

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 2

2016

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

О.Я. Лусте

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. 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 Н.В. Харбака

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, Головноштамт, 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: 25.05.2016 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, 2016

ЗМІСТ

Теорія

- Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р.* Про хімічний зв'язок поліморфних модифікацій заліза 5
- Ніколаєва А.А., Конопко Л.А., Рогацький К., Шепелевич В., Прокошин В.І., Гусакова С.В., Бодюл П.П., Грицко Р.* Термоелектричні властивості фольг напівметалевих і напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sbx$ 19

Технології

- Антонюк В.В., Скрипський І.М., Кречун М.М.* Вплив підготовки поверхні на механічні властивості контактів антидифузійних структур для ТЕМ на основі телуриду вісмуту 29
- Анатичук Л.І., Прибила А.В.* Порівняльний аналіз термоелектричних та компресійних теплових насосів для індивідуальних кондиціонерів 33

Конструювання

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.* Охолодження головного мозку людини термоелектричними засобами 43
- Максимук М.В.* Комп'ютерне проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на бензиновому паливі 52
- Дудаль В.О., Кузь Р.В.* Розподіли температур у ґрунті і можливості підземних термоелектричних генераторів 63

Метрологія і стандартизація

- Лисько В.В.* Температурні залежності похибок вимірювання теплопровідності абсолютним методом 69

Термоелектричні вироби

- Ісмаїлов Т.А., Міспахов І.Ш., Євдулов О.В., Євдулов Д.В.* Термоелектричний пристрій для короткочасного зберігання й перевезення біологічних матеріалів 82

Новини

- Аракелов Г.А. 87
- Булат Л.П. 88
- Соколов О.Б. 90

УДК 537.32

Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р.

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

ПРО ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ПОЛІМОРФНИХ МОДИФІКАЦІЙ ЗАЛІЗА

Запропоновано комплексний підхід до вивчення нових термоелектричних матеріалів на основі скутерудитів, до складу яких входить залізо. Робоча модель вибиралася із врахуванням експериментальної інформації про термодинамічні властивості системи, розрахунків структурних змін поліморфних модифікацій, силових і енергетичних характеристик хімічного зв'язку заліза, що дає можливість оптимізувати характеристики одержуваного матеріалу.

Ключові слова: хімічний зв'язок, силові й енергетичні характеристики, матеріалознавство.

An integrated approach to studying new skutterudite-based thermoelectric materials which include iron was proposed. The operating model was chosen with regard to experimental information on the thermodynamic properties of the system, calculations of structural changes of polymorphous modifications, the force and energy characteristics of iron chemical bond which allows performance optimization of the resulting material.

Key words: chemical bond, force and energy characteristics, material science.

Вступ

Питання створення нових термоелектричних матеріалів із заданим комплексом фізико-хімічних властивостей ставить перед матеріалознавством завдання створення теорії, що відкриває можливість обґрунтованого розв'язання цієї проблеми з позицій хімічного зв'язку.

Такі матеріали повинні мати високу електропровідність і низьку теплопровідність, а також комплекс фізико-хімічних властивостей, що обмежують варіанти вибору вихідних компонентів для їхнього синтезу. З однієї сторони одержувані матеріали повинні мати періодичну структуру для електронних хвиль, довжина яких у десятки раз перевищує міжатомні відстані ($\lambda_{el} \sim 10^6$ см), у той час як коливання ґратки мають довжину хвилі ($\lambda_{sp} \sim 10^8$ см). Ця відмінність λ_{el} і λ_{sp} робить можливим створити в ґратці кристала такі неоднорідності, які були б ефективними для розсіювання фононів і практично не розсіювали електронних хвиль (не знижували рухливість носіїв струму). Такі неоднорідності й створюються шляхом введення в ґратку домішкових атомів або створення твердих розчинів на основі хімічних сполук, які кристалізуються в подібних ґратках, утворюючи надґратки – періодичні напівпровідникові структури.

Особливого значення набувають розробки методів дослідження речовин, що характеризуються декількома поліморфними модифікаціями, а також напівпровідникових матеріалів на основі елементів перехідної групи таблиці Менделєєва, до яких належить залізо. Термоелектричні матеріали на основі скутерудитів кристалізуються в структурі деформованого перовскіту AB_3 з порожниною в центрі кластера об'ємно-центрованої кубічної ґратки. Одним з методів оптимізації термоелектричних характеристик такого матеріалу є розміщення атомів металу в цих порожнечах для створення заповнених скутерудитів. Атоми, які заповнюють порожнечі, можуть виступати як донори або акцептори, а також як центри, сильно розсіюючі фонони. На основі антимонідів $La_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$, $Ce_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$, $Ce_3Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ отримані

напівпровідникові матеріали як *n*- так *p*-типу [1–5]. Як проводити оптимізацію термоелектричних властивостей у таких матеріалах? Яка динаміка формування хімічного зв'язку? Яка природа поліморфних перетворень? Як змінюється валентність? Відповіді на ці та пов'язані з ними питання можна знайти в даній роботі, яка присвячена комплексному розгляду особливостей структури хімічного зв'язку заліза, як базового компонента нових матеріалів. Для розв'язання цього завдання необхідно об'єднати формалізм теорії хімічного зв'язку з моделями теорії плавлення, термодинаміки й статистичної фізики, теорії пружності й мікроскопічної теорії кристалічної ґратки. Такий підхід дає можливість пояснити природу поліморфних перетворень, динаміку формування хімічних зв'язків, а отже й властивостей матеріалів, одержуваних на основі заліза.

Розроблювані моделі мають враховувати різні види руху й взаємодії атомів, що утворюють хімічні зв'язки, відтворювати залежність термодинамічних функцій від видів руху і взаємодій, а також динаміку формування хімічних зв'язків із переходом з рідкого стану у твердий і навпаки (фазових переходів першого роду), відтворювати динаміку поліморфних перетворень як у рідкому, так і у твердому стані (фазових переходів другого роду).

У зв'язку з цим у пропонованій роботі зроблено узагальнення методів теорії коливального плавлення з врахуванням коливального й прецесійно-оберткового видів руху атомів, що утворюють хімічні зв'язки в наближенні моделі ангармонічного осцилятора. Оцінка внеску прецесійно-оберткового руху здійснювалася за допомогою розв'язку оберненої задачі шляхом порівняння результатів розрахунків з експериментальними значеннями температурної залежності теплоємності й узагальнення статистичних моделей.

Хімічний зв'язок і статистичні моделі

Аналізуючи властивості заліза, слід зазначити поліморфізм цього елемента, завдяки якому відбувається його термообробка, без якої залізо як основа сталі й багатьох інших матеріалів, не одержало б такого широкого поширення. До температури 912 °С залізо наявне в α -модифікації з об'ємноцентрованою кубічною кристалічною ґраткою, за більш високої температури – γ -заліза із гранецентрованою кубічною ґраткою, вище 1394 °С знову міняється тип ґратки на об'ємноцентровану кубічну.

Механізм і швидкість поліморфних перетворень визначаються енергетичними характеристиками вихідних і кінцевих структур, що залежить від типу хімічного зв'язку й способу розміщення атомів у структурі.

Такий розгляд елемента дає можливість пояснити ряд його властивостей. Однак для створення нових матеріалів на основі заліза необхідна додаткова інформація про механізми формування хімічного зв'язку, тому що це може призводити до створення матеріалу як *n*- так і *p*-типу.

На відміну від загальновідомих методів структурної хімії [6], коли спочатку розглядається електронна будова атомів, вибирається тип гібридизації, а потім порівнюються отримані результати з експериментом, у пропонованій роботі розв'язана обернена задача: за експериментальними даними рентгеноструктурного аналізу визначені координати атомів елементарної комірки й знайдені просторові кути між напрямками зв'язків атомів [7–9]. Гібридні функції атомів, наприклад, у наближенні найпростішої *sp*-гібридизації [7], записували у вигляді системи лінійних комбінацій *s*- і p_x, p_y, p_z -орбіталей відповідно:

$$\varphi_i = a_i + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z, \quad (1)$$

де a_i, b_i, c_i, d_i – коефіцієнти розкладання гібридних орбіталей.

Якщо гібридні орбіталі представлені в загальному вигляді (1), то кут між ними Θ_{ij} визначається (як кут між двома векторами φ_i і φ_j) умовою [8]:

$$\cos\Theta_{ij} = -\frac{a_i \cdot a_j}{\sqrt{1-a_i^2} \cdot \sqrt{1-a_j^2}}. \quad (2)$$

Позначення ті ж, що й у формулі (1). Підставляючи чисельні значення просторових кутів Θ_{ij} у формулу (2) і записуючи (2) для всіх можливих значень i та j , що допускаються симетрією задачі, була отримана система рівнянь для знаходження коефіцієнтів a_i . Для знаходження коефіцієнтів b_i , c_i , d_i використовували умови ортонормування функцій:

$$\begin{cases} |\varphi_i|^2 = 1, \\ (\varphi_i \cdot \varphi_j) = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Підставляючи в (3) усі можливі значення i й j та знайдені раніше значення коефіцієнтів a_i , отримали систему рівнянь для знаходження невідомих коефіцієнтів b_i , c_i , d_i , що у свою чергу дало можливість знайти розподіл електронної густини між атомами, яка відповідає реальним міжатомним відстаням і кутам між напрямками зв'язків. Наявність такої інформації робить можливим скоротити степінь секулярних рівнянь у розрахунках зонної структури досліджуваної речовини. Аналогічно проводиться врахування p -, d -, f -оболонки. Побудована в такий спосіб реальна модель заліза дала можливість здійснити врахування найменших міжатомних відстаней заліза не відповідних найменшим міжатомним відстаням ідеальних ґраток. Схему міжатомних відстаней і хімічних зв'язків ідеальної й реальної ОЦК ґратки α -Fe і ГЦК ґратки γ -Fe наведено на рис. 1, 2.

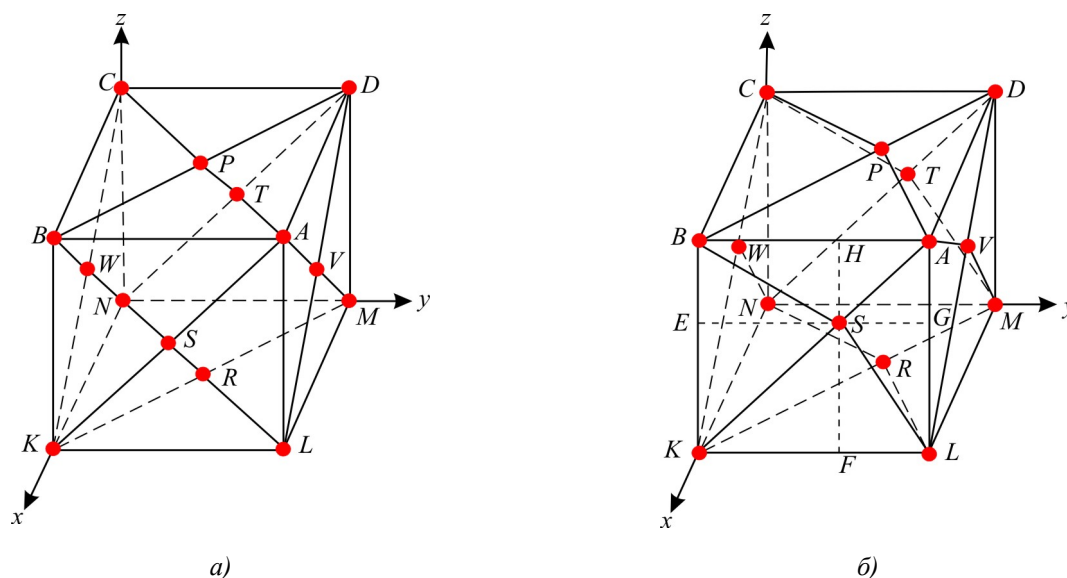


Рис. 1. Схема міжатомних відстаней і хімічних зв'язків перших і других сусідів:
 а) ідеальної ГЦК-ґратки заліза; б) реальної ГЦК-ґратки заліза
 (перших сусідів - $r_1 = SA$, $r_2 = SB$, $r_3 = SL$, $r_4 = SK$ і
 других сусідів - $r_5 = 2 \cdot SH$, $r_6 = 2 \cdot SG$, $r_7 = AB$, $r_8 = 2 \cdot SE$, $r_9 = 2 \cdot SF$).

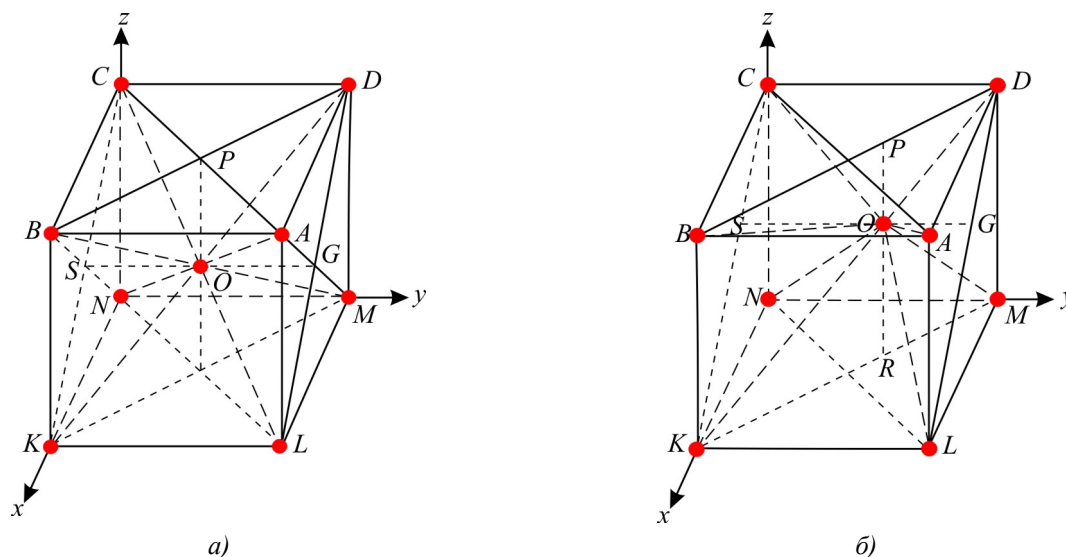


Рис.2. Схема міжатомних відстаней і хімічних зв'язків перших і других сусідів:
 а) ідеальної ОЦК-ґратки заліза; б) реальної ОЦК-ґратки заліза
 (перших сусідів – $r_1 = OD, r_2 = OM, r_3 = OL, r_4 = OC, r_5 = ON, r_6 = OK$ і
 других сусідів – $r_7 = 2 \cdot OG, r_8 = AB, r_9 = 2 \cdot OS, r_{10} = 2 \cdot OP, r_{11} = 2 \cdot OR$).

Оцінку силових постійних хімічних зв'язків заліза здійснено методом [10], з використанням експериментальних чисельних значень пружних модулів [11]. При цьому у випадку ГЦК структури γ -Fe враховувалося 9 нееквівалентних відстаней, а у випадку ОЦК α -Fe – 11 міжатомних відстаней і силові постійні наведені відповідно в табл. 1, 2.

Для прогнозування можливих особливостей поведінки досліджуваних модифікацій заліза в процесах плавлення, кристалізації, поліморфних перетворень необхідно мати енергетичні параметри, що характеризують хімічні зв'язки. У нашому випадку – це характеристичні частоти коливань атомів уздовж хімічних зв'язків, описуваних нееквівалентними гібридними орбіталями.

Задача знаходження характеристичних частот вирішувалася методом теорії коливань [12]. У її розв'язуванні вихідними були вирази для кінетичної й потенціальної енергії коливань, як квадратичної функції швидкостей і координат, на основі яких і відбулися рівняння коливального руху.

Розрахунки характеристичних частот зводилися до розв'язку секулярних рівнянь у випадку ГЦК – структури 9-го порядку, а у випадку ОЦК – 11 порядку. Результати цих розрахунків наведено в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Міжатомні відстані, силові й енергетичні характеристики хімічного зв'язку γ -Fe.

Параметри	$r_i, \text{Å}$	$f_b, \text{Н/м}$	$\omega_i \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$	$T_b, \text{К}$
i				
1	2.41	75	5.7	1652
2	2.508	69.25	5.47	1584
3	2.6458	62.23	5.18	1501.8
4	2.7354	58.2	5.012	1452.62
5	3.3092	39.8	4.14	1200.7
6	3.50448	35.56	3.917	1135
7	3.637	32.93	3.77	1092.52
8	3.76952	30.65	3.64	1054
9	3.9648	27.7	3.46	1002

Таблиця 2

Міжатомні відстані, силові й енергетичні характеристики хімічного зв'язку α -Fe.

Параметри	$r_i, \text{Å}$	$f_b, \text{Н/м}$	$\omega_i \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$	$T_b, \text{К}$
i				
1	2.41	54	4,8271	1400.9
2	2.435	52.9	4.78	1385.7
3	2.4598	51.8	4.73	1371.6
4	2.508	49.86	4.638	1346
5	2.532	48.9	4.59	1332.6
6	2.5559	47.857	4.54	1318
7	2.69831	43	4.3	1249.68
8	2.86645	38.08	4.05	1175.66
9	3.03459	34	3.83	1111.9
10	3.99394	19.6	2.9	843.54
11	4.1136	18.53	2.828	820.24

Наведений вище підхід дав можливість розв'язати низку технологічних завдань, пов'язаних із процесами плавлення й кристалізації досліджуваних матеріалів з позицій хімічного зв'язку.

Детальний розгляд показав, що процес плавлення залежить від структури кристалічних тіл, а різноманітність кристалохімічних властивостей обумовлює неоднозначність законів плавлення [13 – 14]. При вивченні взаємозв'язку між кристалічною будовою й плавленням слід якомога повніше описати структуру кристала, розплаву, методи й моделі, що описують перехід із твердого стану в рідкий. У зв'язку із цим у цій роботі розглянуто математичні моделі, що дозволяють описати характер руху мікрочастинок і термодинамічні властивості, обумовлені як гармонічними так і ангармонічними коливаннями, а також модель ротатора, у якій за низьких температур наявні гармонічні коливання, а з підвищенням температури амплітуда цих коливань зростає доти, поки не буде подоланий енергетичний бар'єр, що відповідає найменшій енергії хімічного зв'язку найбільш віддалених атомів, описуваних нееквівалентними гібридними орбіталями (характеризуються найменшою енергією зв'язку).

Із цього моменту починаються поліморфні перетворення, які супроводжуються змінами структури й термодинамічних властивостей.

При цьому радіус прецесійної орбіти, що визначає величину обертового моменту атомів розглянутої нееквівалентної орбіталі, а отже й магнітні властивості й параметри доменів, безпосередньо пов'язані результатами калориметричних вимірювань і тим самим одержуємо можливість оцінити внески в термодинамічні функції (зокрема, в теплоємність, ентропію і т.д.) за рахунок збільшення моменту інерції коливного ротатора в порівнянні з неколивним, а також поздовжнє розтягання нееквівалентних гібридних орбіталей, пов'язане зі збільшенням об'єму.

Узгодженість між значеннями величин, отриманих за допомогою розрахунків оберненої задачі з використанням результатів калориметричних вимірювань, підтверджує правильність молекулярних моделей, на яких базуються формули статистичної механіки.

Модель теорії механічного плавлення Ліндеманна й поправки до моделі жорсткого ротатора й ангармонічного осцилятора

Нестабільність кристалічних ґраток за нагрівання пов'язана зі структурними змінами. Спроби

вивчення цих змін, що призводять до плавлення, привели до появи низки теорій, які можна розділити на 2 групи:

- ті, у яких основна увага приділена наслідкам збільшення об'єму;
- ті, у яких головна роль відведена коливанням кристалічної ґратки.

Перші використовуються в статистичних термодинамічних моделях об'ємного розширення й дають можливість зв'язати ентропію плавлення молекулярних кристалів зі структурою молекул.

Другі приводять до висновку, що плавлення включає певне посилення теплового руху. Ця ідея вперше одержала конкретний математичний вираз у запропонованій Ліндеманном теорії коливальної нестабільності кристалічних ґраток, що призводить до плавлення. Ліндеманн одержав рівняння [13]

$$T_{КОЛ} = c v_E^2 V_K^{\frac{2}{3}} M. \quad (4)$$

Воно зв'язує характеристичну частоту v_E в “ідеальному” кристалі з температурою коливального плавлення $T_{КОЛ}$, молекулярним об'ємом V_K і атомною масою M , c – константа. Результати оцінки температур коливального плавлення нееквівалентних хімічних зв'язків α - і γ -модифікацій заліза наведено в табл.1, 2.

Передбачалося, що константа c має однакові значення для кристалів подібної будови й підраховувалася по температурі плавлення якої-небудь однієї речовини.

Однак відхилення значень параметра Ліндеманна були значні навіть у випадку простих металів. Вихідна модель не дала можливості побудувати однофазну теорію коливального плавлення.

У той же час модель Ліндеманна зручно використовувати для знаходження «кооперативних» залежностей між різними фізичними властивостями твердих тіл, пов'язаних із $T_{пл}$. Одна із причин полягає в тому, що енергія позиційного розупорядкування кристала тісно пов'язана з відтворюючими силами, що діють при коливаннях кристалічної ґратки; кожен із цих величин можна використовувати для опису інших фізичних властивостей кристала.

Слід також зазначити, що втрата стійкості певними типами коливань кристалічної ґратки цілком слухні за поліморфних перетворень, що призводять до зміни структури кристала. Тому що механізми плавлення навіть у найпростіших кристалів можуть бути різними, а співвідношення $T_{пл} \geq T_{КОЛ}$, що визначають характер плавлення, залежать від випадку, – необхідна «кооперативна» реалістична модель.

Така модель повинна задовільно описувати ангармонічні ефекти, щоб установити, чи може який-небудь механізм коливань викликати процес плавлення, випереджаючи за деякого тиску різні термодинамічні механізми розупорядкування.

Інша особливість такої моделі полягає в переході від квазікристалічного до квазірідкого стану системи, які характеризуються коливальними прецесійно-обертальними, обертальними й поступальними видами руху мікрочастинок; відображати з єдиних позицій взаємозв'язок цих видів руху з термодинамічними характеристиками розглянутої системи, такими як теплоємність, ентропія і т.д.

Створення такої моделі вимагає детального розгляду вихідних положень теорії з позицій хімічного зв'язку. Таким чином, побудова реалістичної моделі призводить до узагальнення різносторонньої експериментальної інформації про властивості фізико-хімічної системи, розрахунків структурних змін, силових і енергетичних характеристик хімічного зв'язку й далі, шляхом розв'язку обернених задач системи термодинамічних рівнянь, розрахувати технологічні параметри одержуваних матеріалів, що у свою чергу веде до становлення інформаційно-енергетичного підходу, який дозволяє змінювати характеристики одержуваного матеріалу в потрібному напрямку.

У зв'язку з цим формулу (4) зручно використовувати для знаходження залежності між фізичними властивостями, пов'язаними з температурою руйнування окремих хімічних зв'язків.

Дослідження механізмів взаємодії між атомами, молекулами й іншими елементарними системами [15] показали, що зміна об'єму має проявлятися, по-перше, у зміні дипольного моменту молекул на величину $\Delta P = \alpha F$, де α – їх поляризованість (куди входить, крім іонної, також і електронна складова), а по-друге, – у зменшенні частоти внутрішньомолекулярних коливань іонів у молекулах на деяку величину, пропорційну напруженості локального поля F , що є мірою тієї частини енергії зв'язку між молекулами, яка відповідає їхній дипольній взаємодії. Це зменшення частоти ν може бути обчислене, якщо відомий коефіцієнт ангармонічності g у виразі енергії, що враховує внесок ангармонічних коливань у термодинамічні властивості [15]

$$\Delta U = \frac{1}{2} \nu x^2 - \frac{1}{8} g x^3, \quad (5)$$

який визначає залежність потенціальної енергії молекули від зміни її довжини x . Розрахунки термодинамічних функцій являють собою складну задачу, яка зводиться до обчислення статистичних сум [16]. Тому в цьому випадку використовують різні модельні представлення гамільтоніанів. Розрахунки термодинамічних функцій у наближенні ідеального газу значно спрощуються, однак вони не відображають реальних взаємодій у досліджуваних матеріалах.

Тому доводиться ускладнювати розглянуті моделі. Однією з перших таких спроб були розрахунки статистичної суми гармонійного одномірного осцилятора, де вже враховувалася пружна взаємодія між двома частками. Така модель дала можливість установити залежність частоти від температури, побудувати термодинамічні функції. Однак вона не відображає особливостей взаємодій у системі, пов'язаних із процесами плавлення й кристалізації. У цій моделі неможлива дисоціація молекули.

Ускладнення моделі у пропонованій роботі здійснено шляхом урахування впливу ангармонізму, обумовленого коливально-обертальним рухом атомів і врахуванням впливу енергії дисоціації на формування хімічного зв'язку поліморфних модифікацій заліза.

Розрахунки класичної обертальної статистичної суми здійснювались у наближенні, що нееквівалентні орбіталі формують тверде тіло й виконуються закони класичної механіки. Енергія такої двоатомної «молекули» дорівнює сумі енергії прецесійно-обертального руху атомів масою m_a і m_b по кругових орбітах, зображених на рис. 3, зі швидкістю $\frac{d\varphi}{dt}$ й енергії обертання молекул у цілому зі швидкістю $\frac{d\theta}{dt}$.

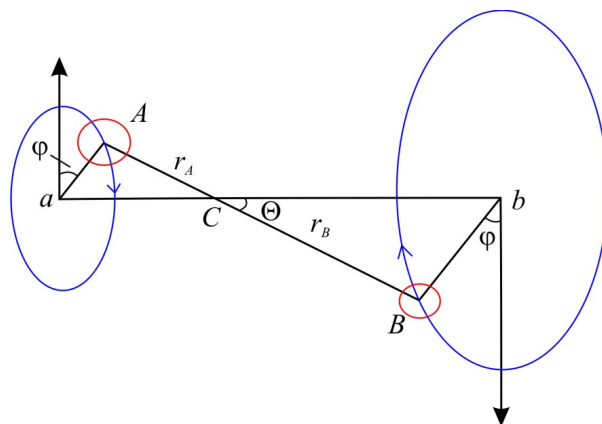


Рис. 3. Модель жорсткого ротатора для розрахунків класичної обертальної статистичної суми.

При цьому вираз для енергії набуде вигляд:

$$E = \frac{1}{2I} \left(P_{\theta}^2 + \frac{P_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right), \quad (6)$$

де P_{θ} , P_{ϕ} – моменти кількості руху, пов'язані з кутами θ і ϕ . I – момент інерції розглянутої «молекули».

З урахуванням (5) вираз для статистичної суми обертання двохатомної молекули має вигляд

$$Z_{об} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}, \quad (7)$$

де k – постійна Больцмана, а h – постійна Планка. Загальний розв'язок для молекул із трьома й більше атомами має більш складний вигляд. При цьому обертальна енергія має вигляд

$$\varepsilon_{об} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}, \quad (8)$$

де I_a , I_b , I_c – головні моменти інерції уздовж осей a , b , c , а P_a , P_b , P_c – відповідні їм компоненти обертального моменту кількості руху.

Обчислення статистичної суми в цьому випадку дає:

$$Z_{об} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma h^3} (8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}} (I_a I_b I_c)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

де σ – число, що характеризує симетрію молекули.

Слід зазначити, що коли рівні обертальній енергії близькі й можна застосувати наближення безперервного спектра, то в цьому випадку квантово-механічна обертальна статистична сума збігається із класичною і її можна застосовувати для розрахунків теплоємності, ентропії й низки інших термодинамічних функцій. Наведені результати добре описують термодинамічні функції в певних інтервалах температур. Однак вони не враховують збільшення моменту інерції коливного ротатора в порівнянні із жорстким (неколивим), а також поздовжніх подовжень окремих хімічних зв'язків. У зв'язку із цим необхідно розглянути відповідні додаткові поправки. Крім того, вони не описують процеси плавлення й кристалізації, тому що в розглянутих моделях не враховується дисоціація молекули.

У пропонованій роботі усунуті зазначені недоліки шляхом урахування поправок до моделі жорсткого ротатора й гармонійного осцилятора.

Коливання двохатомної молекули недостатньо розглядати як прості гармонійні, тому що в цій моделі неможлива дисоціація. Морзе [15] запропонував наступну потенціальну функцію, більш відповідну до реальної ситуації:

$$u(r) = D_c \{1 - \exp[-\beta(r - r_c)]\}^2. \quad (10)$$

Тут D_c – енергія дисоціації молекули; β – емпірична константа; r – відстань між ядрами двох атомів; r_c – її рівноважне значення.

Розкладаючи в ряд експоненту у виразі (10) і обмежуючись головним доданком у розкладанні потенціальної енергії для малих амплітуд коливань, знаходимо силу F :

$$F = -2D_c \beta^2 (r - r_c). \quad (11)$$

Рівняння руху для двох атомів з масами m_1 і m_2 , що перебувають на відстанях r_1 і r_2 від центру мас, мають вигляд

$$\left. \begin{aligned} m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} &= -2D_c \beta^2 (r_1 + r_2 - r_c) \\ m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} &= -2D_c \beta^2 (r_1 + r_2 - r_c) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Додаючи ліві й праві частини системи (12) і вводячи позначення

$$r_1 + r_2 = r \quad \text{è} \quad \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu} \quad (13)$$

одержимо

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -2D_c \beta^2 (r - r_c). \quad (14)$$

Якщо на приведену масу діє квазіпружна сила, причому коефіцієнт жорсткості дорівнює $-2D_c \beta^2$, то ця маса здійснює коливання із частотою

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\beta^2 D_c}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (15)$$

Використовуючи співвідношення $\nu = c w_c$, де c – швидкість світла, w_c – хвильове число для коливань молекули щодо рівноважного положення, знаходимо вираз для емпіричної постійної

$$\beta = w_c \left(\frac{2\pi \mu c^2}{D_c} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

Коли амплітуда коливань двохатомної молекули зростає, модель простого гармонійного осцилятора стає непридатною для точних розрахунків і слід урахувувати внесок ангармонічних коливань у термодинамічні властивості. Коливальні спектри двохатомних молекул часто емпірично подають рівнями енергії

$$\varepsilon_n = h\nu_c \left(n + \frac{1}{2} \right) - x_c h\nu_c \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + y_c h\nu_c \left(n + \frac{1}{2} \right)^3, \quad (17)$$

де n – коливальне квантове число, а параметри x_c, y_c називають ангармонічними константами.

З підстановкою потенціалу Морзе в рівняння Шредінгера отримуємо такий наближений вираз для дозволених рівнів енергії:

$$\varepsilon_n = h\nu_c \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu_c)^2}{4D_c} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (18)$$

Порівнюючи (17) і (18) для ангармонічної константи, одержуємо вираз

$$\chi_e = \frac{h\nu_c}{4D_c} = \frac{hew_c}{4D_c}. \quad (19)$$

Враховуючи (18) і вводячи позначення $h\nu_c = u$, статистичну суму для ангармонічного

осцилятора можна записати у вигляді:

$$Z_{anz} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-u \left(n + \frac{1}{2} \right) + ux_c \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ \left(\frac{1}{4} x_c u - \frac{1}{2} u \right) + \left[-un + x_c un \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \right\}. \quad (20)$$

Розкладаючи експонентний член по x_c і підсумовуючи, одержуємо

$$Z_{anz} = \frac{\exp \left(\frac{1}{4} x_c u - \frac{1}{2} u \right)}{1 - e^{-u}} \left[1 + \frac{2x_c u}{(e^u - 1)^2} \right]. \quad (21)$$

Урахування збільшення моменту інерції коливного ротатора в порівнянні з неколивним (δ -доданок), а також поздовжнього подовження нееквівалентних гібридних орбіталей (γ -доданок) здійснюється шляхом додавання до логарифма статистичної суми зазначених доданків,

$$\ln Z_{\delta} = \frac{\delta}{e^u - 1}, \quad \ln Z_{\gamma} = \frac{8\gamma}{u}. \quad (22)$$

Де $\gamma = \frac{h}{8\pi^2 I w_c} = \frac{B_c}{w_c I}$ – момент інерції атомів, розміщених на рівноважних відстанях, що відповідають нееквівалентним орбіталям.

Враховуючи, що поправки до енергії й теплоємності становлять

$$E_{nonp} = NkT \frac{d \ln Z_{nonp}}{dT}, \quad \text{а} \quad C_{nonp} = \left(\frac{dE_{nonp}}{dT} \right), \quad (23)$$

одержуємо можливість урахувати вплив зазначених ефектів на процес формування хімічного зв'язку досліджуваних матеріалів.

Отримані результати було використано для уточнення моделі поліморфних перетворень α - і γ -модифікацій заліза з позицій хімічного зв'язку, теорії пружності, термодинаміки й статистичної фізики, мікроскопічної теорії механічних і теплових властивостей кристалів.

У випадку, коли гамільтоніан системи вибирали в наближенні моделі простого гармонічного осцилятора й тим самим ураховувався тільки коливальний рух атомів уздовж нееквівалентних хімічних зв'язків – розрахункові значення теплоємності виявлялися заниженими в порівнянні з експериментальними. Отже, така модель не відображала всієї складності взаємодій у системі. Врахування поряд з коливальним рухом атомів уздовж нееквівалентних хімічних зв'язків ще й прецесійно-оберткового руху нееквівалентних хімічних зв'язків навколо своїх рівноважних положень – дало можливість пояснити зміну властивостей при поліморфних перетвореннях, зв'язати величину магнітного моменту з радіусом прецесійної орбіти, а також описати термодинамічні властивості з позицій хімічних зв'язків і пояснити динаміку фазових переходів системи із твердого стану в рідкий й навпаки.

Уточнення параметрів розроблюваної «кооперативної» моделі досягалося в такий спосіб: було складено аналітичні вирази для термодинамічних функцій у наближенні розроблюваної моделі з урахуванням різних видів руху й складено відповідні системи рівнянь із використанням експериментальних значень термодинамічних функцій. Розв'язуючи цю систему щодо параметрів (обернену задачу), було знайдено параметри моделі κ_e , w_e , δ і γ , наведені в табл. 3, 4 (для α - і γ -Fe). Похибка при цьому перебувала в межах $\leq 4\%$.

Таблиця 3

Поправки до моделей ангармонічного осцилятора γ -Fe

i	κ_e	$w_e, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	δ	γ
1	$4.374 \cdot 10^{-2}$	1900	0.4155	$1.856 \cdot 10^{-2}$	$2.187 \cdot 10^{-4}$
2	$4.197 \cdot 10^{-2}$	1823	0.3837	$1.657 \cdot 10^{-2}$	$2.1048 \cdot 10^{-4}$
3	$3.975 \cdot 10^{-2}$	1726.7	0.3448	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$1.997 \cdot 10^{-4}$
4	$3.846 \cdot 10^{-2}$	1671	0.3225	$1.519 \cdot 10^{-2}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$
5	$3.177 \cdot 10^{-2}$	1380	0.2204	$1.256 \cdot 10^{-2}$	$1.597 \cdot 10^{-4}$
6	$3.005 \cdot 10^{-2}$	1305.67	0.1965	$1.185 \cdot 10^{-2}$	$1.505 \cdot 10^{-4}$
7	$2.893 \cdot 10^{-2}$	1256.67	0.1825	$1.143 \cdot 10^{-2}$	$1.452 \cdot 10^{-4}$
8	$2.793 \cdot 10^{-2}$	1213.3	0.1698	$1.102 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
9	$2.655 \cdot 10^{-2}$	1153.3	0.1535	$1.048 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$

Таблиця 4

Поправки до моделей ангармонічного осцилятора α -Fe

i	κ_e	$w_e, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	δ	γ
1.	$3.704 \cdot 10^{-2}$	1609	0.4155	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$2.582 \cdot 10^{-4}$
2.	$3.668 \cdot 10^{-2}$	1593.3	0.407	$1.683 \cdot 10^{-2}$	$2.554 \cdot 10^{-4}$
3.	$3.63 \cdot 10^{-2}$	1576.7	0.3989	$1.666 \cdot 10^{-2}$	$2.53 \cdot 10^{-4}$
4.	$3.559 \cdot 10^{-2}$	1546	0.3837	$1.634 \cdot 10^{-2}$	$2.482 \cdot 10^{-4}$
5.	$3.522 \cdot 10^{-2}$	1530	0.3765	$1.6187 \cdot 10^{-2}$	$2.46 \cdot 10^{-4}$
6.	$3.484 \cdot 10^{-2}$	1513.3	0.3694	$1.6033 \cdot 10^{-2}$	$2.44 \cdot 10^{-4}$
7.	$3.3 \cdot 10^{-2}$	1433.3	0.3315	$1.5188 \cdot 10^{-2}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$
8.	$3.108 \cdot 10^{-2}$	1350	0.2938	$1.43 \cdot 10^{-2}$	$2.176 \cdot 10^{-4}$
9.	$2.939 \cdot 10^{-2}$	1276.7	0.262	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$2.052 \cdot 10^{-4}$
10.	$2.225 \cdot 10^{-2}$	966.67	0.1508	$1.024 \cdot 10^{-2}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$
11.	$2.17 \cdot 10^{-2}$	942.67	0.1426	$1 \cdot 10^{-2}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$

Аналіз ангармонічних констант χ_e , δ , γ , наведених у табл. 3, 4 показав, що відносна поправка на ангармонічність відповідальна за зсув характеристичних частот нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО).

Для оцінки величини зсуву характеристичні частоти ν_i , були представлені хвильовими числами w_i . При цьому $cw_e = \nu_e$, де c – швидкість світла. Далі згідно [17] було проведено оцінку зсуву характеристичних частот (хвильових чисел Δw_e) нееквівалентних гібридних орбіталей для α - і γ -Fe. На рис. 4, 5 наведено залежності χ_e , Δw_e , δ_e і γ_e від w_e . Характерним для всіх цих залежностей є те, що зі зростанням w_e ангармонічні константи й зсуви характеристичних частот зростають. Для різних НГО значення ангармонічних поправок відрізняються, що обумовлено як змінами форми руху (коливального, прецесійно-обертального) так і деформаційними ефектами (розтягання, вигин, зсув). Вплив цих складових на силові й енергетичні характеристики різних НГО дає можливість встановити динаміку формування хімічного зв'язку, що значно розширює технологічні можливості створення нових матеріалів на основі заліза.

На рис. 4, 5 наведено залежності параметрів моделі від типу НГО.

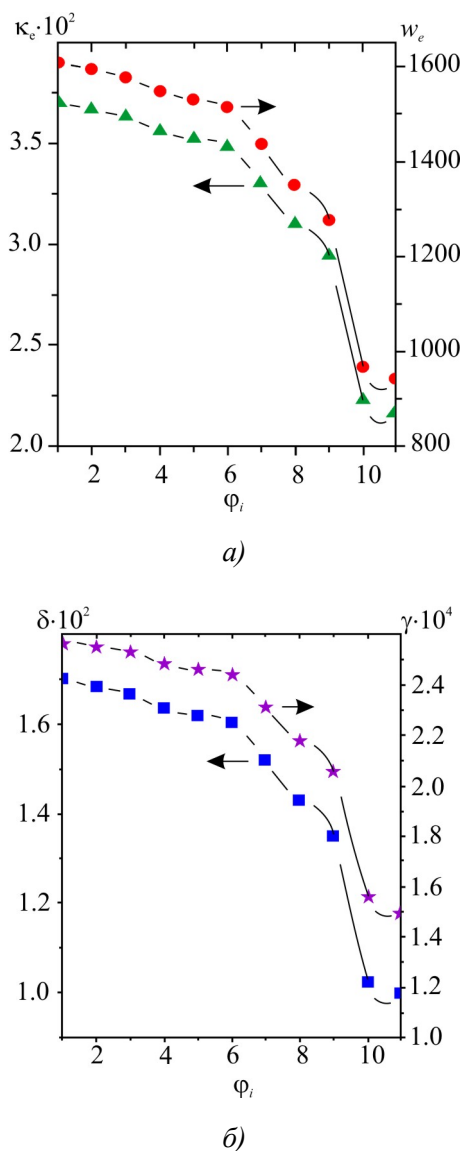
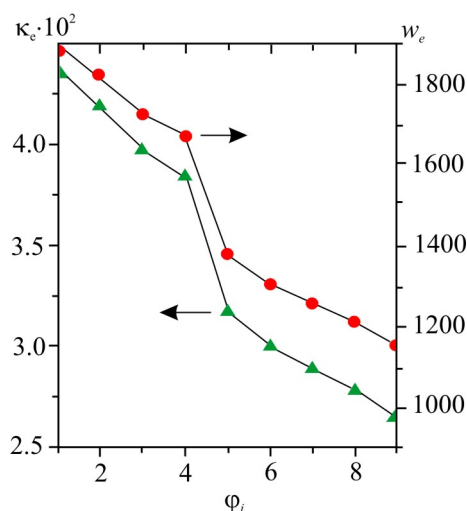
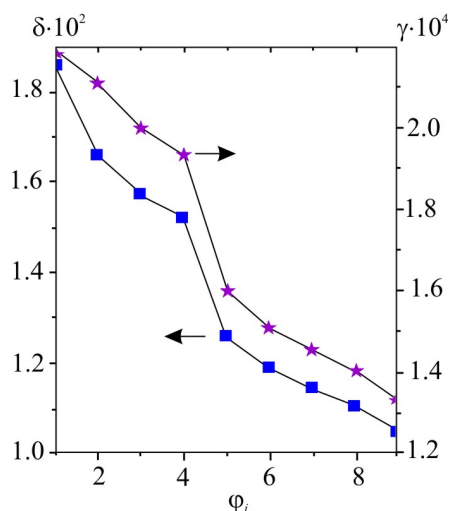


Рис 4. Залежність κ_e , w , δ і γ від типу НГО α -Fe.



a)



b)

Рис 5. Залежність κ_e , w , δ і γ від типу НГО γ -Fe.

Отримані результати дають можливість простежити динаміку кожної НГО за поліморфних перетворень α - і γ -Fe.

Висновки

1. Розроблено молекулярну модель із урахуванням коливального руху атомів уздовж нееквівалентних хімічних зв'язків й прецесійно-оберткового руху самих нееквівалентних хімічних зв'язків, їх енергії дисоціації.
2. Здійснено розрахунки силових і енергетичних характеристик хімічних зв'язків поліморфних модифікацій заліза як базових компонентів нових термоелектричних матеріалів на основі скутерудитів. Виявлена «тонка» структура плавлення й кристалізації цього елемента.
3. Встановлено взаємозв'язок поліморфних перетворень заліза зі зміною валентності, а також із процесами формування хімічного зв'язку в термоелектричних матеріалах n - і p -типу, до складу яких входить залізо. Отримані результати дають можливість виявити динаміку формування хімічного зв'язку досліджуваних матеріалів.

Література

1. Braun D.J. Preparation and structural investigations of antimonides with the $LaFe_4P_{12}$ structure / D.J. Braun, W. Jeitschko // J. Less-Common Met. – 1980. – Vol. 72. – P. 147-156.
2. Braun D.J. Ternary arsenides with $LaFe_4P_{12}$ -type structure / D.J. Braun, W. Jeitschko // J. Solid State Chem. – 1980. – Vol. 32. – P. 357-363.
3. Braun D.J. Thorium-containing pnictides with the $LaFe_4P_{12}$ structure / D.J. Braun, W. Jeitschko // J. Less-Common Met. – 1980. – Vol. 76. – P. 33-40.
4. Nolas G.S. SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications / G.S. Nolas, T.M. Tritt // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1999. – Vol. 29. – P. 89-116.
5. Uher C. Prospective Novel Thermoelectrics / C. Uher // Semicond. Semimetals. – 2000. – Vol. 69. – P. 139-253.
6. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс.-М.:Мир, 1971.– 304 с.
7. Ащеулов А.А. Молекулярная модель и химическая связь телура / А.А. Ащеулов, О.Н. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Билинский-Слотыло // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – Т. 89. – № 5-6. – С. 46 – 50.
8. Ащеулов А.А. Особливості хімічного зв'язку телуру / А.А. Ащеулов, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило // Фізика і хімія твердого тіла. - 2011. – Т. 12, № 2. – С. 389 – 394.
9. Manik O.M. Structure-energy peculiarities of *Se*, *Te*, *Sb* and *Fe* chemical bond / O.M. Manik, I.V. Gutsul, T.O. Manik, A.I. Savchuk, V.R. Bilinsky-Slotylo // Journal of Thermoelectricity. – 2011. - No. 3. – P. 29 – 34.
10. Ащеулов А.А. Особенности оптимизации материалов на основе *CdSb* / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник, Т.О. Маник // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2010. Т. 1, № 2. – С 64 – 70.
11. Дриц Н.Е. Свойства элементов. Металлургия. – 1985. – М. 672 с.
12. Гуцул І.В. Дослідження концентраційних залежностей силових та енергетичних характеристик кристалів твердих розчинів *CdSb-ZnSb* / І.В. Гуцул, О.М. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило // Термоелектрика. - 2010. – № 4. – С.35 – 39.
13. Уббелодде А.Р. Расплавленное состояние вещества. Металлургия. – 1982. – М. 376 с.
14. Ащеулов А.А. Дослідження структури та хімічного зв'язку *FeSe* / А.А. Ащеулов, О.М. Маник, А.Й. Савчук, В.Р. Білінський-Слотило // V українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-5». - Ужгород, 9-15 жовтня 2011. – С. 400.
15. Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. П. Ландсберга. М.: Мир, 1974. – 640 с.
16. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. – 1975. – 592 с.
17. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. — М.-Л.: Гостехтеоретиздат, 1949; М.: Наука, 1972.

Надійшла до редакції 12.05.2016.

УДК 53.06

Ніколаєва А.А.^{1,2}, Конопко Л.А.^{1,2}, Рогацький К.², Шепелевич В.Г.³, Прокошин В.І.³,
Гусакова С.В.³, Бодюл П.П.⁴, Грицко Р.⁴

¹Інститут електронної інженерії й нанотехнологій ім. Д. Гіцу, АНМ;

²Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів і низьких температур,
Вроцлав, Польща;

³Білоруський Державний Університет, Мінськ, Білорусь;

⁴Технічний Університет, Кишинів, Молдова

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОЛЬГ НАПІВМЕТАЛЕВИХ І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПЛАВІВ $Bi_{1-x}Sb_x$

Досліджено поведінку коефіцієнта термоЕРС α і параметра потужності ($P.f.$) у фольгах напівметалевих і напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі температур 2.1 – 300 К. Фольги сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ з товщинами 15 – 30 мкм виготовлялися методом високошвидкісної кристалізації тонкого шару розплаву на внутрішній полірованій поверхні обертового мідного циліндра зі швидкістю кристалізації $\sim 5 \cdot 10^5$ м/с, що забезпечувало рівномірний розподіл компонентів сплавів в об'ємі. Концентрація й рухливості носіїв заряду визначалися з ефекту Холла в інтервалі температур 4.2 – 300 К. Здійснено порівняння термоелектричних властивостей фольг, монокристалічних ниток і масивних зразків. Показано, що величина фактора потужності має максимальне значення у сплавах 9 – 15 ат. % Sb як у фольгах, так і в нитках і масивних зразках, але положення максимуму зміщується в область більш високих температур як у фольгах, так і в нитках у порівнянні з масивними зразками аналогічної сполуки. Показано, що значного зростання термоелектричної ефективності ZT у фольгах напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ слід очікувати тільки за рахунок зменшення теплопровідності внаслідок розсіювання фононів на границях зерен, варіюючи товщиною й зернистістю структури фольг.

Ключові слова: напівпровідникова фольга, топологічний ізолятор, ефект Шубнікова де Гааза, силовий фактор, термоелектрична ефективність.

The behavior of the Seebeck coefficient α and power factor parameter ($P.f.$) in foils of semimetal and semiconductor $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys was investigated in the temperature range of 2.1 – 300 K. The $Bi_{1-x}Sb_x$ foils of thicknesses 15 – 30 μm were prepared by high-speed crystallization of a thin melt layer on the inner polished surface of a rotating copper cylinder, at a crystallization rate of $\sim 5 \cdot 10^5$ m/s, to provide uniform distribution of the alloys components in the bulk. The concentration and mobility of charge carriers were determined by their Hall effect in the temperature range of 4.2 – 300 K. A comparison of the thermoelectric properties of the foils, single-crystal wires and bulk samples was conducted. It was shown that the power factor has maximum value in the 9 – 15 at. % Sb alloys in the foils, as well as in the wires and bulk samples; however, the peak position is shifted to higher temperatures in both the foils and the wires as compared with the bulk samples of similar composition. It was shown that it is reasonable to expect an increase in thermoelectric figure of merit ZT in foils of $Bi_{1-x}Sb_x$ semiconductor alloys only due to a decrease in the thermal conductivity caused by phonon scattering at grain boundaries which can be provided by variations in the structure and grain size of the foil.

Key words: semiconductor foil, topological insulator, Shubnikov-de Haas effect, power factor, thermoelectric figure of merit.

Вступ

Невгасаючий інтерес до сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ викликаний винятково унікальними фізичними властивостями, зв'язаними як з перебудовою спектра Bi з додаванням сурми в Bi і переходах напівметал-напівпровідник ($0 < x < 0.04$), існуванням безщільного стану при $x \approx 0.04 - 0.07$ і напівпровідникової фази за $0.07 < x < 0.20$, а також використанням напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ у термоелектриці [1 – 4].

Раніше було показано, що зонна структура масивних (3D) зразків $Bi_{1-x}Sb_x$ може змінюватися залежно від вмісту сурми (x), температури (T), тиску й розтягу, і рівень Фермі може регулювати зміну електронних властивостей [5 – 7]. Відомо, що із практичної точки зору найважливішим параметром, що визначає властивості термоелектричного матеріалу, є його термоелектрична

ефективність. Незалежна від розмірів зразка термоелектрична ефективність $ZT = \frac{|d^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_p}$

визначається провідністю σ , коефіцієнтом Зеебека (термоЕРС) – α , електронною κ_e й гратчастою k_p теплопровідністю й абсолютною температурою T .

Сплави $Bi_{1-x}Sb_x$ є кращим низькотемпературним термоелектричним і магніто-термоелектричним матеріалом, зокрема, для охолоджувачів і мілівольтової електроніки [8]. Є обмежений набір матеріалів, що мають необхідні термоелектричні, механічні й інші властивості, необхідні для практичних застосувань. Нині, підвищення термоелектричної ефективності Z пов'язується з новими явищами, такими як квантовий розмірний ефект, стан «топологічного ізолятора». Останнім часом підвищений інтерес до сплавів на базі $Bi_{1-x}Sb_x$ викликаний передвіщеним підвищенням термоелектричної ефективності за рахунок квантового розмірного ефекту в розмірно-обмежених структурах [9], що стимулювало велику кількість теоретичних і експериментальних робіт [10 – 12] у цьому напрямку. Крім того, сплави $Bi_{1-x}Sb_x$ у напівпровідниковій області концентрацій з інвертованим спектром [13] є топологічними ізоляторами (ТІ) [14 – 16].

Першим спостереженням поверхневих станів з 2D-діраковським конусом для ТІ було виконано в масивних зразках сплавів $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ за допомогою фотоемісійної спектроскопії з високою кутовою роздільністю (ARFES) [17]. Клас матеріалів, ідентифікованих як топологічні ізолятори є перспективними як у спінтроніці, квантових комп'ютерах, так і в термоелектриці [15, 16, 18, 19]. Більшість робіт зі сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ присвячено дослідженню плівок, ниток і масивних зразків [20 – 23]. У роботах [19, 24] показано, що для реалізації високого значення ZT у ТІ досягається, коли хімічний потенціал розташований в області щілини поверхневої зони.

Метою даної роботи було дослідження термоелектричних властивостей фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ у напівметалевій ($x < 0.4$) і напівпровідниковій ($0.7 < x < 2.0$) фазах, де повинні реалізовуватися властивості поверхневих станів. Високі швидкості кристалізації при виготовленні фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ забезпечують рівномірний розподіл Sb в об'ємі фольг. Проводився аналіз і порівняння експериментальних результатів з термоелектричної ефективності у фольгах з нитками, масивними зразками аналогічної сполуки.

Зразки й методика експерименту

Фольги сплавів системи вісмут-сурма $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 < x < 0.15$) отримані високошвидкісною кристалізацією краплі розплаву відповідної сполуки на внутрішній полірованій поверхні обертового мідного циліндра (рис. 1) [25, 26].

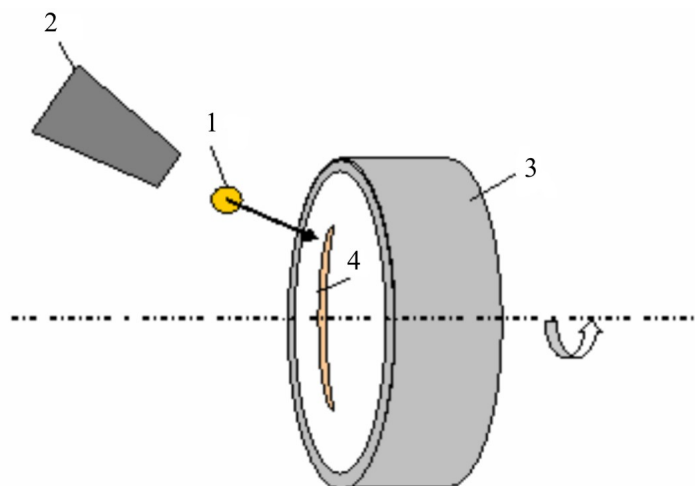


Рис. 1 Схема установки для виготовлення фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$.
1 – крапля розплаву, 2 – ампула з розплавом, 3 – обертовий кристалізатор, 4 – фольга.

Температура розплаву контролювалася термопарою, розташованою в печі у безпосередній близькості від розплаву і задавалася в межах 550 – 570 К. Для гомогенізації розплаву час його витримки в печі становив 60 секунд.

Відомо, що за малих і середніх швидкостей охолодження розплаву вищевказаних матеріалів відбувається дендритна ліквідація, яка викликає неоднорідне розщеплення компонентів, що погіршує термоелектричні параметри сплавів [27]. Тому лінійна швидкість кристалізатора при виготовленні фольг $Bi_{1-x}Sb_x$ становила 15 м/с. Товщина досліджуваних фольг 15 – 50 мкм. Швидкість охолодження рідкої фази, як показали розрахунки, становила не менше $5 \cdot 10^5$ м/с. Мікроструктура фольг вивчалася з використанням растрового електронного мікроскопа LEO 1455 VP рентгеноспектрального мікроаналізу, що має приставки для проведення. Текстура фольг вивчалася за допомогою «зворотних» полюсних фігур, полюсна густина дифракційних ліній розраховувалася за методом Харріса [28]. Рентгеноструктурні дослідження виконувалися на дифрактометрі ДРОН-3 у мідному випромінюванні.

Поверхня фольги *A*, що контактує із кристалізатором, має дзеркальний вигляд. Однак на ній є раковини мікронних розмірів. На протилежній поверхні фольги спостерігаються западини й виступи. Зображення поперечного перерізу фольги сплаву $Bi - 9$ ат. % Sb показано на рис. 2 *a*. Розподіл концентрації вісмуту й сурми уздовж лінії, наведене на малюнку 2 *б*, свідчить про однорідний розподіл компонентів.

У швидкозатверділій фользі сплаву $Bi - 9$ ат. % Sb середній розмір зерна становить 9 мкм. Формування мікрокристалічної структури обумовлене значним переохолодженням рідкої фази через високу швидкість її охолодження, що призводить до збільшення швидкості утворення центрів кристалізації. У швидкозатверділій фользі сплаву спостерігаються двійники, довжина яких досягає 10 мкм, а товщина 0.4 мкм.

Значення полюсних густин дифракційних ліній фольги сплаву $Bi - 9$ ат. % Sb для шарів, що прилягають до поверхонь *A* і *B*, характеризується дифракційними лініями $10\bar{1}\bar{2}$, що вказує на утворення текстури ($10\bar{1}\bar{2}$), тобто зерна розташовуються зазначеними площинами паралельно до поверхні фольги, а вісь симетрії C_3 збігається з нормаллю до поверхні фольги. Переміщення фронту кристалізації від поверхні *A* до *B* призводить до ослаблення текстури.

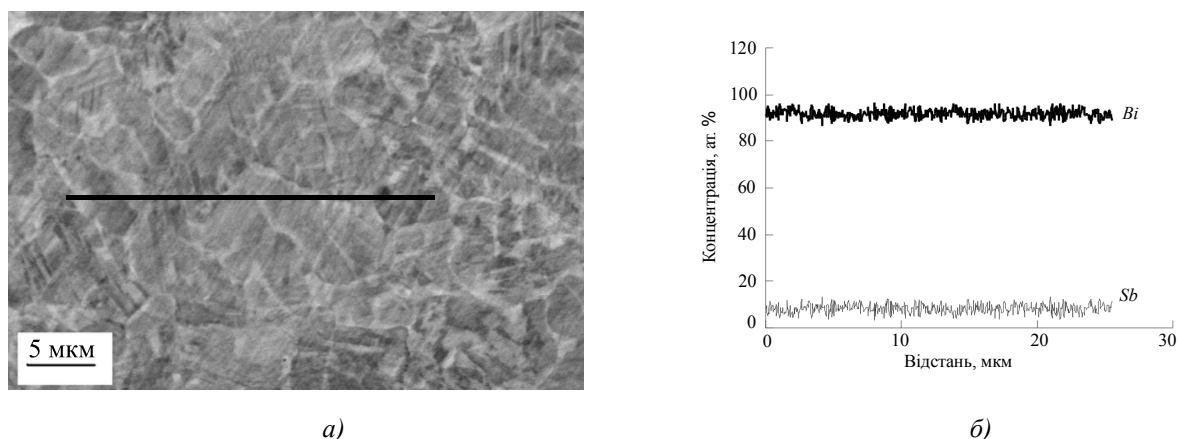


Рис. 2. Мікроструктура поперечного перерізу швидкотверділої фольги сплаву $Bi - 9 \text{ ат. \% } Sb$ (а) і розподіл концентрації вісмуту й сурми уздовж лінії (б).

Формування текстури $(10\bar{1}\bar{2})$ обумовлене орієнтацією ковалентних зв'язків у вісмуті. Кожний атом вісмуту має ковалентні зв'язки з найближчими сусідніми атомами. При цьому два зв'язки кожного атома перебувають у площинах $(10\bar{1}\bar{2})$, $(\bar{1}10\bar{2})$ і $(0\bar{1}1\bar{2})$, а третій ковалентний зв'язок з'єднує атоми вісмуту в сусідніх площинах. На міжфазній границі кристал-рідина, що збігається із зазначеними вище площинами утворюється висока густина активних центрів у вигляді розірваних ковалентних зв'язків. До них приєднуються атоми з рідини, утворюючи атомну сходинку, до якої приєднуються інші атоми. Завдяки цьому центри кристалізації, у яких міжфазна границя збігається з розглянутими площинами й перпендикулярна тепловому потоку, зростають із найбільшою швидкістю й формують спостережувану текстуру.

Чотириконтактний метод був використаний для комплексного дослідження гальваномагнітних ефектів, осциляцій Шубнікова де Гааза (ШдГ) у поздовжніх ($H \parallel I$) і поперечних ($H \perp I$) магнітних полях до 14 Тл в інтервалі температур $1.3 < T < 300 \text{ К}$ фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ (рис. 3).

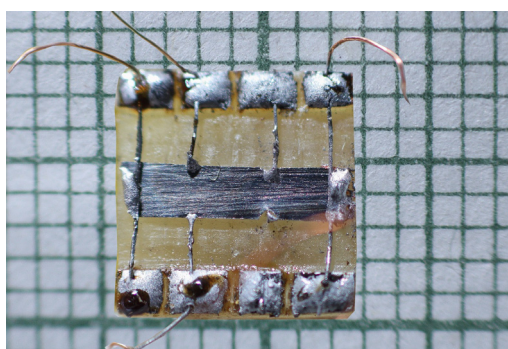


Рис. 3. Зразок фольги $Bi_{1-x}Sb_x$ на підкладці фольгованого гетинаксу із припаяними потенціальними й Холлівськими контактами.

Осциляції ШдГ спостерігалися тільки у фольгах $Bi-3 \text{ ат. \% } Sb$ на похідній магнітоопору $\partial R/\partial H(H)$, коли магнітне поле перпендикулярне до площини фольги, тобто паралельне тригональній осі C_3 .

На рис. 4 показано залежності магнітоопору ($H \perp I$) і осциляції ШдГ у фольги $Bi-3 \text{ ат. \% } Sb$, що підтверджують монокристалічність і тригональну орієнтацію в напрямку перпендикулярно до площини фольги.

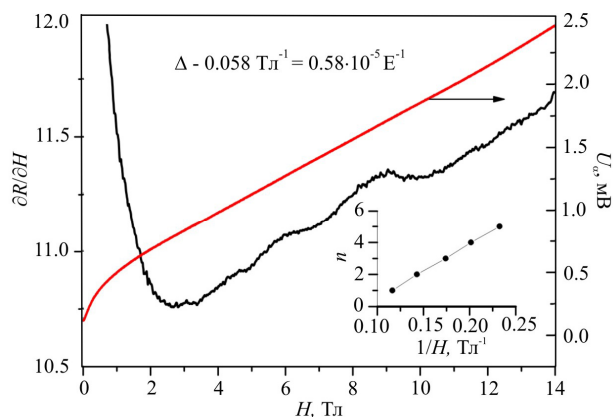


Рис. 4. Польові залежності сигналу поперечного магнітоопору $U(H)$ (мВ), $H \perp I$ і похідної $dR/dH(H)$. На вставці залежність квантового номера n осциляцій ШдГ від оберненого поля $1/H$.

Період ШдГ осциляцій $\Delta(1/H) = 0.58 \cdot 10^{-5} \text{ E}^{-1}$ відповідає значенню, отриманому на масивних зразках Bi -3 ат. % Sb у напрямку, коли магнітне поле спрямоване уздовж осі C_3 [29], що підтверджує переважну орієнтацію тригональної осі перпендикулярно до площини фольги.

Виміри ефекту Холла й температурних залежностей магнітоопору в інтервалі температур 2 – 300 К здійснено на установці PPMS (Physical Property Measurement System).

Були досліджені температурні залежності опору $R(T)$, термоЕРС $\alpha(T)$, Холл-ефекту $R_x(T)$, фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ у напівметалевому й напівпровідниковому станах.

Вимірювання в сильних магнітних полях за низьких температур було проведено на установці PPMS (у Міжнародній Лабораторії Сильних Магнітних Полів і Низьких Температур (Польща, м. Вроцлав).

Результати й дискусія

У напівметалевих фольгах Bi -3 ат. % Sb досліджувався ефект Холла в інтервалі температур 2.1 – 300 К в магнітних полях до 14 Тл на установці PPMS. Вісь індукції магнітного поля була перпендикулярна до площини фольги, тобто паралельна осі C_3 .

На рис. 5 а, б показано залежності ефекту Холла й магнітоопору для однієї пари вимірювальних контактів при 2 К фольги Bi -3 ат. % Sb товщиною 12 мкм.

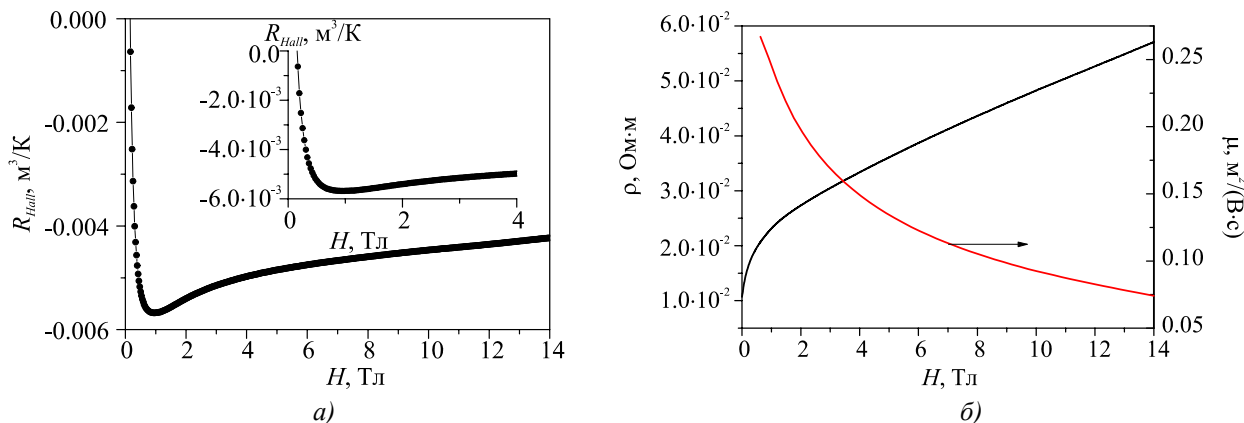


Рис. 5. Залежності ефекту Холла $R_{Hall}(H)$ (а) і питомого опору $\rho(H)$ і рухомості носіїв заряду (б) від магнітного поля зразка фольги Bi -3 ат. % Sb , з $d = 12.2$ мкм. На вставці: а) початкова ділянка кривої $R_{Hall}(H)$, $T = 2.1$ К.

Знак ефекту Холла як і термоЕРС негативний, що відповідає провідності електронних носіїв струму у всій області температур. Використовуючи наведені на рис. 5 а, б залежності $R_{Hall}(H)$, і $\rho(H)$ оцінювалася концентрація й холлівська рухливість носіїв заряду при 2 К.

Коефіцієнт Холла визначався згідно з виразом:

$$R_x = \frac{U_x}{I} \cdot \frac{d}{H}, \quad (1)$$

де U_x – обмірюваний сигнал ефекту Холла, I – струм через зразок, d – товщина. Концентрація n носіїв визначалася згідно з виразом:

$$R_H = \frac{A}{nes}, \quad (2)$$

де $A = 1.93$ при розсіюванні на іонах домішки, а в сильних магнітних полях $A = 1$.

Холлівська рухливість оцінювалася за формулою:

$$\mu = R\sigma, \quad (3)$$

де σ – питома провідність у нульовім магнітнім полі.

$$\sigma = \frac{1}{U} \cdot \frac{l}{S}, \quad (4)$$

де l – відстань між потенціальними зондами.

У результаті розрахунків концентрація електронів $n = 3.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і холлівська рухливість при 2 К становить $\mu_n = 1420 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$, зменшуючись із підвищенням температури в ≈ 6 разів. У магнітнім полі до 14 Тл спостерігалось експонентне зменшення рухливості у 4 рази.

Слід зазначити, що рухливість носіїв заряду в напівметалевих монокристалічних нитках $Bi-2 \text{ ат. \% } Sb$ розрахована при 3 К з осциляцій Шубнікова де Гааза становила $80000 \div 100000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$. [30], що значно перевищує значення, отримані на фользі сполуки $Bi-3 \text{ ат. \% } Sb$. Аналогічний ефект зменшення рухливостей носіїв заряду порівняно з масивними зразками спостерігався у фользі всіх досліджуваних сполук. Більш докладні розрахунки парціальних рухливостей L електронів і T дірок буде наведено в окремій роботі.

На рис. 6 наведено температурні залежності опору $R(T)$ фольг $Bi_{1-x}Sb_x$ різних сполук ($0 < x < 16 \text{ ат. \% } Sb$). Як видно з рисунка, є чіткий перехід від металевої залежності $R(T)$ для чистого Bi до напівпровідникової при $x = 0.09 \div 0.16 Sb$.

Криві 4, 5 містять лінійну ділянку на залежностях $\lg R (10^3/T)$ (вставка на рис. 6), з якого визначалася енергія активації (ширина забороненої зони) у сполук $Bi-9 \text{ ат \% } Sb$, $Bi-16 \text{ ат \% } Sb$, які становили 9.8 меВ і 17.3 меВ відповідно, що досить добре узгоджується з даними, отриманими на масивних зразках $Bi_{1-x}Sb_x$ відповідної сполуки.

Для порівняння на рис. 6 наведено температурну залежність опору $R(T)$, отриману нами на масивному зразку $Bi-9 \text{ ат \% } Sb$. На відміну від залежності $R(T)$, отриманої на фользі, область лінійної залежності в масивному зразку значно розширюється в область власної провідності, що дає можливість більш точно визначати ширину щілини, яка становила 8.5 меВ.

Зі зниженням температури від 300 до 3 К, опір масивного зразка $Bi-9 \text{ ат. \% } Sb$ зростав більш ніж на 2 порядки, у той час як у фользі ($d = 27 \text{ мкм}$) тієї ж сполуки опір зріс в 1.5 рази.

На рис. 8 наведено температурні залежності термоЕРС $\alpha(T)$ фольг $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі температур 4.2 – 300 К. Як і в масивних зразках, максимальні значення досягаються в сплавах 9 – 16 ат. % Sb в області температур 50 – 100 К, однак максимальні абсолютні значення α , які становлять – 190 мкВ/К, трохи нижчі, ніж у масивних зразках і монокристалічних нитках аналогічної сполуки (рис. 8, крива 5).

Використовуючи експериментальні дані $\rho(T)$ і $\alpha(T)$ (рис. 6, 8) розраховували силовий фактор $P.f. = |\alpha|^2 \sigma$ для фольг усіх досліджуваних сполук (вставка на рис. 8). Максимальні значення $P.f.$ досягаються у фольгах $Bi-9$ ат. % Sb і $Bi-16$ ат. % Sb в області температур 90 – 150 К і становлять $P.f. = 1 \cdot 10^{-4}$ Вт/см \cdot К 2 і $1.2 \cdot 10^{-4}$ Вт/см \cdot К 2 .

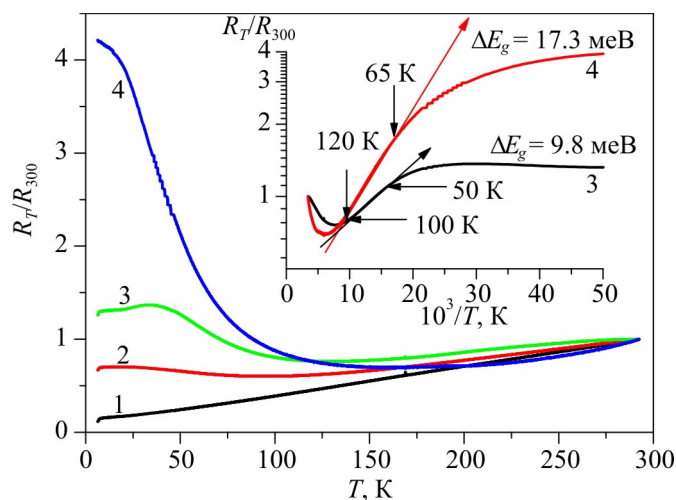


Рис. 6 Температурні залежності відносного опору $R_T/R_{300}(T)$ фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ різних сполук. На вставці: залежності $\lg R (10^3/T)$.

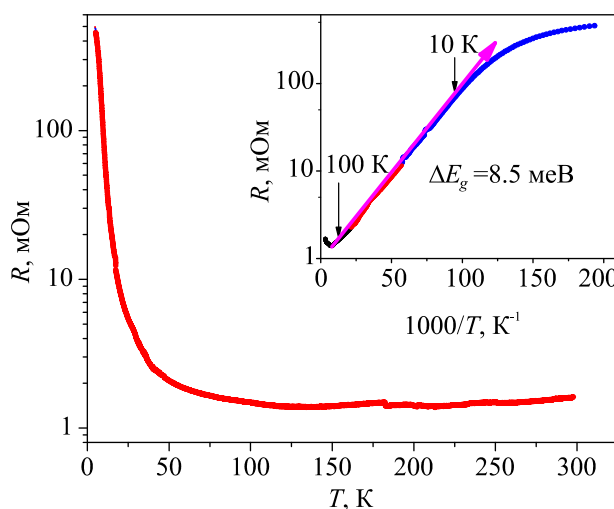


Рис. 7 Температурна залежність опору $R(T)$ масивного зразка $Bi-9$ ат. % Sb . Вставка: залежність $\lg R (1000/T)$.

У фольгах $Bi-3$ ат. % Sb максимальне значення становить $5 \cdot 10^{-5}$ Вт/см \cdot К 2 . Для порівняння на рис. 8 наведені значення, отримані в нитках $Bi-10$ ат. % Sb [31]. Значення $P.f.$ у монокристалічних нитках $Bi-10$ ат. % Sb , $d = 1.8$ мкм близькі до значень, отриманих на фользі

сполуки $9 \div 16$ ат. % Sb , однак, область максимальних значень суттєво ширша й зміщена в область високих температур (120 – 200 К). Якщо прийняти значення теплопровідності χ у фольгах як у масивних зразках аналогічної сполуки [32], тобто для фольги Bi -16 ат. % Sb (з максимальним значенням силового фактора), $\chi = 2.3 \cdot 10^{-2}$ Вт/см·К (при $T = 130 - 150$ К), одержали $ZT = 0.6$, а для ниток $Bi - 10$ ат. % Sb $ZT = 0.85$. Обое значення перевершують ZT для масивних зразків аналогічної сполуки, яке згідно [32] становить $ZT = 0.4$ при 80 К.

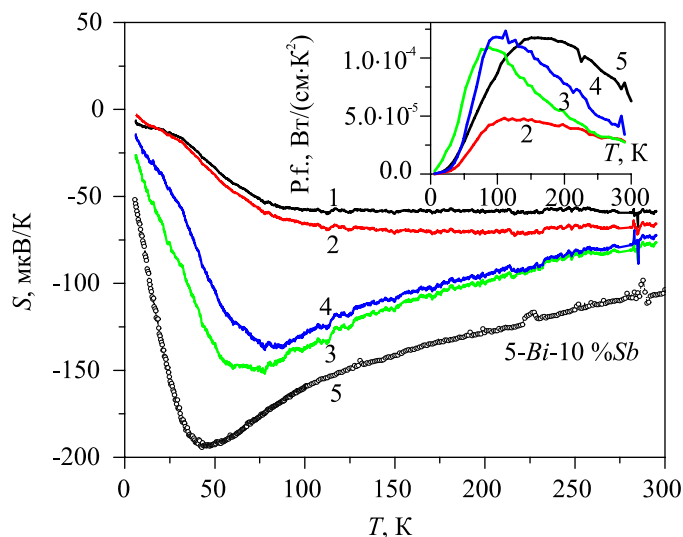


Рис. 8 Температурні залежності термоЕРС фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ 1 – Bi , $d = 15$ мкм, 2 – Bi -3 ат. % Sb , $d = 12$ мкм, 3 – Bi -9 ат. % Sb , $d = 27$ мкм, 4 – Bi -16 ат. % Sb , $d = 23$ мкм, 5 – нитка Bi -10 ат. % Sb , $d = 1.8$ мкм. На вставці: температурні залежності силового фактора $P.f.(T)$.

Аналіз залежностей $P.f.$ й оцінка ZT у фольгах, нитках і масивних зразках $Bi_{1-x}Sb_x$ допускає, що слід очікувати підвищення термоелектричної ефективності $ZT = \alpha^2 \sigma / \chi$ у фольгах за рахунок зменшення теплопровідності χ внаслідок розсіювання фононів на поверхні й на границях зерен, що призведе до росту ZT при $T > 100$ К.

Висновки

Досліджено термоЕРС і опір напівметалевих і напівпровідникових фольг на базі сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ товщиною $12 \div 30$ мкм, отриманих методом високошвидкісної кристалізації в температурному діапазоні $2 K < T < 300 K$.

Показано, що рухливості носіїв заряду як при 4.2 К, так і при 200 К менші, ніж у масивних зразках і монокристалічних нитках аналогічної сполуки.

Установлено, що фактор потужності фольг напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ практично збігається з величиною $P.f.$ на нитках і масивних зразках, однак область максимального значення зміщується в область більш високих температур і значення ZT напівпровідникової фольги й ниток $Bi_{1-x}Sb_x$ ($x > 0.09$) перевищують значення ZT у масивних зразках.

Оцінки показують, що зростання термоелектричної ефективності у фольгах напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ слід очікувати за рахунок зменшення теплопровідності, внаслідок розсіювання фононів на границях зерен і поверхні в області $T > 100 K$.

Цю роботу виконано за підтримки Інституційного проекту 15.817.02.09 А.

Література

1. Yim W.M., Amith A. *Bi-Sb Alloys for Magneto-Thermoelectric and Thermomagnetic Cooling*. // *Solid-State Electronics*. 15(10), 1972, P. 1141-1165.
2. Иванов Г.А., Куликова В.А., Налетов В.Л., Панарин А.Ф., Регель А.Р. Термоэлектрическая добротность чистых и легированных сплавов висмут-сурьма в магнитном поле. // *ФТП*. – 1972. – 6(7)/ – С. 1296 – 1299.
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник, Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
4. Родионов Н.А., Иванов Г.А., Редько Н.А. Термоэлектрическая добротность сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0.12 < x < 0.14$) *p*-типа при низких температурах. // *ФТТ*. – 1982. – 24(6). – С. 1881 – 1884.
5. Golin S. Band Model for Bismuth-Antimony Alloys. // *Phys. Rev.* – 1968. – 176 (3). – P. 830.
6. Chu H.T. and Kao Yi-Han. Phys. Rev. B. Shubnikov-de Haas Effect in Dilute Bismuth-Antimony Alloys. II. Quantum Oscillations in High Magnetic Fields // *Phys. Rev.* – 1970. – 1(6) – P. 2377 – 2384.
7. Lenoir B., Dauscher A., Cassat M., Ravich Yu. I., and Sherrer H. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys. // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1998. – 59. – P. 129.
8. Jandl P. and Birkholz. Thermogalvanomagnetic properties of Sn- doped $Bi_{95}Sb_5$ and its application for solid state cooling. // *J. Appl. Phys.* – 1994. – 76(11). – P. 7351-7366.
9. Hicks L.D. and Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. // *Phys. Rev. B.* – 1993. – 47. – P. 16631.
10. Lin Y.-M., Cronin S., Rabin O., Ying J. Y., and Dresselhaus M. Transport properties of $Bi_{1-x}Sb_x$ alloy nanowires synthesized by pressure injection. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – 79. – P. 677-679.
11. Lin Y.-M., Rabin O., Cronin S., Ying J.Y., and Dresselhaus M. Semimetal-semiconductor transition in $Bi_{1-x}Sb_x$ alloy nanowires and their thermoelectric properties. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – 81. – P. 2403 – 2405.
12. Rabin O., Lin Y.-M., and Dresselhaus M. S. Anomalously high thermoelectric figure of merit in $Bi_{1-x}Sb_x$ nanowires by carrier pocket alignment. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – 79(1). – P. 81 – 83.
13. Брандт Н.Б., Мюллер Р., Пономарев Я.Г. Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа. // *ЖЭТФ*. – 1976. – 71.6(12). – С. 2268 – 2277.
14. Fu L., Kane C. L. Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – 100 (9). – P. 96407.
15. Qi X. L., Li R., Zang J., Zhang S.C. Inducing a magnetic monopole with topological surface States. // *Science*. – 2009. – 323(5918). – P. 1184 – 1187.
16. Dong-Xia Qu, Sarah K. Roberts, and George F. Chapline. Observation of Huge Surface Hole Mobility in the Topological Insulator $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$ (111). // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – 111. – P. 176801.
17. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia, Y., Hor Y. S., Cava R. J., Hasan M. Z. // *Nature*. – 2008. – 452 (7190). – P. 970 – 974.
18. Moore J.E. “The birth of topological insulators,” // *Nature*. – 2010. – 464(7286). – P. 194 – 198.
19. Tang Shuang and Dresselhaus Mildred S. Electronic phases, band gaps, and band overlaps of bismuth antimony nanowires. // *Phys. Rev. B.* – 2014. – 89. – P. 045424.
20. E.I. Rogacheva, A.A. Yakovleva, V.I. Pinegin, M.S. Dresselhaus. Concentration anomalies of properties in *Bi-Sb* semimetallic solid solutions. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – 69(2-3). – P. 580 – 584.
21. Partin D., Heremans J., Morelli D., Thrush C., Olk C., Perry T. Growth and characterization of epitaxial bismuth films. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – 38 (6). – P. 3818.
22. Tang Shuang, and Dresselhaus Mildred. Constructing Anisotropic Single-Dirac-Cones in $Bi_{1-x}Sb_x$ Thin Films. // *Nano Lett.* – 2012. – 12(4). – P. 2021 – 2026.

23. Nikolaeva Albina A., Konopko Leonid A., Huber Tito E., Bodiul Pavel P., Popov Ivan A. Prospects of nanostructures $Bi_{1-x}Sb_x$ for thermoelectricity. // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – 193. – P. 71 – 75.
24. Takahashi Ryuji and Murakami Shuichi. Thermoelectric transport in topological insulators. // Semicond. Sci. Technol. – 2012. – 27. – P. 124005.
25. Demidchik A.V., Shepelevich V.G. Thermal Stability of $Bi-Sb$ (8–12 at % Sb) Foils Prepared by Rapid Solidification. // Inorganic Materials. – 2004. – 40(4). – P. 391 – P. 394.
26. Ярмолевич В.А., Гусакова С.В., Прокошин В.И., Шепелевич В.Г. Формирование структуры сплавов системы $Bi-9$ ат. % Sb при высокоскоростной кристаллизации. // Приборостроение— 2013: материалы 6-й Международной научно-технической конференции, 20—22 ноября 2013 года, Минск, Республика Беларусь. [редколлегия: О. К. Гусев (председатель) и др.]. — С. 401-403.
27. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982.
28. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977.
29. Cuff K. F., Ellett M. R., Horst R. B., and Williams L. R., "Shubnikov-de Haas Investigations of the $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 < x < 0.3$) System". / Proceedings of The International Conference on the Physics of Semiconductors, Kyoto, Japan, 1966 – Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 21, Supplement, 1966. – P. 666 – 671.
30. Nikolaeva A., Konopko L., Huber T., Ansermet J.-P., Bodiul P., Popov I. Magneto- thermoelectric properties and quantum oscillations in $Bi_{1-x}Sb_x$ nanowires in semimetal, gapless and semiconductor region. MRS Spring Meeting & Exhibit, April 6-10, 2015, San Francisco, California. Symposium S— Semiconductor Nanowires and Devices for Advanced Applications, Abstract S3.22.
31. Бодюл П.П., Молошник Е.Ф., Попов И.А., Боднарь О.В., Истрате Е.К. Термоэлектрические свойства нитей $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 \leq x \leq 0.12$) в зависимости от диаметра, состава и температуры. // Ж. Термоэлектричество № 1. 2010. С. 10.
32. Редько Н.А. Электронные и фононные явления переноса в полуметаллических и полупроводниковых сплавах висмут-сурьма. Диссер. докт. физ.-мат. наук. Санкт- Петербург, 1998.

Надійшла до редакції 03.05.2016.

УДК 538.9

Антонюк В.В., Скрипський І.М., Кречун М.М.

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

ВПЛИВ ПІДГОТОВКИ ПОВЕРХНІ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНТАКТІВ З АНТИДИФУЗІЙНИХ СТРУКТУР ДЛЯ ТЕМ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

Проаналізовано методи очистки контактної поверхні термоелектричного матеріалу (ТЕМ) на основі телуриду вісмуту за допомогою хімічного та електрохімічного травлення і їх сукупного застосування. Зроблено порівняльний аналіз впливу травників на адгезійну міцність комутаційних шарів. Встановлено, що почергове хімічне і електрохімічне травлення дає можливість досягти високих значень адгезійної міцності контактних структур до поверхні термоелектричного матеріалу.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, телурид вісмуту, контакти, антидифузійні структури.

Methods for cleaning contact surface of thermoelectric material (TEM) based on bismuth telluride by means of chemical and electrochemical etching and their combined use were analyzed. Comparative analysis of the effect of etchants on adhesion strength of interconnect layers was made. It was established that alternative chemical and electrochemical etching enables one to reach high values of adhesion strength of contact structures to thermoelectric material surface.

Key words: thermoelectric material, bismuth telluride, contacts, antidiffuse structure.

Вступ

Один із важливих етапів у виготовленні термоелектричних перетворювачів є створення надійних антидифузійних і комутаційних структур. Попередня підготовка поверхні термоелектричного матеріалу є необхідною умовою для одержання високих значень адгезійної міцності покриття [1]. У свою чергу, адгезійна міцність комутаційних шарів залежить від стану контактної поверхні, зокрема, наявності на ній порушеного шару, його товщини, сполуки, структури і властивостей. [2]. В процесі різки зразків твердих розчинів отриманих направленою кристалізацією, деформація призводить до фрагментації кристалітів (можливо за рахунок утворення базових тріщин), вигину атомних площин і утворенню полікристалічних ділянок на поверхні зрізу. Глибина порушеного шару зразків твердих розчинів систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$, відрізняється і становить $\sim 20-30$ і $10-20$ мкм відповідно. У зразках, отриманих методом екструзії, товщини цих шарів для обох складів близькі один до одного і становить 3–5 зерен, тобто $\sim 10-15$ мкм [3]. Глибина і склад порушеного шару на поверхні віток ТЕМ змінює контактний опір перехідних структур. Металізація термоелектричних віток робить можливим знизити величину перехідного контактного опору на межі метал-напівпровідник і суттєво підвищити термоелектричну добротність термоелементів. Для отримання надійних металічних покриттів на напівпровідниках вирішальне значення має стан поверхні напівпровідника, який впливає на

характер взаємодії атомів, що осаджуються на поверхню, що металізується.

Відомі [4, 5] різні методи підготовки поверхні термоелектричного матеріалу перед нанесенням контактних шарів: механічне шліфування та полірування, хімічне та електрохімічне травлення і їх сукупне почергове застосування.

Хімічне травлення полягає у обробці поверхні ТЕМ сумішами сильних кислот, водними розчинами солей шестивалентного хрому у присутності нітратної кислоти, чи травниками, до складу яких входять галогени. Їх застосування робить неможливим точний контроль товщини шару, який стравлюється.

Електрохімічне травлення є легким у застосуванні і дає можливість контролювати швидкість стравлювання. Однак, як показує практика та зазначають автори [6], однієї тільки електрохімічної обробки недостатньо для отримання надійної адгезії контактних шарів до поверхні ТЕМ.

Мета роботи – вивчити вплив способу підготовки поверхні термоелектричного матеріалу на адгезійну міцність контактних структур.

Експериментальна частина

Здійснені дослідження глибини порушеного шару на поверхні віток телуриду вісмуту і поетапне його стравлювання з застосуванням різних способів та травників. Результати травлення поверхні ТЕМ досліджували за допомогою растрово-оптичного мікроскопа NT-206.

Хімічне травлення. Як травника для ТЕМ обох типів досліджувався біхроматний травник: $K_2Cr_2O_7:HNO_3:H_2O$ (4:10:20) за різного часу травлення. Після травлення диски освітлювали у розчині гідроксиду калію та винної кислоти, промивали розведеною хлоридною кислотою та дистильованою водою в установці ультразвукової очистки.

Електрохімічне травлення. Для ТЕМ *n*- і *p*-типу використовувались травники різного складу. Травник для *n*-типу складався з водного розчину гідроксиду калію і лимоннокислого натрію. Травник для *p*-типу – водний розчин гідроксиду натрію та винної кислоти. У всіх дослідах наносилось антидифузійне покриття гальванічного сплаву нікель-олово з стандартного електроліту товщиною 10 – 12 мкм. Адгезійна міцність для ТЕМ *n*-типу становила 205 ± 58 кг/см², для ТЕМ *p*-типу – 141 ± 67 кг/см².

Для електрохімічного травлення ТЕМ обох типів використовувався водний розчин карбонату натрію. Адгезійна міцність для ТЕМ *n*-типу становила 236 ± 57 кг/см², для ТЕМ *p*-типу – 153 ± 62 кг/см².

Сукупне хімічне і електрохімічне травлення. Одну частину попередньо оброблених біхроматним травником дисків ТЕМ *p*-типу додатково піддали електрохімічному травленню в травнику для *p*-типу, другу – у карбонатному травнику. Залежність адгезійної міцності перехідних структур на границі ТЕМ – антидифузійний шар наведено на рис. 1.

Завдяки структурним відмінностям матеріалу адгезійна міцність контактних шарів до ТЕМ *n*-типу завжди більша, тому основна увага нами приділялась зразкам *p*-типу.

Обговорення результатів

Як видно з рис. 1 попередня обробка дисків *p*-типу біхроматним травником суттєво і неоднозначно впливає на значення адгезійної міцності. Так, подальше електрохімічне травлення поверхні ТЕМ у травнику для *p*-типу в усіх випадках знижує значення адгезійної міцності порівняно з одним тільки електрохімічним травленням. У той же час з використанням карбонатного травника спостерігається суттєвий ріст (192 кг/см² проти 153 кг/см² без хімічного травлення) за двадцятисекундного попереднього хімічного травлення у біхроматному травнику.

Це вказує на те, що метод подвійної обробки поверхні ТЕМ р-типу сприяє кращому очищенню поверхні зразків від порушеного шару та сприяє кращому зчепленню з контактним матеріалом.

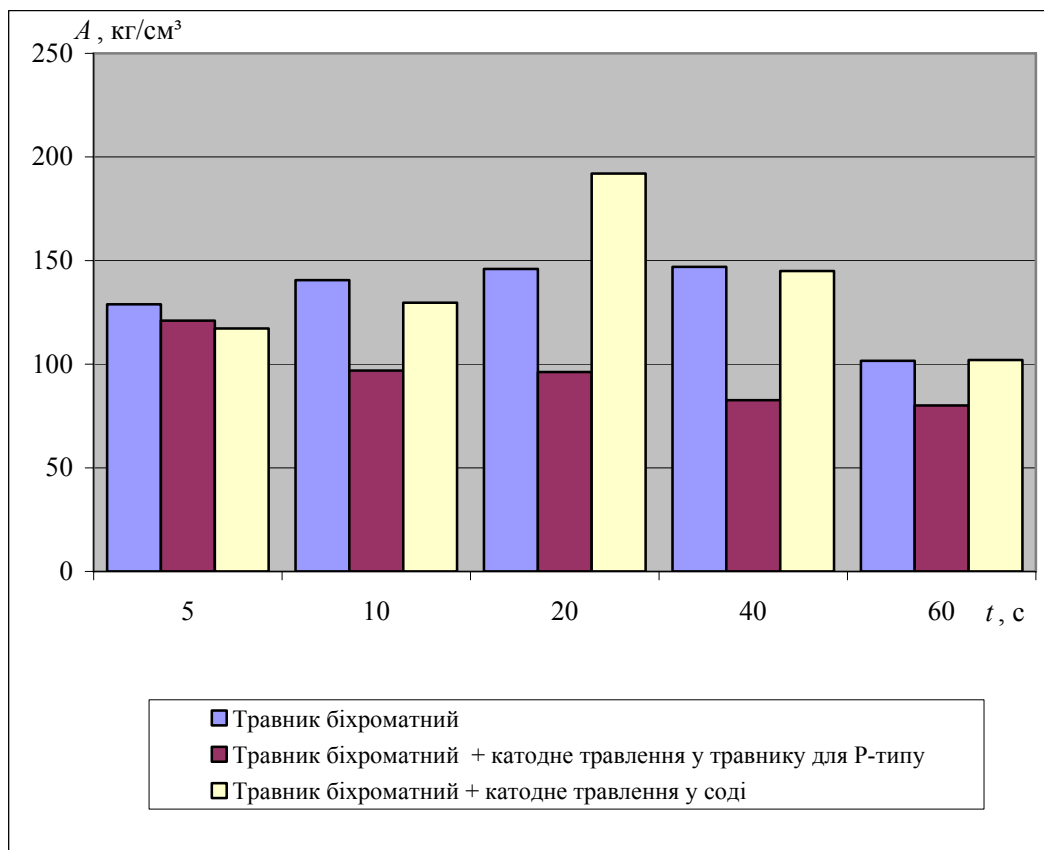


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності перехідних контактів на границі поділу ТЕМ – антидифузійний шар від часу обробки у біхроматному травнику.

Слід зазначити, що при визначенні адгезійної міцності нікелевого покриття до поверхні зразків ТЕМ методом прямого відриву відрив завжди спостерігався за матеріалом всередині зразка, що видно з рис. 2.

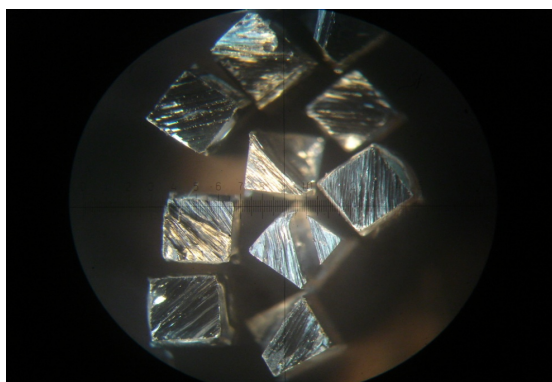


Рис. 2. Характер відриву гальванічного покриття від термоелектричного матеріалу.

Це свідчить про те, що адгезійна міцність на границі термоелектричний матеріал – контактна структура вища за когезійну міцність самого матеріалу.

Висновки

Одержання надійної комутації віток в термоелектричних пристроях вимагає додаткової підготовки контактних поверхонь віток перед нанесенням комутаційних шарів.

Поєднання хімічного і електрохімічного травлення як способу попередньої підготовки поверхні дає можливість значно покращити адгезійну міцність між поверхнею термоелектричного матеріалу і контактним шаром та забезпечує точний контроль за товщиною шару, що стравлюється.

Література

1. Анатичук Л.И. Сучасний стан і деякі перспективи термоелектрики // Термоелектрика. – 2007. – С. 7 – 20.
2. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н. Влияние состояния контактной поверхности на адгезионную прочность коммутационных слоев термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута // Термоэлектричество. - 2012. - № 2. - С. 73 – 78.
3. Алиева Т.Д., Ахундова Н.М., Абдинов Д.Ш. Электронные и физико-химические явления в коммутационных контактах термоэлементов термоэлектрических охладителей // Прикладная физика. – 1999. – № 3.
4. D. Ilzycer, A. Sher, and M. Shiloh, Third International Conference on Thermoelectric Energy Conversion (1980), pp. 200 – 202.
5. H.P. Feng, B. Yu, S. Chen, K. Collins, C. He, Z.F. Ren, and G Chen, Electrochim. Acta 56, 3079 (2011).
6. S. Kashi, M.K. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R.A. Masut, S. Turenne. Effect of Surface Preparation on Mechanical Properties of Ni Contacts on Polycrystalline $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ Alloys // Journal of Electronic Materials. 2012. - Vol. 41, № 6. - P. 1227 – 1231.

Надійшла до редакції 07.04.2016.

Анатичук Л.І.^{1,2}, Прибила А.В.¹



Анатичук Л.І.

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.

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТА КОМПРЕСІЙНИХ ТЕПЛОВИХ НАСОСІВ ДЛЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ КОНДИЦІОНЕРІВ

У роботі наводяться результати порівняльного аналізу термоелектричних та компресійних теплових насосів в умовах їх використання у індивідуальних кондиціонерах для людини. Описані залежності коефіцієнта перетворення енергії та ваги кондиціонерів від величини створюваних ними теплових потоків для різних перепадів температур та визначено найбільш раціональні області їх використання.

Ключові слова: термоелектричний тепловий насос, компресійний тепловий насос, кондиціонер для людини.

This paper presents the results of comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for their use in individual air conditioners. Dependences of air-conditioners' energy conversion coefficient and weight on the value of heat fluxes created for various temperature differences are described and the most rational areas of their use are determined.

Key words: thermoelectric heat pump, compression heat pump, human air conditioner.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. У літературі згадується про можливість кондиціонування тіла людини різними методами [1 – 8]. Особливий інтерес становлять методи, засновані на використанні компресійних та термоелектричних теплових насосів. Це зумовлено їх перевагами – високою ефективністю перетворення енергії та можливістю функціонування як в режимі охолодження, так і нагріву. В роботі [9] наведена класифікація індивідуальних кондиціонерів для людини та запропоновано нові перспективні варіанти використання термоелектричних і компресійних теплових насосів.

Мета пропонованої роботи є визначення можливостей подальшого покращення якості індивідуальних кондиціонерів для людини на основі термоелектричних та компресійних теплових насосів шляхом проведення їх порівняльного аналізу.

Енергетичні характеристики термоелектричних теплових насосів

Фізична модель термоелектричного теплового насоса

В більшості випадків для визначення ефективності термоелектричних теплових насосів (ТТН) використовуються властивості термоелектричних модулів в режимах охолодження і

нагріву. Значення холодильного ε та опалювального μ коефіцієнтів для них визначаються із загальновідомих рівнянь [10 – 12]:

$$\varepsilon = \frac{Q_c}{W_{TE}} = \frac{\alpha IT_c - 0.5I^2R - \lambda(T_h - T_c)}{\alpha I(T_h - T_c) + I^2R}, \quad (1)$$

$$\mu = \frac{Q_h}{W_{TE}} = \frac{\alpha IT_h + 0.5I^2R - \lambda(T_h - T_c)}{\alpha I(T_h - T_c) + I^2R}. \quad (2)$$

Де Q_c – холодопродуктивність, W_{TE} – потужність живлення термоелектричного модуля, Q_h – теплопродуктивність, T_h – температура гарячої сторони термоелектричного модуля, T_c – температура холодної сторони термоелектричного модуля, α – диференціальний коефіцієнт Зеебека матеріалу, I – сила струму, R – електричний опір термоелектричного модуля, λ – середній питомий коефіцієнт теплопровідності віток термоелектричного модуля.

Типова залежність холодильного коефіцієнту ε від струму живлення для різних перепадів температур між сторонами модуля ($\Delta T = T_h - T_c$) наведена на рис. 1 (використано експериментальні характеристики термоелектричних модулів АЛТЕК 127 2.0 × 2.0 × 2.5 на основі *Bi-Te* [13] при $T_h = 30$ °С).

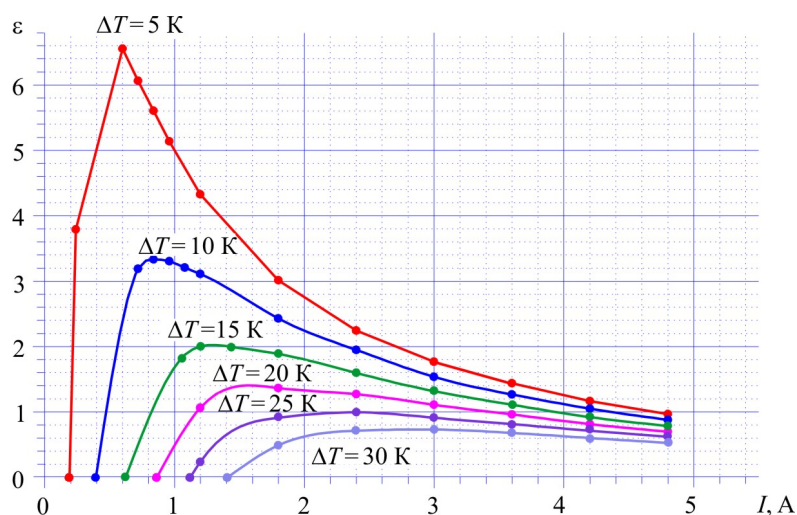


Рис. 1. Залежність холодильного коефіцієнта термоелектричних модулів охолодження АЛТЕК 127 2.0 × 2.0 × 2 від струму живлення для різних значень перепаду температур між гарячою і холодною стороною модулів.

Графіки демонструють досить значні величини холодильного коефіцієнта ε при відносно невеликих перепадах температур ΔT властивих кондиціонерам. Ще вищим є опалювальний коефіцієнт термоелектричних перетворювачів μ ($\mu = \varepsilon + 1$).

Однак в реальних умовах ефективність теплових насосів є дещо нижчою, ніж самих модулів. Це пов'язано із додатковими втратами перепаду температур в теплообмінниках та контактних теплових опорах між теплообмінниками і термоелектричними модулями. Крім того, при визначенні реальних значень енергетичних характеристик ТТН слід також враховувати додаткові витрати електричної енергії на переміщення носіїв тепла через теплообмінники.

Фізична модель термоелектричного теплового насоса з врахуванням наведеного вище показано на рис. 1. Вона складається із термоелектричних модулів 1, гарячого 3 та холодного 6

теплообмінників, теплових контактних опорів між ними 4, 5 та рідинних насосів 2, 7, що забезпечують рух теплоносіїв через теплообмінники (W_1, W_2).

Розглянемо характеристики теплових насосів згідно наведеної моделі, в якій перепади температур вздовж теплообмінників вважаємо незначними і їх наявністю можна знехтувати.

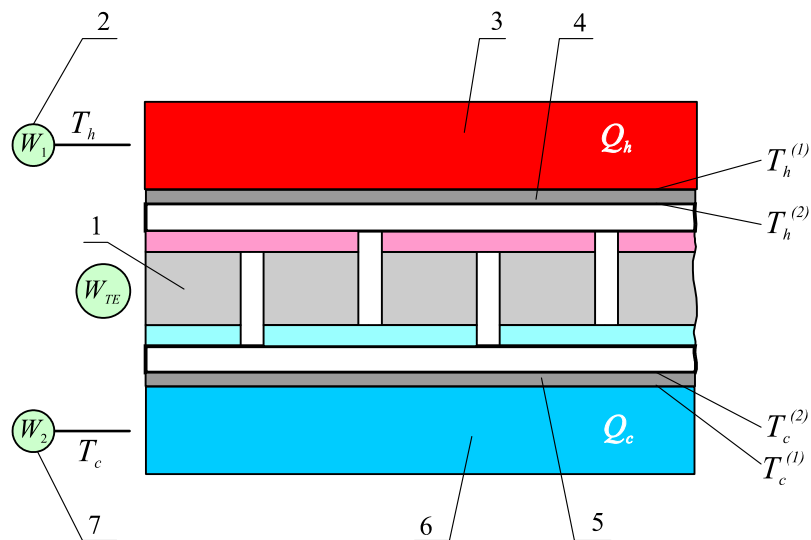


Рис. 2. Фізична модель термоелектричного теплового насоса.

Система рівнянь для опису холодильного та опалювального коефіцієнтів в залежності від параметрів елементів фізичної моделі визначається із рівнянь теплового балансу в тепловому насосі:

$$\begin{cases} Q_c = \chi_1(T_c^{(1)} - T_c) \\ Q_c = \chi_2(T_c^{(2)} - T_c^{(1)}) \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} Q_h = \chi_3(T_h^{(2)} - T_h^{(1)}) \\ Q_h = \chi_4(T_h^{(1)} - T_h) \end{cases} \quad (4)$$

$$Q_h = Q_c + W_{TE} \quad (5)$$

Тут χ_1 – тепловий опір холодного теплообмінника 6, χ_2 – тепловий контактний опір 4, χ_3 – тепловий контактний опір 5, χ_4 – тепловий опір гарячого теплообмінника 3, Q_c – холодопродуктивність теплового насоса, Q_h – його теплопродуктивність.

Із врахуванням (3) – (5), а також потужності, що витрачається на забезпечення системи теплообміну, вираз для реального холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насосу перепишеться у вигляді:

$$\varepsilon_r = \frac{Q_c}{W_{TE} + W_1 + W_2} = \frac{\alpha I(T_c + Q_c N_1) - 0.5 I^2 R - \lambda(T_h - T_c - (Q_h N_2 + Q_c N_1))}{W_{TE} + W_1 + W_2} \quad (6)$$

де $N_1 = \frac{(\chi_1 + \chi_2)}{\chi_1 \chi_2}$, $N_2 = \frac{(\chi_3 + \chi_4)}{\chi_3 \chi_4}$.

Опалювальний коефіцієнт в такому випадку матиме вигляд:

$$\mu_r = \frac{Q_h}{W_{TE} + W_1 + W_2} = \frac{\alpha I(T_h + Q_h N_2) + 0.5 I^2 R - \lambda(T_h - T_c - (Q_h N_2 + Q_c N_1))}{W_{TE} + W_1 + W_2}. \quad (7)$$

Розрахунок енергетичних характеристик термоелектричного теплового насоса

Виходячи із фізичної моделі, наведеної на рис. 2, здійснено комп'ютерну оптимізацію термоелектричного теплового насоса із врахуванням енергетичних втрат на функціонування системи теплообміну. При моделюванні використано конструктивні параметри термоелектричного теплового насоса, що використовується в приладах космічного призначення [14, 15]. Такий вибір пов'язаний із тим, що рівень холодильного та опалювального коефіцієнтів, досягнутий із його використанням, переважає відомі світові аналоги. Крім того, описаний в [14, 15] ТТН складається із ідентичних блоків, що забезпечує можливість його модифікації для отримання необхідного нам рівня теплових потоків без втрати його ефективності.

Методика комп'ютерного моделювання

В роботі використовуються комп'ютерні методи об'єктно-орієнтованого моделювання та чисельні методи для пошуку оптимальних значень цільових функцій – холодильного та опалювального коефіцієнтів термоелектричного теплового насоса. Ці функції нелінійні, що залежать від сукупності параметрів, які в свою чергу виражені неявно, за допомогою множини емпіричних рівностей. Тому немає можливості використання методів пошуку екстремуму першого та другого порядків (через неможливість визначення похідних). Для реалізації пошуку оптимального значення холодильного коефіцієнта був застосований безградієнтний метод нульового порядку – модифікований метод Хука-Дживса [16].

На кожній ітерації головного циклу програми розв'язується система нелінійних рівнянь (3–5) та визначається холодопродуктивність. У програмі розраховуються коефіцієнти апроксимуючих поліномів, за допомогою яких визначаються емпіричні співвідношення між фізичними параметрами задачі оптимізації. Детально методика моделювання описана в [17].

Результати комп'ютерного моделювання

Отже, вхідними параметрами моделі є: кількість термоелектричних модулів – 80; їх розміри – $50 \times 50 \times 5$ мм; параметри термоелектричних перетворювачів задаються емпіричними залежностями між холодильним коефіцієнтом, перепадом температур та струмом живлення для модулів АЛТЕК 127 $2.0 \times 2.0 \times 2.5$ на основі *Bi-Te* [13] (рис. 1); тепловий контактний опір між теплообмінниками і термоелектричними модулями – $\chi_{2,3} = 0.035$ К/Вт. Система теплообміну являє собою 90 алюмінієвих рідинних теплообмінників габаритними розмірами $55 \times 55 \times 10$ мм з 6 паралельно увімкнутими каналами внутрішнім діаметром 4 мм та рідинними насосами.

Для визначення максимального холодильного коефіцієнта ТТН здійснено його оптимізацію в залежності від потужності, що витрачається на забезпечення системи теплообміну. На рис. 3 наведено залежність холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насоса від потужності живлення рідинних насосів для різних перепадів температур на його сторонах. Видно, що ця залежність має максимум. Він пов'язаний із тим, що зростання потужності рідинних насосів хоча й призводить до покращення ε_r (шляхом зменшення втрат перепаду температур на теплообмінниках), проте до певної межі, після чого ε_r зменшується (оскільки потужність живлення рідинних насосів знаходиться в знаменнику співвідношення (6)). Отже, із рис. 3 видно, що холодильний коефіцієнт ТТН набуває максимального значення при $W_n = 8$ Вт.

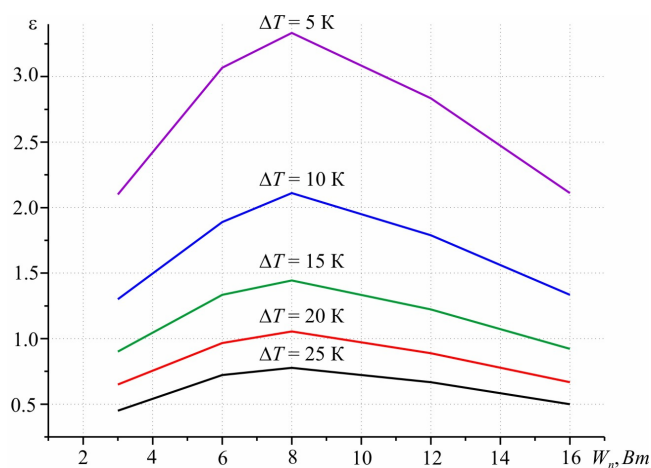


Рис. 3. Залежність холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насоса від потужності живлення рідинних насосів.

На рис. 4 наведено результати моделювання ТТН у вигляді залежностей холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насоса від струму живлення для різних перепадів температур між сторонами ТТН (рис. 4).

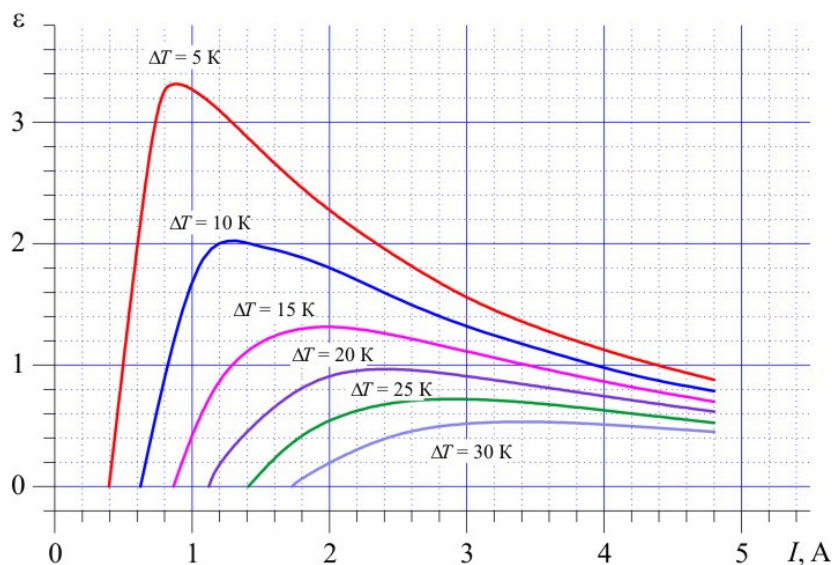


Рис. 4. Залежність холодильного коефіцієнта ТТН від струму живлення для різних значень перепаду температур між його гарячою і холодною сторонами.

Таким чином, значення холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насоса з врахуванням реальних перепадів температур на його сторонах та енергетичних затрат на функціонування системи теплообміну досягає 3.3 за $\Delta T = 5$ К, що корелює з експериментальними даними для ТТН [24].

Порівняння термоелектричних та компресійних індивідуальних кондиціонерів для людини

Значення тепловиділення із тіла людини становлять від 100 Вт у спокійному стані до 800 Вт під час сильних фізичних навантажень організму людини [18]. У відповідності до цього

кондиціонером для людини має забезпечуватися відвід такої теплової потужності. Це зумовлює вимоги до діапазону теплових потужностей індивідуальних кондиціонерів для людини.

Зроблено аналіз літератури про компресійні теплові насоси з метою визначення їх енергетичних та масогабаритних характеристик в діапазоні температур і теплових потоків, що відповідають умовам функціонування індивідуальних кондиціонерів.

У табл. 1 – 2 [19 – 25] подано характеристики компресійних теплових насосів для різних умов функціонування та рівня теплових потоків.

Для наочності побудуємо графічно порівняльну характеристику залежності холодильного коефіцієнта компресійних (визначеного з табл. 1, 2) і термоелектричних (зображеного на рис. 4) теплових насосів від рівня холодопродуктивності (рис. 5).

Таблиця 1

Характеристики низькотемпературних компресорів

Модель	Споживана потужність, Вт	Холодопродуктивність (Вт) за температури кипіння, °С / холодильний коефіцієнт						Вага, кг
		-30	-25	-20	-15	-10	-5	
C-K100H5	92	58/0.6	92/1	130/1.4	169/1.8	212/2.3	267/2.9	7.4
C-K120H2	123	116/0.9	157/1.2	203/1.6	262/2.1	337/2.7	430/3.5	7.7
C-K140H5	147	109/0.7	145/1	186/1.2	271/1.8	300/2	483/3.2	7.9
C-K160H5	147	107/0.7	152/1	265/1.8	271/1.8	336/2.2	433/2.9	8.2
C-K175H5	184	128/0.7	167/0.9	225/1.2	284/1.5	358/1.9	457/2.5	8.5
C-K200H5-1	184	151/0.8	201/1.2	263/1.3	331/1.8	412/2.2	533/2.9	8.6

Як видно з рис. 5, холодильний коефіцієнт компресійних теплових насосів має різну залежність від холодопродуктивності, досягаючи високих значень за великих потужностей. Холодильний коефіцієнт термоелектричних теплових насосів (червона пунктирна лінія на графіку) не залежить від холодопродуктивності і визначається лише значенням перепаду температур на термоелектричних перетворювачах. Таким чином, термоелектричні теплові насоси мають безперечну перевагу перед компресійними в області невеликих холодопродуктивностей (до 500 Вт), що відповідають режимам роботи індивідуальних кондиціонерів для людини.

Важливим параметром для індивідуальних кондиціонерів є їх вага. На рис. 6 наведено залежність ваги термоелектричних і компресійних теплових насосів від холодопродуктивності. На відміну від енергетичних характеристик, маса термоелектричних перетворювачів (червона пунктирна лінія) залежить від холодопродуктивності, адже для збільшення теплових потоків, що перекачуються ними, необхідно використати більше термоелектричних модулів з відповідними теплообмінниками. Порівняння засвідчує переваги термоелектричних теплових насосів перед компресійними по вазі в області потужностей теплових потоків до 500 Вт.

Таблиця 2

Характеристики середньо- та високотемпературних компресорів

Модель	Температура кипіння, °С	Температура конденсації, °С	Споживана потужність, Вт	Холодопродуктивність, Вт	Холодильний коефіцієнт	Вага, кг
AE 41ZF11 H	-15	36.7	279	413	1.5	17
	-10	38.5	298	476	1.6	
	-5	41.8	322	565	1.7	
	0	43.6	349	667	1.9	
	5	47.2	382	762	2	
	10	48.6	423	872	2	
	15	50.6	472	989	2.1	
TRK 5480 Y	-15	45	616	1028	1.7	11.2
	-10	45	626	1235	2	
	-5	45	639	1506	2.3	
	0	45	653	1840	2.8	
	5	45	670	2239	3.3	
	10	45	689	2702	3.9	
	15	45	709	3229	4.5	
TRK 5450 Y	-15	45	388	643	1.6	11.2
	-10	45	401	760	1.9	
	-5	45	414	920	2.2	
	0	45	426	1124	2.6	
	5	45	437	1370	3.1	
	10	45	448	1660	3.7	
	15	45	458	1992	4.3	
AE5465	-15	35	500	605	1.2	12.6
	-10	35	545	835	1.5	
	-5	35	578	1110	1.9	
	0	35	599	1431	2.4	
	5	35	608	1798	2.9	
	10	35	604	2211	3.6	
	15	35	589	2669	4.5	

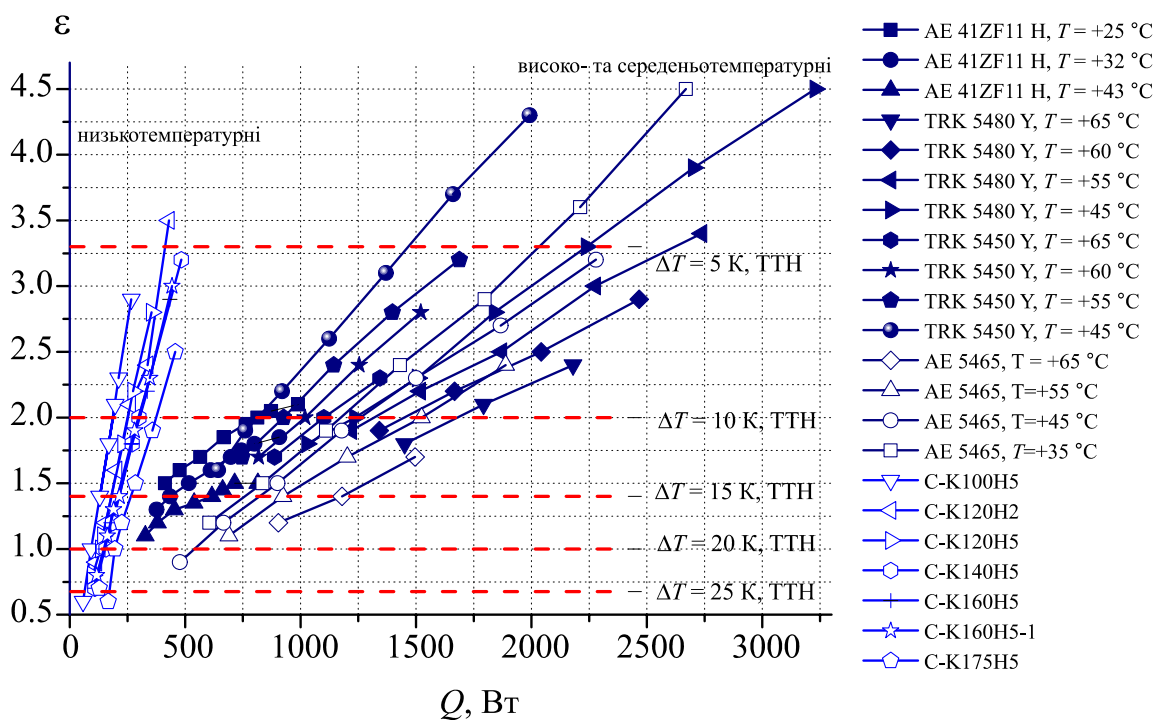


Рис. 5 Залежність холодильного коефіцієнта компресійних (сині лінії) та термоелектричних (червоні пунктирні лінії) теплових насосів від їх холодопродуктивності.

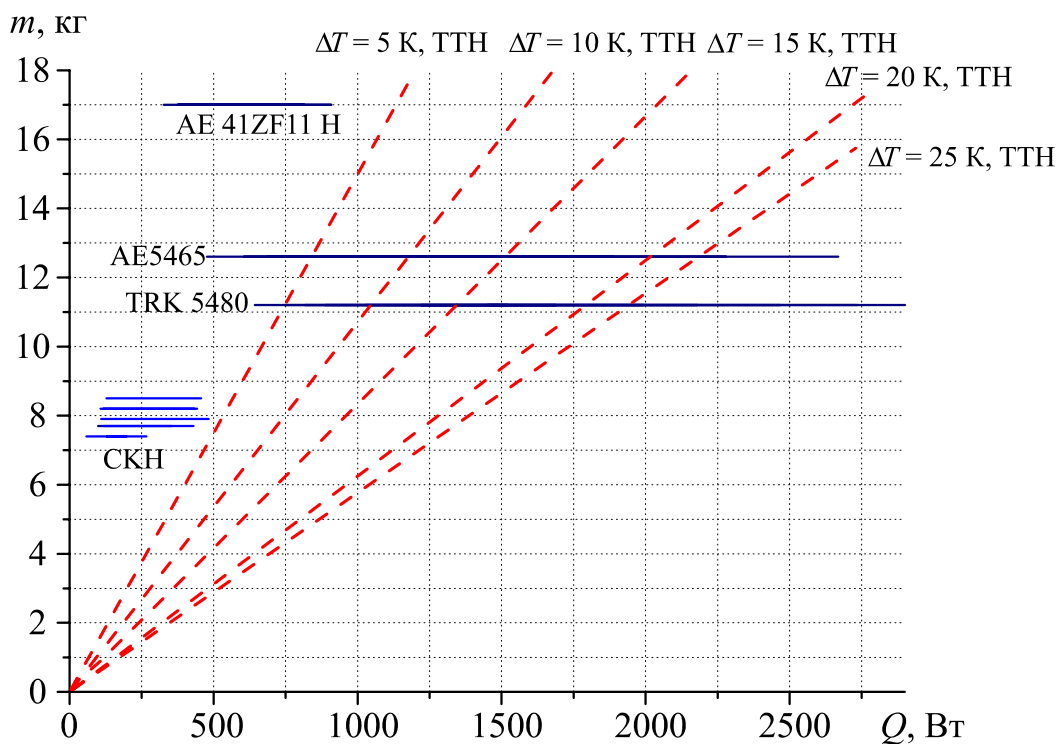


Рис. 6 Залежність ваги компресійних (сині прямі) та термоелектричних (червоні пунктирні лінії) теплових насосів від їх холодопродуктивності.

Таким чином, порівняльний аналіз енергетичних та масогабаритних характеристик (рис. 5, 6) термоелектричних та компресійних теплових насосів засвідчує переваги ТТН в діапазоні

холодопродуктивностей, що найбільше відповідають умовам функціонування індивідуальних кондиціонерів для людини.

Висновки

1. Розраховано холодильний коефіцієнт термоелектричного теплового насоса для індивідуальних кондиціонерів, що досягає 3.3 за $\Delta T = 5$ К.
2. Визначено оптимальну електричну потужність живлення системи теплообміну ТТН, що дорівнює 8 Вт для наведених конструктивних параметрів теплового насоса.
3. Виконано порівняння компресійних і термоелектричних теплових насосів та встановлено, що термоелектричний тепловий насос має вищі значення холодильного коефіцієнта в діапазоні холодопродуктивностей до 500 Вт, що найбільше відповідають умовам функціонування індивідуальних кондиціонерів для людини.
4. Порівняння ваги термоелектричних і компресійних теплових насосів у діапазоні холодопродуктивностей до 500 Вт засвідчує переваги термоелектричних теплових насосів, що робить доцільним їх використання у кондиціонерах для людини.

Література

1. Пат. 66389 Україна, МПК 2011.01. Одяг для захисту від перегрівання / Мороз Л.В.; опубл. 26.12.11, Бюл. № 24.
2. Pat. US 3950789.- Dry ice cooling jacket / Stephan A. Konz, Jerry R. Duncan.- Pub. Date: Apr. 20, 1976.
3. Pat. CN 203633537 U.- Fan type cooling human body air conditioning clothes / Tian Weiguo.- Pub. Date: June, 11, 2014.
4. Pat. US 20060191270 A1.- Air conditioning system for a garment / Ray Warren.- Pub. Date: Aug, 31, 2006.
5. Pat. US 20020073481 A1.- Cooling garment / Christopher Creagan, Charles Bolian, Irwin Singer.- Pub. Date: June, 20, 2002.
6. Нойтель К.-Х.- Системы рабочей одежды для экстремально холодных условий труда.- Горный информационно-аналитический бюллетень.- № 2.- 2002.
7. Pat. US3524965 A.- Electric heating element for apparel / Stanley Arron.- Pub. Date: Aug. 18, 1970.
8. Pat. US 2010/0107657 A1.- Apparel with heating and cooling capabilities / Kranthi K. Vistakula.- Pub. Date: May. 6, 2010.
9. Прибила А.В. Фізичні моделі індивідуальних кондиціонерів для людини (частина перша) // Термоелектрика. – № 1. – 2016.
10. Бурштейн А.И. Физические основы расчета полупроводниковых термоэлектрических устройств / А.И. Бурштейн. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. – 135 с. – Библиогр.: с. 134–135.
11. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity. Volume II. Thermoelectric energy converters. Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, 2005. – 348 p.
12. Булат Л.П., Бузин Е.В. Термоэлектрические охлаждающие устройства: Методические указания для студентов специальности 070200 “Техника и физика низких температур”.– СПб.: СПбГУНиПТ, 2001.– 41 с.
13. <http://www.ite.inst.cv.ua>.
14. Анатычук Л.И., Прибыла А.В. Оптимизация тепловой коммутации в термоэлектрических тепловых насосах жидкость-жидкость для приборов очистки воды космического назначения // Термоэлектричество. – 2015.– №4. – С. 43 – 47.

15. Анатичук Л.І., Прибыла А.В. Оптимизация системы питания термоэлектрического теплового насоса жидкость-жидкость // Термоэлектричество. – 2015.– №6. – С. 59 – 64.
16. Вержбицкий В.М. Численные методы (линейная алгебра и нелинейные уравнения): Учеб. пособие для вузов / В.М. Вержбицкий – М.: «Издательский дом «ОНИКС 21 век», 2005. – 432 с.
17. Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Прибыла А.В. Про вплив системи теплообміну на ефективність термоелектричного кондиціонера // Термоелектрика. – 2013.– №1. – С. 75 – 81.
18. Витте Н.К. Тепловой обмен человека и его гигиеническое значение. – Киев: Госмедиздат, 1956. – 148 с.
19. http://www.holodilshchik.ru/index_holodilshchik_issue_4_2005_Compressors_hermetic_Atlant.htm.
20. <http://www.aholod.ru/upload/docs/tabl-compr.pdf>.
21. <http://www.eurobi.ru/zapchasti/kompressory/rotary/tecumseh.html>.
22. <http://www.rembittex.ru/holod/remholod.pdf>.
23. <http://holodprom.com.ua/sites/default/files/Catalog.pdf>.
24. Анатичук Л.І., Прибыла А.В. Экспериментальные исследования термоэлектрического теплового насоса // Термоэлектричество. – 2015. №5.
25. <http://www.garantzelremont.ru/images/remont-holodilnikov.pdf>.

Надійшла до редакції 11.05.2016.

УДК 537.32

Анатичук Л.І.^{1,2}, Кобилянський Р.Р.^{1,2}



Анатичук Л.І.

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

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



Кобилянський Р.Р.

ОХОЛОДЖЕННЯ ГОЛОВНОГО МОЗКУ ЛЮДИНИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМИ ЗАСОБАМИ

У роботі об'єктно-орієнтованим комп'ютерним моделюванням досліджено можливості охолодження головного мозку людини. За теплову фізичну модель голови вибрано напівсферу з 4-ма концентричними шарами, що враховує теплофізичні властивості структури голови. При моделюванні теплового стану у звичайних умовах отримано результати, що відповідають реальному розподілу температур. Розглянуто три способи охолодження головного мозку: зниження температури поверхні голови, охолодження артеріальної крові та зменшення кровопостачання. Встановлено, що охолодження поверхні голови приводить до зниження температури тільки у приповерхневих шарах головного мозку. Зменшення кровопостачання призводить до невеликого зростання температури мозку. Ефективним є охолодження головного мозку і голови в цілому при пониженні температури артеріальної крові, що поступає до голови.

Ключові слова: гіпоксія головного мозку, охолодження голови людини, комп'ютерне моделювання.

In this paper, object-oriented computer simulation is used to study the possibilities of human brain cooling. As a thermal physical model of the head we selected a hemisphere with 4 concentric layers which take into account the thermophysical properties of head structure. Simulation of thermal status in normal conditions yielded the results that correspond to real temperature distribution. Three methods of human brain cooling are considered, namely reduction of head surface temperature, cooling of arterial blood and reduction of blood supply. It is established that cooling of head surface leads to temperature reduction only in the near-surface layers of human brain. Reduction of blood supply leads to a slight increase of brain temperature. Cooling of brain and head in general is efficient with temperature reduction of arterial blood coming to head.

Key words: brain hypoxia, human head cooling, computer simulation.

Вступ

Одна з актуальних проблем у медичній практиці – кисневе голодування (гіпоксія) головного мозку людини [1, 2]. Воно спостерігається у випадках порушень мозкового кровообігу, шоків стані, гострої серцево-судинної недостатності, поперечної блокади серця, травм голови, отруєнні окисом вуглецю та при асфіксії різного походження. Гіпоксія головного мозку може також виникати як ускладнення при операціях на серці та на магістральних судинах, при гіпоксичних набряках головного мозку, інтоксикації і травмах центральної нервової системи [3].

Відомо, що охолодження головного мозку знижує його потребу в кисні, підвищує стійкість до гіпоксії і цим збільшує допустиму тривалість кисневого голодування. Наприклад, охолодження

головного мозку на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ збільшує час його життя у кілька разів [4–6]. Тому такі дослідження – актуальні.

Температура головного мозку є результатом дії декількох основних факторів: генерації тепла в голові, теплообміну голови з навколишнім середовищем, температури крові та інтенсивності кровообігу. Охолодження поверхні голови здається як найбільш простим, доступним і зручним способом впливу на температуру головного мозку людини. Тому цьому дослідженню присвячено низку робіт [7–10].

Ефективним засобом дослідження теплових процесів голови людини є, за можливість, коректне та точне комп'ютерне моделювання розподілів температури і теплових потоків. У роботі [7] розглянуто спрощену двовимірну модель голови людини у вигляді півсфери з концентричними шарами, що враховують теплофізичні властивості головного мозку, черепа та шкіри.

У роботі [8], на відміну від попередньої, використано тривимірну модель голови. Однак у роботі здійснено комп'ютерне моделювання охолодження голови людини лише для випадку, коли не враховано перфузію крові.

У роботі [9] розглянуто 3D-модель голови, що складається з чотирьох шарів: біла та сіра речовина, череп і шкіра. Встановлено, що при цьому буде незначне зниження температури поверхні головного мозку, але аналогічно роботі [8] у моделі не враховано перфузію крові, а температура артеріальної крові є незмінною $T_{\text{крові}} = +37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

У роботі [10] проведено комп'ютерне моделювання охолодження головного мозку тільки для випадку, коли температура крові дорівнює $+37\text{ }^{\circ}\text{C}$, що обмежує інформативність отриманих результатів.

Таким чином, наведені результати свідчать про необхідність проведення більш досконалого комп'ютерного моделювання охолодження головного мозку людини, що і є метою пропонованої роботи.

Фізична модель голови людини

Фізична модель голови людини являє собою напівсферу, радіус якої R дорівнює середньому радіусу голови дорослої людини (рис. 1). Напівсфера має триповерхневі шари 1–3, товщини яких дорівнюють середнім товщинам скальпу h_1 , підшкірного шару h_2 та кісток черепа h_3 , відповідно. Всередині напівсфери знаходиться головний мозок 4 радіусом R_4 . Відповідні шари 1–4 розглядаються як об'ємні джерела тепла, в кожному з яких рівномірно по об'єму генерується тепло метаболізму $q_{\text{MET}i}$ ($i = 1 \dots 4$) та відбувається теплообмін з циркулюючою кров'ю, що задається коефіцієнтом перфузії крові ω_{bi} . Температури на границях відповідних шарів становлять T_1, T_2, T_3, T_4 . Теплофізичні властивості цих біологічних шарів наведено в табл. 1 [11–12].

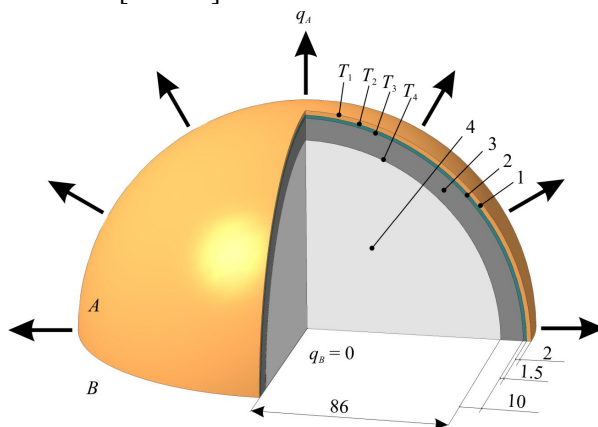


Рис. 1. Фізична модель голови людини.

Термофізичні властивості біологічних шарів голови людини [11 – 12]

Анатомічна структура голови людини	Теплопровідність (k) (Вт/м·К)	Густина (ρ) (кг/м ³)	Питома теплоємність (C_p) (Дж/кг·К)	Перфузія крові (W_b) (л·с ⁻¹ м ⁻³)	Метаболізм (q_{met}) (Вт/м ³)
Скальп	0.47	1000	3680	1.5	363
Підшкірний шар	0.16	850	2300	0.2	130
Череп	1.16	1500	1591	0.15	130
Мозок	0.49	1080	3850	8.5	10437
Кров	0.5	1069	3650	–	–

Поверхня A напівсфери знаходиться в стані теплообміну з навколишнім середовищем або за температури $+2\text{ }^\circ\text{C}$. Тепловий потік, що розсіюється з поверхні голови людини в навколишнє середовище – q_A . Поверхня B напівсфери адіабатично ізольована ($q_B = 0$).

Математичний опис фізичної моделі

Рівняння теплообміну в біологічній тканині має такий вигляд [7 – 12]:

$$\rho_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa_i \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T) + q_{met_i} \quad (1)$$

де $i = 1 \dots 4$ – відповідні шари фізичної моделі голови людини,
 ρ_i – густина відповідного шару біологічної тканини,
 C_i – питома теплоємність відповідного шару біологічної тканини,
 ρ_b – густина крові,
 C_b – питома теплоємність крові,
 ω_{bi} – швидкість перфузії крові відповідного шару біологічної тканини,
 T_b – температура крові людини,
 q_{met_i} – кількість тепла від метаболізму відповідного шару,
 T – абсолютна температура,
 κ_i – коефіцієнт теплопровідності шару біологічної тканини,
 t – час.

Ліва частина рівняння (1) становить собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у правій частині – швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності, перфузії крові та тепла метаболізму, відповідно.

Рівняння теплообміну в біологічній тканині (1) необхідно розв'язувати з такими граничними умовами (2) – (3):

$$q_A = q_{rad} + q_{conv} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_0^4) + h_{conv} \cdot (T - T_0), \quad (2)$$

$$q_B = 0. \quad (3)$$

Тут q_A – тепловий потік, що розсіюється з поверхні голови людини в навколишнє середовище, q_B – тепловий потік з поверхні B напівсфери, q_{rad} – тепловий потік шляхом випромінювання, q_{conv} – тепловий потік шляхом конвекції, ε – ступінь чорноти, σ – стала Больцмана, T – абсолютна температура, T_0 – температура навколишнього середовища, h_{conv} – коефіцієнт конвективного теплообміну.

Результати комп'ютерного моделювання

З метою розв'язку рівняння теплообміну в біологічній тканині (1) з граничними умовами (2) – (3) було створено тривимірну комп'ютерну модель голови людини у пакеті прикладних програм Comsol Multiphysics (рис. 2) [13]. Комп'ютерна модель дає можливість здійснювати моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині тіла людини з урахуванням кровообігу та метаболізму згідно з фізичною моделлю. Визначення розподілів температур та густини теплових потоків всередині голови людини здійснювалося методом скінчених елементів (рис. 3) [14].

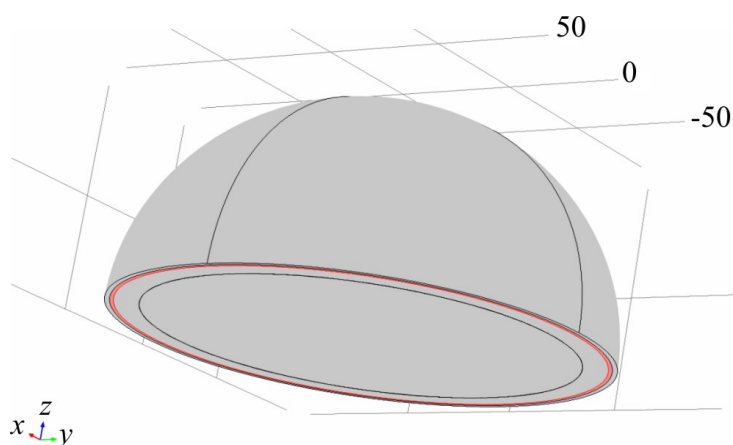


Рис. 2. Тривимірна комп'ютерна модель голови людини у програмі Comsol Multiphysics.

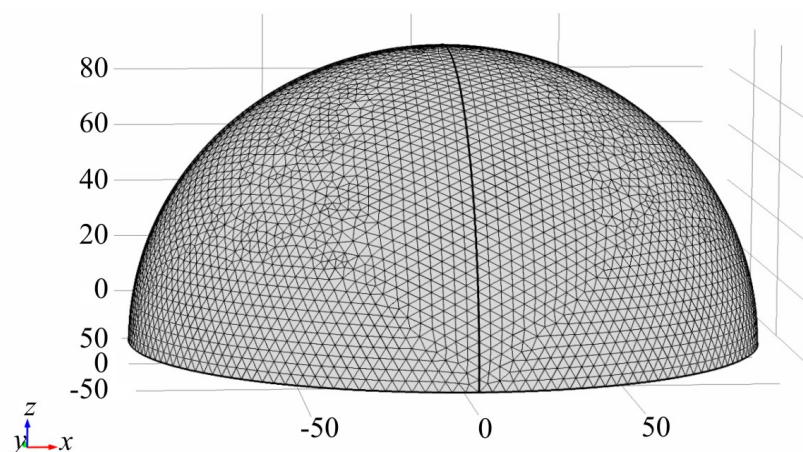


Рис. 3. Сітка методу скінчених елементів у комп'ютерній програмі Comsol Multiphysics.

Спочатку було здійснено комп'ютерне моделювання для типового спокійного стану людини за температури навколишнього середовища $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Картину розподілу температури в перерізі голови людини наведено на рис. 4. У цьому випадку температура в центрі головного мозку становить $+37\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідає реальним значенням [15] і є доказом того, що модель правильно відтворює реальні процеси в голові людини.

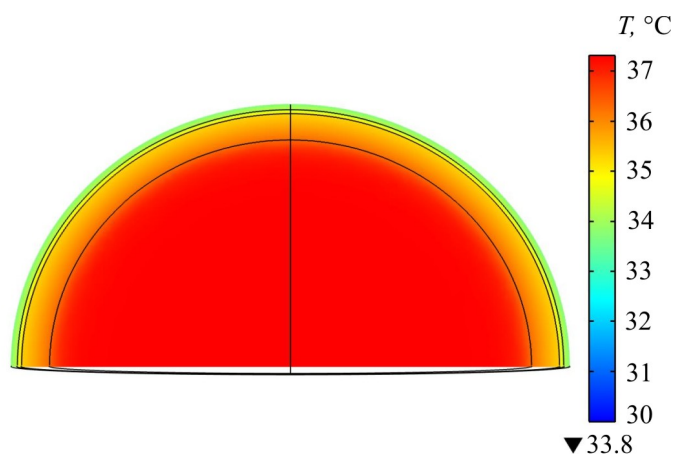


Рис. 4. Картина розподілу температури в перерізі голови людини при конвективному теплообміні голови з повітрям при температурі + 20 °С.

Також при конвективному теплообміні голови з повітрям при температурі + 20 °С було визначено розподіли температури вздовж радіуса півсфери голови людини при незмінному кровопостачанні головного мозку та зміні температури артеріальної крові від 30 °С до 37 °С з інтервалом 1 °С (рис. 5), що відповідає розподілу температур, наведеному на рис. 4.

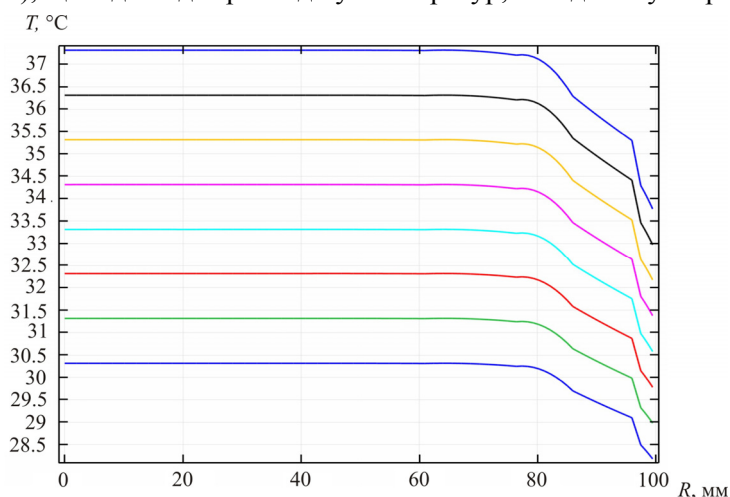


Рис. 5. Розподіли температури вздовж радіуса півсфери голови людини при конвективному теплообміні голови з повітрям при температурі + 20 °С, незмінному кровопостачанні головного мозку та зміні температури артеріальної крові від 30 °С до 37 °С з інтервалом 1°С.

Тепер розглянемо випадок, коли температура на поверхні голови + 2 °С, що відповідно до медичних вимог є мінімально допустимою температурою [2, 3]. Картину розподілу температури в перерізі голови людини у цьому випадку наведено на рис. 6, а розподіл температури вздовж радіуса півсфери голови людини при температурі поверхні голови + 2 °С – на рис. 7.

Вплив охолодження поверхні голови на температуру головного мозку знаходимо з порівняння результатів, наведених на рис. 5 та рис. 7. З такого порівняння видно, що справді змінюється температура на шкірному покриві голови від + 34 °С до + 18 °С. Істотна зміна температури відбувається у зовнішніх частинах черепа. При цьому зміна температури на границі між черепом і головним мозком становить близько 10 °С. Зміни температури також відбуваються у приповерхневому шарі головного мозку товщиною 6 – 10 мм – до 10 °С. У більш глибоких шарах зміна температури незначна, а в центральній області головного мозку залишається практично незмінною.

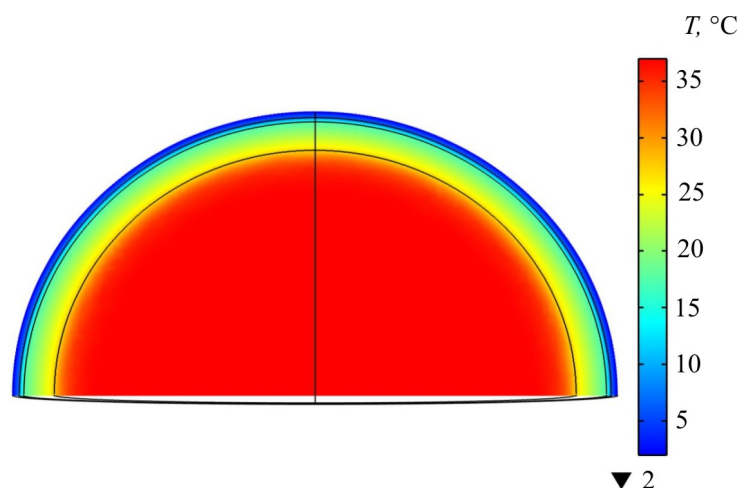


Рис. 6. Картина розподілу температури в перерізі голови людини при температурі поверхні голови + 2 °С.

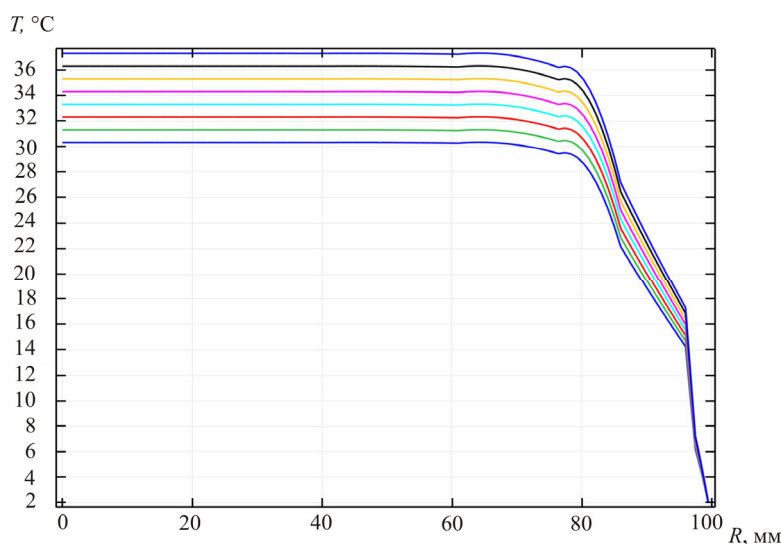


Рис. 7. Розподіли температури вздовж радіуса півсфери голови людини при температурі поверхні голови + 2 °С, незмінному кровопостачанні головного мозку та зміні температури артеріальної крові від 30 °С до 37 °С з інтервалом 1 °С.

Такі незначні зміни температури головного мозку людини з охолодженням поверхні голови є наслідком низького коефіцієнта теплопровідності черепа ($k = 1.16$ Вт/м·К) і біологічної тканини мозку ($k = 0.49$ Вт/м·К), а також значного впливу температури артеріальної крові. Завдяки вирішальній дії цих факторів і більш прості моделі, наведені в роботах [7 – 10], дають результати, що збігаються, – температура головного мозку в центральній його частині мало залежить від охолодження поверхні голови людини. Такі результати знайшли експериментальне підтвердження при дослідженні охолодження поверхні голови людини у роботі [16]. Таким чином, використання охолодження поверхні голови може мати практичний інтерес лише у випадках, коли є необхідність понизити температуру приповерхневого шару головного мозку товщиною 6 – 10 мм.

У роботі [8] було висловлено припущення, що охолодження головного мозку людини трапляється при штучному зменшенні потоку артеріальної крові. Використане у нашій роботі комп'ютерне моделювання дає можливість перевірити це припущення. Картину розподілу температури за зменшенням потоку артеріальної крові удвічі наведено на рис. 8, а розподіли температури вздовж радіуса півсфери голови людини за постійної температури артеріальної крові

+ 37 °С, зі зміною кровопостачання головного мозку від 20 % до 100 % від свого нормального значення через кожні 10 % для випадку конвективного теплообміну голови з повітрям за температури + 20 °С та випадку температури поверхні голови + 2 °С – на рис. 9 та рис. 10, відповідно.

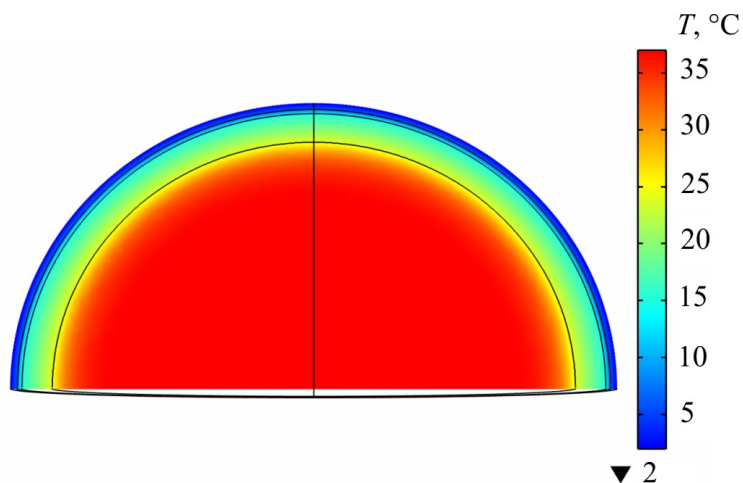


Рис. 8. Картина розподілу температури в перерізі голови людини при температурі поверхні голови + 2 °С та зменшенні потоку артеріальної крові удвічі.

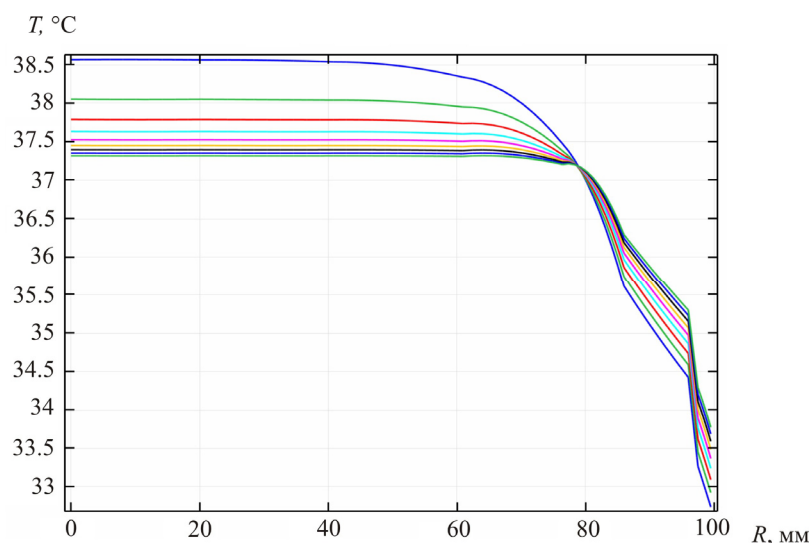


Рис. 9. Розподіли температури вздовж радіуса півсфери голови людини при конвективному теплообміні голови з повітрям при температурі + 20 °С, незмінній температурі артеріальної крові + 37 °С та зміні кровопостачання мозку (перфузії крові) від 20, 30...100 % від свого нормального значення.

З наведених результатів випливає, парадоксальний на перший погляд, результат – зменшення потоку артеріальної крові не приводить до зниження температури головного мозку людини навіть при охолодженні поверхні голови до температури + 2 °С, а навпаки, в цьому випадку, появляється додатковий розігрів головного мозку. Насправді такі результати зрозумілі, оскільки густина тепловиділення головного мозку значно переважає питоме тепловиділення організму людини. У цьому випадку організм з циркулюючою кров'ю виконує роль своєрідного радіатора для відводу тепла від голови. Тому зменшення потоку артеріальної крові відповідно призводить до зменшення відводу тепла від голови і, отже, збільшення температури головного мозку людини. З рис. 9 – 10 видно, що при зменшенні кровопостачання головного мозку удвічі порівняно зі своїм нормальним значенням

температура ядра головного мозку підвищується на $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, а за зменшенням у 5 разів – на $1.3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

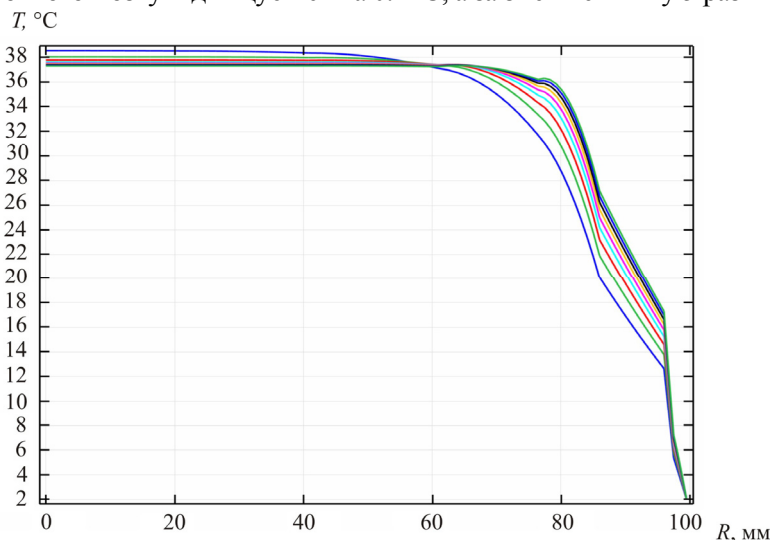


Рис. 10. Розподіли температури вздовж радіуса півсфери голови людини при температурі поверхні голови $+2^{\circ}\text{C}$, незмінній температурі артеріальної крові $+37^{\circ}\text{C}$ та зміні кровопостачання мозку (перфузії крові) від 20, 30.. 100 % від свого нормального значення.

З отриманих результатів моделювання випливає і зв'язок між температурою крові, що надходить, та температурою головного мозку людини. Встановлено, що за нормального кровопостачання температура центральної частини головного мозку вища за температуру артеріальної крові на $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Так при температурі артеріальної крові $+32^{\circ}\text{C}$ температура центральної частини мозку людини знижується до $+32.3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, з результатів комп'ютерного моделювання випливає, що ефективним способом зменшення температури головного мозку людини є зниження температури артеріальної крові, що поступає в голову. Такі понижені температури можуть бути досягнуті шляхом зниження температури тіла людини внаслідок зростання його тепловіддачі в навколишнє середовище. Для цього слід використати теплообмінну ковдру, що може бути охолоджена термоелектричним рідинним термостатом. Оцінки показують, що холодопродуктивність такого термоелектричного пристрою знаходиться в межах $\sim 20 \div 100\text{ Вт}$.

Висновки

1. Комп'ютерним моделюванням визначено розподіли температур у голові за звичайних умов конвективного теплообміну ($+20^{\circ}\text{C}$). Отримано результати, які відповідають реальним значенням температури $+37^{\circ}\text{C}$ в центрі головного мозку і $+36.5^{\circ}\text{C}$ на його поверхні, що підтверджує коректність моделювання.
2. Охолодження поверхні голови до температури $+2^{\circ}\text{C}$ не призводить до пониження температури центральної частини головного мозку. Використання охолодження поверхні голови може мати практичний інтерес лише за необхідності понизити температуру приповерхневого шару головного мозку товщиною $6 - 10\text{ мм}$ до $+27 \div +36^{\circ}\text{C}$.
3. Встановлено, що зменшення кровопостачання головного мозку не призводить до зниження його температури навіть з охолодженням поверхні голови до мінімально допустимої температури $+2^{\circ}\text{C}$. Навпаки, зменшення кровопостачання у 5 разів призводить до зростання температури головного мозку до $+38.6^{\circ}\text{C}$.
4. Ефективне зниження температури головного мозку людини досягається зі зниженням

температури артеріальної крові, що надходить у голову. За температури крові, що надходить до голови, з інтервалом $+37\text{ }^{\circ}\text{C} \div +30\text{ }^{\circ}\text{C}$ температура центральної частини головного мозку пропорційно змінюється від $+37.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+30.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Встановлено, що за нормального кровопостачання температура центральної частини головного мозку вища за температуру артеріальної крові на $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Література

1. Liu Jing. Cooling strategies and transport theories for brain hypothermia resuscitation. *Front. Energy Power Eng. China*. – 2007. – 1(1): P. 32 – 57.
2. Белоус А.М., Грищенко В.И. Кробиология. – К.: Наук. думка, 1994. – 431 с.
3. Гусев Е.И., Гречко В.Е., Бурд Г.С. Нервные болезни. – М. – 1988. – 640 с.
4. Дарбинян Т.М., Зиракадзе А.Н., Зольников С.М., Кинтрая П.Я., Комаров Б.А., Копшев С.Н., Купин Н.П., Чачава К.Д. Гипотермия искусственная. – М.: «Советская энциклопедия». – 1989.
5. Кобилянський Р.Р., Москалик І.А. Про перспективність використання термоелектрики для лікування голови людини охолодженням // *Термоелектрика*. – № 4. – 2015. – С. 85 – 94.
6. Кобилянський Р.Р., Москалик І.А. Про розподіл температури в голові людини при заданих теплових потоках на її поверхні // *Термоелектрика*. – № 6. – 2015. – С. 59 – 68.
7. Xiaojiang Xu, Peter Tikuisis and Gordon Giesbrecht. A mathematical model for human brain cooling during cold-water near-drowning. 1999. – *J Appl Physiol*. – 86: 265 – 272.
8. 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.
9. Matthew A. Neimark, Angelos-Aristeidis Konstas, Jae H. Choi, Andrew F. Laine, John Pile-Spellman. Brain cooling maintenance with cooling cap following induction with intracarotid cold saline infusion: A quantitative model. *Journal of Theoretical Biology*-2008.
10. Michael Christiansen, Nikolai Rakhilin, Anna Tarakanova, Kevin Wong. Modeling brain cooling treatment approved for hypoxic-ischemic encephalopathy in infants to treat stroke and cardiac arrest in adult patients. Cornell University. Fall 2010.
11. Fiala D., Lomas K.J., Stohrer M.A. Computer model of human thermoregulation for a wide range of environmental conditions: the passive system // *J. Appl. Physiol.* (1985). 1999 Nov; 87(5): 1957 - 1972.
12. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries. Beijing, China. – 2002. – С.713–117.
13. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.
14. Легостаєв А.Д. Метод скінченних елементів // Конспект лекцій. – К.: КНУБА. – 2004. – С. 112.
15. Покровский В.М., Коротько Г.Ф. Физиология человека. – М.: Медицина, 2003. – 656 с.
16. Harris B.A., Andrews P.J.D., Marshall I., Robinson T.M. and Murray G.D. Forced convective head cooling device reduces human cross-sectional brain temperature measured by magnetic resonance: a non-randomized healthy volunteer pilot study. *British Journal of Anaesthesia* 100 (3): 365–72 (2008).

Надійшла до редакції 17.03.2016.



Максимук М.В.

Максимук М.В.

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

**КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО АВТОМОБІЛЬНОГО
ПЕРЕДПУСКОВОГО НАГРІВАЧА
НА БЕНЗИНОВОМУ ПАЛИВІ**

Наведено результати комп'ютерного проектування термоелектричного нагрівача на бензиновому паливі вихідною електричною потужністю 130 – 150 Вт для передпускового підігріву двигуна автомобілів в умовах понижених температур навколишнього середовища.

Ключові слова: двигун внутрішнього згорання, передпусковий нагрівач, термоелектричний генератор, фізична модель, комп'ютерне проектування.

The results of computer design of a 130 – 150 W thermoelectric automobile heater operated with petrol fuel for start heating of automobile engine under low ambient temperatures are presented.

Key words: internal combustion engine, starting pre-heater, thermoelectric generator, physical model, computer design.

Вступ

У карбюраторному двигуні внутрішнього згорання (ДВЗ) займання робочої паливо-повітряної суміші здійснюється іскрою. Проте, щоб забезпечити надійний пуск «холодного» двигуна, необхідно перш за все забезпечити умови для утворення горючої суміші з широкими межами запалювання. В умовах понижених температур навколишнього середовища низька частота обертання колінчастого валу карбюраторного двигуна під час пуску обумовлює зниження параметрів кінця такту стиснення (тиску і температури), які суттєво впливають на умови підготовки суміші до запалювання в циліндрах. Зниження тиску насичених парів бензину в сукупності з невеликими швидкостями проходження робочої суміші у впускному тракті двигуна і холодними стінками значно погіршують умови для випаровування бензину і утворення горючої суміші з необхідними межами запалювання. Крім того, зменшення частоти обертання колінчастого вала двигуна негативно позначається і на роботі системи запалювання, внаслідок чого знижується надійність утворення іскри. Тому перед запуском двигун необхідно прогрівати.

Сьогодні найефективнішим засобом, яким забезпечується попередній прогрів карбюраторних двигунів та їх надійний старт, є автономний передпусковий підігрів. Крім того, використання такого обладнання досягається зменшення викидів токсичних речовин з вихлопними газами автомобіля в 5 разів, збільшення моторесурсу двигуна на 50 – 60 тис. км та економія 90 – 150 л палива лише за один зимовий сезон [1].

Однак одним з основних стримуючих факторів широкого практичного застосування передпускових нагрівників є необхідність у живленні паливного насоса, вентилятора для подачі повітря у камеру згорання, циркуляційного насоса для прокачування рідкого теплоносія, що в більшості випадків призводить до «глибокої» розрядки акумуляторної батареї автомобіля.

Як показано в роботі [2], означена проблема вирішується за допомогою термоелектричного генератора, який працює від тепла нагрівника і забезпечує автономне живлення електричною енергією його компонентів.

У роботі [3] зроблено аналіз технічних характеристик передпускових нагрівачів для різних видів транспортних засобів та визначено електричні параметри термогенераторів, необхідні для автономної роботи таких нагрівачів. Так, 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. Крім того, такі електричні потужності термогенератора додатково дають можливість здійснювати підзарядку акумуляторної батареї та живлення іншого автомобільного обладнання.

У роботі [4] показано будову, принцип роботи та результати комп'ютерного проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівника на дизельному паливі електричною потужністю 90 – 70 Вт. Мета пропонованої роботи – проектування конструкції термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на бензиновому паливі електричною потужністю 130 – 150 Вт для передпускового підігріву двигуна в умовах понижених температур навколишнього середовища.

Вибір конструкції термоелектричного передпускового нагрівача

Як джерело тепла використано бензиновий пальник (рис. 1) з дозуючим паливним насосом імпульсного типу (рис. 2) рідинного передпускового нагрівника «Thermo Top C» (Webasto).



Рис. 1. Зовнішній вигляд дизельного пальника рідинного передпускового нагрівника «Thermo Top C» (Webasto) [5]. Максимальна теплова потужність 5 кВт.



Рис. 2. Зовнішній вигляд дозуючого паливного насоса рідинного передпускового нагрівника «Thermo Top C» (Webasto) [5]. Максимальна витрата палива 510 г/год.

Зважаючи на конструкцію пальника, найбільш раціональною формою гарячого теплообмінника з точки зору ефективного теплообміну з джерелом тепла є циліндрична труба, у внутрішньому об'ємі якої

знаходиться паливник, а зовнішня поверхня виконана у вигляді площин, де розташовуються термоелектричні модулі.

Термоелектричний перетворювач складається з термоелектричних модулів на основі телуриду вісмуту типу «АЛТЕК-1061», які з надходженням необхідної кількості тепла до гарячої сторони і досягненні оптимальних робочих температур забезпечують генерування заданої електричної потужності.

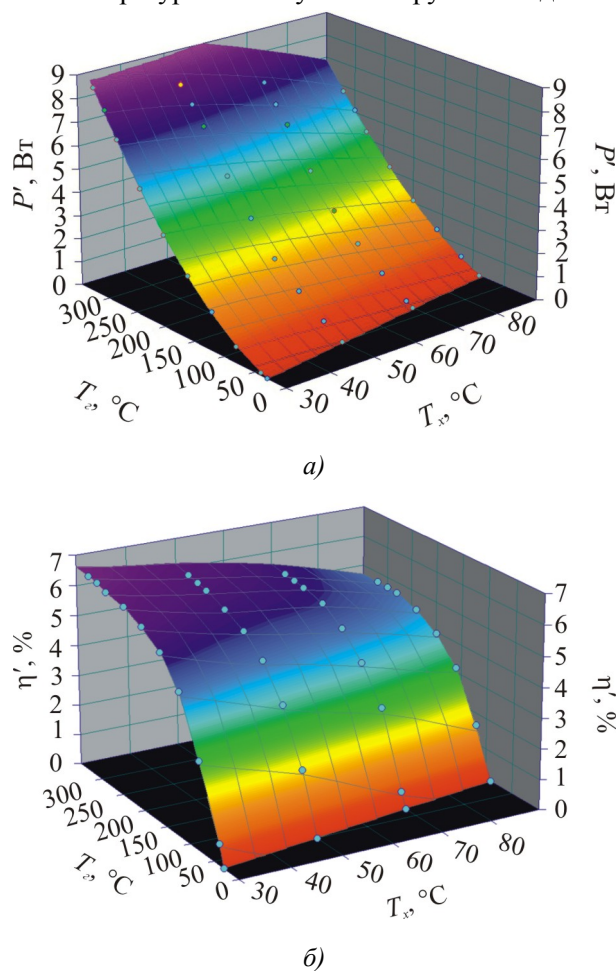


Рис. 3. Залежність електричної потужності P' (а) і ККД η (б) від температури гарячої T_2 і холодної T_x сторін термоелектричного модуля «АЛТЕК-1061» [6].

На рис. 3 наведено трьохвимірне графічне зображення залежності електричної потужності P' та коефіцієнта корисної дії (ККД) η від температури гарячої T_2 і холодної T_x сторін термоелектричного модуля «АЛТЕК-1061».

З аналізу показаних на рис. 3 даних випливає, що для забезпечення вихідної електричної потужності нагрівача на рівні 130–150 Вт необхідно 20 модулів «АЛТЕК-1061». Виходячи з цих міркувань, найефективнішою конструкцією гарячого теплообмінника є правильний десятигранник, на кожній стороні якого розміщені по 2 термоелектричні модулі. При цьому температура гарячої сторони модулів має становити 280–330 °С, холодної – 30–70 °С.

Якщо врахувати, що ефективність термоелектричних генераторів з однокаскадними модулями на основі телуриду вісмуту становить 3–3.5% [7], то для забезпечення вихідної електричної потужності нагрівача на рівні 130–150 Вт необхідно затратити ~4.3–4.7 кВт тепла, що відповідає витраті палива на рівні 350–375 г/год.

Як циркуляційний насос використано рідинну помпу (рис. 4) передпускового нагрівача «Thermo Pro 90 ST» (Webasto).



Рис. 4. Зовнішній вигляд рідинної помпи 12V U4847 передпускового нагрівача «Thermo Pro 90 ST» (Webasto) [5].

Цей тип помпи спеціально спроектований для прокачування теплоносія в транспортних засобах з об'ємом двигуна 4–10 л. Номінальна напруга живлення помпи становить 12 В, максимальна витрата теплоносія становить 1.6 м³/год.

Фізична модель термоелектричного передпускового нагрівача та її опис

У [5] показано, що для розрахунку основних енергетичних та конструктивних параметрів нагрівача зручно використовувати фізичну модель (рис. 5), де процес теплопередачі від джерела тепла до термоелектричної батареї (ТЕБ) відбувається внаслідок проходження через гарячий теплообмінник потоку газів зі швидкістю v та температурою T_G .

При цьому кількість тепла Q , що виділяється внаслідок згоряння бензину, використовується для нагрівання газів, які утворилися в результаті повного спалювання палива:

$$g_n G_n = C_p \cdot (T_G - T_o). \quad (1)$$

Тут, g_n і G_n – витрата і теплотворна здатність бензинового палива, C_p – сумарна теплоємність газів (CO_2 , H_2O , N_2 і повітря), які утворилися в результаті згоряння палива, T_o – температура навколишнього середовища.

Тепло Q_1 , яке надходить від нагрітих газів до гарячого теплообмінника, передається конвективним шляхом

$$Q_1 = \alpha \cdot (T_G - T_r) \cdot S_R, \quad (2)$$

де α – конвективний коефіцієнт тепловіддачі від газу до теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника;

T_r – температура теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника;

S_R – площа теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника.

Тепло Q_2 передається теплопровідністю від теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника гарячій стороні термобатареї:

$$Q_2 = \frac{S_r \cdot \lambda_r}{\delta_r} \cdot (T_r - T_c). \quad (3)$$

S_r – площа тепловіддаючої поверхні гарячого теплообмінника;

λ_r – теплопровідність матеріалу теплообмінника;

δ_r – товщина основи теплообмінника;

T_z – температура гарячої сторони ТЕБ.

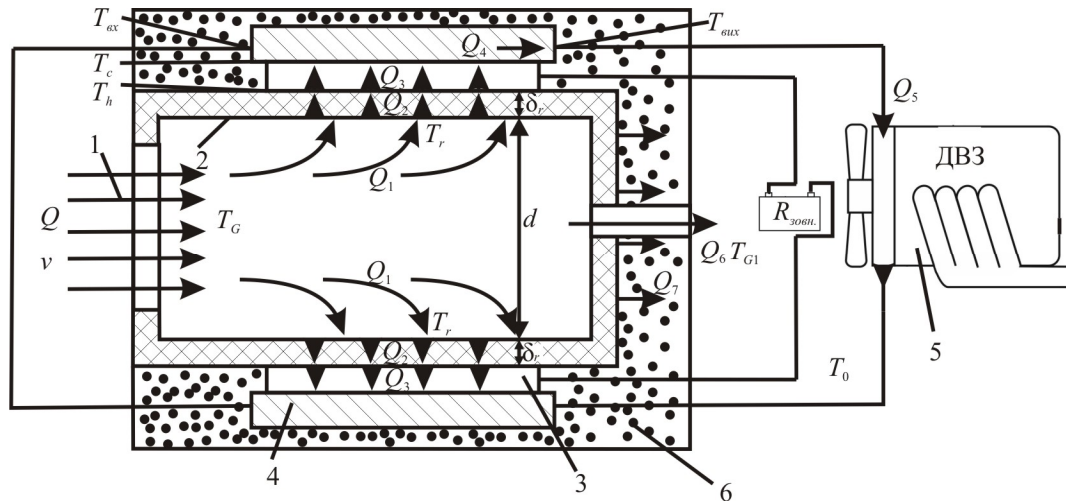


Рис. 5. Фізична модель термоелектричного автомобільного нагрівача:

1 – потік газів; 2 – гарячий теплообмінник; 3 – термоелектрична батарея;

4 – холодний теплообмінник; 5 – двигун автомобіля; 6 – теплова ізоляція.

Корисне тепло Q_3 , що надходить до термоелектричних модулів, обчислили, виходячи з потужності P' одного модуля за визначених температур гарячої T_z та холодної T_x сторін ТЕБ, його ККД η' та кількості модулів n :

$$Q_3(T_z, T_x) = n \cdot \frac{P'(T_z, T_x)}{\eta'(T_z, T_x)} \quad (4)$$

Тепло Q_4 відводиться від холодної сторони ТЕБ потоком теплоносія, який циркулює в холодному рідинному теплообміннику 4

$$Q_4 = g_T \cdot c_{pT} \cdot (T_{вх} - T_{вих}), \quad (5)$$

де g_T – витрата теплоносія; c_{pT} – теплоємність теплоносія; $T_{вх}$, $T_{вих}$ – температури теплоносія на вході та на виході системи охолодження ТЕБ, відповідно.

Відведене рідким теплоносієм тепло від модулів Q_5 використовується на передпусковий прогрів двигуна

$$Q_5 = c_D \cdot m_D \cdot (T_{вих} - T_0), \quad (6)$$

де c_D , m_D – теплоємність та маса двигуна автомобіля, відповідно; T_0 – температура навколишнього середовища.

Основні втрати тепла:

1) Q_6 – з продуктами реакції (водою H_2O , вуглекислим газом CO_2 і азотом N_2)

$$Q_6 = C_c \cdot m_c \cdot (T_{G1} - T_0), \quad (7)$$

де C_c – середня теплоємність продуктів реакції, m_c – маса продуктів реакції, T_{G1} – температура продуктів реакції;

2) Q_7 – на тепловій ізоляції :

$$Q_7 = \frac{\lambda S_{pc}}{L} (T_{TB} - T_0), \quad (8)$$

де λ – теплопровідність ізоляційного матеріалу; S_{pc} – площа поверхні гарячого теплообмінника, яка не зайнята термоелектричною батареєю; L – товщина шару теплоізоляції.

Таким чином, рівняння теплового балансу для обраної моделі термоелектричного автомобільного нагрівача можна записати у вигляді

$$\begin{cases} Q = Q_1 + Q_6, \\ Q_1 = Q_2 + Q_7, \\ Q_2 = Q_3, \\ Q_3 - P = Q_4, \end{cases} \quad (9)$$

де P – вихідна електрична потужність нагрівача.

Розв'язок системи рівнянь теплового балансу (9) дає змогу визначити основні енергетичні та конструктивні параметри термоелектричного автомобільного нагрівача.

Мета комп'ютерного проектування полягала у визначенні:

– температури газів T_G у гарячому теплообміннику та ефективної площі тепло приймальної поверхні гарячого теплообмінника S_R для забезпечення на гарячій стороні термобатареї температури $T_c = 280 - 330^\circ\text{C}$;

– теплової потужності Q_5 , яка відводиться теплоносієм для оцінки швидкості прогріву двигуна автомобіля.

Результати розрахунків

Методику розрахунку температури газів T_G детально описано в [5].

У результаті відповідних обчислень отримано співвідношення (10) для визначення залежності швидкості подачі повітря v у гарячий теплообмінник від температури T_G :

$$v = 5 \cdot \left[\frac{\frac{G_n}{T_G - T_0} - 19.27}{17.4} + 1 \right] \cdot \frac{3.47 \cdot g_n}{\rho_{T_0} \cdot S_R} \quad (10)$$

Тут 19.27 і 17.4 – коефіцієнти, що визначають вміст вуглекислого газу, води, азоту та повітря, які утворилися в результаті повного згоряння бензинового палива, 3.47 – коефіцієнт визначає кількість кисню, необхідну для повного спалювання бензину, ρ_{T_0} – густина повітря за заданою температурою навколишнього середовища.

За допомогою пакета прикладних програм Mathcad визначали обернену залежність температури гарячих газів T_G від швидкості повітря v (рис. 4) при $G_n = 44$ МДж/кг, $T_0 = 0^\circ\text{C}$, $g_n = 375$ г/год, $\rho_{T_0} = 129$ кг/м³ та діаметрі камери згоряння $d = 90$ мм.

З аналізу наведених на рис. 6 даних випливає, що для подальших розрахунків конструкції гарячого теплообмінника не доцільно використовувати $T_G < 300^\circ\text{C}$ і $T_G > 500^\circ\text{C}$: в першому випадку необхідні температури на гарячій стороні модуля досягнути неможливо, в другому – підвищення температури призводить до збільшення габаритних розмірів теплообмінника через ймовірність перегріву термобатареї.

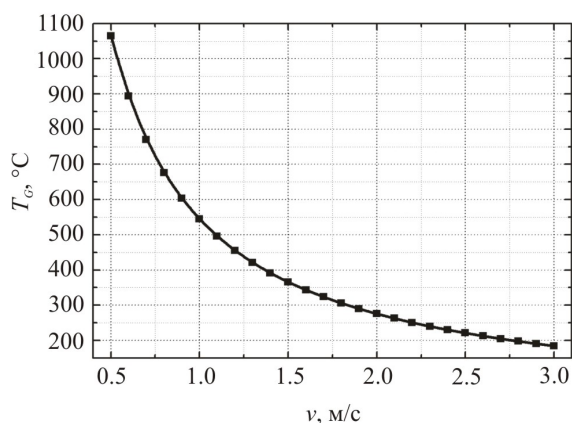


Рис. 6. Залежність температури T_G газів від швидкості подачі повітря v у гарячий теплообмінник.

Тому для визначення залежності температури гарячої сторони модулів T_2 від площі теплоприймальної поверхні використовували температуру гарячих газів $T_G = 500 - 300$ °C, що відповідає швидкостям повітря 1.2 – 1.8 м/с.

Проектування проводилось з використанням програмного середовища «Comsol Multiphysics» [8] чисельним методом скінчених елементів.

У процесі комп'ютерного проектування за вхідні дані використовувались такі величини:

- температура гарячих газів $T_G = (300; 400; 500)$ °C;
- швидкість газів в теплообміннику $v = (1.2; 1.4; 1.8)$ м/с;
- площа теплоприймальної поверхні $S_R = (0.03; 0.06; 0.09; 0.12)$ м²;
- теплопровідність матеріалу гарячого теплообмінника $\lambda_r = 140$ Вт/м·К;
- тепловий опір термоелектричного модуля $\kappa_m = 0.7$ м·К/Вт.

При цьому вважали, що стоки тепла знаходяться в місці виходу продуктів згоряння з теплообмінника та в місцях розташування модулів, а на всіх інших границях накладені умови теплової адіабатичної ізоляції.

На рис. 7 наведено отримані в результаті комп'ютерного проектування залежності температури гарячої сторони модуля T_2 від площі теплоприймальної поверхні S_R за температур гарячих газів T_G в межах 300 – 500 °C.

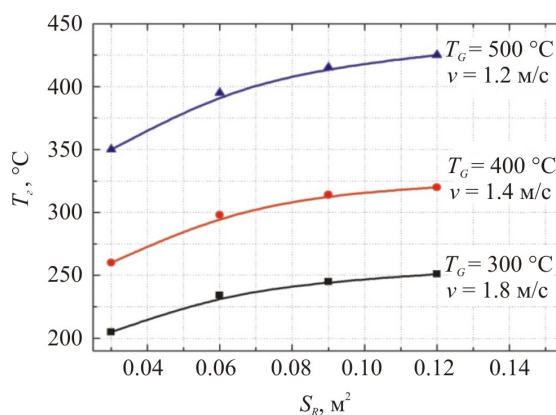


Рис. 7. Залежність температури гарячої сторони модуля T_2 від площі теплоприймальної поверхні S_R теплообмінника.

З показаних на рис.7 даних видно, що температура на гарячій стороні модуля 330 °C досягається за температури газів $T_G = 400$ °C і площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника $S_R = 0.12$ м².

На рис. 8 наведено розподіл температур у системі «гарячий теплообмінник-термоелектричні модулі», на рис. 9 – сітка методу скінчених елементів.

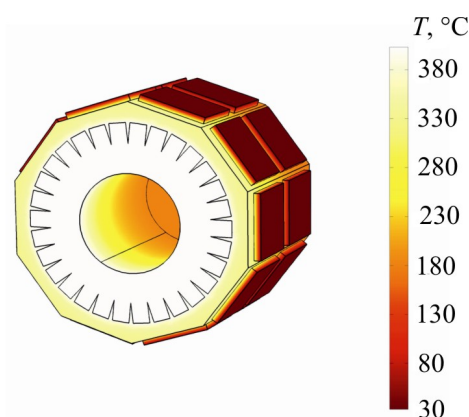


Рис.8. Розподіл температур в системі «гарячий теплообмінник-термоелектричні модулі».

$$T_G = 400 \text{ } ^\circ\text{C}. S_R = 0.12 \text{ м}^2$$

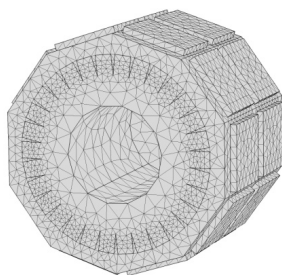


Рис.9. Сітка методу скінчених елементів.

Як випливає з аналізу температурного розподілу, в міру протікання газів до стоку тепла, T_G зменшується, що призводить до зниження температури $T_c \sim$ на $100 \text{ } ^\circ\text{C}$. Проте, оскільки в реальній конструкції джерело тепла знаходиться безпосередньо в теплообміннику, можна вважати, що температура гарячої сторони модулів однакова.

Аналогічні розрахунки з визначення T_G при $S_R = 0.12 \text{ м}^2$ і $g_n = 350 \text{ г/год}$ показують, що для забезпечення на гарячій стороні термобатареї температури $280 \text{ } ^\circ\text{C}$ необхідно, щоб температура гарячих газів в теплообміннику знаходилась на рівні $370 \text{ } ^\circ\text{C}$. У цьому випадку швидкість подачі повітря має становити 1.3 м/с .

Для швидкого прогріву двигуна автомобіля та ефективної роботи термоелектричного перетворювача необхідно, з одного боку, забезпечити максимальну передачу теплової потужності від модулів до холодного теплоносія, з іншого – створити такі умови, за яких різниця температур теплоносія між входом і виходом з теплообмінників була мінімальною.

З цією метою визначались ефективна площа каналів холодних теплообмінників та оптимальна витрата рідкого теплоносія. Моделювання холодного теплообмінника здійснювалось методом скінчених елементів з використанням пакета прикладних програм «Comsol Multyphysys».

У процесі комп'ютерного проектування за вхідні дані використовувались такі величини:

- температура холодного теплоносія на вході в холодний теплообмінник $T_{\text{вх}} = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$;
- сумарна теплова потужність, що відводиться від модулів в робочому режимі $Q_4 = 2.3 \text{ кВт}$;
- витрата теплоносія (теплоносії – антифриз) $g_T = (0.7; 1; 1.3; 1.6) \text{ м}^3/\text{год}$;

- площа каналів холодного теплообмінника $S_K = (10 - 70) \text{ см}^2$;
- теплопровідність матеріалу холодного теплообмінника $\lambda_{r1} = 105 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$;
- теплоємність теплоносія (антифриз) $c_{pT} = 3151 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$;
- теплопровідність теплоносія $\lambda_T = 0.34 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

При проектуванні стік тепла задавався в місцях виходу теплоносія з теплообмінника, а на всіх інших границях накладено умови адіабатичної теплової ізоляції.

На рис. 10 наведено залежність теплової потужності Q_5 , що відводиться від термоелектричних модулів до двигуна автомобіля від сумарної площі каналів S_K холодних теплообмінників за різних витрат теплоносія.

З аналізу даних, поданих на рис. 10, випливає, що для повної передачі теплової потужності від модулів до двигуна необхідно, щоб площа каналів холодних теплообмінників становила не менше 40 см^2 . За такої площі каналів Q_5 практично не залежить від витрати теплоносія, що в свою чергу робить можливим зменшити затрати вихідної електричної потужності нагрівача на живлення циркуляційної помпи. Крім того, як видно з рис. 11, за $S_K = 40 \text{ см}^2$ витрата теплоносія суттєво не впливає на різницю температур між входом і виходом теплоносія з холодних теплообмінників ($\Delta T = 1 - 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Тому вибір оптимальної g_T буде зумовлений лише об'ємом двигуна та контуром охолодження автомобіля.

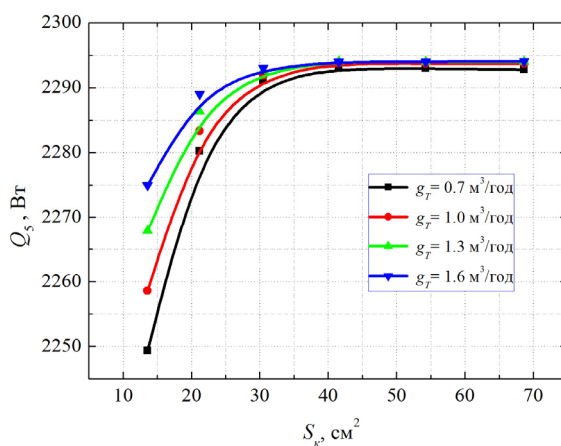


Рис. 10. Залежність теплової потужності Q_5 від площі каналів S_K холодних теплообмінників.

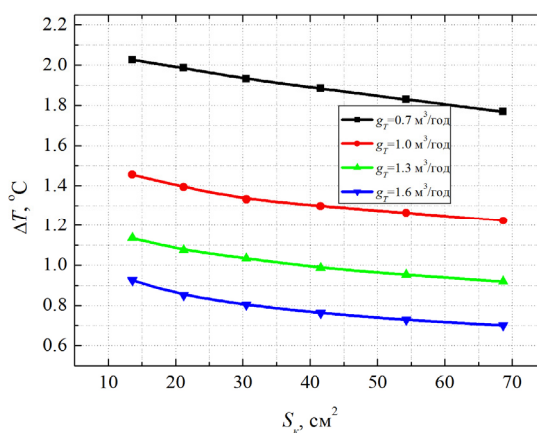


Рис. 11. Залежність різниці температур ΔT теплоносія між входом і виходом з холодних теплообмінників від площі каналів S_K .

На рис. 12 наведено приклад розподілу температури у вузлах сітки (рис.13) методу скінчених елементів для холодного теплообмінника:

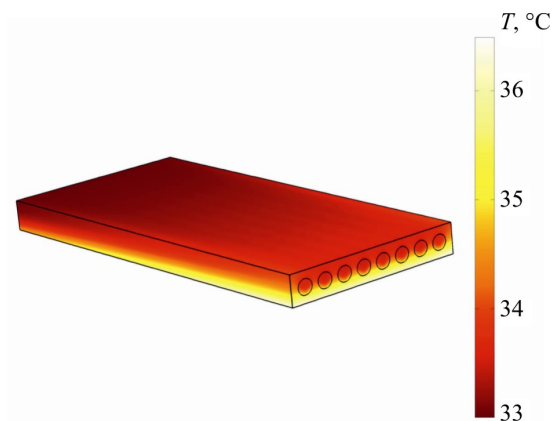


Рис. 12. Розподіл температур у холодному теплообміннику. $S_k = 40\text{см}^2$. $g_T = 1.6\text{ м}^3/\text{год}$.

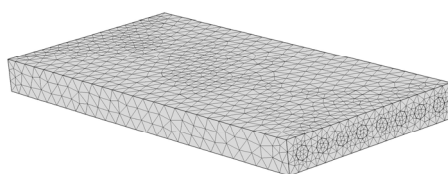


Рис. 13. Сітка методу скінчених елементів.

Згідно з (6) для прогріву ДВЗ об'ємом ~ 4 л, теплоємністю $0.462\text{ кДж}/(\text{кг К})$ (матеріал двигуна – сталь) і масою 260 кг від 0 °С до 30 °С необхідно затратити $\sim 3.5\text{ МДж}$ теплової енергії. Якщо врахувати, що сумарна теплова потужність, яка відводиться від термобатарей теплоносієм з температурою $30\text{ – }70\text{ °С}$ становить $\sim 2.29\text{ кВт}$ (рис. 14), то для передпускового прогріву такого двигуна потрібно $\sim 30\text{ хв}$.

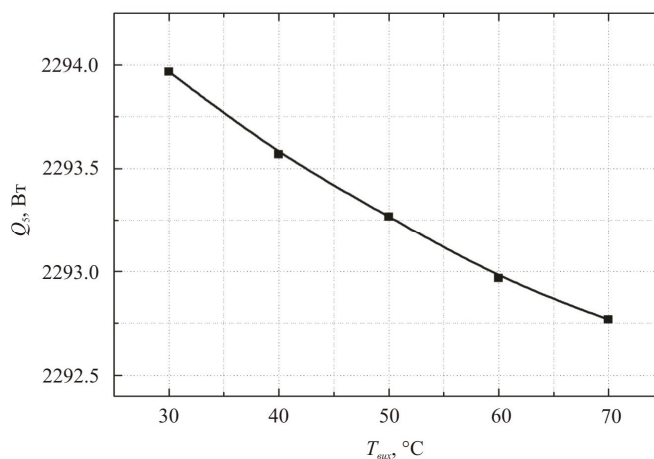


Рис. 14. Залежність теплової потужності Q_5 , яка відводиться теплоносієм від температури теплоносія $T_{\text{вых}}$ на виході з холодних теплообмінників.

Аналогічно для передпускового прогріву двигуна об'ємом ~ 10 л та масою 750 кг необхідно $\sim 80\text{ хв}$.

У реальних умовах час прогріву двигуна буде дещо більшим, що пов'язано з втратами тепла внаслідок теплообміну двигуна з навколишнім середовищем, з втратами при перенесенні тепла по контуру охолодження, а також з наявністю гідравлічних опорів у системі «нагрівник-двигун».

Висновки

1. Встановлено, що вихідна електрична потужність нагрівача на рівні 130 – 150 Вт досягається за використання 20 модулів «АЛТЕК-1061» з температурами на гарячій та холодній сторонах 280 – 330 °С і 30 – 70 °С відповідно. За ККД нагрівача в межах 3 – 3.5 %, для досягнення такої електричної потужності необхідно затратити ~ 4.3 – 4.7 кВт тепла, що відповідає витраті палива на рівні 350 – 375 г/год.
2. Показано, що необхідний рівень температур на гарячій стороні термобатарей досягається за температури газів у гарячому теплообміннику в інтервалі 370 – 400 °С, швидкості подачі повітря в камеру згоряння на рівні 1.3 – 1.4 м/с та площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника 0.12 м².
3. Встановлено, що сумарна теплова потужність, яка передається від термобатарей нагрівача до теплоносія двигуна, становить ~2.9 кВт. За температури теплоносія в інтервалі 30 – 70 °С для передпускового прогріву двигунів об'ємом 4 – 10 л від 0 °С до 30 °С необхідно ~ 30 – 80 хв.

Автор статті висловлює подяку акад. Анатичуку Л.І. за тему та ідею наукової роботи і м.н.с. Мочернюку Р.М. за корисні поради щодо комп'ютерного моделювання.

Література

1. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях. – В.С. Найман // Москва: АСТ, 2007. – 213 с.
2. Михайловський В.Я. Режимы работы автомобилей при пониженных температурах. Необходимость использования нагревателей та рациональность застосування термогенераторів для їх роботи / В.Я. Михайловський, М.В. Максимук // Термоелектрика. – 2015. – №3. – С.20 – 31.
3. Михайловський В.Я. Рациональные мощности термогенераторів для передпусковых нагрівачів транспортних засобів / В.Я. Михайловський, М.В. Максимук // Термоелектрика. – 2015. – №4. – С. 69 – 77.
4. Михайловський В.Я. Комп'ютерне проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі / В.Я. Михайловський, М.В. Максимук // Термоелектрика. – 2016. – №1. – С. 52 – 65.
5. <http://www.webasto.com/ua/>.
6. <http://www.inst.cv.ua>.
7. Анатичук Л.І. Двохсекційний термоелектричний генератор на газовому паливі / Л.І. Анатичук, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. – 2008. – №1. – С.76 – 86.
8. www.comsol.com.

Надійшла до редакції 28.03.2016.

Дудаль В.О. Кузь Р.В.



Дудаль В.О.

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

**РОЗПОДІЛИ ТЕМПЕРАТУР У ГРУНТІ
І МОЖЛИВОСТІ ПІДЗЕМНИХ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ**



Кузь Р.В.

Створено комп'ютерну модель для визначення розподілу температури у ґрунті за динамічної дії на поверхню Землі теплової потужності сонячного випромінювання упродовж доби. Одержано розподіли температури у ґрунті для різних географічних широт і типів ґрунтів. Визначено максимальну питому електричну потужність підземного термоелектричного генератора, який використовує перепад температури у ґрунті.

Ключові слова: розподіл температур у ґрунті, підземний термоелектричний генератор.

Computer model is created for the determination of temperature distribution in soil with a dynamic effect on the Earth surface of the diurnal solar radiation thermal power. Temperature distributions in soil for different geographic latitudes and soil types are obtained. Maximum specific electric power of underground thermoelectric generator using temperature difference in soil is determined.

Key words: temperature distribution in soil, underground thermoelectric generator.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Сучасною проблемою людства є пошук нових джерел енергії. Відомі нині джерела енергії поділяються на відновлювані – енергія Сонця, вітру, гідроенергія річок, внутрішнє тепло Землі, й невідновлювані – викопне мінеральне паливо та ядерна енергія. Актуальність розвитку відновлювальної енергетики зумовлена обмеженням ресурсом невідновлюваних джерел енергії та їх негативним впливом на навколишнє середовище [1].

Аналіз літературних джерел [2–7] показав, що одним із перспективних малопотужних джерел електричної енергії є підземні термоелектричні генератори, які в якості джерела тепла використовують теплові процеси, що відбуваються у ґрунтах і на їх поверхні.

Основний показник теплового стану ґрунту – його температура, яка визначається надходженням сонячної енергії і тепловими властивостями самого ґрунту. Причому, ключові теплові процеси, як зазначено у [3], відбуваються у приповерхневому шарі ґрунту.

Температура ґрунту – динамічна величина, яка змінюється на різних глибинах ґрунтового профілю в різні періоди часу. Для неї характерна добова періодичність [8, 9], яка різко виражена на невеликій глибині. З глибиною амплітуда коливань температури знижується і добова динаміка на глибині 50 см практично повністю затухає. Крива добового ходу температури являє собою хвилеподібну лінію. В окремі дні правильний хід добової температури порушується неперіодичними змінами, викликаними проходженням атмосферних фронтів, впливом перемінної хмарності, випаданням опадів. Добовий хід температури ґрунту найкраще виражений в теплу пору року за ясної погоди.

З огляду на вище вказане можна зазначити, що ретельний аналіз закономірностей протікання

теплових процесів у ґрунтах дасть можливість зробити більш глибоку оцінку ефективності підземних термоелектричних генераторів.

Мета нашої роботи – отримання розподілів температур у різних типах ґрунтів на різних географічних широтах та визначення гранично можливої питомої електричної потужності підземного термоелектричного генератора.

Постановка задачі та спосіб її вирішення

Для отримання розподілів температур у ґрунті розглянуто фізичну модель ділянки ґрунту, наведену на рис. 1.

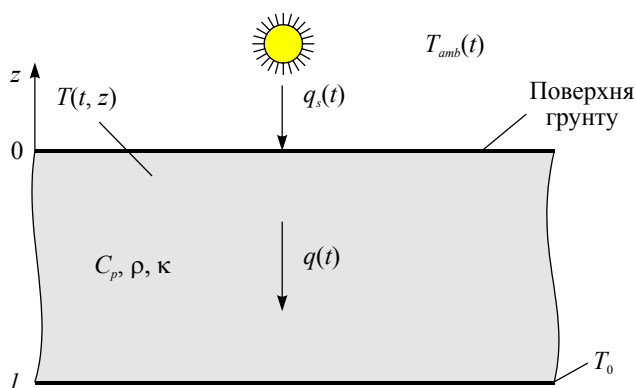


Рис. 1. Фізична модель ділянки ґрунту.

У моделі розглянуто теплові процеси у ґрунті під впливом динамічної дії на його поверхню теплової потужності сонячного випромінювання $q_s(t)$ (Вт/м²) упродовж доби. Властивості ґрунту характеризуються величинами його теплоємності C_p , густини ρ та теплопровідності k .

У моделі враховано добову зміну температури навколишнього середовища $T_{amb}(t)$, теплообмін ділянки ґрунту з навколишнім середовищем шляхом теплопередачі, конвекції та випромінювання. На певній глибині l температура ґрунту T_0 вважається постійною.

Шуканими величинами є розподіл температури у ґрунті $T(t, z)$ та густини теплового потоку $q(t)$ залежно від глибини z і часу доби t .

Розподіл температури у товщі ґрунту описується нестационарним законом Фур'є:

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} + \nabla(-k \nabla T) = 0. \quad (1)$$

Конвективний теплообмін на поверхні ґрунту описується рівнянням

$$-\vec{n} \cdot \vec{q} = q_0, \quad (2)$$

де \vec{n} – нормаль до поверхні ґрунту, \vec{q} – тепловий потік через поверхню ґрунту, q_0 – тепловий потік з поверхні ґрунту за рахунок конвекції

$$q_0 = h(T_{amb} - T), \quad (3)$$

де h – коефіцієнт конвекції.

Випромінювання з поверхні ґрунту описується законом Стефана-Больцмана

$$q_r = \sigma \varepsilon (T_{amb}^4 - T^4), \quad (4)$$

де σ – стала Стефана-Больцмана, ε – ступінь чорноти поверхні.

Граничними умовами для рівнянь (1) – (4) є:

– при $z = 0$ тепловий потік на поверхні ґрунту $q = (1 - k_s)q_s(t)$, де k_s – коефіцієнт відбивання (альbedo) ґрунту, $q_s(t)$ – тепла потужність сонячного випромінювання [10];

– при $z = l$ $T = T_0$.

Комп'ютерну модель, яка дає можливість розв'язати рівняння (1)–(4), було створено у середовищі Comsol Multiphysics [10]. Розрахунок розподілів температур у ґрунті здійснювався методом скінчених елементів, суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість елементів, і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінчених елементів.

Температура навколишнього середовища $T_{amb}(t)$ задавалась як функція часу за усередненими даними кліматичних спостережень за останні 10 років [11] для географічних точок різних широт. Для дослідження були обрані такі міста: Мурманськ (Росія) – 68° пн. ш., 33° сх. д.; Санкт-Петербург (Росія) – 60° пн. ш., 30° сх. д.; Чернівці (Україна) – 48° пн. ш., 26° сх. д.; Мадрид (Іспанія) – 40° пн. ш., 3° зх. д.; Каїр (Єгипет) – 30° пн. ш., 31° сх. д.; Яунде (Камерун) – 3° пн. ш., 11° сх. д.

У моделі температура ґрунту на глибині 2 м вважається сталою і рівною $+7^{\circ}\text{C}$ [8]. Розрахунки проведено для однієї доби – час літнього сонцестояння (21 червня).

У роботі проаналізовано кілька типів ґрунтів. Їхні теплофізичні характеристики наведено у таблиці:

Таблиця

Теплофізичні характеристики ґрунтів

Основна складова ґрунту	Теплопровідність, Вт/(м·К)	Теплоємність, Дж/(кг·К)	Густина, кг/м ³	Коефіцієнт відбивання (альbedo), %	Коефіцієнт випромінюван-ня, %
Глина	0.45	775	1500	23	0.8
Пісок	0.52	770	1200	30 – 35	0.9
Чорнозем	0.63	960	1650	14	0.87

Аналіз результатів та їх обговорення

За допомогою комп'ютерного моделювання отримано розподіли температур у ґрунтах за динамічної дії на їх поверхню теплової потужності сонячного випромінювання на різних глибинах від поверхні до глибини 2 м через кожні 10 см.

На рис. 2 наведено приклад розподілів температур у піщаному ґрунті для географічного місцезнаходження м. Чернівці. Аналогічні залежності були отримані для інших географічних точок та типів ґрунтів. Аналізуючи розподіли температур, наведені на рис. 2, можна побачити, що найбільшу амплітуду коливань має температура на поверхні ґрунту. Зі збільшенням глибини ці коливання затухають і на глибині 50 см їх практично немає.

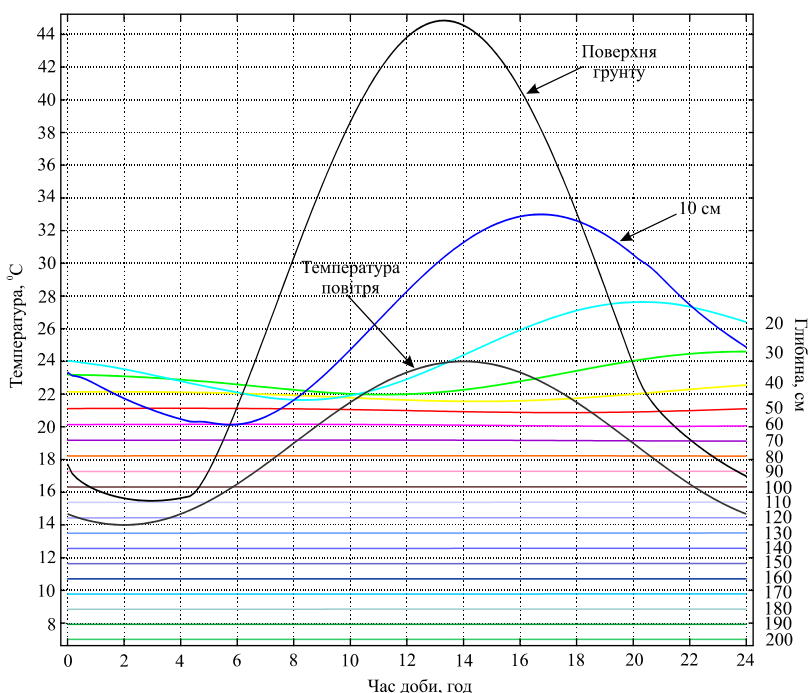


Рис. 2. Розподіл температури у піщаному ґрунті для географічного місцезнаходження м. Чернівці.

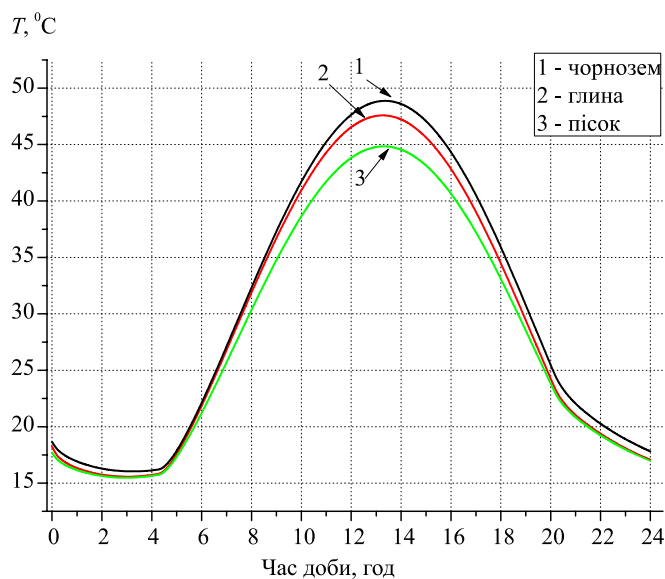


Рис. 3. Розподіл температур на поверхні ґрунту упродовж доби для різних типів ґрунтів.

На рис. 3 наведено криві розподілів температур на поверхнях піщаного ґрунту, глини та чорнозему упродовж доби. Найвища температура спостерігається близько першої години дня на поверхні чорнозему, що можна пояснити його кращими теплофізичними характеристиками порівняно з іншими розглядуваними типами ґрунтів. З огляду на це, дальший аналіз здійснювався для чорнозему.

На основі отриманих розподілів температур на різних глибинах були розраховані перепади температур між поверхнею ґрунту і її значеннями на глибинах 30, 40 та 50 см (рис. 4). Як видно з рис. 4, перепади температур на глибинах 30 – 50 см не істотно відрізняються між собою. Отже, конструкція

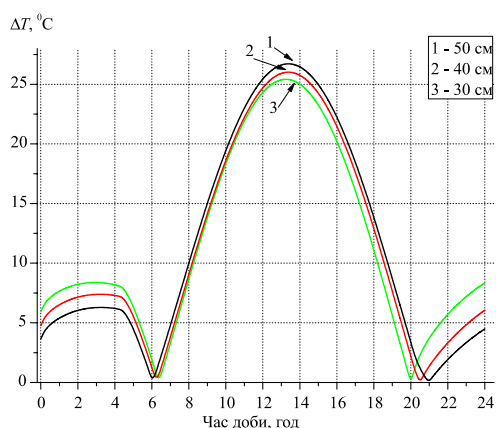


Рис. 4. Перепади температур між поверхнею ґрунту і глибинами 30, 40 та 50 см.

Питомий тепловий потік, який проходить через поверхню ґрунту до глибини 50 см, можна визначити за допомогою виразу

$$q = \kappa \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{L}, \quad (5)$$

де κ , L – теплопровідність і товщина шару чорнозему, відповідно; T_1 , T_2 , – температури поверхні ґрунту і на глибині 50 см, відповідно.

Для розрахунку ККД підземного термоелектричного генератора можна скористатись виразом

$$\eta = \frac{1}{4} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2} \cdot Z \cdot \frac{(T_2 + T_1)}{2}, \quad (6)$$

де Z – добротність термоелектричного матеріалу, яка для обчислень становила величину $3 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$. Згідно з [12] розбіжність ККД за формулою (6) з точними значеннями зазвичай не перевищує 10 %.

Таким чином, за формулою

$$W = \eta \cdot q \quad (7)$$

можна визначити питому електричну потужність (W), яку можна отримати від підземного термоелектричного генератора.

На рис. 5 наведено добову зміну гранично можливої питомої електричної потужності, яку за вище розглянутих умов можна отримати від підземного термоелектричного генератора.

Аналізуючи рис. 5, можна сказати, що упродовж доби величина середньої питомої електричної потужності становить близько 300 мВт/м^2 . Здійснивши інтегрування кривої питомої електричної потужності, можна отримати сумарну питому енергію, яку отримуємо упродовж доби. На рис. 6 наведено результати розрахунку електричної енергії, яку може виробити підземний термоелектричний генератор упродовж доби в різних типах ґрунтів на різних широтах.

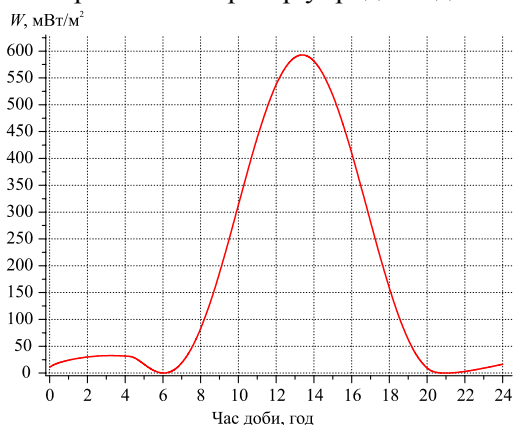


Рис. 5. Добовий хід гранично можливої електричної потужності підземного термоелектричного генератора.

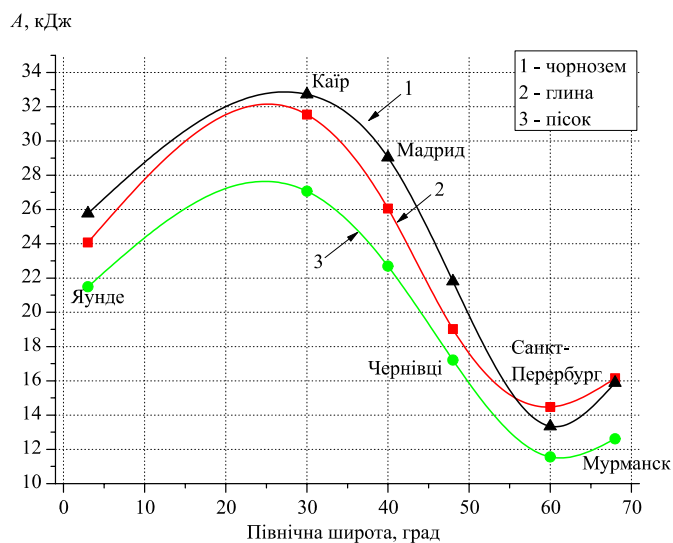


Рис. 6. Добовий хід гранично можливої електричної потужності підземного термоелектричного генератора.

Висновки

1. Створено комп'ютерну модель для визначення розподілу температури у ґрунті за динамічної дії на поверхню Землі теплової потужності сонячного випромінювання упродовж доби.
2. Встановлено, що зі збільшенням глибини добові коливання температури ґрунту затухають і на глибині 50 см вони становлять менше 1 %.
3. Розраховано значення температури поверхні для різних типів ґрунтів. Встановлено, що відхилення у значеннях температури поверхні досліджуваних ґрунтів різного типу не перевищує 7 %.
4. Розраховано гранично можливі величини питомої електричної енергії, яку можна отримати упродовж доби від підземного термоелектричного генератора у різних типах ґрунтів на різних географічних широтах. Найбільша величина становила 32.8 кДж/м^2 на 30° пн. ш.

Автори висловлюють щире подяку академіку НАН України Анатичуку Л.І. за постановку актуальної задачі та допомогу у її рішенні.

Література

1. https://uk.wikipedia.org/wiki/Відновлювана_енергетика.
2. Анатичук Л.І. Термогенератори, що використовують теплові потоки в ґрунтах / Анатичук Л.І., Микитюк П.Д. // Термоелектрика. – 2003. – №3. – С. 86 – 95.
3. Микитюк П.Д. Прилади термоелектричного перетворення теплової енергії ґрунту: Дисертація кандидата фізико-математичних наук: 01.04.01. Ч. 2004 р.
4. Микитюк П.Д. Термоелектричне джерело живлення, що використовує тепло ґрунту / Микитюк П.Д., Петренко Н.С. // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 73 – 80.
5. Микитюк П.Д. Полігон для досліджень відновлювальних термоелектричних генераторів у ґрунті / Микитюк П.Д., Дудаль В.О. // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 4, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2015. – С. 54 – 59.
6. Дудаль В.О. Особливості використання ґрунтових термоелектричних генераторів та термоелектричних перетворювачів для них // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 3, Вип. 2. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2014. – С. 75 – 81.

7. Микитюк П.Д. Термогенераторы с возобновляемыми источниками тепловой энергии / Микитюк П.Д. // Автономная энергетика. – 2009. – № 26. – С. 61 – 68.
8. Ковда В.А., Розанова Б.Г. Почвоведение. Часть 1. Почва и почвообразование. – Москва: Высшая школа – 1988. – 400 с.
9. Ковда В.А., Розанова Б.Г. Почвоведение. Часть 2. Типы почв, их география и использование. – Москва: Высшая школа – 1988. – 368 с.
10. Comsol Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.
11. <https://gp5.ua>.
12. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник / Л.И. Анатычук. – К.: Наук. думка, 1979. – 767 с.

Надійшла до редакції 18.04.2016.

УДК 53.082



Лисько В.В.

Лисько В.В.

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

**ПРО ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ
ПОХИБОК ВИМІРЮВАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ
АБСОЛЮТНИМ МЕТОДОМ**

Наведено результати досліджень похибок при вимірюванні теплопровідності абсолютним методом в інтервалі температур від кімнатної до 900 °С. Досліджено основні джерела похибок вимірювання теплопровідності для різних температур, за яких здійснюються вимірювання. Встановлено, що найбільший внесок у похибку при вимірюваннях вносить радіаційне випромінювання з поверхні зразків та еталонного нагрівника. Розглянуто ефективність використання відомих методів зменшення таких похибок у різних інтервалах температур. Встановлено, що за температур до 550 °С найкращим варіантом є використання радіаційних екранів спеціальної конструкції, а за температур від 550 до 900 °С більш ефективним стає застосування градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізолюючими порошками.

Ключові слова: вимірювання, абсолютний метод, теплопровідність, похибки.

The results of studying the errors in measuring thermal conductivity by the absolute method in the range from room temperature to 900 C are presented. The main sources of errors in measuring thermal conductivity are investigated for different temperatures whereby measurement is performed. It is established that the greatest contribution to measurement error is made by radiation from the surface of samples and the reference heater. The efficiency of using the existing methods for reduction of such errors in different temperature ranges is considered. It is established that at temperatures up to 550 °C the best variant is to use radiation screens of special design, and at temperatures from 550 to 900 °C it is more efficient to use gradient thermal screens filled with heat insulating powders.

Key words: measurement, absolute method, thermal conductivity, errors.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Створення термоелектричних матеріалів, ефективних у різних інтервалах температур – одне з важливих завдань термоелектрики [1–3]. Для її розв'язку необхідні високоточні методи та обладнання для вимірювань температурних залежностей термоелектричних властивостей матеріалів.

Аналіз літератури. З огляду на можливі величини похибок найбільш складним є процес вимірювання теплопровідності. У роботах [4–7] показано, що для забезпечення прийнятної точності вимірювань теплопровідності найефективнішим є абсолютний метод (рис. 1). Однак під час його використання слід приділяти особливу увагу забезпеченню умов ідеальної фізичної моделі, а саме – умов адіабатичності і одномірності потоку тепла через зразок.

У роботах [6, 7] розглянуто й побудовано реальну фізичну модель абсолютного методу, яка враховує всі основні джерела похибок абсолютного методу – радіаційне випромінювання з поверхонь зразка та еталонного нагрівника, тепловідвід через провідники термопар, струмові та потен-

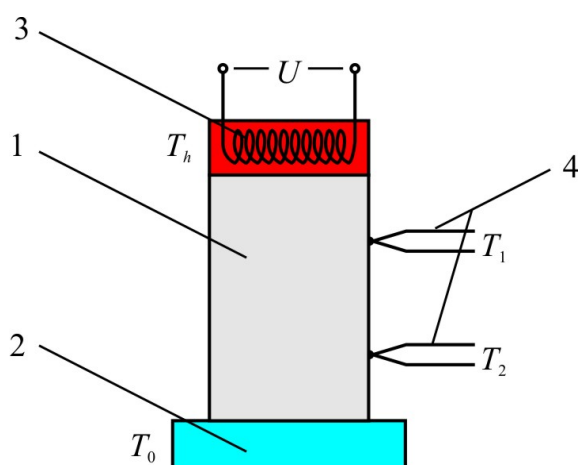


Рис. 1. Схема абсолютного методу

1 – досліджуваний зразок; 2 – термостат;
3 – еталонний нагрівник; 4 – термопари.

ціальні електроди нагрівника, неточковість вимірювальних термопар, неякісні теплові контакти зразка з нагрівником та термостатом тощо. З використанням методів об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримані розподіли температури у зразку і елементах конструкції вимірювальної установки і досліджені можливі похибки вимірювань. Їх можна розділити на дві основні групи. Перша пов'язана з втратами тепла зі зразка та еталонного нагрівника по притискному механізму та провідниках – термопарах, струмових і потенціальних електродах нагрівника. Для їх мінімізації запропоновано використовувати так звані теплові ключі. Вони є вузлами, виконаними з теплопровідних ізоляторів, наприклад, окису берилію, теплопровідність яких близька до теплопровідності

міді. У них вмонтовані електроди, які приводяться в тепловий контакт з керамікою. Вона в свою чергу перебуває в тепловому контакті з радіаційним екраном. У цьому випадку різниця температур на електродах значна, тепловий потік через електроди мінімізується і відповідно мінімізуються величини похибок. Комп'ютерне моделювання показало, що сумарна похибка, викликана цими втратами, буде становити $\sim 0.5\%$. Важливим фактором, який викликає похибки, є також вплив струмових і теплових контактів зразка. З використанням притискних контактів дотик нагрівача зі зразком відбувається мінімум у трьох місцях, що може спотворювати однорідність теплового і електричних потоків. Останнє буде впливати на розподіл температур і електричного потенціалу в зразку. Оптимізаційні розрахунки і комп'ютерне моделювання показали, що для вирівнювання густини теплового потоку необхідна металізація торців зразка. Було визначено оптимальний набір металевих покриттів: $Ni \sim 10$ мкм, $Cu \sim 100$ мкм, $Ni \sim 10$ мкм. Проведено також комп'ютерні моделювання спотворень теплових полів у місцях контакту зразка з вимірювальними зондами. Встановлено, що навіть з діаметрами контакту $0.1 - 0.5$ мм зонди усереднюють температуру, даючи досить точне її значення, як з точковим контактом. Похибка при цьому не перевищує 0.05% .

Друга група похибок обумовлена тепловим випромінюванням з поверхні зразка і еталонного нагрівника. Ці похибки, як показали дослідження, – найбільші і можуть досягати 75% . Запропоновано для мінімізації цих похибок використовувати спеціальні радіаційні екрани з кільцями та блискучий відбивач на поверхні термостата. Похибка вимірювання теплопровідності у цьому випадку за температур до 500°C становить не більше 2.4% . Ефективність застосування таких екранів за більш високих температурах, коли потоки тепла випромінюванням різко зростають, не вивчена.

У роботі [8] для усунення втрат тепла випромінюванням за високих температур пропонується використання порошкових теплоізолюючих матеріалів, якими заповнюється простір між зразком та термостатом, а в роботах [9, 10] – додатково використовувати ще і захисний нагрівник, температура якого повинна підтримуватись на рівні температури еталонного нагрівника.

Мета пропонованої роботи – дослідження ефективності використання різних методів зменшення похибок при вимірюванні теплопровідності абсолютним методом у широкому інтервалі температур та вибір серед них оптимальних для вимірювального обладнання, розрахованого на той чи інший робочий діапазон температур.

Використання радіаційних екранів за температур до 900 °С

Фізичну модель вимірювальної комірки для випадку використання спеціальних радіаційних екранів з кільцями наведено на рис. 2. Модель містить циліндричний зразок довжиною l і діаметром d , еталонний нагрівник, термостат і екран з нагрівником. Температура термостата – T_0 , еталонного та екранного нагрівників – T_h ; теплопровідність матеріалу зразка – κ_1 , еталонного нагрівника – κ_2 , екрана – κ_3 , нагрівника екрана – κ_4 ; коефіцієнт поглинання зразка – ε_1 , еталонного нагрівника – ε_2 , екрана – ε_3 , екранного нагрівника – ε_4 , термостата – ε_5 .

У моделі враховано: теплообмін випромінюванням між поверхнями зразка, екрана, нагрівників і термостата; перенос тепла по зразку і екрану; теплообмін випромінюванням між екраном і термостатом, потоки тепла по провідниках термопар, електродах нагрівників тощо.

Для знаходження розподілу температури у вимірювальному обладнанні необхідно розв'язати систему рівнянь теплопровідності для кожного з його елементів

$$\nabla(-\kappa_i \nabla T) = Q_i, \quad (1)$$

де Q_i – потужність внутрішніх джерел тепла.

Для розв'язання цієї задачі використано пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics.

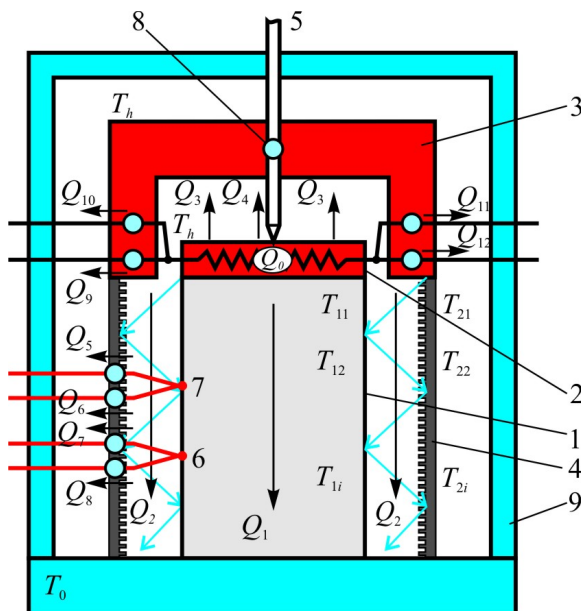


Рис. 2. Фізична модель пристрою для вимірювання теплопровідності абсолютним методом з використанням спеціального радіаційного екрана.

1 – досліджуваний зразок; 2 – еталонний нагрівач; 3 – нагрівник екрана;
4 – радіаційний екран; 5 – притисковий механізм; 6, 7 – термопари;
8 – теплові ключі; 9 – термостат.

Граничні умови, що враховують теплообмін випромінюванням між елементами вимірювальної системи

$$q = \varepsilon_i (G - \sigma T^4), \quad (2)$$

де σ – постійна Стефана-Больцмана, G – потік тепла випромінюванням

$$G = G_m + F_{amb} \sigma T_{amb}^4, \quad (3)$$

G_m – потік тепла від інших елементів пристрою, F_{amb} – фактор поля зору, що дорівнює частині поля зору, яка не підпадає під дію інших поверхонь, T_{amb} – температура в далеко віддаленій точці в напрямках,

включених в F_{amb} . Коефіцієнт G_m , який залежить від взаємного розташування поверхонь, розраховується шляхом введення в комп'ютерну модель додаткової змінної J , яка задається рівнянням

$$J = (1 - \varepsilon) \{ G_m (J) + F_{amb} \sigma T_{amb}^4 \} + \varepsilon \sigma T^4. \quad (4)$$

Результати оптимізації пристрою для вимірювання теплопровідності в інтервалі температур від кімнатної до 500 °С детально розглянуті у роботі [9]. Із розширенням робочого діапазону температур вимірювань роль випромінювання буде зростати. На рис. 3 наведено значення похибок вимірювання теплопровідності $\delta\kappa$ для різних значень теплопровідності досліджуваного зразка. Видно, що навіть з використанням радіаційних кілець на екрані та відбивача на термостаті похибки при температурах вище 600 °С сильно зростають і досягають 25 – 30 %.

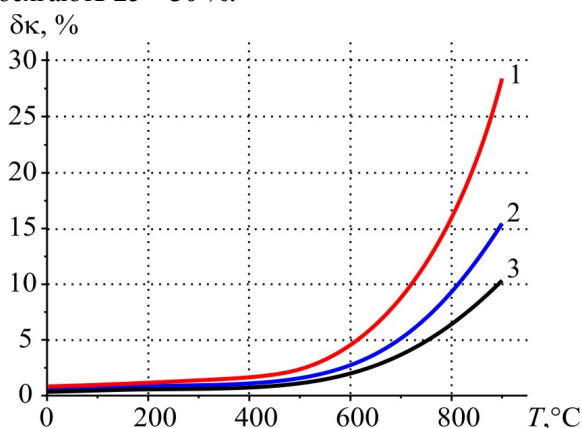


Рис. 3. Температурні залежності похибок у визначенні теплопровідності для різних значень теплопровідності зразка ($1 - \kappa_1 = 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$; $2 - \kappa_1 = 4 \text{ Вт}/(\text{мК})$; $3 - \kappa_1 = 6 \text{ Вт}/(\text{мК})$).

Отримані результати свідчать про низьку ефективність радіаційних екранів за таких температур та необхідність вживати додаткові заходи для зменшення втрат тепла.

Використання порошкових теплоізоляційних матеріалів

Фізичну модель для такого випадку наведено на рис. 4. На відміну від попереднього, тут немає радіаційного екрана та нагрівника екрана, а простір між зразком та термостатом заповнено теплоізоляцією. Теплові ключі перенесено з екрана на корпус термостата.

На рис. 5 показано температурні залежності похибки вимірювання теплопровідності для різних значень теплопровідності досліджуваного зразка, отримані комп'ютерним моделюванням. Як видно з рисунка, використання теплоізолюючих порошкових матеріалів для зменшення втрат тепла з поверхні зразків стає ефективнішим, ніж використання радіаційних екранів тільки за температур, вищих 600 °С, однак значення похибок залишаються високими – понад 20 %.

Причинами цього є залишкові втрати теплопровідністю через теплоізоляційний порошок, а також зростаючі втрати по провідниках при переміщенні теплових ключів з екрана та екранного нагрівника на термостат.

Для зменшення втрат при використанні теплоізоляційного порошку у вимірювальну комірку доцільно ввести захисний нагрівник (рис. 6).

Залежності похибки вимірювання теплопровідності від температури для цього випадку наведено на рис. 7.

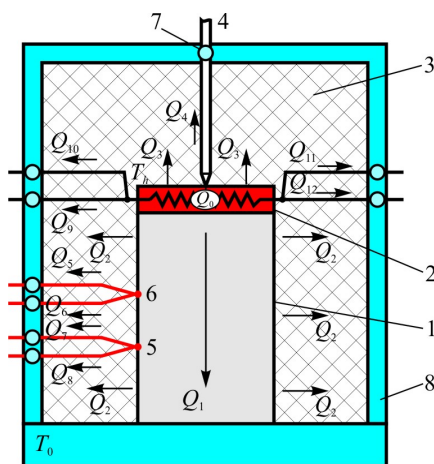


Рис. 4. Фізична модель пристрою для вимірювання теплопровідності абсолютним методом з використанням порошкових теплоізоляційних матеріалів. 1 – досліджуваний зразок, 2 – еталонний нагрівач, 3 – порошковий теплоізоляційний матеріал, 4 – притискний механізм, 5, 6 – термопар, 7 – теплові ключі, 8 – термостат.

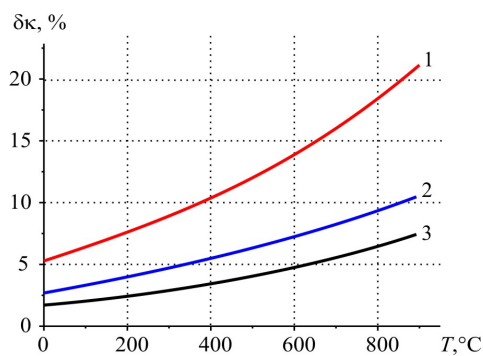


Рис. 5 Залежності похибки вимірювання теплопровідності від температури для різних значень теплопровідності досліджуваного зразка (1 – $\kappa_1 = 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$; 2 – $\kappa_1 = 4 \text{ Вт}/(\text{мК})$; 3 – $\kappa_1 = 6 \text{ Вт}/(\text{мК})$).

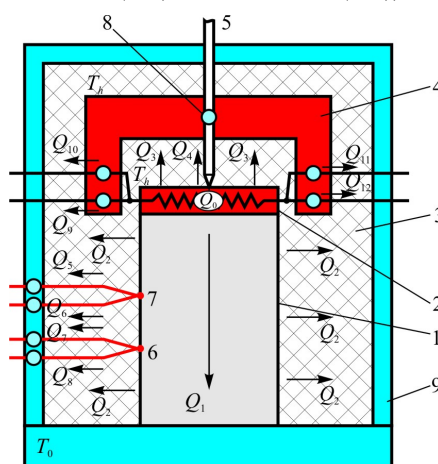


Рис. 6. Фізична модель пристрою для вимірювання теплопровідності абсолютним методом з використанням порошкових теплоізоляційних матеріалів та захисного нагрівника. 1 – досліджуваний зразок, 2 – еталонний нагрівач, 3 – порошковий теплоізоляційний матеріал, 4 – захисний нагрівник, 5 – притискний механізм, 6, 7 – термопар, 8 – теплові ключі, 9 – термостат.

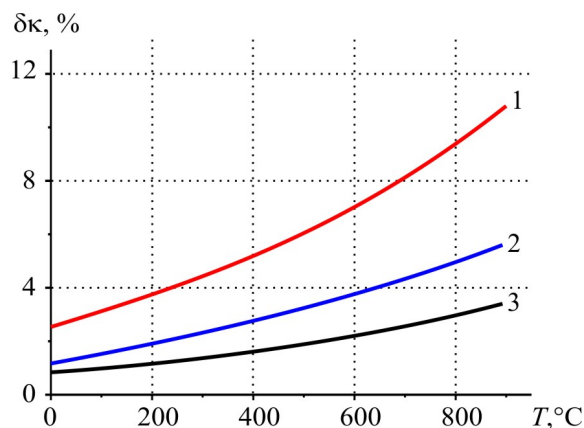


Рис. 7. Залежності похибки вимірювання теплопровідності від температури для випадку використання теплоізолюючого порошку та захисного нагрівника ($1 - \kappa_1 = 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$; $2 - \kappa_1 = 4 \text{ Вт}/(\text{мК})$; $3 - \kappa_1 = 6 \text{ Вт}/(\text{мК})$).

Застосування додаткового захисного нагрівника дає можливість зменшити величину похибки вимірювання до величини $\sim 11\%$.

Використання градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізоляцією

Розглянуто також випадок, коли теплоізоляційний порошок засипається у проміжок між зразком та градієнтним тепловим екраном (рис. 8).

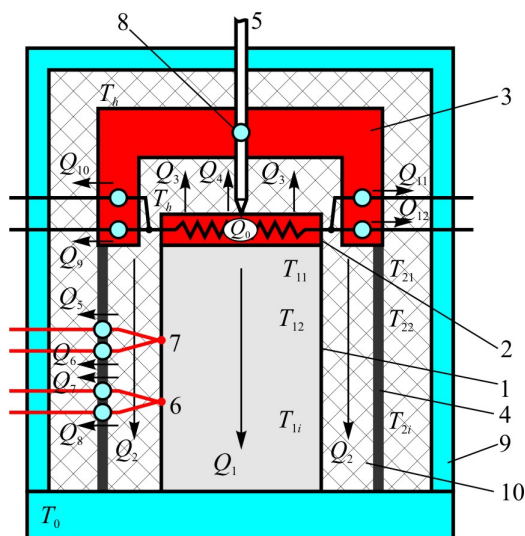


Рис. 8. Фізична модель пристрою для вимірювання теплопровідності абсолютним методом з використанням градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізолюючими порошковими матеріалами.

1 – досліджуваний зразок, 2 – еталонний нагрівач, 3 – нагрівник екрана, 4 – градієнтний тепловий екран, 5 – притисний механізм, 6, 7 – термодари, 8 – теплові ключі, 9 – термостат, 10 – теплоізолюючий порошок.

Як видно з рисунка, за високих температур похибка вимірювання теплопровідності для зразка з теплопровідністю $2 \text{ Вт}/(\text{мК})$ не перевищує 5.5% , що являється найкращим показником серед наведених вище.

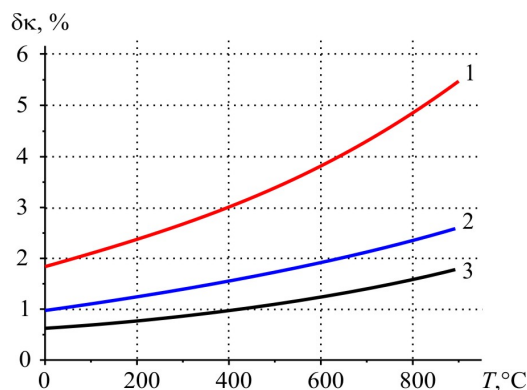


Рис. 9. Залежності похибки вимірювання теплопровідності від температури для випадку використання градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізолюючими порошковими матеріалами (1 – $\kappa_l = 2 \text{ Вт}/(\text{мК})$; 2 – $\kappa_l = 4 \text{ Вт}/(\text{мК})$; 3 – $\kappa_l = 6 \text{ Вт}/(\text{мК})$).

На рис. 10 наведено порівняння температурних залежностей похибок вимірювання теплопровідності для двох випадків – застосування радіаційного екрана та градієнтного теплового екрана, заповненого теплоізолюючим порошком (для зразка з теплопровідністю $2 \text{ Вт}/(\text{мК})$). Як видно з рисунка, за температури понад $550 \text{ }^\circ\text{C}$ нижчі значення похибок характерні для випадку застосуванням градієнтного теплового екрана, заповненого теплоізолюючим порошком, – похибка вимірювань теплопровідності може бути зменшена до 5.5% . Однак за нижчих температур більш ефективними залишаються радіаційні екрани.

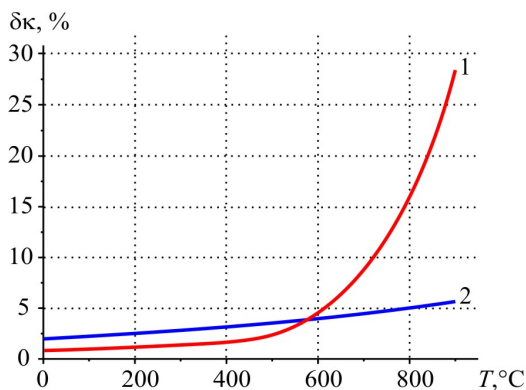


Рис. 10. Порівняння температурних залежностей похибок вимірювання теплопровідності для випадків застосування радіаційного екрана (1) та градієнтного теплового екрана, заповненого теплоізолюючим порошком (2).

Таким чином, у діапазоні температур $30 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ найкращим буде вимірювальне обладнання, у якому для зменшення втрат тепла використовуються спеціальні радіаційні екрани, а у діапазоні $550 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ – обладнання, у якому ці екрани додатково заповнюються теплоізоляцією.

Висновки

1. Досліджені похибки при вимірюваннях теплопровідності абсолютним методом за температур від кімнатної до $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено, що з використанням тільки спеціальних радіаційних екранів для мінімізації втрат тепла з поверхні зразка похибки вимірювань за температур, вищих $550 \text{ }^\circ\text{C}$, різко зростають та досягають 30% .

2. Встановлено, що використання теплоізолюючих порошкових матеріалів стає ефективним для зменшення втрат тепла з поверхні зразків тільки за температур вищих 550 °С, однак значення похибок залишаються високими – понад 20 %. Зменшити їх величину до ~ 11 % робить можливим застосування додаткового захисного нагрівника.
3. Встановлено, що за температур вище 550 °С ефективним способом зменшення теплових втрат є використання градієнтних теплових екранів, заповнених теплоізолюючими порошковими матеріалами. Похибка вимірювань теплопровідності при цьому може бути зменшена до ~ 5.5 %.

Література

1. T. Caillat, A. Borshchevsky, J.-P. Fleurial, Search for New High Temperature Thermoelectric Materials, SAE Technical Paper 929424 (1992).
2. Jin-Cheng Zheng, Recent Advances on Thermoelectric Materials, Front. Phys. China 3 (3), 269 – 279 (2008).
3. J.R. Sootsman, D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, Angewandte Chemie International Edition 48 (46), 8616 – 8639(2009).
4. Анатичук Л.І. Установка для вимірювання властивостей термоелектричного матеріалу / Л.І. Анатичук, М.В. Гаврилюк, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2010. – № 3. С. 41 – 49.
5. L.I. Anatyshuk, M.V. Havryliuk, V.V. Lysko. Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials // Materials Today: Proceedings, №2, 2015, pp. 737 – 743.
6. Анатичук Л.І. Дослідження впливу випромінювання на точність вимірювання теплопровідності абсолютним методом / Л.І. Анатичук, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2012. – № 1. – С. 67 – 76.
7. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials // Journal of Electronic Materials, 2014, Volume 43, Issue 10, pp 3863-3869.
8. Петров А.В. Методики измерения теплопроводности полупроводников при высоких температурах. Термоэлектрические свойства полупроводников / А.В. Петров // Изд. АН СССР М-Л. – 1963. – I, II. – С.27-35.
9. Охотин А.С. Методы измерения характеристики термоэлектрических материалов и преобразователей / А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, Р.П. Боровикова [и. т. д.]// – М. : Наука, 1974.
10. Czichos H. Springer Handbook of Metrology and Testing / H. Czichos, T. Saito, L. Smith. – Springer, 2011. – 1500 p.

Надійшла до редакції 12.04.2016.

УДК 681.382

Ісмаїлов Т.А., Міспахов І.Ш., Євдулов О.В., Євдулов Д.В.

ФГБОУ ВО «Дагестанський державний технічний університет», Росія,
м. Махачкала, ім. імама Шаміля, буд.70, 367015

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПРИСТРІЙ ДЛЯ КОРОТКОЧАСНОГО ЗБЕРІГАННЯ Й ПЕРЕВЕЗЕННЯ БІОЛОГІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розглянуто конструкцію дослідного зразка термоелектричного приладу для короткочасного зберігання й транспортування біологічних субстанцій, реалізовану на базі каскадної термоелектричної батареї. Особливістю приладу є можливість одночасного короткочасного зберігання й транспортування декількох типів біологічних об'єктів, що мають різні температури зберігання. Показано залежності зміни температури в контрольних точках приладу в часі за різних величин струмів живлення ТЕБ, типів наповнювачів відсіків з біологічним матеріалом, температур навколишнього середовища. Встановлено, що для організації необхідного температурного режиму зберігання біологічного матеріалу можуть бути використані стандартні термоелектричні модулі. При цьому доцільним є заповнення простору відсіку для зберігання біологічної субстанції наповнювачем.

Ключові слова: термоелектричний пристрій, біологічний матеріал, короткочасне зберігання й транспортування, дослідний зразок, експериментальні дослідження, вимірювання.

A design of thermoelectric device prototype for short-term storage and transportation of biological substances realized on the basis of multi-stage thermopile is considered. The specific feature of the device is possibility of simultaneous short-term storage and transportation of several types of biological objects having different storage temperatures. Dependences of temperature variation with time at device control points are represented for different values of thermopile supply currents, types of fillers for compartments with biological material and ambient temperatures. It is established that storage temperature requirements of biological material can be assured through use of standard thermoelectric modules. In so doing, it is advisable to fill in the compartment for storage of biological substance with high thermal conductivity filler.

Key words: thermoelectric device, biological material, short-term storage and transportation, prototype, experimental studies, measurement.

Вступ

Біологічний матеріал, такий як клітини, кров, ранні ембріони, зразки тканини та ін. за звичайних умов піддається змінам і руйнуванню. Тривале збереження його життєздатності можливе тільки при використанні низьких температур. У великих сховищах біологічних об'єктів в основному використовується устаткування, основане на рідкому азоті [1]. Ця обставина дає можливість забезпечувати стабільний рівень температур зберігання біоматеріалів, при цьому основні витрати на обслуговування такої апаратури полягають тільки в необхідності регулярного поповнення запасів рідкого азоту. Однак у випадку досить невеликих місць для зберігання біологічних речовин, застосування устаткування на основі рідкого азоту вже менш вигідне. Це пов'язано з тим, що при заморожуванні й зберіганні невеликої кількості біологічного матеріалу використовували технічні засоби мають невеликі об'єми (кілька десятків літрів). Одночасно для поповнення використовуваного в них

азоту у сховище біоматеріалів потрібна наявність додаткових засобів для зберігання великої кількості рідкого азоту або ж регулярне періодичне придбання його невеликих об'ємів у відповідних виробників.

Для розв'язання завдання зберігання біологічних речовин у медичних установах, віддалених від великих сховищ рідкого азоту, застосовуються автономні рефрижераторні установки [2]. Вони в основному застосовуються як системи, що працюють по змішаному циклу Клименко, а також каскадні фреонові установки [3, 4]. Одним з істотних недоліків таких апаратів є наявність напівгерметичного компресора, що призводить до постійних витоків робочого агента й необхідності його періодичної дозаправки. Іншим недоліком є використання декількох компресорів, що знижує надійність таких систем. Також перелічені системи вимагають високих експлуатаційних витрат і мають високу питому вартість на одиницю біологічного матеріалу, що зберігається.

Розглянуті системи для зберігання біологічних матеріалів мають обмеження за тривалістю роботи, тому що вимагають поповнення об'єму використовуваного в них рідкого азоту. Крім цього, у розглянутих випадках неможливе одночасне перевезення в одній системі біологічних речовин, що мають різні температури зберігання (наприклад, стовбурові клітини мають температуру зберігання – 223 К, кров – 281 К, зразки печінки, селезінки, легені – 277 К [5]). Зазначені обмеження можна зняти шляхом використання в апаратах для зберігання біологічних матеріалів як джерела холоду термоелектричних батарей (ТЕБ), які можуть забезпечити необхідний температурний режим об'єктів під час їхнього перевезення, характеризуються високим ресурсом роботи, екологічністю, можливістю регулювання температури в об'ємі. Однак наявні конструкції термоелектричних обладнань такого роду [6, 7] не можуть забезпечити одночасне зберігання й перевезення декількох типів біологічних речовин, що мають різні температури зберігання. За таких умов доцільним є розробка й всебічне дослідження термоелектричних приладів (ТЕП), що дає можливість усунути зазначені недоліки наявних апаратів для зберігання й перевезення біологічних матеріалів.

Мета роботи – експериментальне дослідження конструкції ТЕП для короткочасного зберігання й перевезення біологічних матеріалів, що передбачає можливість одночасного транспортування декількох типів біологічних об'єктів, які мають різні оптимальні температурні режими зберігання.

Конструкція дослідного зразка ТЕП й експериментального стенда

Вивчення процесів теплообміну здійснювалося на дослідній моделі ТЕП (рис.1) [8], що містить теплоізолюваний корпус 1 із кришкою 2.

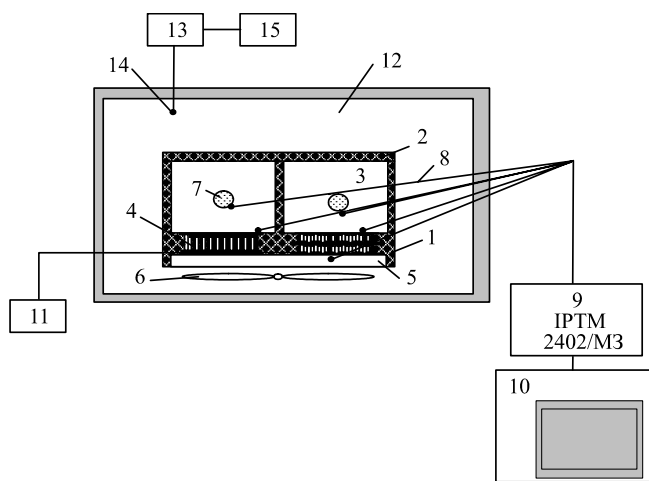


Рис. 1. Принципова схема експериментального стенда.

У середині корпусу знаходиться камера, розділена на два теплоізовані один від одного відсіки 3, об'єм яких може заповнюватися різного роду наповнювачами (металеві стільникові конструкції, сітки, стружка й т.п.). Дно кожного з відсіків знаходиться в належному тепловому контакті з ТЕБ 4. Причому перший відсік контактує з однокаскадною ТЕБ типу TURBO-1.3-parallel, а другий – із двокаскадною ТЕБ типу ТВ-2-(127-127)-1.15 (виробник обох типів ТЕБ - ВАТ «Криотерм», м. Санкт-Петербург [9]). Відвід теплоти від гарячих спаїв здійснювався за допомогою повітряного тепловідводу, що включає в себе плоску радіаторну систему 5 і вентиляторний агрегат 6. Під час експерименту у кожному з відсіків містився імітатор біологічного матеріалу 7 – желатинове желе. Зовнішній вигляд експериментальної моделі ТЕП представлений на рис 2.



*Рис. 2. Зовнішній вигляд дослідного зразка
ТЕП для зберігання й перевезення
біологічного матеріалу.*

Для вимірювань значень температури в характерних точках конструкції, використовувалися мідь-константові термопары 8, опорні спаї яких розміщалися в посудині Дьюара, заповненій льодом, що тане. Сигнали з термопар через багатоканальний перемикач надходили на вимірювальний комплекс 9, значення вимірювального сигналу, з якого передавалися на персональну ЕОМ 10. Як вимірювальний комплекс використовувалася система ИРТМ 2402/МЗ 10.

ТЕБ живилась від керованого багатоканального джерела електричної енергії 11, величина струму й спад напруги в колі якого контролювалася за допомогою вбудованих у джерело вольтметра й амперметра.

Під час експериментальних досліджень дослідний зразок ТЕП містився в теплоізованій кліматичній камері 12, задана температура й відносна вологість у якій регулювалася блоком керування 13, пов'язаним з датчиком температури й вологості 14, показання якого виводилися на цифрове табло 15.

Досліди здійснювалися серіями по чотири експерименти в ідентичних умовах.

Основним завданням експериментальних досліджень дослідного зразка приладу було визначення залежності зміни температури в різних ділянках досліджуваного об'єкта від часу при фіксованих значеннях струму живлення ТЕБ, використанні різного роду наповнювачів відсіків з біологічним матеріалом, а також мінливих значень температури навколишнього середовища. Важливим було порівняння отриманих експериментальних даних з теоретичними з метою перевірки адекватності математичної моделі.

Результати експериментальних досліджень

На рис. 3 розглянуто зміну температури контрольних ділянок дослідного зразка ТЕП в часі при струмі живлення однокаскадної ТЕБ 5 А і двокаскадної ТЕБ – 8 А. Як контрольні ділянки розглядалися біологічні матеріали й холодні спаї ТЕБ. Як впливає із показаних даних, за відсутності якого-небудь наповнювача у відсіку з біологічною субстанцією різниця температур між нею й холодними спаями ТЕБ

має істотну величину. При даних величинах струму живлення ця відмінність становить порядку 8 К при виході ТЕП в стаціонарний режим роботи. Ця обставина обумовлює необхідність застосування різного роду наповнювачів, що збільшують ефективний коефіцієнт теплопередачі між стінками відсіків і біологічним матеріалом.

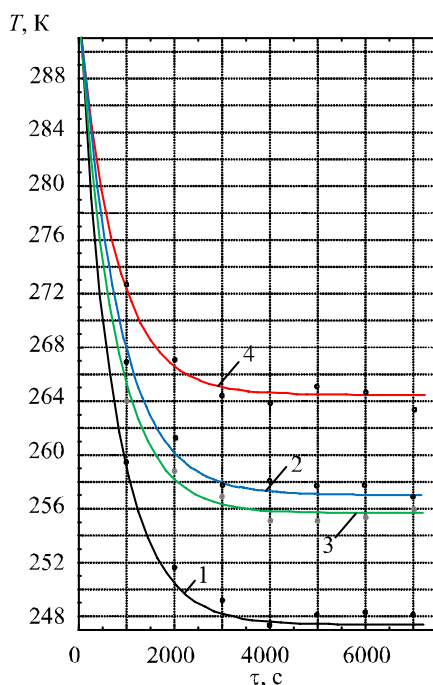


Рис. 3. Зміна температури контрольних точок дослідного зразка ТЕПу у часі зі струмом живлення однокаскадної ТЕБ 5 А, двокаскадної ТЕБ – 8 А:
 1 – температура холодного спая двокаскадної ТЕБ, 2 – температура імітатора біологічного матеріалу, що охолоджується двокаскадною ТЕБ, 3 – температура холодного спая однокаскадної ТЕБ, 4 – температура імітатора біологічного матеріалу, що охолоджується однокаскадною ТЕБ.

Отримані характеристики зміни температури імітатора біологічного матеріалу в часі за різних значень струму живлення однокаскадної й двокаскадної ТЕБ. Ці залежності дають можливість оцінити можливі температурні рівні зберігання біологічних матеріалів при використанні конкретного типу ТЕБ. У відповідності із отриманими даними збільшення струму живлення кожної з ТЕБ у межах до його максимального значення знижує температуру біологічної субстанції. Так, збільшення струму живлення двокаскадної ТЕБ з 4 до 8 А знижує температуру біологічного матеріалу з 266 до 257 К, для однокаскадної ТЕБ збільшення струму живлення з 3 до 7 А знижує температуру біологічного об'єкта з 270 до 261 К. У такий спосіб за оптимального значення струму живлення для кожної використовуваної ТЕБ максимальне зниження температури біологічного об'єкта становить 257 К (відсік із двокаскадною ТЕБ) і 261 (відсік з однокаскадною ТЕБ).

Як було відзначено вище, на температурний режим біологічної субстанції суттєво впливає теплообмін всередині відповідного відсіку для зберігання. За відсутності наповнювачів у ємності для зберігання біологічного матеріалу маємо природний конвективний теплообмін між охолоджуваними стінками контейнера й біологічним матеріалом. Саме тому в ТЕП наявна значна різниця температур між холодними спаями ТЕБ і охолоджуваними біологічними речовинами. Для її зменшення доцільним є застосування різного роду наповнювачів, що роблять можливим інтенсифікувати теплообмін у відсіку. Були розглянуті варіанти, за яких у простір відсіку для зберігання біологічного матеріалу вводилися

стільникові конструкції, виконані з міді й алюмінію. Отримані результати для відсіку із двокаскадною ТЕБ показано на графіках, зображених на рис. 4. У відповідності з ними введення зазначених наповнювачів у простір між біологічним матеріалом і стінками відсіку значно знижує різницю температур між ними. Так введення стільникової конструкції з алюмінію знижує температуру біологічного об'єкта на 4.5 К, а стільникової конструкції з міді на 6.5 К в порівнянні з експлуатацією ТЕП без них.

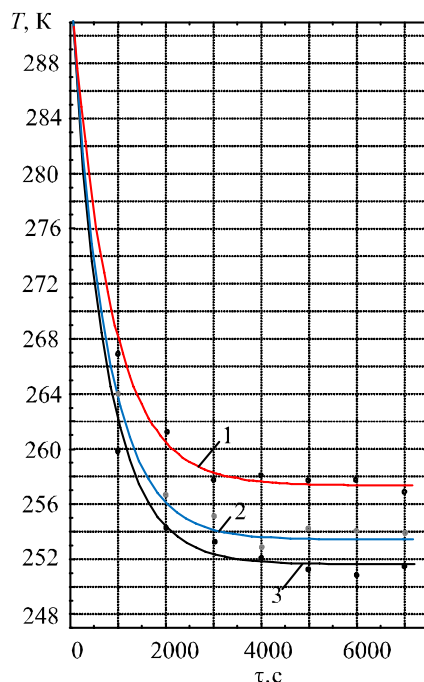


Рис. 4. Зміна температури імітатора біологічного матеріалу в часі при струмі живлення двокаскадної ТЕБ 8 А й різних типах наповнювачів:

- 1 – наповнювач відсутній, 2 – наповнювач з алюмінієвої сотової конструкції,
3 – наповнювач з мідної сотової конструкції.

При цьому у випадку, коли немає обмежень по масі конструкції ТЕП, найкращим варіантом є заповнення простору густою мідною сіткою, або мідною крихтою.

Надійність функціонування розробленого ТЕП багато в чому залежить від ефективного тепловідводу з опорних спаїв ТЕБ. На рис. 5 для оцінки можливостей тепловідводу з гарячих спаїв ТЕБ у системі наведено дані про зміну температури ребристого радіатора ТЕП в часі за охолоджуючого впливу для різних значень струму живлення ТЕБ.

Згідно з наведеними графіками залежностей впливає, що значення температури гарячих спаїв ТЕБ цілком прийнятні для використовуваного типу (зі струмом живлення двокаскадної ТЕБ, рівному 7 А, температура гарячого спаю останньої становить приблизно 312 К). Така обставина визначає досить ефективний тепловідвід у розглянутих умовах з гарячих спаїв ТЕБ і дає підставу вважати надійною роботу розробленого приладу під час перевезення біологічного матеріалу.

Для оцінки впливу зовнішніх умов на роботу ТЕП побудовано залежності зміни температури біологічного об'єкта в часі за різних величин температури навколишнього середовища (рис. 6). Як впливає із поданих даних, збільшення температури навколишнього середовища на 10 К спричиняє збільшення температури охолоджуваної біологічної субстанції не більше, ніж на 1 К при вибраному типі теплоізоляції. Ця обставина дає можливість говорити про відсутність необхідності використання спеціальних заходів для теплової ізоляції в ТЕП.

За результатами експериментів здійснено зіставлення розрахункових [10] і експериментальних даних. На рис. 3–6, крім експериментальних ділянок, зображені також і результати теоретичних пошуків.

Показані дані підтверджують задовільний збіг розрахунків й експериментальних даних, їхня максимальна розбіжність не перевищує 7–7.5 °С. Найбільше відхилення розрахункових даних від експерименту спостерігається в основному на проміжку часу, пов'язаному з виходом системи на режим, що визначається впливом навколишнього середовища й неідеальною тепловою ізоляцією системи «прилад-об'єкт впливу», а також деяким розкидом параметрів ТЕБ і вимірювальних приладів. Причому у випадку досягнення найменших температур експериментальні дані мають найбільше відхилення від теоретичних. Ця обставина в основному пов'язана з неідеальністю теплової ізоляції, що не задовольняє умовам, прийнятим у математичних моделях і відповідно теплопритоками до пристрою.

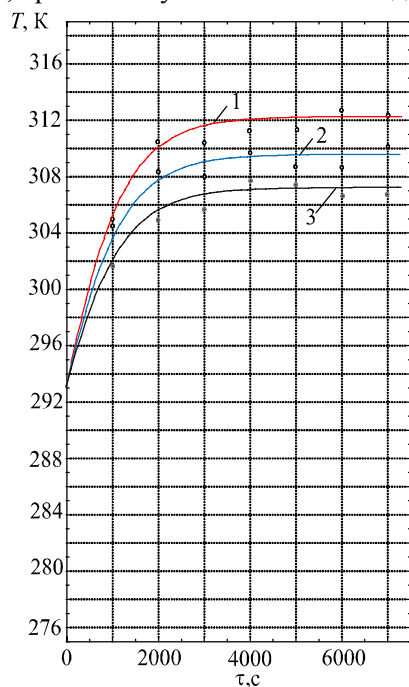


Рис. 5. Зміна температури гарячого спаю ТЕБ у часі за різних значень струмів живлення двокаскадної ТЕБ, 1 – $I = 3$ А, 2 – $I = 5$ А, 3 – $I = 7$ А.

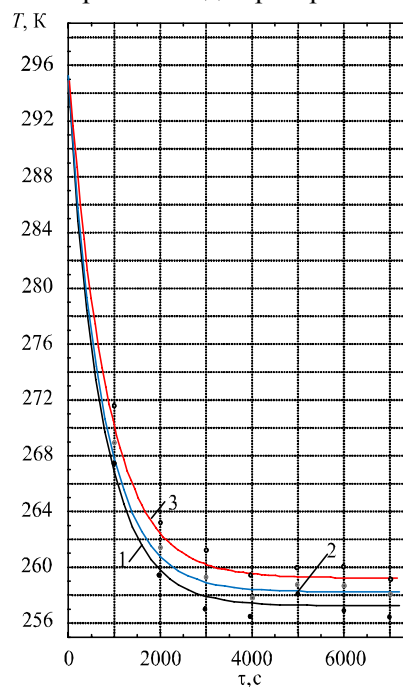


Рис. 6. Зміна температури імітатора біологічного матеріалу в часі зі струмом живлення двокаскадної ТЕБ 8 А та різних значеннях температури навколишнього середовища, 1 – $T_{сер} = 293$ К, 2 – $T_{сер} = 303$ К, 3 – $T_{сер} = 313$ К.

Висновки

1. Запропонований ТЕП для короткочасного зберігання й транспортування біологічних субстанцій, що дає можливість одночасного транспортування декількох типів біологічних об'єктів, котрі мають різні температури зберігання. При цьому різні температурні режими зберігання біологічних об'єктів забезпечуються шляхом сполучення відсіків з ними з різними типами ТЕБ, у тому числі виконаними каскадними.
2. Отримані залежності зміни температури контрольних ділянок дослідного зразка ТЕП в часі за різних величин струмів живлення ТЕБ, типів наповнювачів відсіків з біологічним матеріалом, температур навколишнього середовища.
3. У відповідності з отриманими даними збільшення струму живлення кожної з ТЕБ у межах до його

- максимального значення знижує температуру біологічної субстанції. За оптимального значення струму живлення в умовах експерименту встановлено, що для кожної використовуваної ТЕБ максимальне зниження температури біологічного об'єкта становить 257 К (відсік з двохкаскадною ТЕБ) і 261 К (відсік з однокаскадною ТЕБ).
4. Для інтенсифікації теплопередачі від ТЕБ до біологічного об'єкта доцільним є заповнення простору відсіку для зберігання останнього високотеплопровідним наповнювачем у вигляді високотеплопровідної стільникової конструкції, сітки, крихти.
 5. У результаті експериментів встановлено, що для організації необхідного температурного режиму зберігання біологічного матеріалу можуть бути використані стандартні термоелектричні модулі.
 6. Як впливає із отриманих даних, збільшення температури навколишнього середовища незначно впливає на температурний режим біологічного об'єкта в запропонованому конструктивному виконанні ТЕП, що дає можливість не вживати спеціальних заходів для теплової ізоляції пристрою.
 7. Результати експерименту задовільно збігаються з результатами розрахунків, максимальне відхилення їх від теоретичних значень не перевищує 7 – 7.5 °С.

Література

1. Смолянинов А.Б., Кованько Г.Н., Багаутдинов Ш.М., Хурцилава О.Г. Криоконсервация и криохранение стволовых клеток в банках пуповинной крови и костного мозга // Вестник Международной академии холода. – 2009. – №2. – С.38 – 43.
2. Нечеткий А.В., Вильянинов В.Н., Калеко С.П., Багаутдинов Ш.М., Петренко Г.И. Организационные аспекты применения низкотемпературных технологий в современной производственной трансфизиологии // Вестник Международной академии холода. – 2005. № 2. – С. 34 – 39.
3. Иволгин Д.А., Смолянинов А.Б., Багаутдинов Ш.М., Коровина К.В., Шунькина К.В., Смирнова А.В. Современные способы криоконсервации стволовых клеток пуповинной крови для общественного регистра доноров // Вестник Международной академии холода. – 2012. – № 1. – С. 36 – 39.
4. Кальнин И.М., Фадеков К.Н. Оценка эффективности термодинамики циклов парокомпрессионных холодильных машин и тепловых насосов // Холодильная техника. 2006. – №3. – С. 6 – 25.
5. Четкин А.В., Вильянинов В.Н., Багаутдинов Ш.М. Низкотемпературные технологии хранения клеток крови и костного мозга // Здоровоохранение и медицинская техника. – 2005. – Т. 18, № 4. – С. 33 – 41.
6. Булат Л.П. Прикладные исследования и разработки в области термоэлектрического охлаждения в России // Холодильная техника. – 2009. – № 7. – С. 34 – 37.
7. Филин, С.О., Закшевский Б. Современное состояние и перспективы разработки и производства стационарных термоэлектрических холодильников // Термоэлектричество. – 2008. – № 2. – С. 74 – 88.
8. Патент РФ на изобретение №2416769. Термоэлектрический термостат для хранения и перевозки биоматериалов // Исмаилов Т.А., Миспахов И.Ш., Евдулов О.В., Юсуфов Ш.А., бюл. №11 от 20.04.2011.
9. <http://www.kryotherm.spb.ru>.
10. Т.А. Исмаилов, И.Ш. Миспахов, О.В. Евдулов, М.А. Хазамова Исследование теплофизических процессов в системе краткосрочного хранения и транспортировки биологических материалов // Вестник Международной академии холода. – 2014. – № 3. – С. 74 – 88.

Надійшла до редакції 05.05.2016.

**НОВИНИ
МІЖНАРОДНОЇ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ
АКАДЕМІЇ**



АРАКЕЛОВ ГРИГОРІЙ АРАМОВИЧ

7 червня 2016 року на 71-му році життя помер Аракелов Григорій Арамович – відомий фахівець з нестандартних застосувань термоелектричного охолодження, член-кореспондент Міжнародної академії холоду, член-кореспондент Міжнародної термоелектричної академії.

Аракелов Григорій Арамович народився 22 вересня 1945 року в м. Баку Азербайджанської РСР. Після закінчення факультету «Машини та апарати хімічних виробництв» Азербайджанського інституту нафти і хімії (1968 р.) був призначений на роботу в науково – дослідний інститут прикладної фізики Міністерства оборони СРСР (нині – ФГУП «НВО «Оріон»), де почав активно займатися проблемами термоелектричного охолодження.

1983 року захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, а в 1988 р за сукупністю наукових робіт ВАК СРСР присвоїла йому вчене звання старшого наукового співробітника за спеціальністю «Твердотільна електроніка і мікроелектроніка».

Основні напрямки наукових досліджень і практичних розробок Григорія Арамовича: створено високоефективні напівпровідникові фотоелектричні приймачі випромінювання інфрачервоного діапазону, підвищені параметри яких реалізуються завдяки застосуванню термоелектричного охолодження фоточутливих елементів; багатоплощинні фотоприймачі на базі багатокаскадних термоелектричних охолоджувачів, що забезпечують в умовах вакуумної теплоізоляції при мінімальних значеннях споживаної потужності (≤ 8 Вт) температури охолодження фоточутливих елементів на рівні 180...210 К при температурі навколишнього середовища 300 К.

Григорій Арамович у якості наукового керівника (головного конструктора) більш як 30 науково-дослідних і дослідно-конструкторських робіт здійснював розробку й впровадження в промисловість фотоприймачів з термоелектричними охолоджувачами.

Обрунтував теорію й практику оптимізації режимів електроживлення цих приладів в складі оптико-електронної апаратури, взяв участь у створенні наукової й виробничої бази відповідного напрямку, як у колишньому СРСР, так і в Росії.

Проводив дослідження гальванотермомагнітних і магніотермоелектричних охолоджувачів, у тому числі, криогенного рівня температур. Надавав науково-консультаційні послуги, рецензував статті й книги, виступав офіційним опонентом дисертацій.

Протягом багатьох років був одним з керівників секції «Вузькозонних напівпровідників й фотоприймачів» Наукової ради Академії наук СРСР по проблеми «Фізика й хімія напівпровідників». Григорій Арамович Аракелов – автор більш 100 наукових публікацій, а також більш 20 патентів і авторських свідоцтв з термоелектричного приладобудування.

Міжнародна термоелектрична академія сумує у зв'язку зі смертю видатного вченого Аракелова Григорія Арамовича і висловлює співчуття його рідним і близьким. Пам'ять про нього назавжди збережеться в серцях його друзів, соратників і учнів.



БУЛАТ ЛЕВ ПЕТРОВИЧ

12 червня 2016 р. на 70-му році життя помер академік Міжнародної термоелектричної академії, доктор фізико-математичних наук Лев Петрович Булат.

Булат Л. П. народився 1947 р в м. Чернівці (Україна). 1970 року закінчив Чернівецький держуніверситет за фахом «Фізик», 1993 року – аспірантуру в тому ж університеті за спеціальністю «Фізика напівпровідників і діелектриків». Кандидат фізико-математичних наук (1973), доктор фізико-математичних наук (1989). Вчене звання доцента присвоєно в 1979 р, професора – у 1990 р.

З 1975 по 1989 рік працював доцентом Львівського політехнічного інституту; з 1989 по 1994 рік – професором Тернопільського приладобудівного інституту. У 1982 р., організував Тернопільський відділ СКТБ «Фонон» і керував ним до 1994 р., в тому числі і після реорганізації відділу у Тернопільський відділ Інституту термоелектрики НАН України. З 1994 р. – професор Санкт-Петербурзької державної Академії холоду і харчових технологій, з 1997 р. завідує кафедрою електротехніки та електроніки СПбДУНіХТ.

Широким було коло його наукових інтересів: термоелектричний метод прямого перетворення енергії, зокрема термоелектричне охолодження; матеріалознавство та фізика напівпровідників; явища переносу в твердих тілах, включаючи кінетичні явища в композитних матеріалах; вимірювання теплових потоків.

Професор Булат – автор майже 200 наукових праць і винаходів. Виголосив понад 140 доповідей на міжнародних і всесоюзних наукових конференціях, в тому числі у Великобританії, Франції, Німеччині, Польщі, Чехії, Данії, США, Мексиці, Китаї, Кореї, Японії, Австралії. Був членом оргкомітетів ряду міжнародних конференцій. Під його керівництвом виконано понад 30 науково-дослідних робіт для потреб машинобудування, авіабудування, суднобудування, приладобудування, енергетики. Був головним конструктором низки дослідно-конструкторських робіт; під його керівництвом виготовлені, пройшли успішні випробування і отримали високу оцінку замовників сотні дослідних і експериментальних зразків різних виробів нової техніки.

Розробив принципово нові підходи до теоретичного дослідження кінетичних явищ у конденсованих середовищах в умовах теплових впливів, виявив десятки нових ефектів. Розробив методику вимірювань густини теплового потоку високочутливими термоелектричними перетворювачами і застосував цю методику для створення теплотричних приладів медико-біологічного призначення, перетворювачів для геофізичних досліджень, для контролю теплових втрат, для безконтактного вимірювання рівня рідин, тиску газу в герметично закритих ємностях і т.п.

Лев Петрович Булат добре відомий фахівцям в галузі термоелектричного перетво-

ння енергії і має міжнародний авторитет. Був організатором Секції «Альтернативні методи охолодження» Міжнародної академії холоду; обраний академіком цієї академії і членом Президії МАХ. Обраний академіком Міжнародної термоелектричної академії і членом Президії МТА. Був членом Міжнародного термоелектричного товариства, обраний членом Бюро Російського термоелектричного товариства. Член Секції термоелектричного перетворення Наукової ради РАН з комплексної проблеми «Методи перетворення видів енергії». Академік Нью-Йоркської академії наук, член товариства матеріалознавства США, член товариства «Євронаука» (Франція); почесний член Опікунської ради Міжнародного біографічного центру (Великобританія).

Міжнародна термоелектрична академія сумує у зв'язку зі смертю видатного вченого Булата Льва Петровича і висловлює співчуття його рідним і близьким. Пам'ять про Льва Петровича назавжди збережеться в серцях його друзів, соратників та учнів.



СОКОЛОВ ОЛЕГ БОРИСОВИЧ

22 січня 2016 року на 79-році життя раптово помер член-кореспондент Міжнародної термоелектричної академії, кандидат технічних наук Соколов Олег Борисович.

Соколов О.Б. народився 9 серпня 1937 р. в м Москві. Закінчив фізичний факультет Московського державного університету ім. М.В. Ломоносова. Працював лаборантом в Гірничому інституті ім. Й.В. Сталіна, слюсарем-експериментатором на авіаційному заводі. З 1964 року молодший потім старший науковий співробітник НВО «Квант», з 1992 по 1994 рр. – директор МП «Телвікс», з 1994 по 1996 рр. – Директор АТЗТ «Телвікс», з 1996 р і до смерті працював директором виробництва термоелектричних матеріалів в ЗАТ «СКТБ «Норд», яке в 2011 р. перейменовано в «Ферротек Норд».

Основні напрямки наукових досліджень і практичних розробок Соколова О.Б. – виробництво термоелектричних матеріалів методом гарячої екструзії.

Результати досліджень, проведених Олегом Борисовичем, дозволили істотно підвищити якість екструдованого термоелектричного матеріалу, а також розробити і впровадити технологію промислового випуску таких матеріалів. Соколов О.Б. автор багатьох наукових статей і патентів.

Повсюди й завжди ця неспокійна й талановита людина працювала із захватом і з душею.

Міжнародна термоелектрична академія сумує у зв'язку зі смертю Соколова Олега Борисовича. Пам'ять про нього назавжди збережеться в серцях усіх, хто його знав.

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 пришивдження 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