів	19
Придатних віток 283 шт.	вага 3.02 г. 60.4%
Загальна кількість відходів	вага 1.98 г. 39.6%
Відходи у твердому вигляді	вага 0.34 г. 6.8%
Відходи у порошковому вигляді	вага 1.64 г. 32.8%
Розмір віток	1.4×1.4×1.5 мм
Кількість дисків 1 шт.	вага 5 г.
Кількість різів	14
Придатних віток 143 шт.	вага 3.23 г. 64.6%
Загальна кількість відходів	вага 1.77 г. 35.4%
Відходи у твердому вигляді	вага 0.47 г. 9.4%
Відходи у порошковому вигляді	вага 1.3 г. 26%

У порошкоподібному стані відсоток відходів вищий, а по завершенні 8 – годинної роботи верстата струнного різання Алтек-13005М вони збираються в бак для відходів, змішуючись в одну масу, а розділити термоелектричний матеріал *n*- і *p* після просушки досить важко.

На верстаті Алтек-13005М застосований спосіб роздільного збору відходів *n*- і *p*-типів, які накопичуються за розмірної обробки термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 .

Висновки

1. Перевага методу розрізання дротом зі зв'язаним абразивом порівняно з електроерозійним, за розмірної обробки сплавів на основі телурида вісмуту на верстатах струнного різання Алтек-13005М – висока продуктивність, мінімальна глибина порушеного шару, менше споживання електроенергії на одиницю продукції, низька вартість процесу обробки.
2. Застосовано спосіб роздільного збору відходів *n*- і *p*-типів термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 у процесі різання.
3. Екологічна безпека обробки, оскільки під час роботи (на відміну від електроіскрового методу) у навколишнє середовище не потрапляють пари напівпровідникового матеріалу.

Література

1. Готра З.Ю. Справочник по технологии микрорезисторных устройств. – Львов: Каменяр, 1986. – 287 с.
2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 М. Наука, 1972. – 320с.
3. Станок для резки полупроводниковых материалов Алтек – 13005М. Рекламный проспект.

Надійшла до редакції 12.08.2015

УДК 67.02



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І.^{1,2}, Прибила А.В.¹

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

²Чернівецький національний університет ім. Юрія
Федьковича, вул. Коцюбинського, 2,
Чернівці, 58000, Україна



Прибила А.В.

**ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕПЛОВОЇ КОМУТАЦІЇ В
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕПЛОВИХ НАСОСАХ РІДИНА-
РІДИНА ДЛЯ ПРИЛАДІВ
ОЧИЩЕННЯ ВОДИ КОСМІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

У роботі наведено результати комп'ютерного моделювання термоелектричного теплового насоса рідина-рідина. У результаті багатопараметричної комп'ютерної оптимізації визначено параметри та компонування термоелектричних модулів і теплообмінників для досягнення найбільшої ефективності.

Ключові слова: термоелектричний тепловий насос, комп'ютерне моделювання, очищення води.

The paper presents the results of computer simulation of liquid-liquid thermoelectric heat pump. Multi-parameter computer optimization was used to determine parameters and arrangement of thermoelectric modules and heat exchangers to achieve the highest efficiency.

Key words: thermoelectric heat pump, computer simulation, liquid-liquid system.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Використання термоелектричних теплових насосів (ТТН) у системах кондиціонування обумовлене їх унікальними властивостями [1 – 5]: екологічністю (у такому обладнанні відсутні токсичні холодоагенти); надійністю (стійкість до механічних впливів, тривалий ресурс роботи); незалежністю від орієнтації в просторі (можливість роботи у відсутності гравітації) [6, 7].

Прикладом ефективного використання термоелектричних теплових насосів є прилади для регенерації води з рідких відходів життєдіяльності на борту пілотованих космічних апаратів (урини, конденсату атмосферної вологи, санітарно-гігієнічної води). Випробування їх ефективності на стенді NASA показали, що за найважливішими показниками – питомій витраті енергії, габаритах, вазі і якості одержуваного дистилляту прилади для очищення води з термоелектричним тепловим насосом перевершують відомі аналоги космічного призначення [4, 5].

Однак перед такими приладами у зв'язку з можливостями їх нових застосувань

(пілотовані місії освоєння Марса та інших планет), встановлюються нові, більш високі вимоги. Це в основному стосується зменшення їх ваги, розмірів, а також енергетичних витрат на функціонування термоелектричного теплового насоса. Завдання подальшого підвищення якості таких приладів є дуже складним, оскільки досягнуті значення їх ефективності близькі до граничних.

Одним із способів розв'язання такого завдання є оптимізація термоелектричного теплового насоса не в цілому, а кожного термоелектричного модуля та теплообмінника окремо. Такий підхід передбачає створення таких оптимальних умов роботи кожного термоелектричного перетворювача, які забезпечать найкращі значення ефективності цілого приладу.

Для розв'язання такого багатофакторного завдання було використано сучасні методи комп'ютерного об'єктно-орієнтованого програмування.

Мета нашої роботи – підвищення ефективності термоелектричного теплового насоса шляхом проведення багатопараметричної комп'ютерної оптимізації конструювання термоелектричних модулів і теплообмінників теплового насоса.

Фізична модель ТТН

Фізична модель термоелектричного теплового насоса показано на рис. 1 – 3. Вона складається з теплообмінників 1, що забезпечують проходження теплового потоку Q_G через гарячу сторону термоелектричних модулів, власне термоелектричних модулів 3, теплообмінників 2, що забезпечують проходження теплового потоку Q_X через холодну сторону термоелектричних модулів і системи гідравлічно зв'язаних каналів 4, що забезпечують циркуляцію рідини в термоелектричному тепловому насосі.

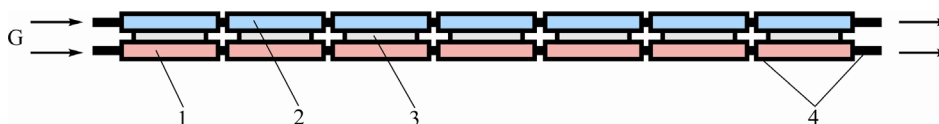


Рис. 1. Найпростіша фізична модель термоелектричного теплового насоса.

У найпростішому випадку така модель являє собою послідовно з'єднані гарячі 1 і холодні теплообмінники 2, між якими знаходяться термоелектричні модулі 3 (рис. 1). Однак практична реалізація такої конструкції не завжди раціональна. Це зумовлено значними розмірами такого пристрою.

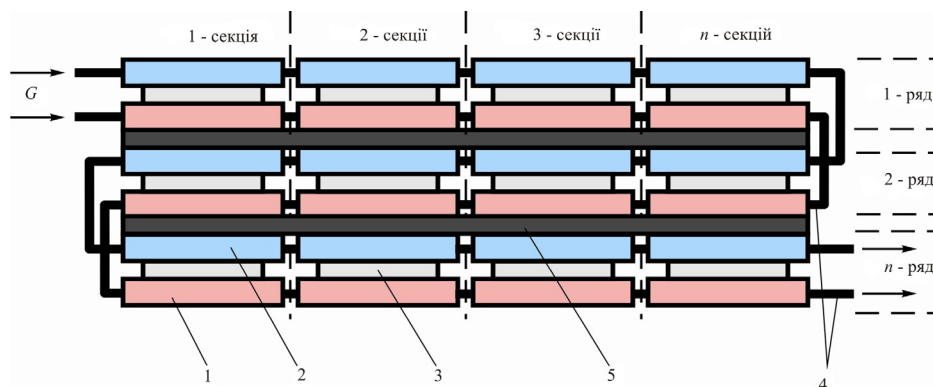


Рис. 2. Фізична модель термоелектричного теплового насоса з тепловою ізоляцією.

На практиці зручніше з'єднувати теплообмінники 1, 2 з термоелектричними модулями 3 у ряди із різною кількістю секцій, між якими знаходиться теплова ізоляція 5.

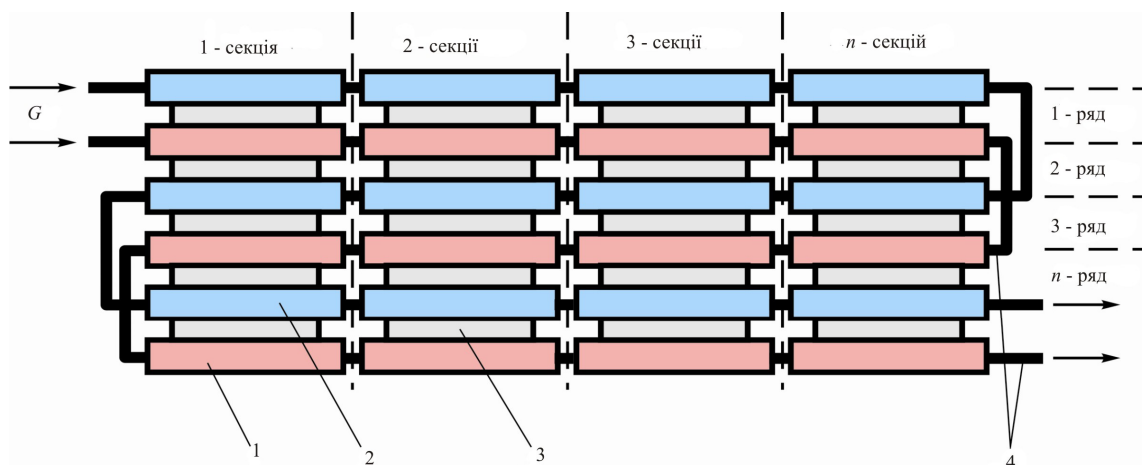


Рис. 3. Фізична модель термоелектричного теплового насоса.

Однак для зменшення масогабаритів такого обладнання можна спростити конструкцію, запропоновану на рис. 2. У такому випадку ряд теплообмінників буде забезпечувати умови роботи двох рядів термоелектричних модулів (рис. 3). Це дає можливість значно зменшити кількість теплообмінників, а, отже, вагу та розміри такого пристрою.

Математичний та комп'ютерний опис моделі

Для опису потоків тепла й електрики скористаємося законами збереження енергії

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (1)$$

та електричного заряду

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0, \quad (2)$$

де

$$\vec{E} = \vec{q} + U\vec{j}, \quad (3)$$

$$\vec{q} = \kappa \nabla T + \alpha T \vec{j}, \quad (4)$$

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T. \quad (5)$$

Тут \vec{E} – густина потоку енергії, \vec{q} – густина теплового потоку, \vec{j} – густина електричного струму, U – електричний потенціал, T – температура, α , σ , κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності і теплопровідності.

Враховуючи (3) – (5), можна одержати

$$\vec{E} = -(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T - (\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U. \quad (6)$$

Тоді закони збереження (1), (2) набувають вигляду:

$$-\nabla [(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T] - \nabla [(\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U] = 0, \quad (7)$$

$$-\nabla(\sigma\alpha\nabla T) - \nabla(\sigma\nabla U) = 0. \quad (8)$$

Нелінійні диференціальні рівняння другого порядку в частинних похідних (7) і (8) визначають розподіл температури T та потенціалу U у термоелементах.

У стаціонарному випадку рівняння, що описує процес переносу тепла в стінках теплообмінників, записується так:

$$\nabla(-k_1 \cdot \nabla T_1) = Q_1, \quad (9)$$

де k_1 – коефіцієнт теплопровідності стінок теплообмінника, ∇T_1 – градієнт температури, Q_1 – тепловий потік.

Процеси тепло- і масообміну теплоносіїв у каналах теплообмінників у стаціонарному випадку описуються рівняннями [8]

$$-\Delta p - f_D \frac{\rho}{2d_h} v |\vec{v}| + \vec{F} = 0, \quad (10)$$

$$\nabla(A\rho\vec{v}) = 0, \quad (11)$$

$$\rho A C_p \vec{v} \cdot \nabla T_2 = \nabla \cdot A k_2 \nabla T_2 + f_D \frac{\rho A}{d_h} |\vec{v}|^3 + Q_2 + Q_{wall}, \quad (12)$$

де p – тиск, ρ – густина теплоносія, A – поперечний переріз труби, \vec{F} – сума всіх сил, C_p – теплоємність теплоносія, T_2 – температура, \vec{v} – вектор швидкості, k_2 – теплопровідність теплоносія, f_D – коефіцієнт Дарсі, $d = \frac{4A}{Z}$ – ефективний діаметр, Z – периметр стінки труби, Q_2 – тепло, що виділяється внаслідок в'язкого тертя [Вт/м] на одиницю довжини теплообмінника, Q_{wall} – тепловий потік, що надходить від теплоносія до стінок труби [Вт/м]

$$Q_{wall} = h \cdot Z \cdot (T_1 - T_2), \quad (13)$$

де h – коефіцієнт тепловіддачі, який визначається з рівняння

$$h = \frac{Nu \cdot k_2}{d}. \quad (14)$$

Тут Nu – число Нуссельта, що визначається з рівняння

$$Nu = \frac{\left(\frac{f_d}{8}\right)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7\left(\frac{f_d}{8}\right)^{\frac{1}{2}}\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}, \quad (15)$$

де $Pr = \frac{C_p \mu}{k_2}$ – число Прандтля, μ – динамічна в'язкість, $Re = \frac{\rho v d}{\mu}$ – число Рейнольдса, $3000 < Re < 6 \cdot 10^6$, $0.5 < Pr < 2000$.

Коефіцієнт Дарсі f_D визначається використанням рівняння Черчілля для всього спектра значень числа Рейнольдса та усіх значень e/d (e – шорсткість поверхні стінки):

$$f_D = 8 \left[\frac{8}{Re}^{12} + (A + B)^{-1.5} \right]^{1/12}. \quad (16)$$

$$\text{Тут } A = \left[-2.457 \cdot \ln \left(\left(\frac{7}{Re} \right)^{0.9} + 0.27(e/d) \right) \right]^{16}, \quad B = \left(\frac{37530}{Re} \right)^{16}.$$

З розв'язку рівнянь (7)–(12) ми одержимо розподіли температур, електричного потенціалу (для термоелементів), швидкостей і тиску (для теплоносія).

Для розв'язку розглянутих вище диференціальних рівнянь із відповідними граничними умовами використано пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics.

Результати комп'ютерного моделювання

Нижче наведено результати оптимізації конструювання термоелектричних модулів і теплообмінників для реальних теплових і температурних умов роботи теплового насоса для приладу очищення води космічного призначення. Результати комп'ютерної оптимізації конструкції теплообмінників, а також електричного живлення термоелектричних модулів є важливими і будуть докладно показані в наступній роботі.

Вихідні дані:

електрична потужність живлення термоелектричних модулів – 300 Вт;

кількість термоелектричних модулів – 80 шт.;

температура теплоносія на вході в гарячий теплообмінний контур – 36 °С;

температура теплоносія на вході в холодний теплообмінний контур – 31.5 °С;

гідравлічний опір кожного з теплообмінних контурів – 0.07 атм;

витрати теплоносія в кожному контурі – 22 мол/с.

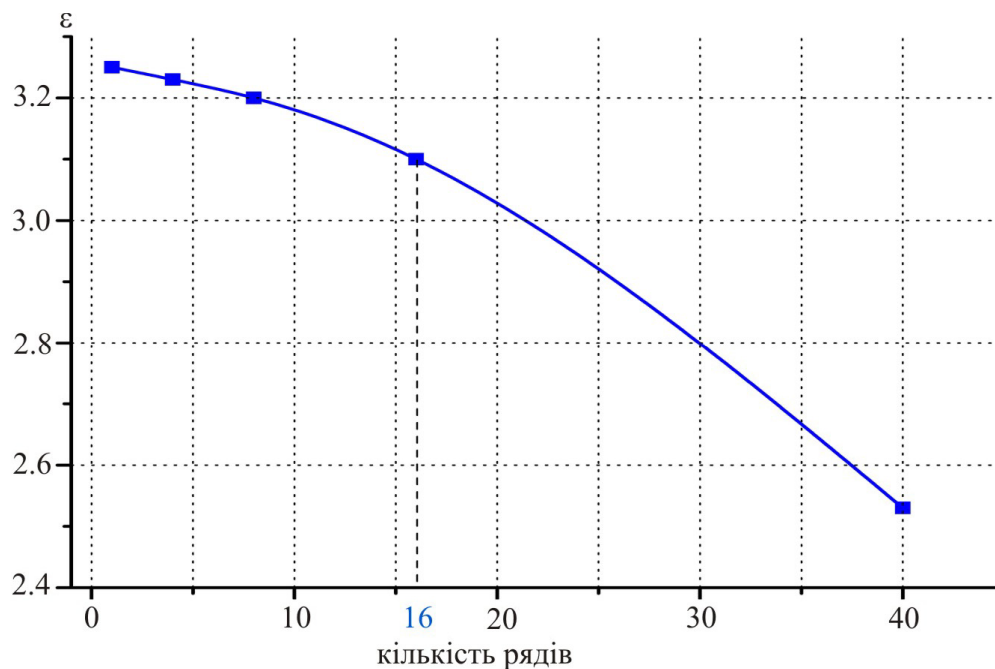


Рис. 4. Залежність опалювального коефіцієнта термоелектричного теплового насосу від кількості рядів.

У такий спосіб були розраховані значення інтегрального опалювального коефіцієнта і зменшення ваги обладнання (у відсотковому відношенні) для різних варіантів конструкції термоелектричного теплового насоса:

- 1) 1 ряд із 80 термоелектричних модулів і 160 теплообмінників;
- 2) 4 ряди із 40 термоелектричних модулів і 120 теплообмінників;
- 3) 8 рядів із 10 термоелектричних модулів і 90 теплообмінників;
- 4) 16 рядів із 5 термоелектричних модулів і 85 теплообмінників;
- 5) 40 рядів із 2 термоелектричних модулів і 82 теплообмінників.

На рис. 4 показано залежність опалювального коефіцієнта термоелектричного теплового насосу ϵ від кількості рядів. Як і слід було сподіватися, найбільша ефективність у варіанта ідеалізованої моделі (рис. 1).

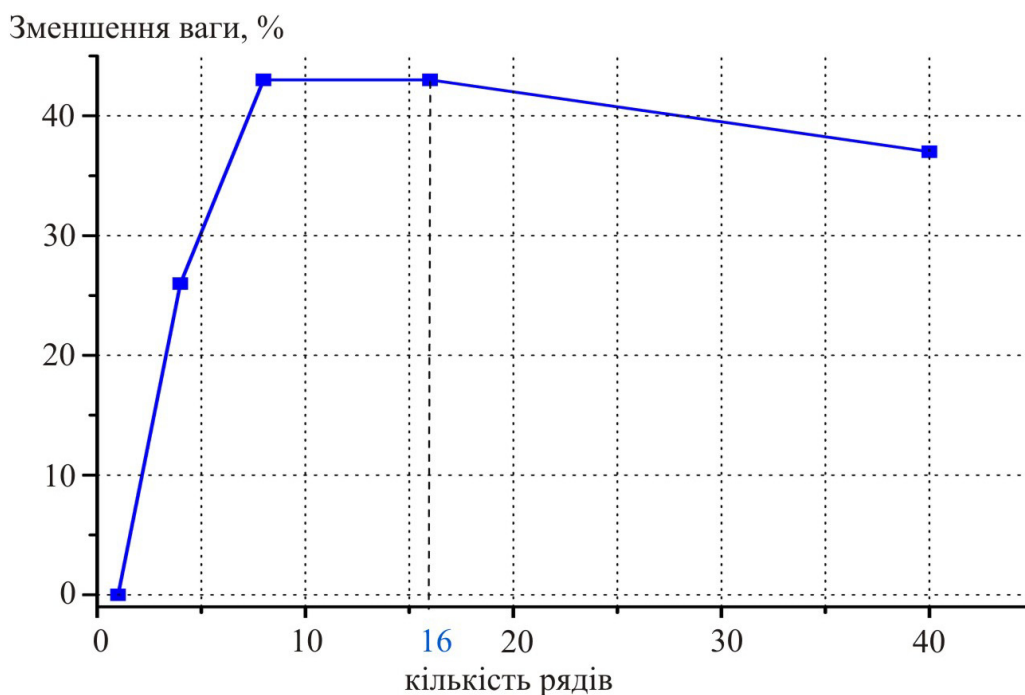


Рис. 5. Залежність відсоткового зменшення ваги термоелектричного теплового насоса від кількості рядів.

Для вибору найбільш раціональної конструкції термоелектричного теплового насоса важливими є масогабаритні показники. Аналіз відсоткового зменшення ваги термоелектричного теплового насоса залежно від кількості рядів у ньому (рис. 5) свідчить про наявність оптимуму тому, що зменшення кількості теплообмінників супроводжується збільшенням кількості сполучних елементів, що обтяжує конструкцію. Таким чином, виявлений оптимум, який знаходиться в області 16 рядів по 5 термоелектричних модулів з 85 теплообмінниками.

Порівняння результатів, отриманих у результаті комп'ютерного моделювання, з попередніми дослідженнями [5] свідчать про підвищення ефективності (опалювального коефіцієнта) на 15 – 20 % термоелектричного теплового насоса із запропонованим компонованням термоелектричних модулів і теплообмінників

Висновки

1. Розраховано залежність ефективності термоелектричного теплового насоса від його конструктивних параметрів.
2. Встановлено, що залежність відсоткового зменшення ваги термоелектричного теплового

насоса від кількості рядів має оптимум в області 16 рядів.

3. Порівняння отриманих результатів з попередніми дослідженнями [5] свідчать про підвищення ефективності термоелектричного теплового насоса із запропонованим компонованням термоелектричних модулів і теплообмінників на 15 – 20 %.

Література

1. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів // Термоелектрика. – № 2. – 2003. – С. 52 – 56.
2. Анатичук Л.І., Вихор Л.Н., Розвер Ю.Ю. Исследование характеристик термоэлектрического охладителя потоков жидкости или газа // Термоэлектричество. – № 1. – 2004. – С. 73 – 80.
3. Анатичук Л.І., Сузукі Н., Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для приміщень // Термоелектрика. – № 3. – 2005. – С. 53 – 56.
4. Разработка и испытание системы регенерации воды из жидких отходов жизнедеятельности на борту пилотируемых космических аппаратов с использованием термоэлектрического теплового насоса / В.Г. Риферт, В.И. Усенко, П.А. Барабаш [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 2. – С. 63 – 74.
5. Термоэлектрический тепловой насос как средство повышения эффективности систем очистки воды при космических полетах / Анатичук Л.І., Барабаш П.А., Риферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.И., Черкез Р.Г. // Термоэлектричество. – 2013. – № 6. – С. 78 – 83.
6. Анатичук Л.І. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.І. Анатичук // Термоэлектричество. – 2001. – № 1. – С. 3 – 14.
7. Анатичук Л.І. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.І. Анатичук // Термоэлектричество. – 2007. – № 2. – С. 7 – 20.
8. Michael V. Lurie. Modeling of Oil Product and Gas Pipeline Transportation, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2008. – P. 214.

Надійшла до редакції 20.08.2015

Гоулд К.¹, Шамманс Н.¹, Сімпсон К.²

¹Стаффордширський університет, Коледж Роуд, Стік-он-трент, Стаффордшир,
ST4 2DE, Велика Британія;

²European Thermodynamics UK Ltd, 8 Прайори Бізнес Парк,
Кибворт, Лестер, LE8 0RX, Велика Британія

РОЗРАХУНОК І КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 У САПР SYNOPSISYS

У статті показано моделювання та симуляція термоелектричних генераторів за допомогою програмного забезпечення технології автоматизованого проектування (ТСАПР) Synopsys для проектування й симуляції напівпровідників. Одноелементна термопара Bi_2Te_3 і семипарний термоелектричний модуль Bi_2Te_3 змодельовані в ТСАПР Synopsys і симульовані для термоелектричного генерування потужності. Результати симуляції демонструють, що вплив температурного градієнта на термопару або модуль спричиняє генерування електричної потужності на навантаженні, причому вихідна потужність зростає зі збільшенням температурного градієнта або збільшенням числа термопар в обладнанні. Здійснено порівняння результатів симуляції, отриманих у ТСАПР, яка використовує вбудовані рівняння фізики напівпровідників з результатами, отриманими методом чисельних розрахунків за допомогою іншої системи термоелектричних рівнянь, і ці результати добре узгоджуються. Моделі ТСАПР Synopsys можуть бути далі розвинені для дослідження нових структур пристроїв і дають можливість досліджувати нові термоелектричні матеріали в рамках середовища симуляції з метою поліпшення характеристик, ККД і вартості термоелектричних обладнань.

Ключові слова: ТСАПР, моделювання, симуляція, термоелектричне генерування потужності.

This paper demonstrates the modelling and simulation of thermoelectric generators using Synopsys Technology Computer Aided Design (TCAD) semiconductor design and simulation software. A single Bi_2Te_3 thermoelectric couple, and a seven couple Bi_2Te_3 thermoelectric module, have been modelled in Synopsys TCAD and simulated for thermoelectric power generation. The simulation results correctly demonstrate that when a thermoelectric couple or module is subjected to a temperature gradient, electrical power is generated at the load, with higher power levels output as the temperature gradient increases, or as the number of thermoelectric couples contained within the device increases. The simulation results obtained in TCAD, which uses in-built semiconductor physics equations, have been compared to results obtained through numerical calculation using a different set of thermoelectric equations, and the two results are in close agreement. The Synopsys TCAD models can be developed further to investigate novel device structures, and will enable new thermoelectric materials to be investigated within the framework of the simulation environment in an attempt to improve the performance, efficiency, and cost of thermoelectric devices.

Key words: TCAD, modelling and simulation, thermoelectric power generation.

Вступ

Комп'ютерні методи моделювання й симуляції для проектування промислових термоелектричних модулів мають обмежене застосування, тоді як чисельні розрахунки й методи

виготовлення об'ємних напівпровідників широко практикуються. Здебільшого це обумовлено більшими розмірами модулів і застосуванням об'ємного напівпровідникового матеріалу у конструкції термоелектричних віток такого, як телурид вісмуту. Однак в міру промислових розробок наступного покоління мікротермоелектричних обладнань на основі тонких плівок і нанотехнологій засоби проектування та симуляції напівпровідників можуть мати більш широке застосування. Опубліковані результати в області термоелектричного моделювання й симуляції продемонстрували застосування SPICE, ANSYS і COMSOL, але мало даних про застосування ТСАПР Synopsys для таких завдань. ТСАПР широко застосовується для моделювання та симуляції напівпровідникових пристроїв в електронній напівпровідниковій промисловості і може моделювати та симулювати технологію виготовлення напівпровідників, тобто літографію, осадження й дифузію, поряд із проектуванням 2D і 3D напівпровідникових пристроїв та їх електричних і термічних характеристик. ТСАПР цілком може стати засобом моделювання й симуляції термоелектричних обладнань у міру зближення наступного покоління пристроїв, матеріалів і виробничих процесів з тими, які застосовуються в електронній напівпровідниковій промисловості. Робота починається з короткого вступу в ТСАПР Synopsys і продовжується моделюванням і симуляцією ТСАПР Bi_2Te_3 віток n - і p -типу, і одноелементної термопари Bi_2Te_3 . Далі подано результати симуляції для електричної потужності, генерованої термопарою за різних температурних градієнтів поряд із порівнянням результатів, отриманих при симуляції ТСАПР і результатів, отриманих з використанням іншої системи термоелектричних рівнянь. Далі в статті описано розробку одноелементної термопари пари Bi_2Te_3 з зовнішніми керамічними пластинами та семипарного термоелектричного модуля Bi_2Te_3 . Згодом показано загальне обговорення та зроблено відповідні висновки.

Комп'ютерні методи моделювання та симуляції, що використовуються в галузі термоелектрики

Мета пропонованої роботи – продемонструвати, що ТСАПР Synopsys можна використовувати для моделювання та симуляції поведінки термоелектричного обладнання у формі термоелектричного генератора. У публікаціях на цю тему зроблено акцент на застосуванні інших моделюючих пакетів програм, зокрема, SPICE, ANSYS і COMSOL, а в нашій роботі буде визначено переваги ТСАПР Synopsys і показано, що її можна також використовувати для моделювання й симуляції термоелектричного обладнання. Застосування програми SPICE зазвичай орієнтувалося на розробку SPICE-еквівалентної схемної моделі для опису характеристик окремої термопари або більш загального термоелектричного модуля, або системи [1 – 6]. Хоча Spice-еквівалентні схемні моделі можуть бути використані для опису характеристик термопари, модуля або системи, цей метод важко використовувати як засіб проектування для розробки наступного покоління термоелектричних модулів, що використовують нові матеріали або приладові структури, де інформація про електричні й теплові характеристики обладнання або системи є обмеженою або недоступною. Аналогічним чином ANSYS застосовувався з метою використання переваги методу кінцевих елементів, а в публікаціях [7 – 11] описано моделювання й симуляцію в ANSYS генеруючих і охолоджуючих властивостей термопари та модуля. Робота в цій області показала, що ANSYS є ефективним засобом моделювання термоелектричних характеристик з можливістю моделювання приладових структур у трьох вимірах, хоча необхідно добре розуміти термоелектричні, електричні й теплові властивості матеріалів у рамках симуляції пристрою за кожної необхідної температури до повного здійснення будь-якої симуляції. Третій засіб моделювання, який останнім часом почало застосовувати термоелектричне співтовариство – це COMSOL з публікаціями [12 – 13], що демонструють метод

моделювання й симуляції для генерування термоелектричної потужності й охолодження. Пакет моделюючих програм аналогічний до ANSYS у тому, що використовує аналіз методом кінцевих елементів, але також уможливило безпосереднє введення рівнянь у побудові симуляційної моделі. Очікується, що успішне моделювання термопари та модуля в ТСАП Synopsys зробить можливим більш детальний електричний і тепловий аналіз порівняно з тим, який здійснюється в даний момент за допомогою SPICE, ANSYS або COMSOL.

Моделювання та симуляція ТСАП Synopsys

ТСАП Synopsys містить комплект програм, які можуть виконуватися незалежно або спільно у формі Workbench Project для симуляції електричних характеристик і термічних властивостей напівпровідникового приладу. Ця програма комп'ютерної симуляції сумісна з методом кінцевих елементів і SPICE, яка вирішує основні фізичні диференціальні рівняння в частинних похідних, такі як рівняння дифузії й переносу, і забезпечує широкий діапазон напівпровідникових застосувань. Проект симуляції спочатку створюється в Sentaurus Workbench для контролю потоку симуляції, визначення параметрів експерименту й змінних. Потім конкретні засоби ТСАП додаються до Workbench project для створення робочої симуляції. Спочатку виконується програма редагування, Sentaurus Structure, і в цьому середовищі створюється дво- або тривимірна структура, яка розбита на комірки за допомогою Sentaurus Mesh. Комірковий пристрій потім переходить в Sentaurus Device, де виконується електрична й термічна симуляція. Поведінка обладнання симулюється чисельним шляхом розрахунків струмів навантаження, напруги й зарядів за допомогою системи фізичних рівнянь, що описують розподіл носіїв і механізмів провідності, з конкретними фізичними моделями, що виконуються відповідно до моделей, зазначених у командній структурі Sentaurus Device. Sentaurus Device може розраховувати, серед іншого, електростатичний потенціал шляхом розв'язку напівпровідникового рівняння Пуассона; рівнянь неперервності, пов'язаних з термодинамічною моделлю переносу носіїв, температури ґратки, електронів і дірок, абсолютну термоелектричну потужність електронів і дірок; і ефект Пелтьє на границі розділу метал-напівпровідник. Потім вихід Sentaurus Device може бути показаний графічно за допомогою Sentaurus Visual and Inspect [1]. Згідно з [15], ТСАП розраховує електростатичний потенціал у такий спосіб:

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \phi + \vec{p}) = -q(p - n + N_D - N_A) - \rho_{trap}, \quad (1)$$

де ϵ – діелектрична проникність; \vec{p} – поляризація сегнетоелектрика; q – елементарний заряд електрона; n і p – густина електронів і дірок; N_D – концентрація іонізованих донорів; N_A – концентрація іонізованих акцепторів; а ρ_{trap} – густина заряду, внесена пастками й фіксованими зарядами [15]. Термодинамічна модель густини струму слугує причиною саморозігріву й включає температурний градієнт в якості основного члена:

$$\vec{J}_n = -nq\mu_n (\nabla \Phi_n + P_n \nabla T) \quad (2)$$

$$\vec{J}_p = -nq\mu_p (\nabla \Phi_p + P_p \nabla T). \quad (3)$$

тут P_n і P_p – абсолютна термоЕРС, n – густина електронів, p – густина дірок, q – елементарний заряд електрона, μ_n і μ_p – рухливості електронів і дірок, Φ_n і Φ_p – квазіпотенціал Фермі електронів і квазіпотенціал Фермі дірок, а $P_p = -k_p \frac{k}{q} \left[\left(\frac{5}{2} - S_p \right) + \ln \left(\frac{N_V}{p} \right) \right] T$ – температура ґратки [16]. Sentaurus

Device може розраховувати до трьох різних температур: температуру ґратки, температуру електронів і температуру дірок. Температура ґратки описує саморозігрів пристроїв, а в середовищі ТСАП температура ґратки може бути розрахована нерівномірно за допомогою термодинамічної моделі [17].

Згідно з Sentaurus [18], абсолютну термоЕРС електронів і дірок P_n і P_p для невідроджених напівпровідників можна записати як

$$P_n = -k_n \frac{k}{q} \left[\left(\frac{5}{2} - S_n \right) + \ln \left(\frac{N_C}{n} \right) \right], \quad (4)$$

$$P_p = -k_p \frac{k}{q} \left[\left(\frac{5}{2} - S_p \right) + \ln \left(\frac{N_V}{p} \right) \right], \quad (5)$$

де параметри k_n , k_p , S_n і S_p можуть регулюватися у файлі параметрів. Хоча ефект Зеебека впливає на термоелектричне генерування потужності, можна також відзначити, що ефект Пельтьє на границі метал-напівпровідник ураховується в ТСАПР за допомогою:

$$Q_n = J_n (\alpha_n \Delta E_n + (1 - \alpha_n) \Delta \epsilon_n), \quad (6)$$

$$Q_p = J_p (\alpha_p \Delta E_p + (1 - \alpha_p) \Delta \epsilon_p). \quad (7)$$

Тут Q – густина тепла на границі розділу (за $Q > 0$ відбувається нагрівання; за $Q < 0$ відбувається охолодження), а J_n і J_p – густина електронів і дірок перпендикулярно до границі розділу, ΔE_n і ΔE_p – різниці енергії електронів і дірок на границі розділу, а α_n , α_p , $\Delta \epsilon_n$, і $\Delta \epsilon_p$ – підгоночні параметри за $0 \leq \alpha_n, \alpha_p \leq 1$ [19].

Базова термоелектрична теорія

Якщо на одноелементну термопару, як показано на рис. 1(а), впливати різницею температур між двома сторонами термопари, теплова енергія буде проходити через вітки p - і n -типу, і оскільки вони електропровідні, цим теплом переносяться носії зарядів. Такий рух тепла й носіїв зарядів створює електричну напругу, яку називають напругою Зеебека. Якщо резистивне навантаження підключити до виводів термопари, як показано на рис. 1(б), носії будуть протікати через навантаження, і на ньому створюватиметься електрична напруга [2]. Одноелементна термопара, звичайно, має обмежене практичне застосування, тому що величина корисної потужності, генерованої за рахунок ефекту Зеебека, є дуже малою. Реальні термоелектричні модулі створюються з декількох таких термопар, з'єднаних послідовно електрично та термічно паралельно, де модулі зазвичай містять мінімум три термопари, і до ста двадцяти семи пар для більших пристроїв [3].

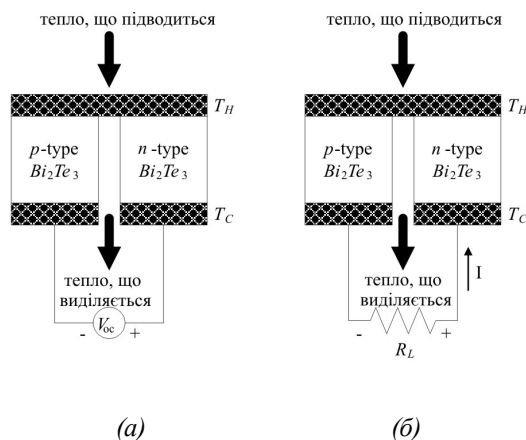


Рис. 1 Одноелементна термопара, що має конфігурацію термоелектричного генератора, з вольтметром для вимірювання напруги розімкненого кола V_{oc} (а) і (б) з резистором навантаження R_L , підключеним до виводів термопари [4].

Моделювання й симуляція в ТСАПР Synopsys термоелектричних віток Bi_2Te_3 p - і n -типу

Вітки телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) p - і n -типу було змодельовано в програмі редагування Sentaurus Structure із вказуванням властивостей матеріалу в табл. 1, типові значення яких використовуються в промислових термоелектричних модулях, люб'язно надані [5]. Одноелементна вітка p -типу Bi_2Te_3 , показана на рис. 2 і рис. 3, змодельована між двома мідними пластинами, Мідь 1 і Мідь 2. Ці мідні пластини служать електродами для негативного й позитивного виводів джерела вхідної напруги постійного струму V_{in} . Вітку було симульовано у змішаному режимі симуляції ТСАПР за середньої температури 300.5 К. Джерело напруги компактної моделі ТСАПР V_{in} в один мілівольт було з'єднано з негативним виводом Мідь 1 і позитивним полюсом Мідь 2 пристрою, і отриманий струм I був виміряний у ТСАПР. Питомий електричний опір віток ρ_p , коефіцієнт Зеєбека α_p і питома теплопровідність λ_p також виміряні в ТСАПР, а опір віток R_p було розраховано. Змодельована вхідна напруга V_{in} в один мілівольт потім накладалась на вхідні клеми кожної вітки, даючи результуючий струм $-I = 104.51$ мА. Властивості віток за середньої температури віток 300.5, 312.5, 325, 337.5 К і 350 К узагальнено в табл. 2.

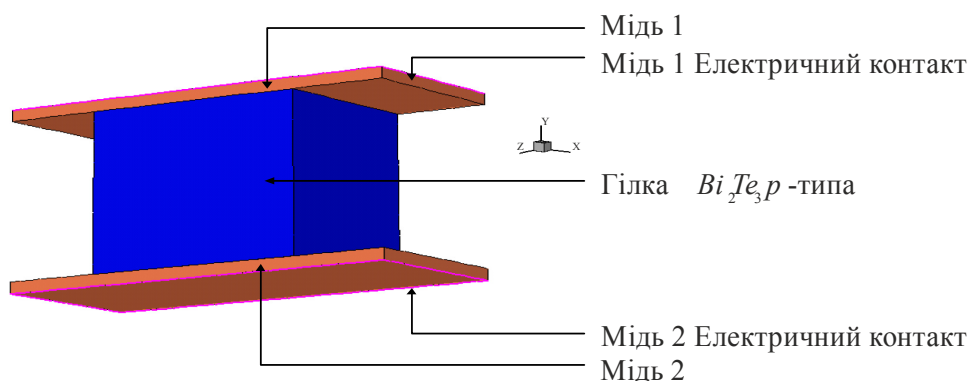


Рис. 2. Термоелектрична вітка p -типу Bi_2Te_3 , змодельована в програмі редагування Sentaurus Structure.

Таблиця 1

Типові властивості матеріалу й розміри термоелектричних віток p -типу і n -типу Bi_2Te_3 за середньої температури 300.5 К, отримані з [5]

Параметр	Значення	Одиниця	Опис
α_p	215×10^{-6}	В/К	Коефіцієнт Зеєбека p -типу
α_n	-212×10^{-6}	В/К	Коефіцієнт Зеєбека n -типу
ρ_p	0.00104	Ом·см	Електричний опір p -типу
ρ_n	0.00104	Ом·см	Електричний опір n -типу
λ_p	0.0137	Вт/(см·К)	Теплопровідність p -типу
λ_n	0.0146	Вт/(см·К)	Теплопровідність n -типу
l_p або l_n	0.14	см	Довжина віток (p -типу або n -типу)
w_p або w_n	0.14	см	Ширина віток (p -типу або n -типу)
d_p або d_n	0.11	см	Висота віток (p -типу або n -типу)
A_p або A_n	0.0154	см ²	Площа поперечного перерізу (p -типу або n -типу)

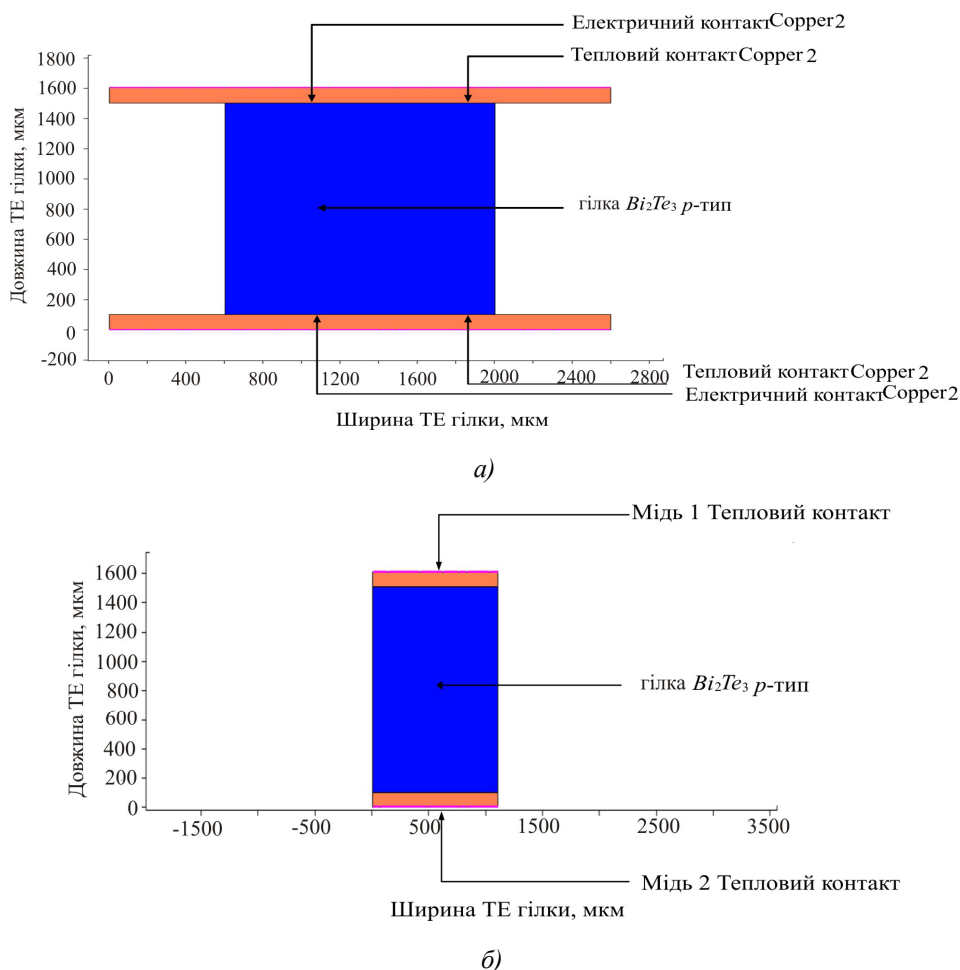


Рис. 3. Розріз у напрямку Z вітки p-типу Bi_2Te_3 , що показує електричні й термічні з'єднання (а), і розріз у напрямку X вітки p-типу Bi_2Te_3 , що показує глибину віток у напрямку Z 1100 мкм (б).

Таблиця 2

Параметри моделі термоелектричної вітки Bi_2Te_3 Sentaurus Device (TCAIP) за різних середніх температур T_{avg} , отриманих в результаті симуляції

T_{avg} К	α_p мкВ	α_n мкВ	R_p МОм	R_n МОм	K_p мВт	K_n мВт
300.5	215	-212	9.57	9.31	1.51	1.61
312.5	222	-216	10.99	10.07	1.51	1.61
325.0	229	-220	11.01	10.90	1.51	1.61
337.5	236	-224	11.77	11.78	1.51	1.61
350.0	243	-228	12.58	12.71	1.51	1.61

Моделювання та симуляція в TCAIP Synopsys одноелементної термопари Bi_2Te_3

Одноелементну термопару Bi_2Te_3 потім було змодельовано в програмі редагування Sentaurus Structure і показано на рис. 4(а). Електродний контакт створено на поверхні Мідь 2 і Мідь 3 для

симуляції негативних і позитивних контактів пари, і тепловий контакт створено на поверхні Мідь 1, Мідь 2 і Мідь 3 щоб можна було визначити або розрахувати температуру кожного контакту. Розміри термопари, поряд з електричними й тепловими контактами, показано на рис. 4(а), причому висота пари в напрямку Z дорівнює 1100 мкм (1.1 мм). Модель симуляції вважається «ідеальним» показом термопари і припускає, що між гарячою стороною термопари T_H і джерелом тепла, або холодною стороною термопари T_C і стоком тепла тепловий опір відсутній. Отже, увесь потік тепла між джерелом і стоком відбувається в термопарі, а теплове випромінювання і втрати за рахунок провідності й конвекції через навколишнє середовище вважаються незначними. Симуляція термопари здійснювалася в змішаному режимі ТСАПР, і компактна модель ТСАПР резистора навантаження R_L підключалася між вихідними полюсами Мідь 2 і Мідь 3 обладнання для розрахунків генерованої на навантаженні електричної потужності. Температура теплового контакту на Мідь 1 зростала від стаціонарних умов 300 – 301 К, тоді як температура двох інших теплових контактів, Мідь 2 і Мідь 3, підтримувалася за 300 К. Це створює різницю температур 1 К між обома сторонами пари. Опір навантаження R_L зростав з 0.001 до 0.030 Ом з кроком 0.001 Ом, щоб встановити, де відбувається максимальна передача потужності. Напряга V_L і струм I_L на навантаженні були записані за допомогою програми симуляції, а електрична потужність, генерована на навантаженні, розрахована за допомогою рівняння $P_L = V_L \times I_L$. Електричну потужність, генеровану на навантаженні, показано на рис. 5, і вона досягає пікового значення 2.61 мкВт за опору навантаження 0.017 Ом, де спостерігається максимальна передача потужності.

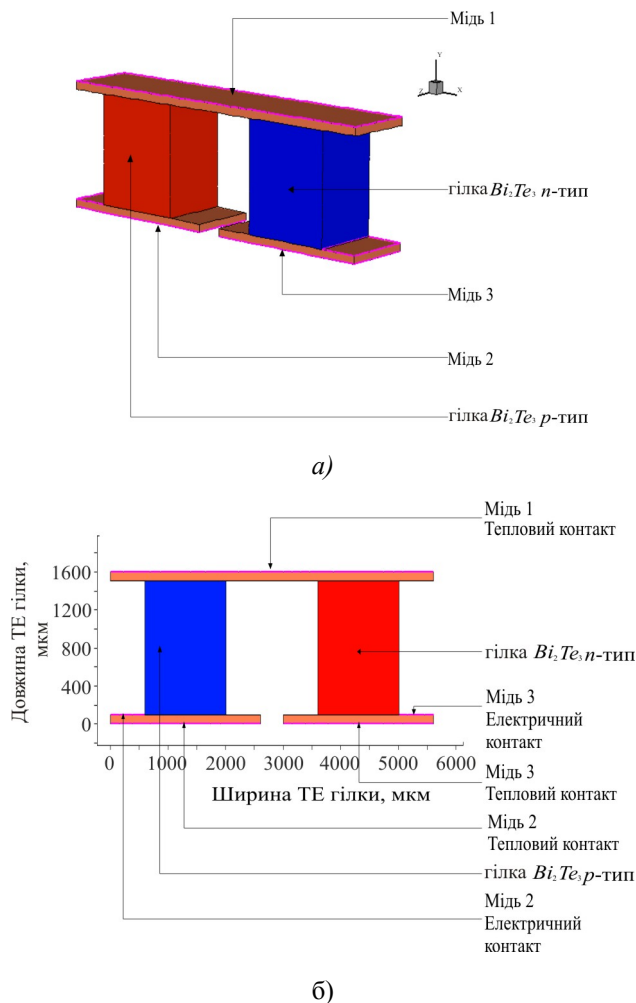


Рис. 4. Термопара Bi_2Te_3 , змодельована в програмі редагування *Sentaurus Structure* (а), і розріз у напрямку Z термопари Bi_2Te_3 із зображенням електричних і теплових коньактів (б).

Потім термопару було випробувано за збільшення температури теплового контакту на Мідь 1 від 301 К до 325, 350, 375, 400 К. На двох інших теплових контактах, Мідь 2 і Мідь 3 зберігалася температура 300 К. Це створює різницю температур між обома сторонами термопари 25, 50, 75, 100 К відповідно. Потужність, що генерується на навантаженні, показано на рис. 6, вона зростає з підвищенням температурного градієнта і досягає піка 22.67 мВт за опору навантаження 0.025 Ом і температури 400 К, прикладеної до теплового контакту Мідь 1, розташованого на поверхні обладнання.

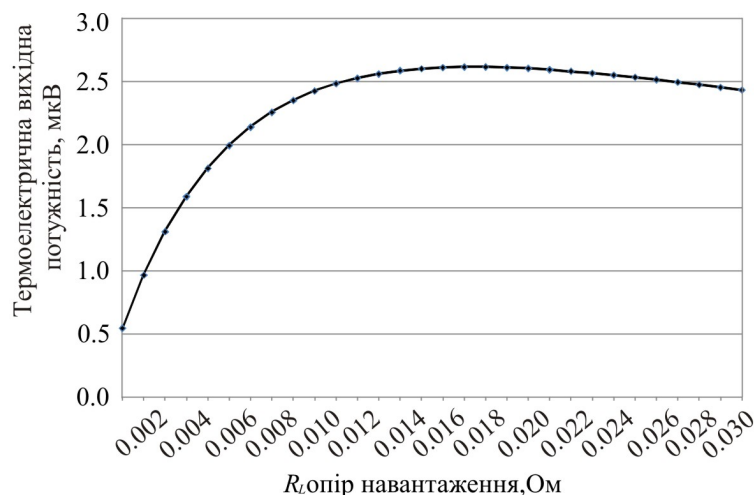


Рис. 5. Термоелектрична вихідна потужність, генерована на навантаженні, коли на термопару Bi_2Te_3 впливає температурний градієнт 1 К (результат симуляції).

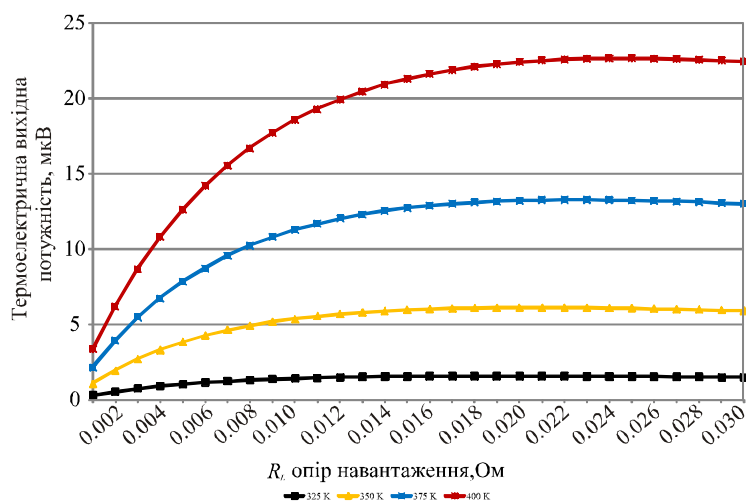


Рис. 6. Термоелектрична потужність, що генерується на навантаженні, коли тепловий контакт *Copper 1*, розташований на поверхні пристрою, установлений на 325, 350, 375 і 400 К створюючи на обладнанні температурний градієнт 25, 50, 75 і 100 К відповідно (результат симуляції).

Чисельний аналіз одноелементної термопари Bi_2Te_3

Щоб перевірити правильність результатів симуляції ТСАПР, можна зробити аналіз для порівняння результатів симуляції, отриманих у ТСАПР, що використовує вбудовані рівняння

фізики напівпровідників, які розраховують зокрема електростатичний потенціал, термодинамічний перенос носіїв, температуру ґратки, електронів і дірок та абсолютну термоЕРС електронів і дірок з результатами, отриманими за допомогою чисельних розрахунків, що використовують іншу систему рівнянь, яка описує поведінку одноелементної термопари за впливу на неї температурного градієнта, що опубліковані у термоелектричній літературі. Згідно з [6], якщо вважати, що ніяке інше тепло не надходить на холодну сторону T_c , а тільки через дві термоелектричні вітки, напругу розімкнутого кола термопари V_{oc} можна знайти за формулою

$$V_{oc} = (\alpha_p - \alpha_n)(T_h - T_c) \quad , \quad (8)$$

де α_p і α_n – коефіцієнт Зеєбека віток термопари p -типу й n -типу відповідно, T_h – температура поверхні гарячої сторони термопари, а T_c – температура поверхні холодної сторони термопари, вимірювана в Кельвінах. Електричний питомий опір ρ кожної вітки можна знайти та/або виміряти, а опір R_p вітки p -типу можна розрахувати за допомогою

$$R_p = \frac{L_p \rho_p}{A_p} \quad , \quad (9)$$

де ρ_p – електричний питомий опір віток в Ом см, L_p – довжина віток у см, а A_p – площа поперечного перерізу вітки в $см^2$ знайдена за допомогою:

$$A_p = \text{довжина} \times \text{ширина} \quad . \quad (10)$$

Аналогічним чином можна знайти опір віток n -типу R_n . Опір термопари R_c , без врахування опору мідної комутації, одержують додаванням опору двох термоелектричних віток:

$$R_c = R_p + R_n \quad , \quad (11)$$

Опір мідної комутації зазвичай лежить в області мкОм, і в порівнянні з опором термоелектричних віток Bi_2Te_3 , який зазвичай лежить в області мОм, його величина суттєво менша, тому може вважатися нехтовно малою. Питому теплопровідність λ кожної вітки можна знайти та/або виміряти, а питому теплопровідність K_p термоелемента p -типу розрахувати за допомогою

$$K_p = \frac{\lambda_p A_p}{L_p} \quad , \quad (12)$$

де λ_p – питома теплопровідність віток у Вт/см К, L_p – довжина віток у см, а A_p – площа поперечного перерізу вітки в $см^2$. Аналогічно можна знайти питому теплопровідність віток n -типу K_n . Струм I можна виразити як

$$I = \frac{V}{R_T} \quad , \quad (13)$$

де V – напруга замкненого кола, а R_T – загальний опір термопари й навантаження. Можна знайти R_T за допомогою

$$R_T = R_p + R_n + R_L \quad . \quad (14)$$

Оскільки навантажувальний резистор R_L підключений до вихідних полюсів пари, навантажувальний струм I_L дорівнює струму в колі I , а напругу, що генерується на навантаженні V_L , можна знайти за допомогою

$$V_L = I_L \times R_L . \tag{15}$$

Електричну потужність, генеровану на навантаженні можна знайти за допомогою

$$P_L = V_L \times I_L \tag{16}$$

ККД η термопари знаходимо шляхом:

$$\eta = \frac{\text{Енергія, що надходить до навантаження}}{\text{Теплова енергія, що поглинається на гарячому спаї}} . \tag{17}$$

Електрична потужність, що надходить до навантаження, дорівнює P_L , і, згідно з [6], холодопродуктивність на гарячій стороні термопари Q_h можна знайти в такий спосіб:

$$Q_h = (\alpha_p - \alpha_n) I T_h - (T_c - T_h)(K_p + K_n) - \frac{I^2 (R_p + R_n)}{2} \tag{18}$$

Отже, ККД термопари η можна тепер знайти з рівняння (10) і записати як

$$\eta = \frac{P_L}{Q_h} . \tag{19}$$

У термоелектриці ефективність виражається як безрозмірна добротність Z або більш традиційно виражається як функція температури, за якої працює обладнання ZT , його можна знайти за формулою

$$Z_T = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} , \tag{20}$$

де α – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, а λ – питома теплопровідність пари за конкретної робочої температури. Результати ТСАПР симуляції термопари Bi_2Te_3 узагальнено в табл. 3 для простоти порівняння і демонструють добре узгодження між очікуваним результатом, отриманим чисельними розрахунками, за допомогою рівнянь (8 – 20), і результатами ТСАПР симуляції, яка використовує інший набір вбудованих напівпровідникових рівнянь, що включають, зокрема, рівняння (1 – 7).

Таблиця 3

Узагальнення результатів ТСАПР симуляції термопари Bi_2Te_3

	T_H К	T_C К	$(T$ К)	V_{oc} мВ	I_L мА	V_L мВ	P_L мВт	R_L Ом	ККД (%)	ZT
Розрахункове	301	300	1	0.427	11.31	0.21	0.00242	0.019	0.05	3.10×10^{-3}
ТСАПР	301	300	1	0.427	12.41	0.21	0.00262	0.017	0.06	3.44×10^{-3}
Розрахункове	325	300	25	10.95	260	5.48	1.42	0.021	1.25	2.77×10^{-3}
ТСАПР	325	300	25	10.96	289	5.49	1.59	0.019	1.36	2.78×10^{-3}
Розрахункове	350	300	50	22.45	512	11.23	5.75	0.022	2.50	2.67×10^{-3}
ТСАПР	350	300	50	22.49	540	11.35	6.13	0.021	2.63	2.67×10^{-3}
Розрахункове	375	300	75	34.50	733	17.25	12.64	0.024	3.67	2.48×10^{-3}
ТСАПР	375	300	75	34.50	760	17.48	13.20	0.023	3.78	2.48×10^{-3}
Розрахункове	400	300	100	47.10	931	23.55	21.93	0.025	4.77	2.31×10^{-3}
ТСАПР	400	300	100	47.04	952	23.80	22.67	0.025	4.90	2.31×10^{-3}

Симуляція в ТСАПР Synopsys термопари Bi_2Te_3 з зовнішніми керамічними пластинами

Одноелементну термопару з зовнішніми керамічними пластинами теплопровідністю $0.3 \text{ Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$ було симульовано й показано на рис. 7(a) і рис. 7(б). Верхня й нижня поверхні двох керамічних пластин використані як теплові контакти обладнання і позначені як Верхня кераміка і Нижня кераміка, відповідно. В іншому конструкція обладнання така ж, як показано для одноелементної термопари без керамічних зовнішніх пластин. Якщо на поверхні обладнання, на якому розташований тепловий контакт Верхня кераміка, встановити на 301 К , а тепловий контакт кераміка підтримувати за 300 К , створюючи температурний градієнт в один кельвін, електрична потужність, що генерується при навантаженні, досягає піка 2.48 мкВт за опору навантаження 0.017 Ом , що трохи нижче, ніж 2.61 мкВт , отримані без зовнішніх керамічних пластин. Зовнішні керамічні пластини поглинають теплову енергію, змінюючи температурний градієнт, а температурний градієнт у термоелектричних вітках зменшується, у результаті чого на навантаженні генерується менше електричної потужності. Однак у реальних пристроях керамічні пластини необхідні для створення електричної ізоляції й забезпечення підставки для установки термопари. Надалі симуляції проводилися за різниці температур між обома сторонами пари $25, 50, 75$ і 100 К , відповідно, з потужністю, що генерується на навантаженні, показано на рис. 8. Пік електричної потужності становить 21.50 мВт за опору навантаження 0.025 Ом та збереженні на парі температурного градієнта 100 К .

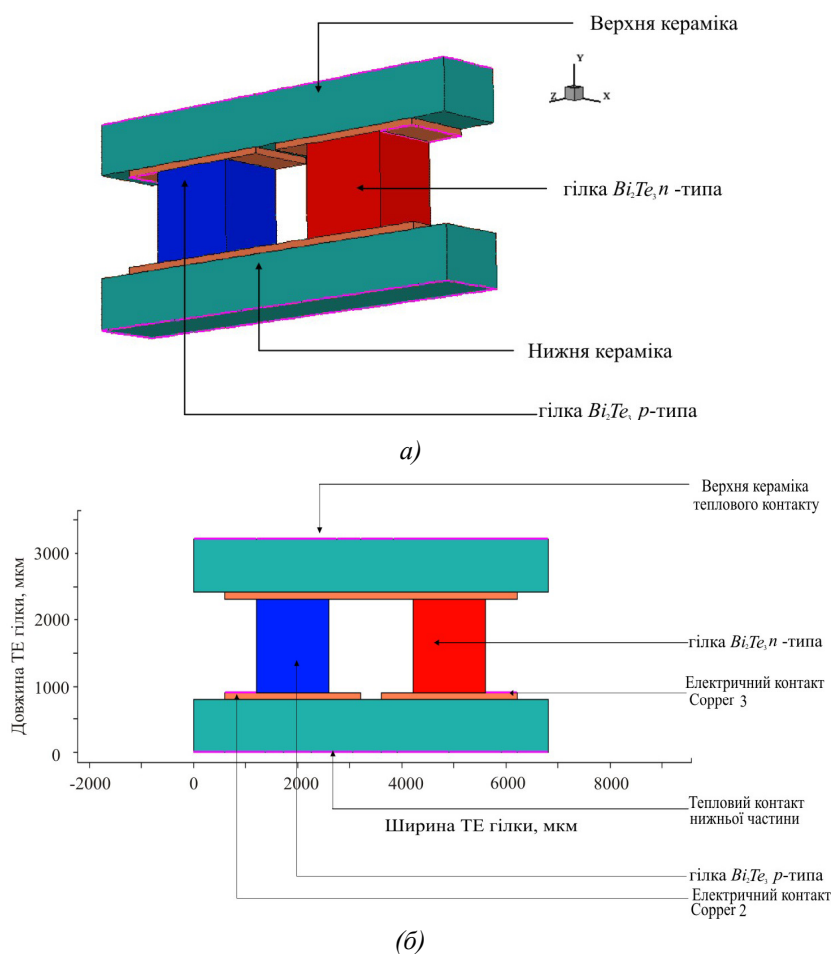


Рис. 7. Термопара Bi_2Te_3 з керамічними зовнішніми пластинами, змодельована в програмі редагування Sentaurus Structure (a), і розріз у напрямку Z, що показує електричні й теплові контакти (б).

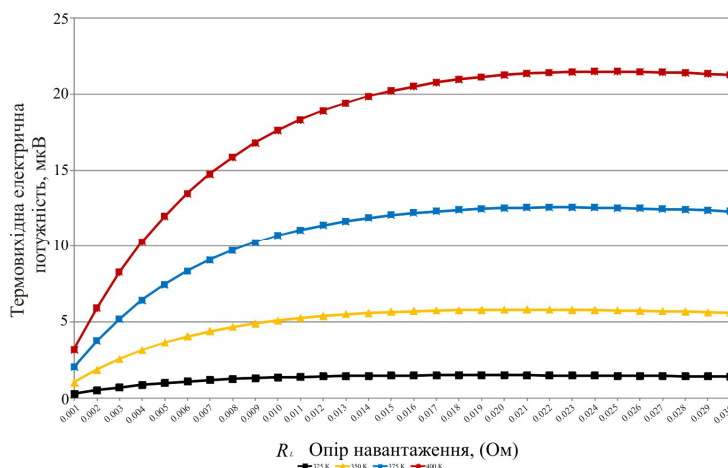


Рис. 8. Термоелектрична потужність, що генерується на навантаженні, коли тепловий контакт *Ceramic Top* установлений на 325, 350, 375 і 400 К, створюючи температурний градієнт 25, 50, 75 і 100 К відповідно на приладі (результат симуляції).

Моделювання й симуляція в ТСАПР Synopsys семипарного термоелектричного модуля Bi_2Te_3

Семипарний термоелектричний модуль Bi_2Te_3 з керамічними зовнішніми пластинами також було успішно змодельовано і симульовано, і показано на рис. 9 – 11. Верхня й нижня поверхні двох керамічних пластин були використані як теплові контакти обладнання і позначені відповідно Верхня кераміка і Нижня кераміка. Коли температура теплового контакту *Ceramic Top* установлена на 301 К, а температура теплового контакту Нижня кераміка – на 300 К, створюючи температурний градієнт в один кельвін, електрична потужність, що генерується на навантаженні, досягає піка 19.2 мкВт за опору навантаження 0.11 Ом. Якщо ми порівняємо це з вихідною потужністю для одноелементної термопари Bi_2Te_3 з керамічними зовнішніми пластинами, електрична потужність, що генерується на навантаженні, становила 2.48 мкВт за опору навантаження 0.017 Ом. Семипарний модуль Bi_2Te_3 генерує більше ніж у сім разів більше потужності порівнянно з одноелементною моделлю термопари. Це очікуваний результат, оскільки вихідні напруги кожної пари за рахунок ефекту Зеебека з'єднуються послідовно електрично один з одним, тому загальна вихідна напруга буде сумою вихідних напруг окремих термопар. Опір семипарного термоелектричного модуля також зріс приблизно в сім разів, що відповідає очікуванням.

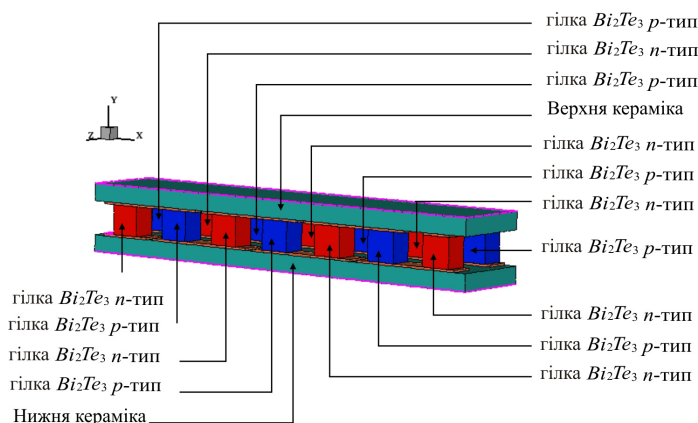


Рис. 9. Семипарний термоелектричний модуль Bi_2Te_3 з керамічними зовнішніми пластинами, змодельований у програмі редагування *Sentaurus Structure*.

Збільшення температурного градієнта на модулі із семи пар Bi_2Te_3 , показаний на рис.12, призводить до збільшення електричної потужності, генерованої на навантаженні, як очікувалося. Термоелектричний модуль із семи пар Bi_2Te_3 тепер генерує 162.17 мВт за 0.16 Ом і температурному градієнті 100 К.

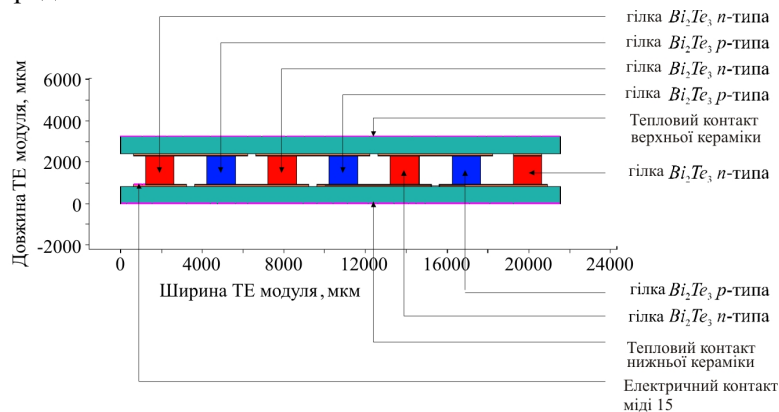


Рис. 10. Розріз у напрямку Z семипарного термоелектричного модуля Bi_2Te_3 , що показує електричні й теплові контакти з однієї сторони модуля.

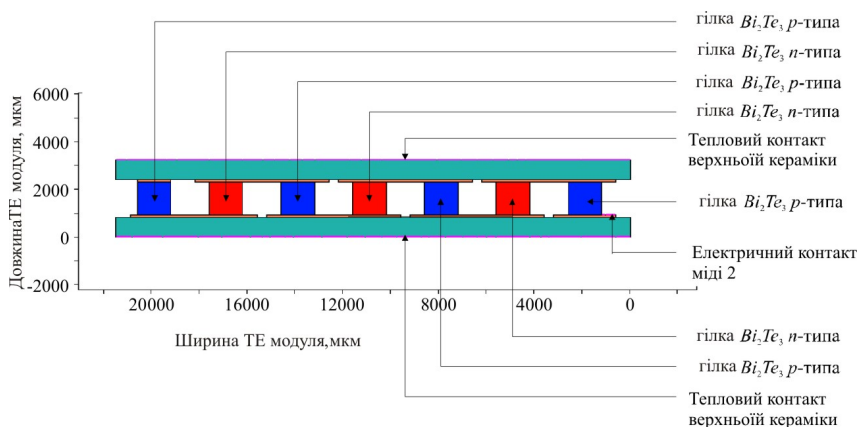


Рис. 11. Розріз у напрямку Z семипарного термоелектричного модуля Bi_2Te_3 , що показує електричні й теплові контакти на іншій стороні модуля.

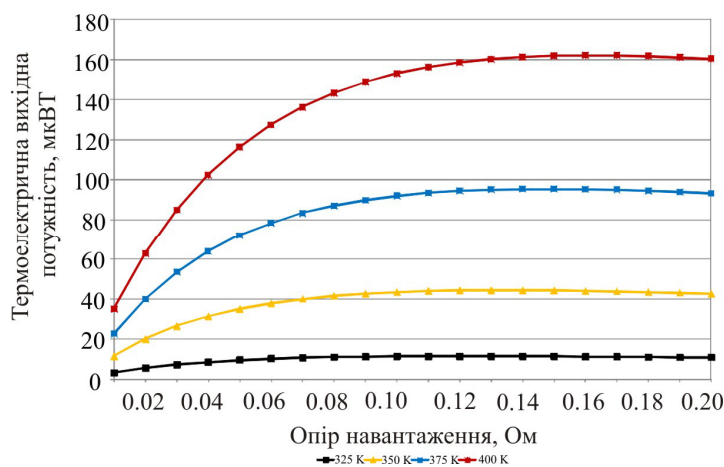


Рис. 12. Термоелектрична потужність, що генерується на навантаженні, коли тепловий контакт Ceratit Тор установлений на 325, 350, 375 і 400 К, створюючи температурний градієнт на обладнанні 25, 50, 75 і 100 К відповідно (результат симуляції).

Обговорення

Мета нашої роботи – розробка САПР Synopsys моделей симуляції термопари телуриду вісмуту (Bi_2Te_3) і термоелектричного модуля із семи пар. Мети було успішно досягнуто, й САПР моделі симуляції демонструють добру кореляцію з очікуваною поведінкою й теорією. Концентруючи увагу на моделі симуляції одноелементної термопари Bi_2Te_3 , коли на пару впливає температурний градієнт, невелика кількість електричної потужності генерується на навантаженні. Це узгоджується з очікуваною поведінкою, і результати, отримані в САПР симуляції, що засновані на застосуванні в програмах симуляції вбудованих моделей і рівнянь фізики напівпровідників, які розраховують зокрема електростатичний потенціал, термодинамічний перенос носіїв, температуру ґратки, електронів і дірок та абсолютну термоЕРС електронів і дірок, практично співпадають з результатами, отриманими із застосуванням іншої системи термоелектричних рівнянь а також опублікованими в літературі з термоелектрики. Аналогічно модель симуляції показує, що кількість електричної потужності, генерованої на навантаженні, залежить від рівня різниці температур між двома сторонами термопари. Можна продемонструвати, що різниця температур на термопарі 100 К генерує набагато більшу електричну потужність на навантаженні, ніж спостерігається за різниці температур один Кельвін. І в такому випадку це також очікувана ситуація, оскільки ефект Зеебека, що проявляє найбільший вплив за термоелектричного генерування потужності, залежить від температури. Розробка одноелементної термопари Bi_2Te_3 з керамічними зовнішніми пластинами показує, що керамічні пластини поглинають теплову енергію, змінюючи температурний градієнт, що призводить до зменшення температурного градієнта в термоелектричних вітках, і на навантаженні генерується менше електричної потужності порівнянно з термопарою без керамічних зовнішніх пластин. Однак керамічні пластини необхідні для створення електричної ізоляції й забезпечення підставки для монтажу термопари. Результати САПР симуляції семипарного термоелектричного модуля Bi_2Te_3 коректно демонструють, що зі сполученням декількох термопар послідовно електрично і термічно паралельно модуль генеруватиме приблизно в сім разів більше електричної потужності на навантаженні, ніж можна одержати від одноелементної термопари Bi_2Te_3 . Це узгоджується з очікуваною поведінкою й аналогічною моделлю одноелементної термопари Bi_2Te_3 . Результати, отримані в симуляції САПР, і результати, отримані чисельним розрахунками із застосуванням іншої системи термоелектричних рівнянь, збігаються. Дальша робота забезпечить дальшу перевірку правильності результатів симуляції САПР із реальними контрольними зразками. Семипарний термоелектричний модуль Bi_2Te_3 було розроблено в Synopsys САПР, тому що модуль такого розміру відносно простий у виготовленні, і контрольні зразки таких же розмірів і властивостей матеріалів, використовувані в моделі симуляції САПР, будуть виготовлені й піддані випробуванню за тією ж методикою. Таким чином, результати симуляції САПР Synopsys можуть бути триангульовані з результатами випробування фізичного термоелектричного модуля й розрахованого теоретично, з повним переліком опублікованих результатів випробування.

Застосування ТСАПР Synopsys для моделювання й симуляції термоелектричних генераторів має кілька переваг. Це ідеальна платформа для швидкого проектування, моделювання й симуляції характеристик структур нових термоелектричних пристроїв і матеріалів у діапазоні різних температурних градієнтів, включаючи наступне покоління термоелектричних модулів на основі тонких плівок і нанотехнологій. Моделюючий пакет програм широко використовується в електронній напівпровідниковій промисловості для

моделювання й симуляції характеристик НВІС пристроїв і може підтримувати пристрої зменшених розмірів. Коли термоелектричний матеріал визначений у базі даних матеріалів, у нашому випадку Bi_2Te_3 , і створено одно-, дво- або тривимірна структура термоелектричного пристрою, низку моделювань можна автоматично здійснити за різних необхідних температур, і ТСАПР розрахує ключові термоелектричні параметри, включаючи коефіцієнт Зеебека, у міру виконання програмою кожного дискретного температурного етапу. Крім того, можливе моделювання й симуляція термопари або модуля як одного пристрою або змішане моделювання, коли термоелектричне обладнання може з'єднуватися із зовнішніми компонентами, наприклад, резистором навантаження або конденсатором, зв'язаними через вихідні термінали термоелектричного модуля, або кілька термоелектричних модулів, спроектованих у ТСАПР, можуть бути з'єднані послідовно або паралельно як частина системи. Можна також створити відносно складну стратегію моделювання, яка автоматично змінює ключові параметри для одержання ряду результатів моделювання в різних контрольних точках. Ще одна функціональна можливість ТСАПР Synopsys передбачає моделювання й симуляцію технології виготовлення напівпровідників, тобто осадження, дифузії й фотолітографії, які можна об'єднати з набором засобів ТСАПР для моделювання й симуляції пристроїв. Можливості ТСАПР по симуляції технології напівпровідників буде досліджено в майбутньому стосовно термоелектричних пристроїв і результати буде опубліковано.

Висновки

Одноелементна термопара Bi_2Te_3 і семипарний термоелектричний модуль Bi_2Te_3 було успішно змодельовано й симульовано за допомогою САПР Synopsys для проектування й симулювання напівпровідників. Результати симулювання, отримані для термоелектричного генерування потужності, узгоджуються з очікуваною поведінкою, причому модель коректно демонструє, що зі збільшенням температурного градієнта до термоелектричного обладнання, електрична потужність, що генерується на навантаженні за рахунок ефекту Зеебека, зростає, причому величина генерованої потужності залежить від рівня температурного градієнта, створеного на обладнанні. Крім того, можна спостерігати, що зі сполученням декількох термододієв послідовно електрично й термічно паралельно термоелектричний модуль буде генерувати більш високі рівні електричної потужності на навантаженні, ніж ті, які можна одержати від одноелементної термододієви. Результати, отримані в симуляції САПР, які засновані на застосуванні в програмах симуляції вбудованих моделей і рівнянь фізики напівпровідників, збігаються з результатами, отриманими із застосуванням іншої системи термоелектричних рівнянь і можуть використовуватися для перевірки правильності результатів симуляції. Термоелектрична модель САПР Synopsys може бути розроблена в майбутньому для дослідження різних конструкцій термоелектричних обладнань і зробить можливим досліджувати нові термоелектричні матеріали в рамках середовища симуляції з метою поліпшення характеристик, ККД і вартості термоелектричних обладнань.

Література

1. S. Lineykin, S. Ben-Yaakov, Analysis of Thermoelectric Coolers by a Spice-Compatible Equivalent-Circuit Model, *IEEE Power Electronic Letters* 3(2), 63 – 66 (2005).
2. J. A. Chavez, J. A. Ortega, J. Salazar, A. Turo, M. J. Garcia, SPICE Model of Thermoelectric Elements Including Thermal Effects, *Proc. 17th IEEE Instrumentation and Measurement*

- Conference*, May 2000, Vol. 2, pp. 1019 – 1023.
3. P. Dziurdzia, A. Mirocha, From Constant to Temperature Dependent Parameters Based Electrothermal Models of TEG, *Proc. 16th International Conference Mixed Design of Integrated Circuits and Systems*, June 2009, Lodz, Poland, pp. 555 – 559.
 4. S. Lineykin, S. Ben-Yaakov, Spice Compatible Equivalent Circuit of the Energy Conversion Process in Thermoelectric Modules, *Proc. 23rd IEEE Convention in Electrical and Electronic Engineers in Israel*, September 2004, pp. 346 – 349.
 5. M. Chen, J. Gao, Z. Kang, J. Zhang, Q. Du, R. O. Suzuki, Design Methodology of Large-scale Thermoelectric Generation: A Hierarchical Modeling Approach in SPICE, *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting (IAS)*, 2011, October 2011, pp. 1 – 7.
 6. S. Lineykin, S. Ben-Yaakov, Modeling and Analysis of Thermoelectric Modules, *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 43, No. 2, March/April 2007, pp. 505 – 512.
 7. E. Antonova, D. Looman, Finite Elements for Thermoelectric Device Analysis in ANSYS, *Proc. International Conference on Thermoelectrics (ICT2005)*, South Carolina, USA, 19th – 23rd June 2005, pp. 215 – 218.
 8. M. A. Soto, R. Venkatasubramanian, ANSYS-based Detailed Thermo-Mechanical Modeling of Complex Thermoelectric Power Designs, *Proc. International Conference on Thermoelectrics (ICT2005)*, South Carolina, USA, 19th – 23rd June 2005, pp. 204 – 206.
 9. S. Li, C. Liu, C. Hsu, M. Hsieh, M. Dai, S. Wu, Thermo-Mechanical Analysis of Thermoelectric Modules, *Proc. 5th International Microsystems Packaging Assembly and Circuits Technology (IMPACT)*, 20th – 22nd October 2010, Taipei, Taiwan, pp. 1 – 4.
 10. C. LaBounty, A. Shakouri, G. Robinson, P. Abraham, J. Bowers, Design of Integrated Thin Film Coolers, *Proc. 18th International Conference on Thermoelectrics (ICT1999)*, Aug 29th to Sept 2nd, 1999, Baltimore USA, pp. 23 – 26.
 11. R. McCarty, High Performance from Multiphysics Coupled Simulation, *ANSYS Advantage*, 2008, Vol. 2, Issue 2, pp. 26 – 28.
 12. M. Jaegle, Multiphysics Simulations of Thermoelectric Systems – Modeling of Peltier cooling and Thermoelectric Generation, *Proc COMSOL Conference*, 2008, Hanover, pp. 1 – 7.
 13. S. Yushanov, L. Gritter, J. Crompton, K. Hoppenhoefer, Multiphysics Analysis of Thermoelectric Phenomena, *Proc COMSOL Conference*, 2011, Hanover, pp. 1 – 3.
 14. Synopsys, “Sentaurus Device User Guide”, *Synopsys*, Version D-2010.03, March 2010
 15. Synopsys, “Electrostatic Potential”, Sentaurus Device User Guide, *Synopsys*, Version D-2010.03, March 2010, pp. 181
 16. Synopsys, “Thermodynamic Model for Current Densities”, Sentaurus Device User Guide, *Synopsys*, Version D-2010.03, March 2010, pp. 189
 17. Synopsys, “Introduction to Temperature Equations”, Sentaurus Device User Guide, *Synopsys*, Version D-2010.03, March 2010, pp. 181
 18. Synopsys, “Thermoelectric Power (TEP)”, Sentaurus Device User Guide, *Synopsys*, Version D-2010.03, March 2010, pp. 701 – 702
 19. Synopsys, “Thermodynamic Model for Lattice Temperature”, Sentaurus Device User Guide, *Synopsys*, Version D-2010.03, March 2010, pp. 197
 20. S.B. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: a Review of Present and Potential Applications, *Applied Thermal Engineering* 23, 913 – 915 (2003)
 21. C.M. Bhandari (2006), Thermoelectric Transport Theory, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D.M. Rowe, CRC Taylor and Francis Group, 1995, ISBN 978-0-8493-2264-8, pp. 27 – 42

22. D.M. Rowe (2006), General Principles and Basic Considerations, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, edited by D.M. Rowe, Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN 978-0-8493-2264-8, pp. 1 – 14
23. K. Simpson, Thermoelectric Module Materials Data, *European Thermodynamics Ltd*, (Unpublished), 2008
24. H.J. Goldsmid (2010), *Introduction to Thermoelectricity (Springer Series in Materials Science)*, Berlin: Springer-Verlag, ISBN 978-3-642-00715-6

Надійшла до редакції 22.08.2015



Михайловський В.Я.

Михайловський В.Я., Максимук М.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна



Максимук М.В.

РАЦІОНАЛЬНІ ПОТУЖНОСТІ ТЕРМОГЕНЕРАТОРІВ ДЛЯ ПЕРЕДПУСКОВИХ НАГРІВАЧІВ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

Наведено основні технічні характеристики передпускових нагрівачів для різних видів транспортних засобів. Визначено електричні параметри термогенераторів, необхідні для автономної роботи таких нагрівачів та можливості живлення іншого автомобільного обладнання, в тому числі і підзарядки акумуляторної батареї.

Ключові слова: передпусковий нагрівач, термоелектричний генератор.

The main technical characteristics of starting pre-heaters for different kinds of vehicles are given. The electric parameters of thermal generators necessary for the autonomous operation of such pre-heaters and the opportunities of power supply to other automobile equipment, including battery recharge, are defined.

Key words: starting pre-heater, thermoelectric generator.

Вступ

На сьогодні проблема запуску двигунів транспортних засобів в умовах понижених температур навколишнього середовища вирішується використанням передпускових нагрівачів, які серійно виробляються низкою фірм: Eberspacher, Webasto, Truma (Німеччина), Ateso (Чехія), Теплостар (Росія), Mikuni (Японія). Такі нагрівачі працюють на різних видах палива і використовуються в легкових, вантажних автомобілях, автобусах, яхтах і катерах [1 – 6].

Залежно від призначення нагрівачі поділяють на повітряні (для обігріву кабін і салонів транспортних засобів) та рідинні, які, крім обігріву, забезпечують попередній прогрів двигуна (ДВЗ). Більш ефективними є рідинні нагрівачі, оскільки передпусковий прогрів ДВЗ забезпечує його надійний запуск і суттєве зменшення витрати палива в перші кілометри пробігу автомобіля. Важливим є і зменшення шкідливих викидів у навколишнє середовище при запуску двигуна автомобіля. На даний час стандарти Євросоюзу, окрім сумарної норми викидів для прогрітого двигуна, уже регламентують величину викидів під час його запуску. Встановлено, що використання передпускового підігріву дає можливість збільшити моторесурс двигуна на 50 – 60 тис. км за рік та зменшити викиди токсичних речовин в 5 разів, економлячи при цьому 90 – 150 л палива за один зимовий сезон. Крім того, комфортні умови, які забезпечуються передпусковим підігрівом автомобіля, повністю виключають можливість виникнення аварій через вплив холоду на водія [7].

Проте, незважаючи на широкі можливості, передпускові нагрівачі все ще не знайшли

масового використання, зокрема, на легкових автомобілях і мікроавтобусах. Наприклад, навіть в країнах Скандинавського півострова автономні передпускові нагрівачі встановлені лише на одному із тисячі автомобілів. Однією з основних причин цього є необхідність у електричній енергії для живлення компонентів обігрівача: паливного насоса, вентилятора для подачі повітря у камеру згоряння, циркуляційного насоса для прокачування рідкого теплоносія. Попередні дослідження показали, що при роботі рідинного обігрівача тепловою потужністю 4 кВт і споживаної електричною потужністю 60 Вт акумулятор ємністю 60 А·год за 4.5 години втрачає 50% ємності. Це призводить до розрядки акумулятора і створює суттєві труднощі при запуску двигуна [8].

Означену проблему можна вирішити використанням термоелектричного генератора, який працює від тепла нагрівача і забезпечує живлення його компонентів. Крім того, надлишок електричної енергії термогенератора може бути використаний для підзарядки акумуляторної батареї та живлення іншого автомобільного обладнання (штатного вентилятора опалення, сигнальних систем і т.п.) [8–10]. У цих умовах актуальною задачею є створення універсальних термоелектричних перетворювачів, які б не тільки забезпечували автономну роботу кожного типу нагрівача, а й знайшли широке практичне використання як додаткове джерело електроенергії в різних видах транспортних засобів.

Тому мета пропонованої роботи полягає у визначенні електричних характеристик термоелектричних генераторів (ТЕГ) для передпускового підігріву двигуна транспортних засобів в умовах понижених температур навколишнього середовища.

ТЕГ для рідинних передпускових нагрівачів

У табл. 1 наведено технічні характеристики рідинних передпускових нагрівачів, які використовуються для попереднього прогріву двигуна транспортних засобів.

Таблиця 1

Технічні характеристики рідинних передпускових нагрівачів для транспортних засобів

Виробник	Модель	Паливо	Максимальна теплова потужність, кВт	Споживана електрична потужність, Вт	Тип транспортного засобу
Webasto [1]	Thermo Top Evo 4	дизель	4	35	З об'ємом двигуна до 2.5 л. (автомобілі компакт та середнього класу)
		бензин			
	Thermo Top E	дизель	4	36	
		бензин			
Eberspacher [2]	Hydronic 4W S FL	дизель	4.3	35	
		бензин			
	Hydronic 4W SC	дизель	4.3	48	
		бензин			
Webasto [1]	Thermo Top Evo 5	дизель	5	47	З об'ємом двигуна 2.5 – 4 л. (автомобілі середнього і представницького класу, позашляховики, мікроавтобуси)
		бензин			
	Thermo Top C/P/Z	дизель	5.2	40	
		бензин			
	Thermo Pro 50	дизель	5.2	46	
		бензин			

продовження таблиці 1

Eberspa-cher [2]	Hydronic 5W S	дизель	5	53		
		бензин				
	Hydronic 5W SC	дизель	5	50		
		бензин				
Теплос-тар [5]	Бінар 5	дизель	5.5	70		
		бензин				
	Бінар 5-СВ	дизель	5	45		
		бензин				
Webasto [1]	Thermo Pro 90	дизель	9,1	90		3 об'ємом двигуна 4 – 10 л. (автобуси, вантажний транспорт, кемпери, спецтехніка)
		бензин				
	Thermo Pro 90 ST	дизель				
		бензин				
Eberspa-cher [2]	Hydronic D 8 W	бiodизель	8	80	3 об'ємом двигуна 4 – 10 л. (автобуси, вантажний транспорт, кемпери, спецтехніка)	
	Hydronic D 10 W	дизель	9.5	86		
			12	120		
Теплостар [5]	14ТС-10-12	дизель	12	100		
	14ТС-10		15	132		
	15ТСГ	природний газ	12	128		
Webasto [1]	DBW 160	дизель	16	204		3 об'ємом двигуна більше 10 л. (вантажний транспорт з вантажопідйомністю більше 10 т, поїзда, локомотиви)
	DBW 230		23	214		
	DBW 300		30	204		
	DBW 350		35	195		
	NGW 300	природний газ	30	214		
	LGW 300	пропан-бутан		204		
	Thermo 230	дизель	23	169		
	Thermo 300		30	214		
	Thermo 350		35	244		
Eberspa-cher [2]	Hydronic L 16	дизель	16	164		
	Hydronic L 24		24	184		
	Hydronic L 30		30	209		
	Hydronic L 35		35	224		
Теплостар [5]	20 ТС	дизель	20	200		
	20 ТС-Д38		20	210		

З наведених у табл. 1 даних випливає, що для забезпечення автономної роботи передпускових нагрівачів тепловою потужністю 4 кВт для транспортних засобів з об'ємом двигуна до 2.5 л необхідно в середньому 40 Вт електричної енергії (живлення вентилятора повітря, паливного і циркуляційного насосів, електроніки відповідно 13.0; 12 – 14; 16; 0.5 – 1.0 Вт); ~50 Вт електрики для нагрівачів транспортних засобів з об'ємом двигуна 2.5 – 4 л. Для рідинних передпускових нагрівачів, що використовуються в транспортних засобах з об'ємом двигуна 4 – 10 і більше 10 літрів, електрична потужність термогенератора повинна становили близько 100 Вт і 200 Вт відповідно.

Крім живлення, компонент передпускового нагрівача термоелектричний генератор може використовуватись і як додаткове джерело електричної енергії для самого транспортного засобу, у першу чергу для живлення штатного вентилятора системи опалення. Наприклад, для обігріву салону легкових і вантажних автомобілів, джипів та мікроавтобусів необхідне підключення штатного вентилятора системи опалення потужністю 15 – 30 Вт. Якщо передбачити частину електричної енергії (15 – 20 Вт) на підзарядку акумулятора, то загальна вихідна електрична потужність термогенератора для транспортних засобів з об'ємом двигуна до 4 л має становити 70 – 90 Вт і відповідно 130 – 150 Вт, 230 – 250 Вт для транспортних засобів з об'ємом двигуна 4 – 10 л і більше 10 л.

ТЕГ для повітряних передпускових нагрівачів

У деяких випадках застосування рідинних передпускових нагрівачів неможливе (автомобілі з повітряним охолодженням двигуна) або недоцільним (наприклад для обігріву салонів автобусів, кают яхт, кабін вантажних автомобілів під час стоянок, автокемпінгів). Для таких випадків створено автономні повітряні обігрівачі салонів, технічні характеристики яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Технічні характеристики повітряних передпускових нагрівачів для транспортних засобів

Виробник	Модель	Паливо	Максимальна теплова потужність, кВт	Споживана електрична потужність, Вт	Тип транспортного засобу
Webasto [1]	Air Top 2000 ST	дизель	2	29	3 об'ємом салону (кабіни) до 5 м ³ (мікроавтобуси, спецтехніка, легковий і вантажний транспорт, трейлери, невеликі катери).
		бензин			
Eberspacher [2]	AIRTRONIC	дизель	2.2	34	
			3	24	
Теплостар [5]	ПЛАНАР-4ДМ	дизель	3	42	
Truma [4]	Trumatic E2400	пропан-бутан	2.4	20	
	Trumatic E4400	пропан-бутан	3.7	30	
Ateso [6]	Breeze III	дизель	2	35	
		біодизель			
Webasto [1]	Air Top Evo 3900	дизель	3.9	40	
		бензин			
	Air Top Evo 40	дизель	4	40	
		бензин			
Eberspacher [2]	AIRTRONIC M	дизель	3.8	40	
		бензин	4	40	
Теплостар [5]	ПЛАНАР-44Д	дизель	4	62	
Прамотронік [11]	Прамотронік-4Д	дизель	4	40	
Ateso [6]	Wind III	дизель	3.8	40	

продовження таблиці 2

Webasto [1]	Air Top Evo 5500	дизель	5.5	95	З об'ємом салону (кабіни) більше 8 м ³ (контейнери, вантажні відсіки, причепи, автобуси, кораблі, спецтехніка).
	Air Top Evo 55	бензин			
	HL9	дизель	9	110	
Eberspacher [2]	AIRTRONIC L	дизель	5.5	80	
		бензин			
	AIRTRONIC D8LC	дизель	8	115	
Теплостар [5]	ПЛАНАР-8ДМ	дизель	7.5	90	
Ateso [6]	X-7	дизель	8.2	100	

Як видно з наведених в табл. 2 даних, для транспортних засобів з об'ємом салону (кабіни) до 5 м³ здебільшого використовують повітряні обігрівачі тепловою потужністю 2–3 кВт. При цьому для їхньої автономної роботи необхідно в середньому 35 Вт електрики. Повітряні обігрівачі, що використовуються в транспортних засобах з об'ємом салону (кабіни) 5–8 м³ і більше 8 м³ споживають відповідно ~ 40 Вт і 100 Вт електричної енергії. Якщо передбачити ще 20–30 Вт на підзарядку акумуляторної батареї та інші потреби (наприклад, живлення бортової панелі керування, сигнальних систем), загальна вихідна електрична потужність термогенератора для повітряних передпускових опалювачів складатиме близько 50–70 Вт для об'ємів до 8 м³ і 130–150 Вт для транспортних засобів з об'ємом салонів (кабін) більше 8 м³. Варто зазначити, що у випадку повітряних передпускових нагрівачів немає потреби в живленні штатного вентилятора опалення автомобіля, оскільки гаряче повітря подається в салон «власним» вентилятором нагрівача.

ТЕГ для передпускового підігріву автомобілів «швидкої допомоги»

Серед класу транспортних засобів спеціального призначення особливу увагу заслуговують автомобілі «швидкої медичної допомоги». Це пов'язано з тим, що передпусковим підігрівом в першу чергу забезпечується необхідний для транспортування пацієнта температурний режим в салоні автомобіля.

Згідно з міжнародним EN1789 та державним ДСТУ 7032: 2009 автомобілі «швидкої медичної допомоги» поділяються на три основні класи [12, 13].

Клас «А» – призначені виключно для транспортування пацієнтів, які не потребують екстреної допомоги під час перевезення. Тому а таких автомобілях набір медичного обладнання мінімальний: ліки, перев'язочні матеріали, кисневий інгалятор і бронхіальний аспіратор.

Клас «В» – призначені для транспортування пацієнтів на невеликі відстані з одночасним наданням їм екстреної медичної допомоги. Автомобілі даного класу комплектуються необхідним обладнанням для проведення інтенсивної терапії та реанімації: киснево-дихальна апаратура, дифібрилятор, обов'язкова наявність кардіографа.

Клас «С» – реанімобілі – призначені для надання допомоги пацієнтам у край важкому стані: проведення інтенсивної терапії та реанімації силами лікарської бригади. Медичне обладнання аналогічне обладнанню в автомобілях «швидкої» допомоги класу «В».

У табл. 3 наведено електричні потужності деяких моделей медичного устаткування, якими комплектуються автомобілі «швидкої медичної допомоги» класу «В», «С» згідно з вимогами ДСТУ 7032: 2009.

Таким чином, споживана електрична потужність обов'язкового мінімуму медичного обладнання, яким комплектуються автомобілі «швидкої медичної допомоги» становить 45 – 55 Вт.

Крім того, вказані стандарти встановлюють вимоги до температурного режиму в салоні і енергетичного забезпечення медичного обладнання для всіх класів автомобілів «швидкої допомоги» [3, 4]:

Температурний режим:

- Температура в салоні має бути не менше 20°C. Час досягнення температури в салоні не повинен перевищувати 30 хвилин за температури навколишнього середовища -25°C і 60 хв. за -40°C.

- Медичні салони автомобілів класів «В» і «С» мають бути обладнані системою кондиціонування повітря, яка має забезпечувати зниження температури повітря на 10°C, за час не більший 30 хвилин за температури навколишнього середовища 40 °C.

- Термостатичне регулювання опалювальної системи має забезпечувати коливання температури не більше $\pm 5^\circ\text{C}$.

Енергозабезпечення:

- автомобілі класу «В» і «С» повинні оснащуватися стартерною батареєю (12В, 80А·год) і додатковою батареєю (12В, 63 А·год) для живлення медичних приладів;

- обов'язкова наявність системи, що дозволяє здійснювати електроживлення від зовнішньої мережі 220 В для медичного устаткування відповідної напруги і підзарядки акумуляторів під час стоянки;

- класи «В» і «С» мають комплектуватися перетворювачем напруги 12/220 В для живлення медичного обладнання напругою 220 В та потужністю від 250 до 500 Вт;

- електрична система автомобіля має бути пристосована для збереження запасу електроенергії, необхідної для поновлення роботи двигуна.

Таблиця 3

Електрична потужність медичного обладнання автомобілів «швидкої допомоги» класів «В», «С»

Медичне обладнання	Модель	Електрична потужність, Вт
Дифібрилятор	PRIMEDIC DEFI-B [14]	20
	PRIMEDIC XD [14]	18
	MASTER IC-9000A [15]	24
	ДКИ-Н-04 [16]	22
	Cardio-Aid 200 [17]	21
Кардіограф	Heart Screen 80 GL [18]	18
	ECG-101 G [19]	22
	Cardipia 800 [20]	15
	Юкард 100 [21]	15
	ЕК 12Т-01 «Р-Д» [22]	10
	Heaco 300 G [23]	27
Апарат штучної вентиляції легень	А-ИВЛ/ВВЛ-ТМТ [24]	12
	ДАР-200 [24]	10
	Sirio S2T [25]	5
	Фаза-5-01 [26]	9.5

В цілому загальна споживана електрична потужність обладнання, що використовується для автомобіля «швидкої допомоги», з урахуванням освітлення (20 – 30 Вт), вентиляції (3 – 5 Вт) та автомобільного обігрівача (30 – 40 Вт), становить 140 – 150 Вт.

За інтенсивної роботи «швидкої допомоги» упродовж 4 – 5 годин ємність стартерної та додаткової батарей зменшується приблизно на 40 – 50%. Це призводить не тільки до труднощів під час запуску двигуна, а й до порушення ефективної роботи автомобілів «швидкої допомоги» в цілому.

Тому використання термоелектричного генератора для автономного передпускового підігріву автомобілів «швидкої допомоги» та додаткового живлення медичного обладнання є особливо перспективним й актуальним. Крім того, застосування таких джерел тепла і електрики забезпечить опалення салону автомобіля і підзарядку акумуляторів, навіть при непрацюючому двигуні або на стоянці, що необхідно для виконання функцій автомобілів «швидкої допомоги» та підвищення їх надійності.

Висновки

1. Показано, що загальна електрична потужність термогенератора для передпускових нагрівачів транспортних засобів з об'ємом двигуна до 4 л має становити 70 – 90 Вт, для транспортних засобів з об'ємом двигуна 4 – 10 л і більше 10 л – 130 – 150 Вт, 230 – 250 Вт, відповідно. Такі електричні потужності термогенератора забезпечать не тільки автономну роботу передпускових нагрівачів, але й дають можливість здійснювати живлення штатного вентилятора опалення транспортних засобів та підзарядку акумуляторної батареї.
2. Встановлено, що загальна вихідна електрична потужність термогенератора для повітряних передпускових опалювачів, що використовуються в транспортних засобах з об'ємом салону (кабіни) до 8 м³, має бути у межах 50 – 70 Вт і 130 – 150 Вт для транспортних засобів з об'ємом більше 8 м³. Крім автономної роботи компонент повітряних обігрівачів, надлишок електричної енергії термогенератора дає можливість здійснювати підзарядку акумулятора та живлення іншого автомобільного обладнання (бортової панелі керування, сигнальних систем).
3. Для автомобілів «швидкої медичної допомоги» застосування передпускового обігрівача дає можливість створити необхідний температурний режим у салоні. Використання термоелектричного генератора потужністю 60 – 90 Вт забезпечить автономну роботу таких обігрівачів та додаткове живлення необхідного мінімуму медичного обладнання, яким комплектуються автомобілі (кардіограф, дефібрилятор, апарат штучної вентиляції легень). Крім того, застосування таких комбінованих джерел тепла і електрики забезпечить опалення салону автомобіля та зробить можливим здійснювати підзарядку додаткової та стартерної батарей при непрацюючому двигуні або на стоянці.

Література

1. <http://www.webasto.com/ua/>
2. <http://www.eberspaecher.ua>
3. <http://www.mikuni.co.jp/e/>
4. <http://www.trumatic.ru>
5. www.teplostar.com.ua/
6. www.brano.eu/

7. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях. – В.С. Найман // Москва: АСТ, 2007. – 213 с.
8. Михайловський В.Я. Режими роботи автомобілів при понижених температурах. Необхідність використання нагрівачів та раціональність застосування термогенераторів для їх роботи / В.Я. Михайловський, М.В. Максимук // Термоелектрика.-2014.- №3.-С.
9. Патент (UA) № 72304. МПК: F01N 5/00; H01L35/00. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 10.08.2012, бюл. № 15, Заявка u2012 02055 від 23.02.2012.
10. Патент (UA) на винахід № 102303 МПК F01N 5/00 H01L 35/00. Термоелектричне джерело живлення для автомобіля / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 25.06.2013, бюл. № 12, Заявка u2011 13957 від 28.11.2011.
11. www.pramotronic.ru
12. CEN/TC 239 N 354 «Medical vehicles and their equipment - Road ambulances»
13. ДСТУ 7032:2009 «Автомобілі швидкої медичної допомоги та їхнє устаткування. Технічні вимоги та метод».
14. www.primedic.com/
15. http://www.smsstayer.ru/products/?ELEMENT_ID=445
16. www.axion-med.ru/
17. <http://cardiomc.com.ua>
18. www.innomed.hu/
19. www.biomed.ua/
20. www.trismed.com/
21. www.medion.com.ua/
22. www.medrk.ru/
23. www.heaco.ua/
24. www.medplant.ru/
25. <http://www.siare.it/it/index.php>
26. <http://www.meds000.ru>

Надійшла до редакції 2.09.2015

ДИФЕРЕНЦІЙНИЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЧ ЗМІННОГО СТРУМУ В РЕЖИМІ РІЗНОЧАСОВОГО КОМПАРУВАННЯ

За допомогою комп'ютерного моделювання отримано розподіли потенціалу та температури у диференційному термоелектричному вимірювальному перетворювачі у режимі різночасового компарування. Розраховано похибку перетворення змінного струму. Порівняно результати моделювання з експериментально отриманими даними. Експериментальні дані задовільно підтверджують результати моделювання.

Ключові слова: диференційний перетворювач змінного струму, комп'ютерне моделювання.

Computer simulation was used to obtain potential and temperature distributions in a differential thermoelectric measuring converter in the non-simultaneous comparison mode. The error of alternating current conversion was calculated. The results of simulation were compared to the data deduced from experiments. The results of simulation were satisfactorily proved by the experimental data.

Key words: differential alternating current converter, computer simulation.

Вступ

Точність і надійність сучасних еталонів, електровимірювальних приладів та установок для визначення ефективного (дієвого) значення змінного струму, напруги, потужності і коефіцієнта потужності в широкому діапазоні частот значною мірою залежить від параметрів і характеристик вимірювальних перетворювачів, що лежать в основі побудови цих приладів.

З практики міжнародних порівнянь еталонів змінного струму відомо, що сучасні вимоги до точності вимірювання змінного струму напруги і потужності в широкому діапазоні частот можна забезпечити, використовуючи методи термоелектричного компарування з постійним струмом. Тому метрологічні центри багатьох країн ведуть інтенсивні розробки нових термоелектричних засобів вимірювання і засобів їхнього метрологічного забезпечення з використанням термоелектричного компарування [1 – 3].

Основним елементом термоелектричного методу вимірювання напруги та потужності змінного струму є вимірювальний термоперетворювач, у якому енергія вимірюваного струму перетворюється в теплову, що виділяється в резистивному нагрівнику і знову перетворюється в електричну за допомогою термоелемента. У разі відомих співвідношень між величиною змінного струму і термоЕРС термоелемента можна вимірювати змінні струми апаратурою постійного струму [4].

Для підвищення точності перетворення в сучасній метрології змінного струму набули поширення перетворювачі на основі термобатарей [5, 6]. У таких термоперетворювачах

нагрівач має тепловий контакт зі спаями великого числа термопар (50 – 120 шт.), які послідовно з'єднані в батарею. Використання термопарейних перетворювачів дає можливість значно підвищити точність перетворення струму (за рахунок зменшення впливу ефекту Томсона), зменшити робочу температуру нагрівача і, отже, зменшити вплив температурних коефіцієнтів параметрів матеріалів нагрівача й термопар на квадратичність вольтамперної характеристики й підвищити здатність до перевантаження.

Перетворювачі на основі термопарей виготовляються за тонкоплівковою технологією. Низька ефективність плівкових термопар обумовлює необхідність використання великої їх кількості, що призводить до зростання опору термопарей до декількох десятків кОм і збільшення шумів, а також до збільшення величини електричної ємності між нагрівачем і термопарою, яка обмежує високочастотний діапазон їх застосування.

Вищевказаних недоліків позбавлені диференційні термоелектричні перетворювачі (ДТП). ДТП призначені для приладів одночасного порівняння при створенні еталонних і зразкових засобів метрологічного забезпечення передачі інформації про розміри електричних одиниць вимірювання від державних еталонів робочим еталонам і мірам змінної напруги та струму, аналоговим і цифровим вимірювальним приладам. Проте є випадки використання ДТП у режимі різночасового компарування [7]. Істотні використання комп'ютерних методів проектування трапляються досить рідко. Особливо цікавим є комп'ютерне моделювання при використанні диференційних перетворювачів у нестационарних режимах роботи.

Мета роботи – розробка комп'ютерного методу дослідження перетворювачів і реалізація цього методу на ДТП, що працюють в особливих режимах.

Об'єктом дослідження є розроблений в Інституті термоелектрики диференційний термоелектричний перетворювач ДТПТ-6.

Предметом дослідження є розподіли температури та електричного потенціалу у нагрівниках і вітках термопар.

Фізична модель диференційного термоелектричного вимірювального перетворювача

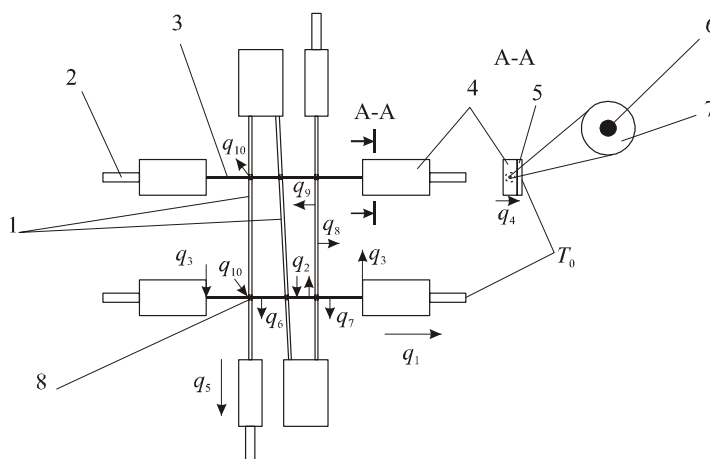


Рис. 1. Фізична модель диференційного термоелектричного вимірювального перетворювача.

1 – вітки диференційної термопарей, 2 – струмопідводи, 3 – нагрівник у скляній ізоляції, 4 – шар припою,

5 – мідна контактна пластина, 6 – манганіювий нагрівник, 7 – скляна ізоляція нагрівника,

8 – спай термопарей.

Термоелектричний диференційний вимірювальний перетворювач складається з

нагрівника з манганінового мікропроводу у скляній ізоляції 3, що кріпиться до струмопідводів 2 за допомогою припою 4, диференційної термопарі 1, яка кріпиться до струмопідводів 2 за допомогою припою 4 і має тепловий контакт з нагрівником у місцях спаїв 8.

Струм, протікаючи через нагрівник, викликає виділення тепла, яке через контакт у місцях спаїв передається термопарі, у якій виникає термоЕРС. Внаслідок втрат через теплопровідність з нагрівника q_1 та термопарі q_2 , випромінювання q_6 і q_8 , та конвекцію q_7 і q_9 не все тепло, що виділяється нагрівником, йде на розігрів спаїв термопарі. Також на спаях нагрівника зі струмопідводами діє ефект Пельтьє, що виявляється у виділенні або поглинанні тепла q_3 , а в об'ємі нагрівника – ефект Томсона, внаслідок якого виділяється або поглинається тепло q_2 . Ефекти Пельтьє і Томсона спричиняють виникнення похибки асиметрії при вимірюваннях – при однакових діючих значеннях змінного і постійного струму вихідна термоЕРС буде різною. Генерований термопарою струм спричиняє виникнення ефекту Пельтьє на спаях термопар, що призводить до виділення або поглинання деякої кількості тепла q_{10} .

Математична модель диференційного термоелектричного вимірювального перетворювача

Фізична модель диференційного термоелектричного перетворювача описується системами рівнянь (1) та (2).

$$\begin{cases} \nabla(k\nabla T) + Q_j = 0 \\ \nabla j = Q_j \\ j = \sigma E + j_e \\ E = -\nabla V \end{cases}, \quad (1)$$

$$\begin{cases} \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{D} = \rho \\ \nabla \cdot \vec{B} = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

де Q_j – тепловий потік внаслідок дії ефекту Джоуля, T – абсолютна температура, k – коефіцієнт теплопровідності, D – електрична індукція, B – магнітна індукція, E – напруженість електричного поля, H – напруженість магнітного поля, j – густина струму, σ – електропровідність, V – потенціал, T – абсолютна температура, k – коефіцієнт теплопровідності.

Системи рівнянь (1) та (2) розв'язуються з граничними умовами (3) і (4):

$$\begin{cases} T|_{z=0} = T_{amb} \\ q|_{z \neq 0} = \alpha(T_{amb} - T) + \varepsilon \sigma_B (T_{amb}^4 - T^4) \end{cases}, \quad (3)$$

$$\begin{cases} V|_{x=a} = 0, \\ y=b \end{cases}, \quad (4)$$

де q – густина теплового потоку, T – абсолютна температура, T_{amb} – температура оточуючого середовища, α – коефіцієнт теплообміну, ε – коефіцієнт випромінювання, σ_B – стала Больцмана, V – потенціал, I – номінальний струм через нагрівник.

Комп'ютерна модель диференційного термоелектричного вимірювального перетворювача

З метою отримання розподілів температури та потенціалу було створено тривимірну комп'ютерну модель термоелектричного диференційного вимірювального перетворювача. Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics, який робить можливим розв'язування рівняння методом скінченних елементів. На рис. 2 зображено сітку методу скінченних елементів.

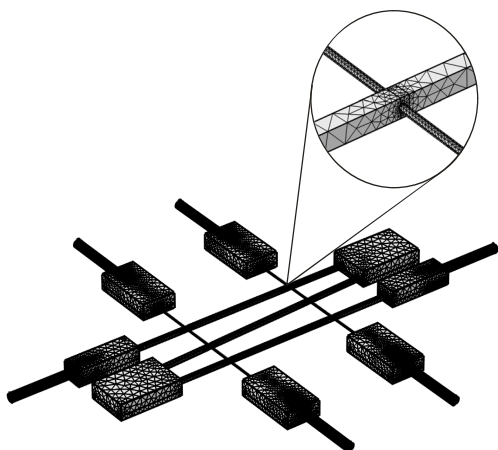


Рис.2. Сітка методу скінченних елементів.

У моделі вважалося, що вимірювальний ДТП знаходиться на повітрі.

Для постійного струму розрахунки показали, що за номінального струму $I = 7$ мА вихідна термоЕРС становить $E = 23.000004$ мВ, що відповідає експериментально встановленим даним. Також було отримано розподіли температури (рис. 3, 4) та потенціалу (рис. 5) у вимірювальному диференційному термоелектричному перетворювачі (ДТП).

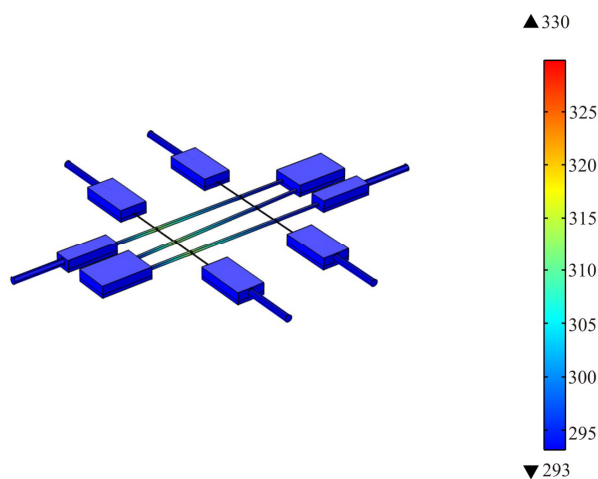


Рис. 3. Розподіл температури у досліджуваному ДТП.

Використання у моделі змінного струму призвело до необхідності застосування модуля розрахунків, який складається з двох кроків. Модуль heat transfer in solids не працює з модулем розрахунків frequency domain, тому розрахунки електричної частини здійснювались у frequency domain, а потім результати передавались у модуль heat transfer in solids, який розраховувався в модулі Stationary domain.

Максимальне значення температури, до якої розігрівається нагрівник в процесі вимірювань впливає на його здатність до перевантаження. За температури вище 373 К у манганіновому мікропроводі починаються необоротні зміни, що негативно впливають на характеристики термоперетворювача. На рис. 4 наведено розподіли температури у нагрівниках вимірювального ДТП.

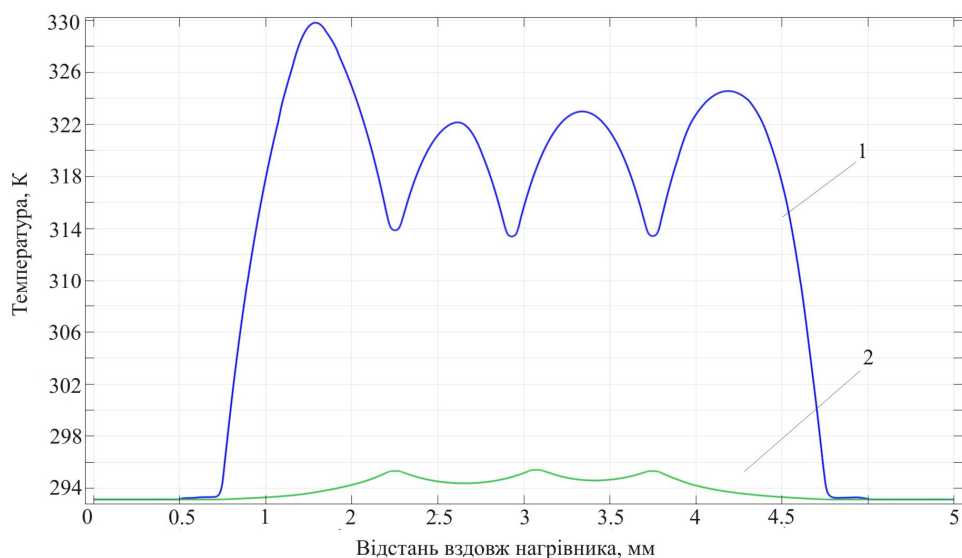


Рис. 4. Розподіли температури: 1 – у нагрівнику, по якому тече постійний струм, 2 – у нагрівнику, по якому не тече струм.

З рис. 4 видно, що температура в жодній точці нагрівника не перевищує 330 К, а отже, не відбуваються необоротні зміни у матеріалі нагрівника як на постійному, так і на змінному струмі, які можуть призвести до погіршення характеристик ДТП.

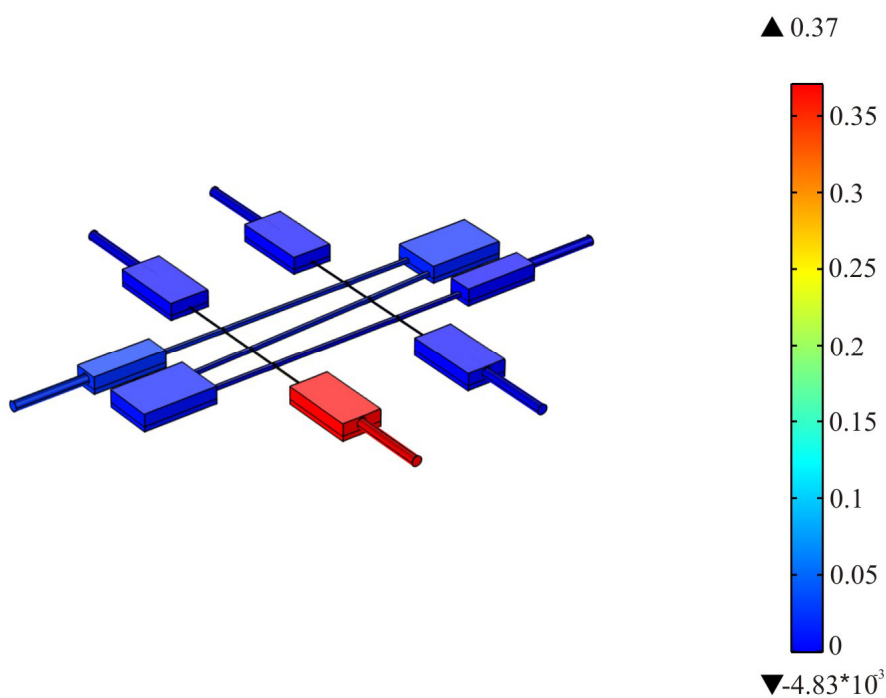


Рис. 5. Розподіл електричного потенціалу у досліджуваному ДТП.

На рис. 6 наведено порівняння розрахованої похибки перетворення змінного струму в діапазоні частот 1 кГц – 30 МГц з експериментальними даними.

Для змінного струму частотою 30 МГц розрахунки показали, що за ефективного значення струму $I = 7$ мА вихідна термоЕРС становить $E = 23.000184$ мВ.

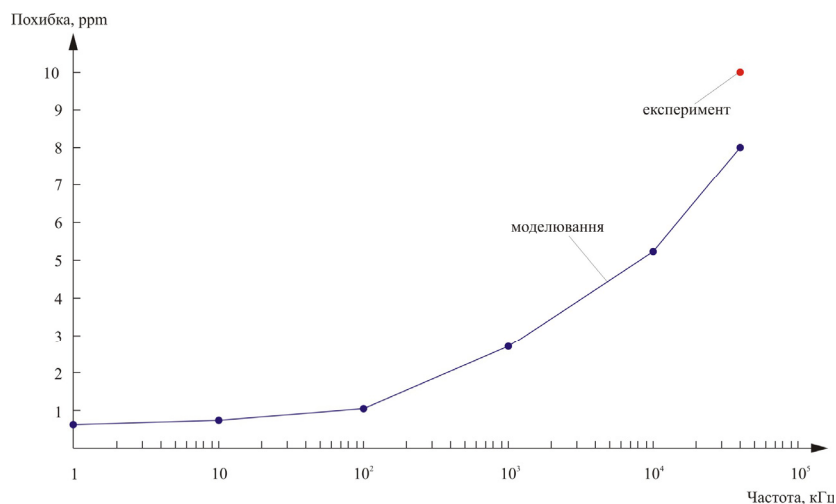


Рис. 6. Залежність розрахованої похибки перетворення від частоти вимірюваного сигналу

При цьому похибка перетворення становить 8 ррт, що задовільно корелює з експериментально встановленими даними.

Висновки

1. Побудовано комп'ютерну модель та отримано розподіли потенціалу і температури у диференційному вимірювальному перетворювачі у режимі різночасового компарування.
2. Показано, що за номінального струму 7 мА температура нагрівника не перевищує 330 К, що не призводить до деградації характеристик матеріалу нагрівника.
3. Розрахована похибка перетворення змінного струму ДТПТ відрізняється від експериментальних даних не більше ніж на 20%.
4. Створена модель дає можливість використовувати її для проектування нових термоперетворювачів з іншою геометричною конфігурацією елементів.
5. Наведені результати було використано при розробці Військового вторинного еталону одиниці змінної напруги.

Література

1. T.F. Wunsch., J.R. Kinard, R.P. Manginell, O.M. Jr. Solomon, T.E. Lipe and K.C. Jungling, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* (2001), p.330.
2. J.R. Kinard, T.E. Lipe and T.F. Wunsch, *Digest of the Conference on Precision Electromagnetic Measurements*(Canada, 2002), p.364.
3. T.E. Lipe, C.D. Reintsema and J.R. Kinard, *CPEM 2002 Conference Digest* (Canada, 2003), p.108.
4. Л.И.Анатъчук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
5. Klonz M. Laiz H. Kessler E. Development of Thin-Film Multijunction Thermal Converters at PTB/IPHT // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 50, no. 6, December 2001 p. 1490 – 1498
6. Lee Y.H. Kwon S.W. Kim K.J. Park S.I. Ihm Y.E. Performance improving of KRISS Micromachined Multijunction Thermal Converter // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. – 2004. – P. 591 – 592.
7. Эталон единицы напряжения переменного тока на основе термопреобразователей / Ю.М. Туз, М.В. Добролюбова, Ю.В. Артюхова [и др.] // *Термоэлектричество*. – №3. – 2012. – С. 79 – 90.

Надійшла до редакції 17.08.2015

Анатичук Л.І.^{1,2}, Гаврилюк М.В.¹, Лисько В.В.¹, Тюменцев В.А.³

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58000, Україна;

³Науково – виробниче приватне підприємство «ВЛАНТ», вул. Матросова, 20,
Чернівці, 58001, Україна

АВТОМАТИЗОВАНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТРИЖНІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

У роботі наведено результати розробки обладнання для вимірювання розподілу електропровідності та термоЕРС уздовж стрижнів термоелектричних матеріалів. Зроблено аналіз відхилень реальної фізичної моделі вимірювального обладнання від ідеальної моделі методу вимірювань, а також результати розрахунків похибок вимірювань, викликаних цими відхиленнями. Розроблено метод вимірювання теплопровідності стрижнів. Наведено опис конструкції вимірювального обладнання з автоматизацією процесу вимірювання для підвищення швидкодії і виключення суб'єктивних похибок. Використання такого обладнання при виготовленні термоелектричних модулів дає можливість скоротити витрати термоелектричного матеріалу до ~ 10% за одночасного підвищення якості термоелектричної продукції на ~ 8 – 15%.

Ключові слова: електропровідність, теплопровідність, термоЕРС, похибка, термоелектричний матеріал, автоматизація.

The paper presents the results of development of equipment for measurement of electric conductivity and thermopower distributions along thermoelectric material rods. The deviations of a real physical model of measuring equipment from the ideal model of measuring method, as well as the results of calculation of measurement errors caused by these deviations are analyzed. The method for measurement of thermal conductivity of rods is developed. A description of measuring equipment design with automation of measurement process to increase the rapidity of action and eliminate human errors is given. The use of such equipment in the manufacture of thermoelectric modules allows reducing thermoelectric material consumption to ~ 10% with a simultaneous quality enhancement of thermoelectric products by ~ 8-15%.

Key words: electrical conductivity, thermal conductivity, thermalEMF error thermoelectric material, automation.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Важливим при виробництві термоелектричних модулів є покроковий контроль якості термоелектричних матеріалів. Не менш важливим є вибір матеріалу із заданими властивостями, оптимізованими для кожного конкретного завдання. Першим етапом такого контролю є вимірювання властивостей стрижнів термоелектричного матеріалу.

Аналіз літератури. Для вимірювання електропровідності стрижнів успішно використовується двозондовий метод [1]. У роботах [2 – 5] наведено детальний аналіз джерел похибок цього

методу й запропоновано шляхи їх мінімізації.

Для визначення коефіцієнта термоЕРС стрижнів зазвичай використовується метод гарячого зонда [6], що дає можливість знаходити локальне значення термоЕРС у точці, що контактує із зондом.

У роботі [7] наведений опис розробленої в Інституті термоелектрики (Україна) експериментальної установки для визначення електропровідності й термоЕРС стрижнів. Похибки вимірювання цієї установки становлять $\sim 1\%$ для електропровідності та $\sim 2\%$ для коефіцієнта термоЕРС. Недоліком такого обладнання є ручний режим здійснення вимірювань і обробки їх результатів.

Мета роботи – розробка обладнання для вимірювання властивостей стрижнів термоелектричних матеріалів шляхом використання автоматизації переміщення вимірювальних зондів, обробки результатів вимірювання та побудови графіків розподілу властивостей матеріалу в стрижні.

Фізична, математична й комп'ютерна моделі методу.

Фізичну модель для розробки методик визначення електропровідності й коефіцієнта термоЕРС стрижнів наведено на рис. 1. Для вимірювання електропровідності використано двозондовий метод, для визначення коефіцієнта термоЕРС – метод гарячого зонду. У фізичній моделі враховано охолодження й нагрівання протилежних країв злитка під дією тепла Пельтьє Q_1 , виділення тепла Джоуля Q_2 у злитку та струмопідводах, а також теплообмін злитка, струмопідводів і вимірювальних зондів з навколишнім середовищем ($Q_3 - Q_{11}$).

Для розрахунків похибок і оптимізації методики вимірювання необхідно знайти розподіли електричного потенціалу φ і температури T у злитку, які можна одержати із законів збереження електричного заряду й енергії, записаних у вигляді

$$\begin{cases} -\nabla \left((\kappa_j + \alpha_j^2 \sigma_j T + \alpha_j \varphi \sigma_j) \nabla T \right) - \nabla \left((\alpha_j \sigma_j T + \varphi \sigma_j) \nabla \varphi \right) = 0, \\ -\nabla (\sigma_j \nabla \varphi) - \nabla (\sigma_j \alpha_j \nabla T) = 0, \end{cases} \quad (j = 1..10), \quad (1)$$

де α_j , σ_j , κ_j – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності й теплопровідності елементів фізичної моделі.

Граничні умови для такої фізичної моделі:

– бічні поверхні злитка й струмопідводів електрично ізольовані

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = 0;$$

– через струмопідводи протікає струм величиною I

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = I / S_{cm};$$

– кінці струмопідводів термостатовані за температури навколишнього середовища T_0

$$T = T_0;$$

– бічні поверхні злитка, вимірювальних зондів і струмопідводів перебувають у стані теплообміну з навколишнім середовищем

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = h_n (T_0 - T),$$

де h_n – коефіцієнти тепловіддачі.

Для розрахунків такого завдання використано комп'ютерне об'єктно-орієнтоване моделювання шляхом застосування методу кінцевих елементів, реалізованого в пакеті прикладних програм Comsol Multiphysics.

Основні джерела похибок при вимірюванні електропровідності:

- неоднорідність густини струму в злитку, нерівномірною по всій його поверхні, а тільки в місцях контакту зі струмопідводами, внаслідок підведення струму до торця злитка;
- неізотермічні умови, викликані впливом ефектів Пельтьє та Джоуля, а також теплообміном з навколишнім середовищем.

Було встановлено, що похибки, викликані неоднорідністю густини струму, поблизу торців можуть бути значними – більше 45% у випадку, коли для підведення струму до злитка використовують по одному точковому струмопідводу на кожному з торців (рис. 2).

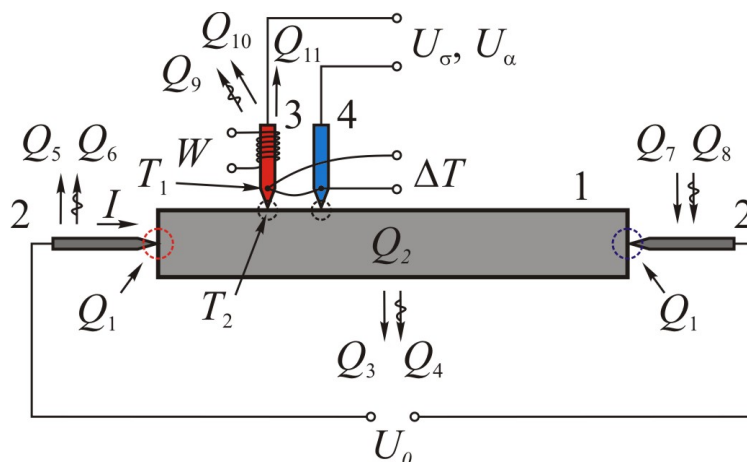


Рис. 1. Фізична модель вимірювання електропровідності й коефіцієнта термоЕРС злитків. 1 - злиток, 2 - струмопідводи, 3, 4 - вимірювальні зонди.

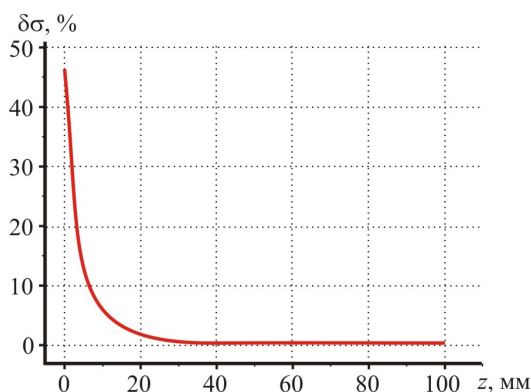


Рис. 2. Залежність похибки вимірювання електропровідності, викликана неоднорідністю густини струму, від відстані z від зондів до краю злитка.

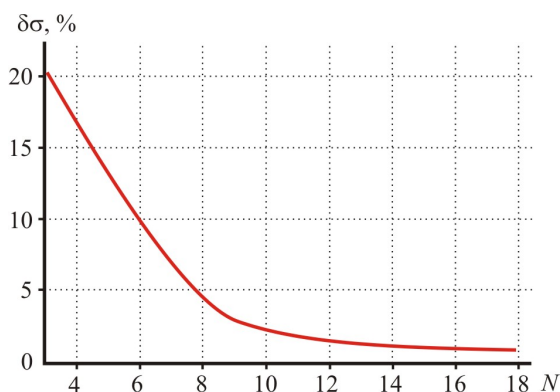


Рис. 3. Залежність похибки вимірювання електропровідності, викликана неоднорідністю густини струму, від кількості струмових контактів N .

Ситуація поліпшується зі збільшенням числа струмопідводів (рис. 3). Для випадку трьох точок похибка становить близько 20%. Комп'ютерне моделювання дало можливість визначити оптимальну кількість точок контакту – 16, на кожному з торців. Похибка вимірювання, викликана неоднорідністю густини струму при цьому зменшується до 0.9%.

Розроблено також метод усунення впливу ефекту Пельтьє шляхом використання оптимального струму через злиток, за якого охолоджувальна дія ефекту Пельтьє компенсується теплом Джоуля. Похибка при цьому зменшується від 6 до 0.3% (рис. 4).

Загальна похибка вимірювань електропровідності, із врахуванням інструментальних похибок, становить 1.5%. Таким чином, розробленими методами досягнуто підвищення точності вимірювань електропровідності поблизу торців більш ніж в 15 разів.

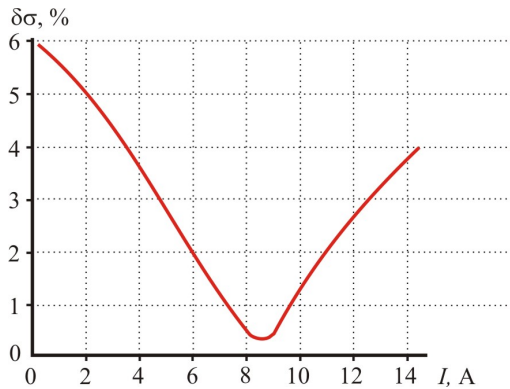


Рис. 4. Залежність похибки вимірювання електропровідності, викликаної впливом ефекту Пельтьє, від струму через злиток.

Похибки при визначенні коефіцієнта термоЕРС виникають через відмінність між температурою T_1 у місці розташування термопари на зонді й температурою T_2 у місці контакту зонда з поверхнею стрижня. Комп'ютерним моделюванням було отримано залежності поправочного коефіцієнта K від геометрії вимірювального зонда для врахування цієї різниці температур у розрахунках коефіцієнта термоЕРС

$$\alpha = \frac{U_a}{K(T_1 - T_0)}$$

Використовувався зонд із конічним вістрям. Діаметр основи зонда d_1 , діаметр вістря зонда – d_2 . На рис 5, 6 наведено залежності поправочного коефіцієнта K від розмірів зонду для випадків мідного (1) і вольфрамового (2) вістря.

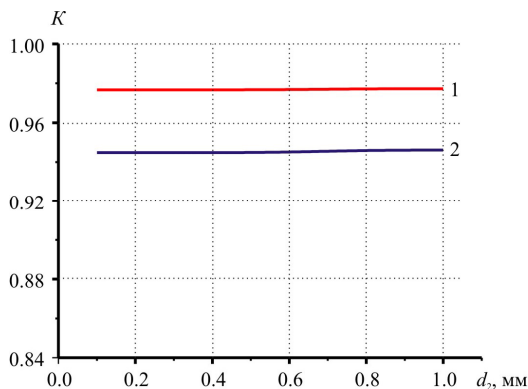


Рис. 5. Залежність поправочного коефіцієнта для розрахунків коефіцієнта термоЕРС злитка від діаметра вістря зонда.

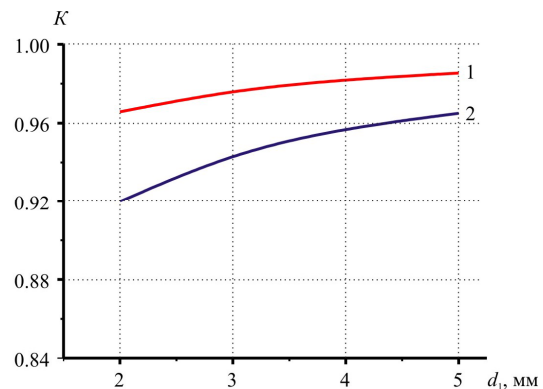


Рис. 6. Залежність поправочного коефіцієнта для розрахунків коефіцієнта термоЕРС злитка від діаметра основи зонда.

Розроблено також методику вимірювання теплопровідності злитків. Для цього було вивчено комп'ютерну модель, яка дає можливість знаходити розподіл температури у злитку в довільний момент часу. Розглядався злиток термоелектричного матеріалу, на одній з торцевих граней якого розташований електричний нагрівач. Рівняння для знаходження розподілу температури має вигляд

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-\kappa \nabla T) = 0, \quad (2)$$

де ρ – густина, C – теплоємність, κ – теплопровідність матеріалу злитка.

Розв'язання рівняння (2) із граничними умовами, що враховують теплообмін злитка з навколишнім середовищем, дало можливість одержати градувальні криві для визначення коефіцієнта теплопровідності матеріалу із часу досягання заданого перепаду температур між двома точками на поверхні злитка (рис. 7).

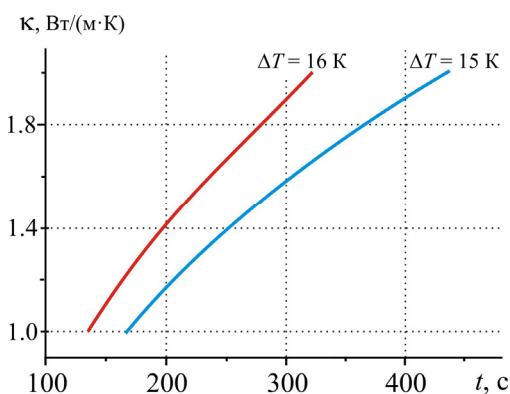


Рис. 7. Градувальні залежності для визначення теплопровідності злитка.

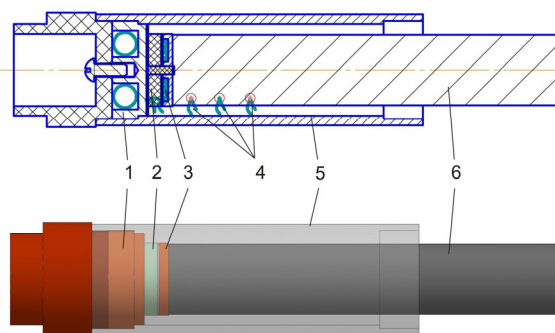


Рис. 8. Конструкція обладнання для визначення теплопровідності злитків.

Обладнання для визначення теплопровідності і його зовнішній вигляд наведено на рис. 8. Воно складається з еталоного нагрівача 3, термопар-зондів 4, екранного нагрівача 1, диференціальної «нуль-термопару» 2 і екранної трубки 5. Теплопровідність визначається за швидкістю досягання заданого перепаду температури між термопарами.

Базуючись на описаних методах було розроблено обладнання для дослідження властивостей злитків, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 9.

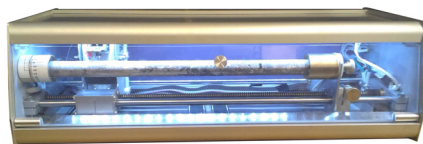


Рис. 9. Зовнішній вигляд тримача злитка.

Устаткування повністю автоматизоване, включаючи переміщення зондів і поворот злитка навколо своєї осі, а також процес вимірювання і обробки результатів.

Разом з державним підприємством «Чернівецький регіональний науково-виробничий центр стандартизації, метрології й сертифікації» (ДП «Буковинастандартметрологія») було розроблено методики метрологічної атестації цього обладнання та здійснено випробування, що дали можливість підтвердити його високу точність і відтворюваність результатів: похибка не більше 0.5% під час вимірювання електропровідності та не більше 1% під час вимірювання термоЕРС; похибка у визначенні теплопровідності не більша 10%.

Розроблене обладнання для визначення властивостей стрижнів може бути корисним при виробництві термоелектричних модулів. Його використання дає можливість досягти економії матеріалу близько 10%, а також підвищує якість модулів на 8 – 15%.

Висновки

1. Методами комп'ютерного моделювання визначено вплив різних похибок на точність вимірювання електропровідності і термоЕРС стрижнів термоелектричних матеріалів. Знайдено умови для мінімізації впливу цих похибок.

2. Базуючись на результатах комп'ютерного моделювання, розробили автоматизовану установку для вимірювання електропровідності й термоЕРС стрижнів, а також автоматичної обробки результатів вимірювань. Похибки у вимірюванні електропровідності $\sim 0.5\%$, термоЕРС $\sim 1\%$.
3. Вимірювальна установка обладнана устаткуванням для визначення теплопровідності стрижня в динамічному режимі. Похибка у визначенні теплопровідності $\sim 10\%$.
4. Застосування описаного вимірювального обладнання у виробничій практиці при виготовленні модулів охолодження дає можливість зменшити витрати термоелектричного матеріалу до 10% і поліпшити якість модулів до $8 - 15\%$.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / – К.: Наук. думка, 1978. – 768 с.
2. Разиньков В.В. Оборудование для определения параметров слитков термоэлектрических материалов // Термоэлектричество. – 2002. – №4. – С. 70 – 79.
3. Лыско В.В. Исследование погрешностей измерения электропроводности стержней термоэлектрического материала // Термоэлектричество. – 2006, №4. С. 49 – 54.
4. Анатичук Л.И., Лыско В.В. Высокоточный метод измерения электропроводности стержней термоэлектрических материалов // Термоэлектричество – 2008, №1. С. 70 – 75.
5. Анатичук Л.И., Лыско В.В. Измерение термоэлектрических параметров на стержнях. Сб. докладов XI межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения». – Санкт-Петербург, 2008. С. 464 – 469.
6. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристики термоэлектрических материалов и преобразователей. – М.: Наука, 1974. – 167 с.
7. Anatyshuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials// Journal of Electronic Materials. – 2012, Vol. 41, № 6. – P. 1680 – 1685.

Надійшла до редакції 10. 09. 2015

УДК 537.32

Кобилянський Р.Р.^{1,2}, Москалик І.А.¹



Кобилянський Р.Р.

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна



Москалик І.А.

**ПРО ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ
ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ
ДЛЯ ЛІКУВАННЯ ГОЛОВИ ЛЮДИНИ ОХОЛОДЖЕННЯМ**

У роботі наведено аналіз сучасного стану використання охолодження голови людини в медичній практиці. Короткий опис принципу роботи існуючих приладів для гіпотермії головного мозку, їх переваги та недоліки. Встановлено перспективність використання термоелектрики для охолодження голови людини.

Ключові слова: термоелектрика, охолодження голови людини, локальна гіпотермія, гіпоксія головного мозку.

The paper presents the analysis of current status of using human brain cooling in medical practice. The operating principle of currently available devices for brain hypothermia, their advantages and shortcomings are briefly described. The prospects of using thermoelectricity for human head cooling are determined.

Key words: thermoelectricity, human head cooling, local hypothermia, brain hypoxia.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Однією з актуальних проблем у медичній практиці є гіпоксія головного мозку [1 – 8]. Вона спостерігається в разі порушень мозкового кровообігу, шоків станів, гострої серцево-судинної недостатності, повної поперечної блокади серця, травм голови, отруєння окисом вуглецю та при асфіксії різного походження. Гіпоксія головного мозку може також виникати як ускладнення під час операцій на серці та при магістральних судинах, а також у ранньому післяопераційному періоді. При цьому розвиваються різноманітні неврологічні синдроми та психічні розлади.

За тривалого кисневого голодування більше як 3 – 4 хвилин відновлення діяльності мозку стає неможливим. Однак відомо, що локальна гіпотермія мозку знижує його потребу в кисні, підвищує стійкість до гіпоксії, а також зменшує або навіть усуває небезпеку тимчасової ішемії мозку і цим збільшує допустиму тривалість кисневого голодування [9 – 10]. Так, наприклад, охолодження лише на 5°C збільшує час життя мозку у кілька разів. Гіпотермія рекомендована при різного роду травмах голови, оперативних втручаннях на серце, а також у післяопераційному періоді – при гіпоксичних набряках головного мозку, інтоксикації і травмах центральної нервової системи.

Як правило, існуюча апаратура для охолодження голови людини – це габаритні стаціонарні

прилади на основі компресорних холодильних агрегатів. Хоча останнім часом з'являються розробки приладів на основі термоелектричного охолодження, які попри очевидні переваги не набули широкого практичного використання.

Тому *мета роботи* – визначення перспективності використання термоелектрики для охолодження голови людини.

Вплив охолодження на функціонування мозку людини

Низькі температури як один з фізичних факторів впливу на організм з лікувальною метою широко застосовуються в практиці медицини як метод зниження реакції організму на оперативне втручання, попередження розвитку важкої гіпоксії та підвищення стійкості головного мозку до кисневого голодування. Метод краніоцеребральної гіпотермії застосовується за комплексного лікування різних гіпоксичних і постгіпоксичних станів. Наприклад, при черепно-мозкових травмах, коли порушуються мозковий кровообіг, газообмін і настає набряк мозку, КЦГ дає можливість запобігти підвищенню внутрішньочерепного тиску і набряку мозку шляхом охолодженням голови до температури 30°C.

Основу методик лікувальної гіпотермії в невідкладній медицині складають такі принципи відведення тепла: зовнішнє охолодження великих ділянок поверхні тіла, охолодження порожнин органів (шлунок, пряма кишка), екстракорпоральне та внутрішньовенне охолодження крові. Окремо слід виділити методику краніоцеребральної гіпотермії (КЦГ) (охолодження головного мозку через зовнішні покриви голови з метою підвищення його стійкості до кисневого голодування). Розрізняють такі види краніоцеребральної гіпотермії (КЦГ): помірну гіпотермію 37–35°C (характерна адаптація організму до охолодження і розвиток компенсаторних функцій, спрямованих на збереження терморегуляції), середню гіпотермію 34–30°C (характеризується нестабільністю функцій організму та підвищеним теплоутворенням) і глибоку гіпотермію 29–24 °C (зводяться до мінімуму життєво важливі функції організму – зникають деякі умовні рефлексії, знижуються провідність периферичних нервів, легенева вентиляція і утилізація O₂ тканинами організму, також на 64 % знижується ритм серцевих скорочень, знижується артеріальний тиск).

КЦГ – також ефективний спосіб підвищення опору біологічної тканини до нестачі кисню, оскільки при цьому відбувається блокада нейровегетативної системи. За краніоцеребральної гіпотермії (КЦГ) температура голови людини знижується в 2–3 рази швидше, ніж за загального охолодження всього тіла. До переваг цього методу слід віднести швидке настання нейровегетативної блокади, якої не вдається своєчасно домогтися за допомогою фармакологічних засобів. Помірна глибина КЦГ настає через 20–25 хв. за ректальної температури 37–35 °C. За глибокої КЦГ, що настає через 25–30 хв., ректальна температура складає 30–24 °C, а тканин мозку 25°C. Якщо помірна КЦГ є нестабільною фазою охолодження, то за глибокої гіпотермії зміни в органах і тканинах стабілізуються. Так, у стадії глибокої КЦГ артеріальний тиск знижується до 51.5%, хвилинний об'єм крові становить всього 59.5%, артеріальний тиск і кровотік у печінці зменшуються вдвічі.

Слід зазначити, що у перші хвилини кисневого голодування мозку людини відмирають тисячі клітин, що може призвести до незворотних змін, тому важливо звести до мінімуму масову загибель клітин головного мозку. Це здійснюється за рахунок локальної гіпотермії голови людини, що викликає пригнічення процесів метаболізму, зниження споживання кисню та підвищення стійкості до гіпоксії. У медичній практиці встановлено, що оптимальною температурою холодоносія (вода, повітря тощо), що контактує з поверхнею голови людини, є температура +2°C. Більш низькі температури небезпечні для організму людини через обмороження шкірних покривів. При цьому

температуру тіла хворого вимірюють у декількох точках (всередині слухового проходу на рівні барабанної перетинки, в носоглотці, стравоході та прямій кишці). Температура всередині слухового проходу на рівні барабанної перетинки відповідає температурі кори головного мозку на глибині 25 мм від внутрішнього зводу черепа. Охолодження продовжується до тих пір, поки температура у прямій кишці стає не нижчою як 33 – 32°C, у стравоході 32 – 31°C. Після проведення КЦГ рекомендується активне зігрівання хворого до температури тіла, не вищої 35°C, подальше зігрівання хворого має бути поступовим [1 – 10].

Прилади для охолодження голови людини

На сьогодні є більше десяти експериментальних розробок приладів для гіпотермії головного мозку людини через зовнішні покриви голови або верхні дихальні шляхи [17 – 30]. В основі роботи таких приладів використовується холодильний агрегат (звичай компресорного типу) для охолодження холодоносія і гідравлічна система, що забезпечує примусову циркуляцію холодоносія через кріоаплікатор. У більшості приладів як холодоносієм використовують воду за температури +5 °С. Керування режимами охолодження таких приладів здійснюється шляхом регулювання швидкості циркуляції холодоносія через кріоаплікатор, коли досягається заданий рівень зниження температури біологічної тканини охолоджуваної ділянки.

Слід зазначити, що поверхнєве відведення тепла за локальної гіпотермії здійснюється в основному за рахунок теплопровідності і має бути енергійнішим від власної теплопродукції організму людини. При цьому необхідно подолати теплові натікання від теплового центру організму, що вимагає досить тривалого періоду охолодження.

Відомі розробки приладів, принцип роботи яких полягає в охолодженні головного мозку людини через верхні дихальні шляхи (рис. 1 – 5) [29 – 36]. Такі прилади містять у своєму складі катетери, що вставляються в ніздрі пацієнта, через які вливається охолоджений фізрозчин або продувається охоложене повітря. Однак основним недоліком таких приладів є те, що їх не можна використовувати при черепно-мозкових травмах голови, носових переломах та захворюваннях дихальних шляхів, що значно звужує області їх практичного використання.

Також є розробки приладів для охолодження голови людини через зовнішні покриви (рис. 6 – 12) [17 - 23]. Такі прилади складаються з охолоджувального шолому для голови і холодильного агрегата, що охолоджує холодоносієм (повітря, вода, розчин спирту тощо). Однак слід зауважити, що досі немає жодного експериментального підтвердження пониження температури головного мозку людини до необхідної температури $+30 \div 32$ °С за допомогою названих вище розробок.

Звичай існуюча апаратура для охолодження голови людини через зовнішні покриви – це габаритні стаціонарні прилади на основі компресійних холодильних агрегатів. Відомо лише 2 розробки приладів, в основі роботи яких використовується термоелектричне охолодження [26 – 28]: термоелектричний прилад у вигляді шолому для охолодження голови людини (рис. 11) та термоелектрична система для охолодження новонароджених Olympic Cool-cap System (рис. 12).

Термоелектричний прилад для охолодження голови людини виготовлений у вигляді мотоциклетного шолома (рис. 11). Охолоджуючий шолом містить 120 термоелементів, що сполучені термічно паралельно та електрично послідовно. Холодопродуктивність такого приладу становить 200 Вт, однак основним недоліком такої розробки є велика маса охолоджуючого шолома – 9 кг, що завдає певних незручностей при експлуатації такого приладу в медичній практиці. Крім того, такий прилад є лише розробкою і немає даних про його медичні випробування.

На відміну від попередньої розробки термоелектрична система для охолодження новонарод-

жених Olympic Cool-cap System [24, 25] (рис. 12) випускається серійно та застосовується у медичній практиці для запобігання або значного зменшення неврологічних ушкоджень, пов'язаних з гіпоксично-ішемічною енцефалопатією у новонароджених дітей. Охолоджуючий шолом приладу складається з ковпака (має мережу каналів, якими циркулює вода від охолоджувального пристрою), тримача для ковпака і зовнішнього ізоляційного ковпака. Прилад забезпечує рівномірне та контрольоване охолодження голови новонародженої дитини до температури $+32^{\circ}\text{C}$. Для підтримки необхідної температури охолоджуючого шолома зовнішній ковпак містить теплову ізоляцію і додатково покритий металеву фольгою [26, 27]. Недолік такого приладу – його великі масо-габаритні параметри, розміри блоку охолодження складають $(132 \times 44 \times 57)$ см, а маса – 52 кг.

Однак, на сьогоднішній день відсутні аналогічні термоелектричні прилади для охолодження головного мозку дорослих людей. Таким чином, з метою розробки сучасних портативних приладів для охолодження голови дорослої людини необхідно визначити перспективність використання термоелектрики для охолодження голови людини.

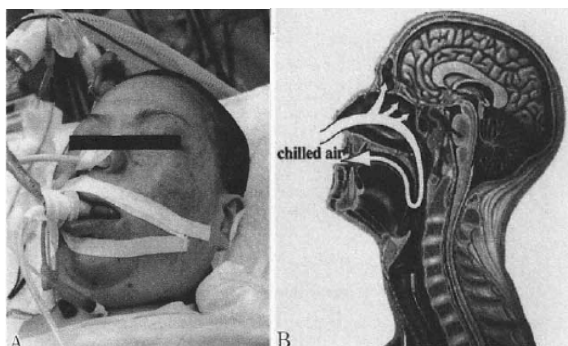


Рис. 1. Пристрій для охолодження мозку людини через верхні дихальні шляхи (Японія) [29-31].



Рис. 2. Пристрій для швидкої гіпотермії (США) [34].

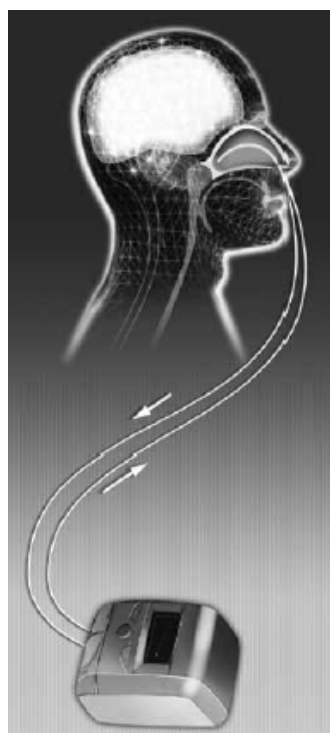


Рис. 3. Інтраназальна система QuickCool (Швеція) [35].

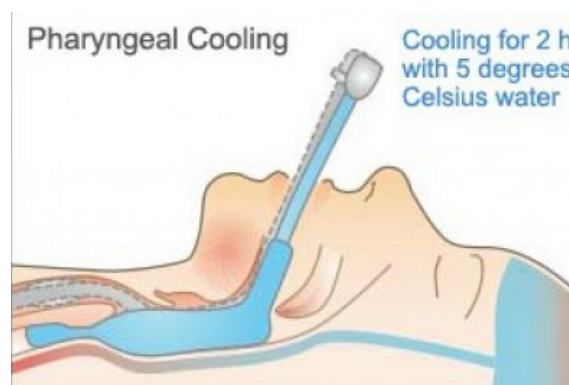


Рис. 4. Фарингальний охолоджуючий манжет (Японія) [36].



Рис. 5. Прилад для гіпотермії головного мозку людини RhinoChill (США) [32, 33].



Рис. 6. Апарат для лікувальної гіпотермії (Росія) [23].



Рис. 7. Прилад для гіпотермії «Холод 2Ф» (Росія) [17-19].



Рис. 8. Прилад для краніоцеребрального охолодження Blanketrol- II (США) [20].



Рис. 9. Прилад для церебральної гіпотермії при лікуванні важких черепно-мозкових травм CoolSystem [21].



Рис. 10. Пристрій для охолодження голови людини Sovika GmbH (Німеччина) [22].



Рис. 11. Термоелектричний прилад у вигляді шолому для охолодження голови людини (Туреччина) [28].



Рис. 12. Термоелектрична система для охолодження новонароджених Olympic Cool-cap System (США) [26, 27].

Порівняльна характеристика існуючих приладів для охолодження голови наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Порівняльна характеристика існуючих приладів для охолодження голови [17 – 36]

№	Назва приладу	Вага, кг	Габарити, см	Енергоспоживання, Вт	Холодопродуктивність, Вт	Країна-виробник	Примітка
<i>Прилади для охолодження голови людини через верхні дихальні шляхи</i>							
1.	Пристрій для охолодження мозку людини через верхні дихальні шляхи [29 – 31]	–	–	–	–	Японія	розробка
2.	Пристрій для швидкої гіпотермії [34]	–	–	–	–	США	розробка
3.	Інтраназальна система QuickCool [35]	–	–	–	–	Швеція	розробка
4.	Фарингальний охолоджуючий манжет [36]	–	–	–	–	Японія	розробка
5.	Прилад для гіпотермії головного мозку людини RhinoChill [32, 33]	4.8	39×26×16	–	–	США	серійне виробництво
<i>Прилади для охолодження голови людини через зовнішні покриви</i>							
6.	Апарат для лікувальної гіпотермії [23]	65	94×45×52	–	–	Росія	розробка
7.	Прилад для гіпотермії «Холод 2Ф» [17 – 19]	–	–	–	–	Росія	розробка
8.	Прилад для краніоцеребрального охолодження Blanketrol- II [20]	67	43×43×95	–	–	США	серійне виробництво
9.	Прилад для церебральної гіпотермії при лікуванні важких черепно-мозкових травм CoolSystem [21]	–	–	–	–	США	розробка
10.	Пристрій для охолодження голови людини Sovika GmbH [22]	–	–	–	–	Німеччина	серійне виробництво
11.	Термоелектричний прилад у вигляді шолому для охолодження голови людини [28]	–	–	–	200	Туреччина	розробка
12.	Термоелектрична система для охолодження новонароджених Olympic Cool-cap System [26, 27]	52	132×43×57	500 – 700	–	США	серійне виробництво

Про ефективність використання термоелектричного охолодження

З наведеного вище аналізу робіт [17 – 36] видно, що наявна апаратура для охолодження голови людини – це переважно габаритні стаціонарні прилади на основі компресорних холодильних агрегатів. Середня маса таких приладів становить $50 \div 70$ кг за об'єму $0.2 \div 0.3$ м³, енергоспоживанні 500 – 700 Вт та холодопродуктивності – близько 200 Вт (табл. 1). При цьому електричне живлення приладів передбачено тільки від мережі 110 ÷ 220 В змінного струму. Це, в свою чергу, обмежує використання таких приладів у нестаціонарних умовах лікування (наприклад, у медичному транспорті – автомобілях, гелікоптерах, літаках тощо).

Легко переконатися, що на основі термоелектричного охолодження можна створити портативний термоелектричний прилад для охолодження голови людини, що матиме значно нижчі масо-габаритні характеристики порівняно з існуючими аналогами. Для цього виконаємо прості оціночні розрахунки.

Розглянемо модель термоелектричного приладу для охолодження голови людини (рис. 13).

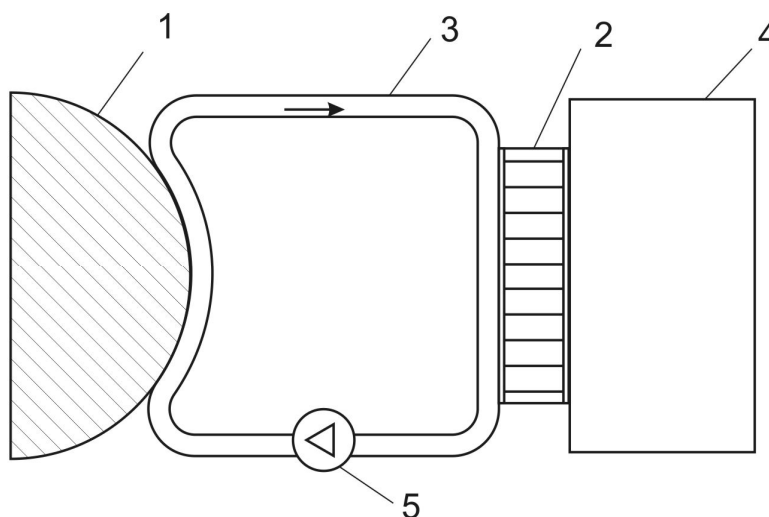


Рис. 13. Модель термоелектричного приладу для охолодження голови людини:

- 1 – голова людини, 2 – термоелектрична система охолодження,
3 – рідинна система теплообміну, 4 – рідинний (або повітряний) радіатор,
5 – циркуляційний насос

З медичних вимог відомо [1 – 10], що мінімально допустима температура поверхні голови людини становить $+2^{\circ}\text{C}$. Середня температура навколишнього середовища в умовах лікувальних закладів переважно становить $+20^{\circ}\text{C}$. Теплопередача від голови людини 1 до термоелектричної системи охолодження 2 здійснюється за допомогою рідинної системи теплообміну 3. При цьому передача тепла від термоелектричної системи охолодження 2 в навколишнє середовище може відбуватися двома шляхами – рідинним або повітряним. Для кращих рідинних теплообмінників температурні втрати становлять $7 \div 8^{\circ}\text{C}$ [41, 42], у випадку використання кращих повітряних радіаторів – $10 \div 20^{\circ}\text{C}$ [41, 43]. З врахуванням втрат перепад температури на термоелектричних модулях становитиме від $\Delta T \approx 30^{\circ}\text{C}$ за використання обох рідинних систем теплообміну до $\Delta T \approx 45^{\circ}\text{C}$ за використанням рідинної та повітряної систем теплообміну. Для такої задачі найкраще підходять спеціально розроблені в Інституті термоелектрики термоелектричні модулі АЛТЕК-011, що характеризуються підвищеним значенням максимального перепаду температур [44]. Навантажувальні характеристики таких модулів наведено на рис. 14.

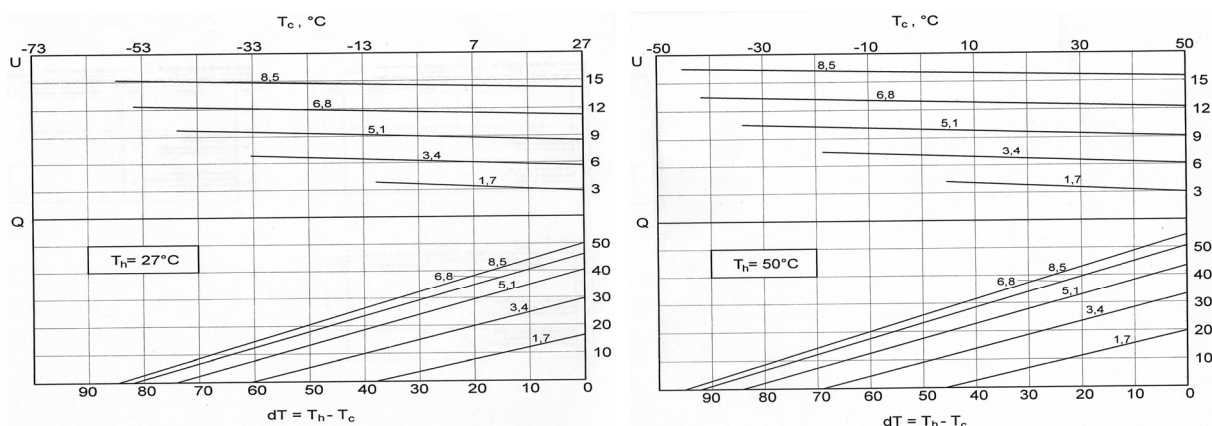


Рис.14. Навантажувальні характеристики термоелектричних модулів АЛТЕК-011.

З рис. 14 видно, що за заданого перепаду температур на термоелектричному модулі $\Delta T \approx 30 \div 45^\circ\text{C}$ за оптимального електричного струму холодопродуктивність одного модуля становитиме $Q \approx 20 \div 30$ Вт. Звідси випливає, що для забезпечення зазначеної вище холодопродуктивності приладу на рівні 200 Вт необхідно 7–10 шт. термоелектричних модулів. З урахуванням системи теплообміну об'єм такого приладу становитиме 10–15 літрів, а маса – 5–7 кг.

Крім того, прилад на основі термоелектричного охолодження легко адаптувати до живлення від бортової мережі транспортного засобу 12–24 В постійного струму. Таким чином, термоелектричні прилади для охолодження голови людини мають незаперечні переваги перед традиційними компресорними (у 10 та 20 разів менші маса й об'єм відповідно, а також у 2.5–3 рази енергоспоживання) і при цьому забезпечують необхідну холодопродуктивність на рівні 200 Вт.

При проектуванні приладу для охолодження голови людини необхідно врахувати специфіку теплофізичних процесів організму людини. Проведені в роботах [37–39] дослідження охолодження голови людини через зовнішні покриви показали, що такий спосіб охолодження головного мозку людини є недостатньо ефективним, оскільки досягається пониження температури приповерхневого шару мозку лише до $+36^\circ\text{C}$. Попри це відома також робота [40], що демонструє більш ефективне охолодження мозку людини (до $+34^\circ\text{C}$) шляхом охолодження шиї в області розміщення сонних артерій. Очевидно, що найбільш ефективним буде використання обох способів охолодження мозку. Тому для такої мети прилад має містити і охолоджуючий шолом для голови, і охолоджуючий манжет для шиї.

Наведений аналіз свідчить про те, що справді можна створити портативний термоелектричний прилад для охолодження голови людини, який матиме меншу масу та об'єм порівняно з існуючими аналогами на основі компресорних холодильних агрегатів. Такі прилади потенційно матимуть широке практичне використання у медицині, що підвищить ефективність та якість надання невідкладної медичної допомоги в системі охорони здоров'я.

Висновки

1. Прилади для охолодження голови людини (зазвичай на основі компресорних холодильних агрегатів) цілком забезпечують необхідні температурні умови, однак через великі габарити та високе енергоспоживання ускладнюється їх використання у нестационарних умовах лікування (наприклад, у медичному транспорті – автомобілях, гелікоптерах, літаках тощо).
2. Встановлено, що справді можна створити портативний термоелектричний прилад для охолодження голови людини, що матиме значно нижчі масо-габаритні характеристики (у 10 і 20 разів менші масу та об'єм відповідно, а також у 2.5–3 рази менше енергоспоживання) порівняно з існуючими аналогами на основі компресорних холодильних агрегатів.

3. Встановлено, що для підвищення ефективності охолодження головного мозку людини термоелектричний прилад має містити й охолоджуючий шолом для голови, і охолоджуючий манжет для шиї. Такі прилади потенційно можуть бути перспективними у медицині в екстрених ситуаціях (у разі інсультів, інфарктів, порушень мозкового кровообігу, гострої серцево-судинної недостатності, травм голови та гіпоксії головного мозку людини).

Література

1. Неговский В.А. Оживление организма и искусственная гипотермия. – М.: Медгиз, 1960. – 302 с.
2. Буков В.А. Холод и организм. Вопросы общего глубокого охлаждения животных и человека. - Л., 1964. – 216 с.
3. Угрюмов В.М. Тяжелая закрытая травма черепа и головного мозга. – М.: Медицина, 1974.
4. Дарбинян Т.М., Зиракадзе А.Н., Зольников С.М., Кинтрая П.Я., Комаров Б.А., Копшев С.Н., Купен Н.П., Чачава К.Д. Гипотермия искусственная. – Москва издательство «Советская энциклопедия». – 1989.
5. Иващенко Е.І. Изменение УПП головного мозга в больных геморрагическим ОНМК при воздействии локальной краниocereбральной гипотермии в первые часы инсульта // Мат. лаб. возрастной физиологии мозга ГУ НИИ мозга РАМН. – М., 1995. – С. 23.
6. The hypothermia after cardiac arrest study Group. Mild therapeutic hypothermia to improve the neurologic outcome after cardiac arrest // NEJM. 2002. – Vol. 364. – No 8. – P. 549 – 556.
7. Prandini M.N., Neves Filho A., Lapa A.J., Stavale J.N. Mild hypothermia reduces polymorphonuclear leukocytes infiltration in induced brain inflammation // Arq. Neuropsiquiatr. 2005. – Vol. 63. – No 3B. – P. 779 – 784.
8. Усенко Л.В., Царев А.В. Искусственная гипотермия в современной реаниматологии // Общ. реаниматол. 2009. – Т. V. – № 1. – С. 21 – 23.
9. Белоус А.М., Грищенко В.І. Кробиология. – Киев: Наук.думка, 1994. – 431 с.
10. Шевелёв О.А., Бутров А.В. Технологии лечебной гипотермии в интенсивной терапии и реаниматологии // Неотложная медицина. – № 3. – 2010. – с. 45-49.
11. Копшее С.Н. Краниocereбральная гипотермия в акушерстве. – М.: Медицина, 1985. – 111 с.
12. Савельева Г.М., Шалина Р.І., Смирнова А.А., Кунях Ж.Ю., Евстратова О.П., Симухина М.А. Асфиксия доношенных новорожденных. Комплексная терапия с использованием краниocereбральной гипотермии // Акушерство и гинекология. – 2015.
13. Справочник по психиатрии. Издание второе, переработанное и дополненное. Под редакцией А.В. Снежневского. – М.: «Медицина». – 1985.
14. Сосин І.К., Бабийчук Г.А., Гуревич Я.Л., Филатов М.К., Згонникова Т.Б. Клинические результаты использования краниocereбральной гипотермии для лечения больных алкоголизмом // Кробиология. – №4. – 1990. – с. 36 – 41.
15. Чепкий А.П., Трещинский А.І. Лечебная гипотермия. – К.: Здоровье. – 1969. – 203 с.
16. Караськов А.М., Ломиворотов В.Н., Зельман В.Л., Постнов В.Г. Защита мозга при кардиохирургических операциях в условиях глубокой гипотермической остановки кровообращения // Материалы симпозиума «сердце-мозг» съезда кардиологов и кардиохирургов СФО. – с.66 – 68.
17. В. Harris, P.J.D. Andrews, G.D. Murray, J. Forbes, O. Moseley. Systematic review of head cooling in adults after traumatic brain injury and stroke. Health Technology Assessment 2012; Vol. 16, No.45.
18. Смирнов О. Новый способ охлаждения (или нагрева) тела и устройство для черепно-мозговой гипотермии. Биомед. 1968; 2: 343 – 347.
19. Смирнов О. Способ повышения эффективности воздушной гипотермии и устройство для охлажде-

20. ния мозга. Биомед. 1969; 3: 257 – 260.
21. Cincinnati Sub-Zero. [[Http://Www.Cszmedical.Com/](http://Www.Cszmedical.Com/)].
22. Harris OA, Muh CR, Surlles MC, Pan Y, Rozycki G, Macleod J, et al. Discrete cerebral hypothermia in the management of traumatic brain injury: a randomized controlled trial. J Neurosurg. 2009;110:1256 – 1264.
23. Patent US 20100168825 A1. Device for cooling a body part/ Ingrid Barbknecht.-2010.
24. <http://www.cmed-plus.ru/atg.html>.
25. Анагычук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. -К.: Наук. мысль. – 1979. – 768 с.
26. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. Изд.2-е. – Л.: Наука, 1967. – 283 с.
27. "Cool-Cap System Gets FDA Nod". Medgadget.com. Retrieved 2009 – 10 – 13.
28. "Cool-Cap System – Children's Hospital – Scott & White – Central Texas". Sw.org. Retrieved 2009 –10 – 13.
29. Ахиска Р., Гулер І., Явуз А.Х., Топрак А. Система контроля термоэлектрического охладителя мозга с нечетким алгоритмом // Термоэлектричество. – №2. – 2008. – с. 64 – 70.
30. Dohi K, Jimbo H, Abe T, Aruga T. Positive selective brain cooling method: a novel, simple, and selective nasopharyngeal brain cooling method. Acta Neurochirurg Suppl. 2006;96:409 – 412.
31. Shuaib A, Kanthan R, Goplen G, Griebel R, el-azzouni H, Miyashita H, et al. In-vivo microdialysis study of extracellular glutamate response to temperature variance in subarachnoid hemorrhage. Acta Neurochir Suppl 1996;67:53 – 58.
32. Dohi K, Jimbo H, Ikeda Y, Matsumoto K. Pharmacological brain cooling (PBC) by indomethacin; a non-selective cyclooxygenase (COX) inhibitor in acute hemorrhagic stroke. Nosotchu 2000; 22, P. 429 – 434.
33. Sung G, Torbey M, Abou-Chebl A. Rhinochill: a novel brain hypothermia delivery device. Neurology 2009; 72, A75.
34. <http://www.benechill.com>.
35. <http://eng.jhu.edu/wse/cbid/page/Rhid-rapid-hypothermia-induction-device>.
36. Covaciu L. Intranasal cooling for cerebral hypothermia treatment. Phd thesis. Uppsala: Uppsala University; 2010.
37. Takeda Y, Fumoto K, Naito H, Morimoto N. Development of a pharyngeal cooling system that enables brain temperature to be immediately reduced. Crit Care Med 2009;37:506.
38. Kalpana Pathak, Nansen Yu, Andrew Shoffstall, Laura Zheng. Modeling Heat-Transfer of the Olympic Cool-Cap System // BEE 453 Final Project. – г. 1 – 23.
39. F.E.M. Janssen, G.M.J. Van Leeuwen and A.A. Van Steenhoven. Modelling of temperature and perfusion during scalp cooling. Phys. Med. Biol. 50 (2005). pp. 4065 – 4073.
40. Brian H. Dennis, Robert C. Eberhart, George S. Dulikravich, Steve W. Radons. Finite element simulation of cooling of realistic 3-d human head and neck. Journal of biomechanical engineering. January 2004.
41. Keller E., Mudra R., Gugl C., Seule M., Mink S., Fröhlich J. Theoretical evaluations of therapeutic systemic and local cerebral hypothermia // J Neurosci Methods. – 2009. – Apr. 15. – 178(2):345-9. doi: 10.1016/j.jneumeth.2008.12.030. Epub 2009 Jan 9.
42. Теплообменные приборы и системы для термоэлектричества. Отчет о научно-исследовательской работе: Институт термоэлектричества, 2012 г., 164с.
43. Анагычук Л.І., Прибила А.В. О влиянии теплообменных систем на эффективность термоэлектрических приборов // Термоэлектричество. – № 3. – 2012. – с. 39 – 44.
44. Анагычук Л.І., Кузь Р.В., Прибила А.В. О влиянии системы теплообмена на эффективность термоэлектрического кондиционера // Термоэлектричество. – № 1. – 2013. – с. 75 – 81.
45. <http://inst.cv.ua>.

Надійшла до редакції 27.08.2015

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Стаття повинна відповідати профілю журналу. Зміст статті має бути чітким, стислим, без повторень.

В редакцію направляють електронну версію статі.

Текст статті повинен бути набраним у текстовому редакторі не нижче MS Word 6.0/7.0.

Параметри сторінки: «зеркальні поля» верхнє поле – 2,5 см, нижнє поле – 2,0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього – 1,27 см, нижнього – 1,27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

Статті подаються англійською мовою для англійськомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів статті подаються англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 12. За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
 - ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру;
 - назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру; назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заглавними буквами полу жирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
 - анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
 - ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
 - основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;
- формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;
- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використовувані символи повинні бути пояснені;
 - рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними, осі графіків - паралельними краям листа, усуваючи тим самим можливість появи

зрушення кутів при масштабуванні;

таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

- список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

– Журнальна стаття: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва статті, назва журналу, номер випуску, рік, номер сторінки (першої та останньої сторінок статті).

– Книга: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва книги, номер тому або видання, місто, де видавалася, видавництво, рік, число сторінок.

– Патент: Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.

– Якщо в джерелі більше одного автора, то вказують всі прізвища та ініціали. Не використовуйте скорочення "і інші".

До статті додається:

- лист з клопотанням про публікацію (від організації, де виконувалась робота, або від авторів статті);

- відомості про автора (авторів): прізвище, ім'я, по батькові російською та англійською мовами; повна назва та поштова адреса установи, де працює автор, науковий ступінь, посада, номер телефону, електронна пошта;

- кольорова або, як виняток, чорно-біла фотографія автора (авторів). При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться;

- заява автора такого змісту:

Ми, що нижче підписалися автори, передаємо засновникам і редколегії журналу «Термоелектрика» право на опублікування статті. українською, російською та англійською мовами. Ми підтверджуємо, що дана публікація не порушує авторського права інших осіб чи організацій.

Дата

Підписи