

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

---

№ 5

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 Є.І. Бризицька

Редактори

Л.М. Вихор, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

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

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: [jt@inst.cv.ua](mailto:jt@inst.cv.ua)

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

---

Підписано до друку: 25.11.2016 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**

- Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я.* Оптимальне керування часоною залежністю температури охолодження в термоелектричних пристроях 5
- Раїт Ахиска, Гюнай Омер.* Термоелектрика в туреччині 12
- Горський П.В.* Граткова теплопровідність термоелектричних матеріалів на основі *Zn-Cd-Sb* 24

### **Матеріалознавство**

- Монтассер С. Тахат* Механічні й термоелектричні властивості багатопшарового гібридного композита *Cu/SiC/Gr* з металевою матрицею 32
- Шафранюк В.П.* Дослідження релаксації механічних напружень у реальних кристалах методом рентгенівського дифракційного муару 40
- Рогачова О.І., Мартинова К.В., Бондаренко А.С.* Термоелектричні й механічні властивості напівпровідникових твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  ( $x = 0 \div 0.07$ ) 51
- Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р.* Особливості електронної будови гібридних орбіталей і міжатомної взаємодії в кристалах антимоніду кадмію 62

### **Конструювання**

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А., Лисько В.В., Пуганцева О.В., Розвер Ю.Ю., Тюменцев В.А.* Стенд для градування термоелектричних перетворювачів теплового потоку 71
- Абдулхакимов У.І., Євдулов Д.В., Євдулов О.В., Набієв Н.А.* Модель термоелектричного пристрою для проведення теплових косметологічних процедур 80

### **Термоелектричні вироби**

- Максимук М.В., Андрусяк І.С.* Електронний блок керування термоелектричним передпусковим автомобільним нагрівником 87
- Анатичук Л.І., Прибила А.В., Короп М.М.* Порівняльний аналіз термоелектричних та компресійних теплових насосів для індивідуальних кондиціонерів в умовах підвищених температур навколишнього середовища 95



УДК 537.32

Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup>, Вихор Л.М.<sup>1</sup>, Коцур М.П.<sup>1</sup>,  
Кобилянський Р.Р.<sup>1,2</sup>, Каденюк Т.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

## ОПТИМАЛЬНЕ КЕРУВАННЯ ЧАСОВОЮ ЗАЛЕЖНІСТЮ ТЕМПЕРАТУРИ ОХОЛОДЖЕННЯ В ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПРИСТРОЯХ

---

*Розглянуто фізичну модель термоелемента в нестационарному режимі охолодження, на холодній поверхні якого враховуються об'ємна теплоємність комутаційної та ізоляційної пластин і охолоджувального об'єкта, тепловиділення об'єкта, теплообмін з навколишнім середовищем, виділення тепла Джоуля на контактних опорах між термоелектричним матеріалом і металічною комутацією, а також вплив ефекту Томсона в об'ємі віток термоелемента. Описано метод розрахунку оптимальних залежностей струму живлення термоелемента від часу, які забезпечують задані часові залежності температури охолодження. Приводяться приклади результатів комп'ютерного моделювання оптимальних функцій керування струмом для заданих неперервних, кусково-неперервних та періодичних функцій температури охолодження від часу.*

**Ключові слова:** термоелемент, процес нестационарного термоелектричного охолодження, часові залежності температури, функції керування струмом.

*We consider a physical model of thermoelement in the unsteady-state cooling mode, on the cold surface of which account is taken of the volumetric heat capacity of connecting and insulating plates, heat release of the object, heat exchange with the environment, the Joule heat release on the contact resistances between thermoelectric material and metal interconnects, as well as the influence of the Thomson effect in the bulk of thermoelement legs. A method for calculation of optimal time dependences of thermoelement supply current ensuring the prescribed time dependences of cooling temperature is described. Examples of computer simulation results of optimal current control functions for given continuous, piecewise continuous and periodic functions of cooling temperature versus time are provided.*

**Key words:** thermoelement, unsteady-state thermoelectric cooling process, time dependences of temperature, current control functions.

### Вступ

Термоелектричний спосіб охолодження широко застосовується для забезпечення теплових режимів різноманітних електронних, медичних та вимірювальних пристроїв. В окремих випадках такі пристрої працюють в динамічних режимах, які вимагають змінювати температуру охолодження (нагріву) об'єкта згідно заданого часового закону. Термоелектричний охолоджувач

дозволяє легко реалізувати такі динамічні режими шляхом керування температурою охолодження (нагріву) за рахунок зміни в часі струму живлення термоелементів.

Актуальна задача керування процесом термоелектричного охолодження або нагріву полягає у встановленні оптимальної залежності струму живлення від часу, яка б забезпечувала задану часову залежність температури робочої поверхні термоелементів. Така задача відноситься до задач синтезу керування процесом нестационарного термоелектричного охолодження або нагріву.

Аналіз наукової інформації [1 – 10] показує, що опубліковані результати теоретичних досліджень процесу нестационарного охолодження переважно стосуються визначення поведінки температури в термоелементі за умов його живлення імпульсами струму певної заданої форми. Щодо задач синтезу керування, пов'язаних з пошуком оптимальних часових функцій струму для нестационарних процесів охолодження та нагріву, то сьогодні способи їх розв'язування вивчені недостатньо.

Мета роботи полягала у розробці алгоритму і комп'ютерних засобів для розрахунку оптимальної часової залежності струму живлення термоелектричного перетворювача, якою реалізується зміна за заданим законом температури об'єкта, що охолоджується або нагрівається цим перетворювачем.

Задача синтезу керування температурою охолодження в нестационарному режимі пов'язана з вирішенням двох питань. По-перше необхідно вміти визначати, чи може загалом бути реалізована задана часова залежність температури охолодження, адже можливість досягнення заданої температури за певний час пов'язана з обмеженнями швидкодії термоелектричного охолоджувача. Відповідь на це питання дає розв'язок оптимізаційної задачі про знаходження мінімальної температури охолодження за певний проміжок часу. Комп'ютерні методи розв'язування такої задачі запропоновані в [11, 12]. У цих роботах показано, яка мінімальна температура досягається в режимі нестационарного охолодження за різні проміжки часу за допомогою однокаскадних та двокаскадних термоелектричних охолоджувачів.

Друге питання полягає у знаходженні алгоритму, за яким для заданої часової функції температури охолодження  $T_c(t)$  визначається форма керуючого імпульсу струму  $I(t)$ . Методи розв'язування такої задачі розглядалися в роботах [13, 14]. Результати були отримані для наближених фізичних моделей термоелектричного охолоджувача в нестационарному режимі. Розглядалася лише одна термоелектрична вітка, параметри матеріалу якої, а саме коефіцієнти Зеєбека  $\alpha$ , питомого опору  $\rho$ , теплопровідності  $k$  і об'ємної теплоємності  $c$ , не залежать від температури. У [13] на холодній поверхні вітки враховано лише поглинання тепла Пельтьє, не враховуються теплоємність охолоджувального об'єкта, виділення тепла Джоуля на контактному опорі між термоелектричним матеріалом вітки і металічною комутацією, які суттєво впливають на температуру охолодження в динамічному режимі [15]. У [14] враховано вплив цих факторів, але не враховується потужність активного тепловиділення охолоджувального об'єкта в процесі нестационарного охолодження, що теж важливо в практичному використанні. Тому для знаходження взаємозв'язку між заданою функцією температури  $T_c(t)$  і керуючим струмом  $I(t)$  скористаємося уточненою фізичною моделлю термоелемента.

### **Фізична модель термоелемента в нестационарному режимі та її математичний опис**

Схема термоелемента в нестационарному режимі охолодження показана на рис. 1. Вітки термоелемента висотою  $l$  і перерізом  $s$  виконані з матеріалів  $n$ - і  $p$ -типу провідності. Характеристики матеріалів віток, а саме коефіцієнти термоЕРС  $\alpha_{n,p}(T)$  і питомого опору  $\rho_{n,p}(T)$

залежать від температури, а коефіцієнти теплопровідності  $\kappa_{n,p}$  і теплоємності  $c_{n,p}$  будемо вважати константами внаслідок їх несуттєвої залежності від температури в термоелектричних матеріалах для охолоджувачів. Припускається, що тепловиділяюча поверхня термоелемента підтримується при фіксованій температурі  $T_h$ , бокова поверхня віток є адіабатично ізолюваною. На холодному спаї термоелемента враховуються поглинання тепла Пельтьє, виділення тепла Джоуля на контактах спаю з контактним опором  $r_c$ , сумарна об'ємна теплоємність  $g$  комутаційної та ізоляційної пластин і охолоджувального об'єкта, теплообмін холодної поверхні з оточуючим середовищем, температура якого  $T_a$ , а також активне тепловиділення об'єкта, що охолоджується, потужність якого  $q_0$ .

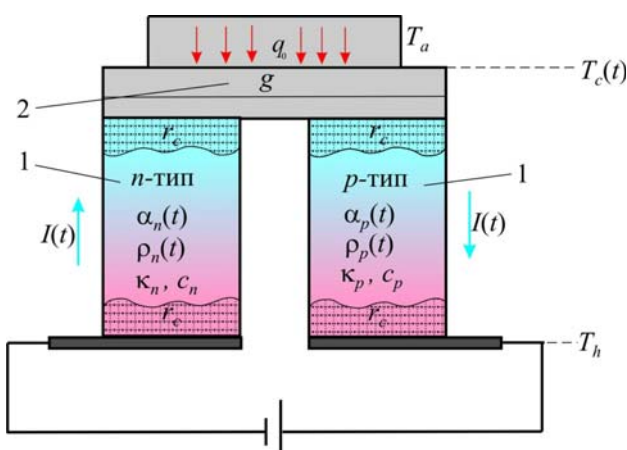


Рис. 1. Схема термоелемента в нестационарному режимі охолодження.

1 – ніжки термоелемента, 2 – зосереджена об'ємна теплоємність  $g$  комутаційної та ізоляційної пластин і об'єкта охолодження.

Для такої моделі розподіл температури у вітках термоелемента задається системою одновимірних рівнянь нестационарної теплопровідності у вигляді

$$\begin{cases} c_n \frac{\partial T_n}{\partial t} = \kappa_n \frac{\partial^2 T_n}{\partial x^2} + \rho_n(T) \frac{I^2(t)}{s^2} - T_n \frac{\partial \alpha_n(T)}{\partial T_n} \frac{I(t)}{s} \frac{\partial T_n}{\partial x} \\ c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \kappa_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} + \rho_p(T) \frac{I^2(t)}{s^2} - T_p \frac{\partial \alpha_p(T)}{\partial T_p} \frac{I(t)}{s} \frac{\partial T_p}{\partial x} \end{cases} \quad (1)$$

де  $x \in [0, l]$ ,  $t \in [0, t_{\max}]$ .  $I(t)$  – струм у вітках термоелемента, який є функцією часу. У рівняннях (1) враховано вплив ефекту Томсона, який виникає в об'ємі віток термоелемента внаслідок залежності коефіцієнтів термоЕРС  $\alpha_{n,p}(T)$  від температури.

Крайові умови для цих рівнянь мають вигляд

$$\begin{aligned} \left[ \kappa_n s \frac{\partial T_n}{\partial x} + \kappa_p s \frac{\partial T_p}{\partial x} \right]_{x=0} - [\alpha_p(T_c(t)) + |\alpha_n(T_c(t))|] I(t) T_c(t) - \\ - g \frac{\partial T_c(t)}{\partial t} - 2sH(T_c(t) - T_a) + 2 \frac{r_c}{s} I^2(t) + q_0 = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$T_n(0, t) = T_p(0, t) \equiv T_c(t)$$

$$T_n(l, t) = T_p(l, t) \equiv T_h$$

де  $T_c(t)$  – температура холодної поверхні термоелемента є заданою функцією часу,  $H$  – коефіцієнт конвективного теплообміну у навколишньому середовищі.

Початковий розподіл температури у вітках відповідає стаціонарному розподілу при початковому значенні струму  $I_0$  і задається у вигляді функції

$$T_{n,p}(x, 0) = C_0 I_0^2 x^2 + C_1 x + C_2. \quad (3)$$

де  $C_0$ ,  $C_1$  і  $C_2$  – константи, які визначаються розв'язками стаціонарної задачі теплопровідності у вітках термоелемента при постійному струмі  $I_0$ .

За умов  $I_0=0$  А,  $T_h = T_a$  початкові умови крайової задачі (1) – (2) будуть мати простий вигляд

$$T_n(x, 0) = T_p(x, 0) \equiv T_a. \quad (4)$$

Задача полягає в тому, щоб знайти функцію керування струмом  $I(t)$  таку, що забезпечує задану залежність холодної температури від часу  $T_c(t)$ .

### Розв'язок задачі синтезу оптимального керування

Для розв'язування поставленої задачі скористаємося усередненими значеннями параметрів матеріалів віток термоелемента, а саме

$$\alpha = (\overline{\alpha_p} + |\overline{\alpha_n}|) / 2; \quad \rho = (\overline{\rho_p} + \overline{\rho_n}) / 2; \quad \kappa = (\kappa_p + \kappa_n) / 2; \quad c = (c_p + c_n) / 2. \quad (5)$$

Зауважимо, що в першому наближенні вплив ефекту Томсона в рівняннях (1) можна врахувати арифметичним усередненням коефіцієнтів термоЕРС в робочому інтервалі температур [16], а для коефіцієнтів питомого опору доцільно скористатися інтегральним усередненням [16]. Тоді середні значення цих коефіцієнтів в (5) визначаються наступним чином:

$$\overline{\alpha_{n,p}} = (\alpha_{n,p}(T_h) + \alpha_{n,p}(T_c(t))) / 2, \quad (6)$$

$$\overline{\rho_{n,p}} = \frac{1}{(T_h - T_c(t))} \int_{T_c(t)}^{T_h} \rho_{n,p} dT. \quad (7)$$

Такі наближення дозволяють розв'язувати замість задачі (1) – (3) для термоелемента аналогічну початково-крайову задачу нестационарної теплопровідності для одної вітки з усередненими згідно (5) – (7) термоелектричними параметрами  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$  і  $c$ .

Застосовуючи метод перетворень Лапласа, як це було запропоновано в [14], отримаємо співвідношення між заданою функцією температури охолодження  $T_c(t)$  і функцією керування струмом  $I(t)$  у вигляді

$$I(t) = \frac{1}{\alpha T_c(t)} \left[ \frac{r_c}{s} I^2(t) + \frac{\kappa \rho}{c s l} \int_0^{at} K(t - \tau) I^2(\tau) d\tau + \Phi(t, T_c(t)) \right], \quad (8)$$

де

$$\Phi(t, T_c(t)) = -g \frac{dT_c(t)}{dt} - Hs T_c(t) - \frac{r_c}{s} I_0^2 + A - \frac{\kappa s}{l} \int_0^{at} \mathcal{Q}_1(t - \tau) \frac{dT_c(\tau)}{d\tau} d\tau - \frac{\kappa \rho}{c s l} I_0^2 \int_0^{at} K(\tau) d\tau,$$

$$A = (\alpha I_0 + Hs) \frac{\frac{\kappa s}{l} T_h + Hs T_a + q_0 + (0.5 + \frac{r_c}{\rho l}) \frac{\rho l}{s} I_0^2}{\alpha I_0 + Hs + \frac{\kappa s}{l}},$$



$$a = \frac{\kappa}{cl^2}, \quad K(t) = \mathcal{G}_1(t) - \mathcal{G}_0(t), \quad \mathcal{G}_1(t) = 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-\pi^2 k^2 at),$$

$$\mathcal{G}_0(t) = 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \exp(-\pi^2 k^2 at).$$

Співвідношення (8) є нелінійним інтегральним рівнянням, яке розв'язується чисельним методом послідовних наближень. Достатньо складний алгоритм розв'язування такого рівняння реалізується за допомогою програмних засобів комп'ютерного моделювання, розроблених в середовищі MathLab.

### Результати комп'ютерного моделювання

Моделювання функцій керування струмом, які забезпечують задані часові залежності температури охолодження, проводилося для термоелементів, вітки яких виконані з матеріалів на основі *Bi-Te* *n*- та *p*-типів провідності із стандартними термоелектричними характеристиками  $\alpha_{n,p}$ ,  $\rho_{n,p}$ ,  $\kappa_{n,p}$ ,  $c_{n,p}$  [17]. Розрахунки виконувались для віток висотою  $l = 0.14$  см, площею перерізу  $s = 0.1 \times 0.1$  см<sup>2</sup>, з величиною контактного опору  $r_c = 5 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>. Враховувався теплообмін теплопоглинальної поверхні термоелементів з навколишнім середовищем, температура якого  $T_a = 300$  К, коефіцієнт теплообміну  $H = 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>К. Сумарна об'ємна теплоємність комутаційної та ізоляційної пластин і об'єкта охолодження дорівнювала  $g = 0.002$  Дж/К. Розглядалися варіанти роботи модулів в режимі без теплового навантаження, тобто значення тепловиділення охолоджуваного об'єкта приймалося рівним  $q_0 = 0$ , і з навантаженням на одну вітку  $q_0 = 0.03$  Вт.

На рис. 2 – 4 показані приклади заданих часових залежностей температури охолодження  $T_c(t)$  і розраховані для них відповідні функції керування струмом живлення термоелемента  $I(t)$ . На рис. 2 наведені залежності  $I(t)$ , які забезпечують неперервне пониження температури до заданої величини за заданий проміжок часу.

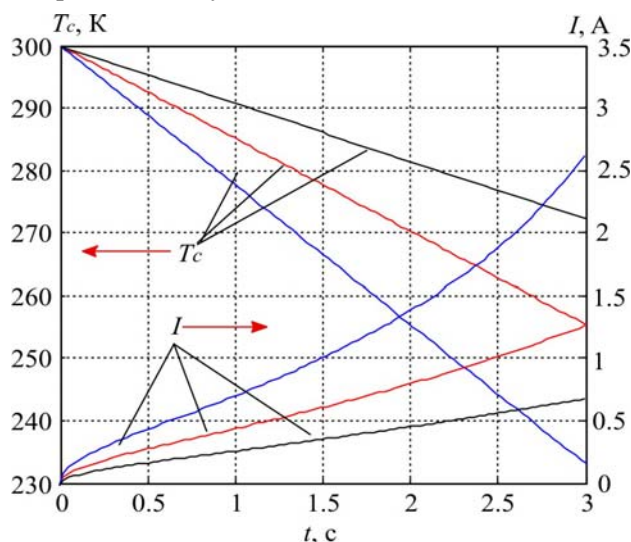


Рис. 2. Задані часові залежності температури охолодження  $T_c(t)$  і відповідні функції керування струмом живлення термоелемента  $I(t)$ .  $q_0 = 0$ .

На рис. 3 показані приклади кусково-лінійних функцій температури від часу  $T_c(t)$  і відповідні їм керування  $I(t)$ . Очевидно, що вибір такого оптимального керування дає можливість зменшити час виходу термоелектричного пристрою в стаціонарний режим.

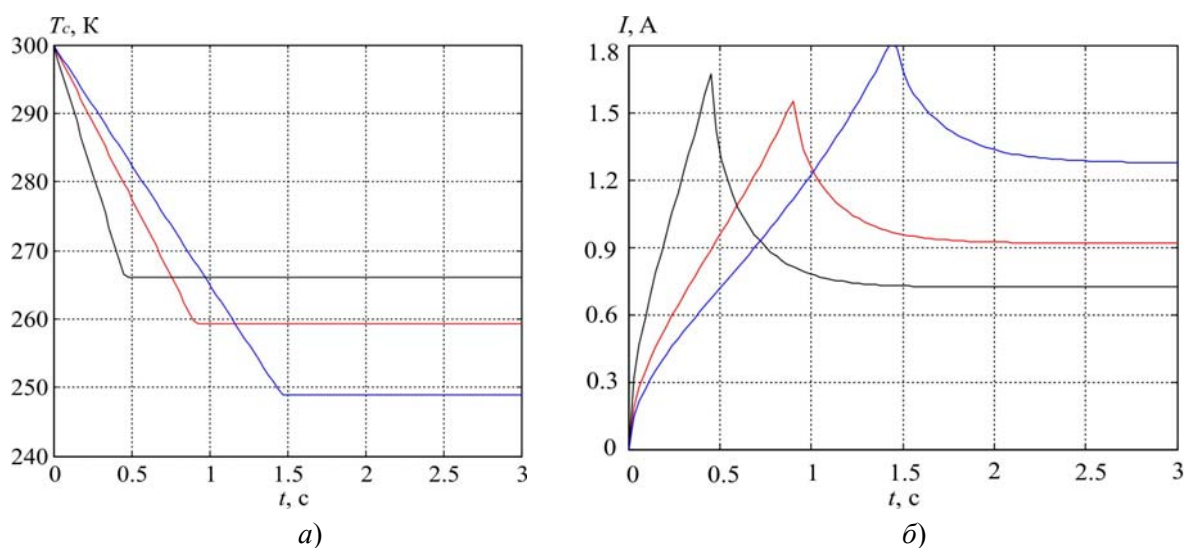


Рис. 3. а) Задані часові залежності температури охолодження  $T_c(t)$  і б) відповідні функції керування струмом живлення термоелемента  $I(t)$ .  $q_0 = 0$ .

На рис. 4 показана періодична зміна температури охолодження, яка забезпечується відповідною періодичною функцією керування струмом живлення термоелементів.

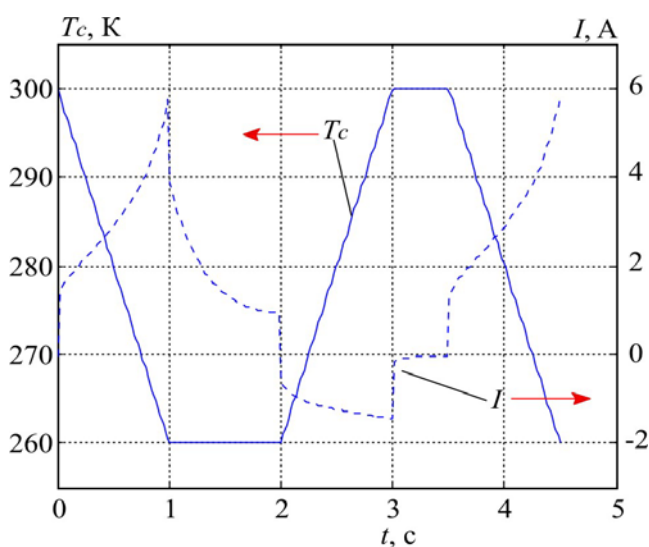


Рис. 4. Задані часові залежності температури охолодження  $T_c(t)$  і відповідні функції керування струмом живлення термоелемента  $I(t)$ .  $q_0 = 0.03$  Вт.

## Висновки

1. Розроблений метод комп'ютерного моделювання дозволяє визначити оптимальні часові функції керування струмом живлення термоелементів, якими забезпечуються задані залежності зміни температури охолодження з часом. Слід зауважити, що практично не існує експериментальних методів, які б дозволяли знаходити аналогічні функції керування струмом термоелементів.
2. Встановлення оптимальних для конкретних цілей часових залежностей струму має важливе практичне значення. Такі функції використовуються для конструювання та автокалібровки спеціальних електронних регуляторів, які необхідні для забезпечення роботи системи

автоматичного керування процесом нестационарного охолодження в термоелектричних пристроях різноманітного призначення.

## Література

1. Snyder G. J., Fleurial J.-P., Caillat T., Yang R. G., Chen G. I. Supercooling of Peltier cooler using a current pulse. *J. Applied Physics*. 2002. V. 92. P. 1564 – 1569.
2. Thonhauser T., Mahan G.D., Zikatanov L., Roe J. Improved supercooling in transient thermoelectrics. *Applied Physics Letters*. 2004. V. 85. N. 15. P. 3247 – 3249.
3. Yang R. G., Chen G.I., Kumar A.R., Snyder G.I., Fleurial J.-P. Transient cooling of thermoelectric coolers and its applications for microdevices. *Energy Conversion and Management*. 2005. V. 46. P. 1407 – 1421.
4. Shen L. M., Chen H.X., Xiao F., Yang Y.X., Wang S.W. The step-change cooling performance of miniature thermoelectric module for pulse laser. *Energy Conversion and Management*. 2014. V. 80. P. 39 – 45.
5. Shen L. M., Xiao F., Chen H.X., Yang Y.X., Wang S.W. Numerical and experimental analysis of transient supercooling effect of voltage pulse on thermoelectric element. *Int. J. of Refrigeration*. 2012. V. 35. P. 1156 – 1165.
6. Ma M.A., Yu J. Numerical study on the temperature overshoot characteristic of a realistic thermoelectric module under a current pulse operation *Int. J. of Heat and Mass Transfer*. 2014. V. 72. P. 234 – 241.
7. Mao J.N., Chen H.X., Jia H., Qian X.L. The transient behavior of Peltier junctions pulsed with supercooling. *J. of Applied Physics*. 2012. V. 112. N. 1. P. 014514-1 – 014514-9.
8. Cheng, C.-H., Huang C.-S., Cheng T.-C A three-dimensional theoretical model for predicting transient thermal behavior of thermoelectric coolers. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*. 2010. V. 53. P. 2001 – 2011.
9. Snarskii A.A., Bezsudnow I.V. Rotating thermoelectric device in periodic steady state. *Energy Conversion and Management*. 2015. V. 94. P. 103 – 111.
10. Hao L. V., Wang X.-D., Wang X.-D., Meng J.-H. Optimal pulse current shape for transient supercooling of thermoelectric cooler. *Energy*. 2015. V. 83. P. 788 – 796.
11. Kotsur M. Optimal control of distributed parameter systems with application to transient thermoelectric cooling. *Advances in Electrical and Computer Engineering*. 2015. V. 15. P.117 – 122.
12. Коцур М.П. Математичне моделювання та оптимізація процесу нестационарного термоелектричного охолодження. *Технологічний аудит і резерви виробництва*. 2016. Т. 1. N2(27). С. 29 – 34.
13. Иорданишвили Е.К., Малкович Б.Е. О возможности управления температурой холодного спая термоэлемента. *Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТРТО*. 1971. N2. С. 74 – 81.
14. Каганов М.А., Ривкин А.С. Воспроизведение заданного временного хода температуры с помощью полупроводниковых термоэлементов. *Инженерно-физический журнал*. 1973. Т.24. N5. С. 902 – 907.
15. Ривкин А.С. Оптимальное управление нестационарным процессом термоэлектрического охлаждения. *ЖТФ*. 1973. Т. 43. № 7. С. 1563 – 1570.
16. Термоэлектрические охладители / под ред. А. А. Вайнера. Москва. 1983. 176 с.
17. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . Москва. 1972. 320 с.

Надійшла до редакції 31.10.2016



Раши́т Ахиска

## Раши́т Ахиска<sup>1</sup>, Гюнай Омер<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кафедра фізики, факультет природничих наук  
університет Гази, Анкара, 06500, Туреччина;

<sup>2</sup>Компанія TES Ltd, Анкара, Туреччина



Гюнай Омер

### ТЕРМОЕЛЕКТРИКА В ТУРЕЧЧИНІ

*У цій статті дана інформація про Туреччину. Показано високий потенціал Туреччини в області використання сонячної, геотермальної енергії, енергії вітру й промислових відходів тепла. Розглянуті питання пільг на інвестиції в промисловість, енергетику, дослідно-конструкторську роботу, науку Туреччини й на нові вітчизняні виробництва. Зроблений огляд сьогодишнього положення термоелектричної науки й промисловості в Туреччині, розглянуті перспективи міжнародного співробітництва для розвитку цих технологій у Туреччині.*

**Ключові слова:** Туреччина, інвестиції, термоелектрика, співробітництво.

*The present paper provides information about Turkey. The high potential of Turkey in the field of solar, geothermal and wind energy and industrial waste heat is shown. The issues of incentives for investments in industry, power engineering, development works, the science of Turkey and new home productions are discussed. A survey of the current state of thermoelectric science and industry in Turkey is made, the prospects of development and all kinds of international cooperation for the progress of these technologies in Turkey are considered.*

**Key words:** Turkey, investments, thermoelectricity, cooperation.

#### Вступ

Туреччина або офіційна назва Турецька Республіка, більшість земель якої перебуває в Анатолії, а невелика частина країни перебуває в Європі, має територію із загальною площею 783,562 квадратних кілометрів. Туреччина перебуває на перехресті Європи й Азії, що дає країні важливу геостратегічну перевагу. Після перемоги над окупаційними країнами у війні за незалежність (1919 – 1922) в 1923 році Мустафа Кемаль Ататюрк проголосив Турецьку Республіку. Туреччина – це демократична, багатокультурна, світська, унітарна, конституційна республіка. Більша частина населення сповідує іслам. Туреччина, як член Ради Європи, НАТО, ОЕСР, ОБСЄ й групи G-20, інтегрована в західний світ. Туреччина з 1963 року є асоційованим членом Європейського Економічного Співтовариства, в 1995 році вступила в Митний Союз ЄС, і в 2005 році Європейський Союз почав переговори про повноправне членство Туреччини в ЄС. Країна також є членом Турецької Ради, міжнародної організації тюркської культури, організації ісламського співробітництва й організації економічного співробітництва. Сьогодні Туреччина з 80 мільйонним населенням, зі зростаючою економікою й активністю дипломатичних ініціатив є визнаною потужною регіональною державою. За показниками ВВП (валовий внутрішній продукт) 718.221 мільярд доларів США (2015 р.), ПКЗ (паритет купівельної здатності) 1.543 трильйона доларів (2015 р.) і річним ростом ВВП 4 % Туреччина вже зараз є 16-тою потужною

економікою світу. Туреччина є найбільшою мусульманською економікою в світі. За Туреччиною слідують Індонезія й Саудівська Аравія [1].

Енергетичний потенціал Туреччини по гідроенергії становить 216 млрд. кВт·год, по геотермальній – 31 500 МВт, по сонячній – 500 МТНЕ (мільйон тонн нафтового еквівалента) у рік, по вітровій – 400 млрд. кВт·год, відповідно. Інакше кажучи, по величині поновлюваних джерел енергії Туреччина перебуває в одному із самих благополучних регіонів миру. На сьогоднішній день у загальному обсязі виробництва електроенергії Туреччини гідроенергетика із часткою в 41 % залишається одним з найбільш широко використовуваних поновлюваних джерел енергії. Як очікується, до 2020 року буде використано приблизно 90 % гідроенергетичного потенціалу Туреччини. З іншого боку, сьогодні з геотермальних ресурсів у Туреччині виробляється 20 МВт електроенергії. Як планується, в 2020 році ця величина зросте до 1000 МВт. Інакше кажучи, в 2020 році 1 мільйон 250 тисяч будинків буде опалюватися геотермальною енергією. З іншого боку, за станом на кінець 2002 року від енергії вітру було вироблено 1.8 ГВт електрики. За планами до 2025 року 7 % попиту на електроенергію буде покриватися за рахунок енергії вітру.

Хоча Туреччина має великий потенціал з погляду використання поновлюваних джерел енергії, частка поновлюваних джерел енергії в загальному обсязі виробництва енергії є дуже низькою. Проте, серед поновлюваних джерел енергії енергія біомаси має велике значення через її дуже високу частку в загальному обсязі виробництва енергії. Насправді, загальна потреба в енергії країни, складає 77 044 МТНЕ в рік, і в 2010 році річний попит в енергії в 175 054 МТНЕ виявляється нижчим, чим потенціал поновлюваних джерел енергії.

Інфраструктури поновлюваних джерел енергії в Туреччині одержали офіційний статус в 2005 році, коли був виданий Закон про поновлювані джерела енергії (ПДЕ), також у рамках гармонізації плану дій з ЄС був прийнятий Закон про дії в області національної поновлюваної енергетики (LEAP) в період, що охоплює, 2011 – 2020 рр. [2]. За планом, до 2023 року 22 % електроенергії в Туреччині буде вироблятися на гідроелектростанціях (але ця кількість буде набагато більшою в загальній кількості електроенергії) і 16 % будуть вироблені з інших поновлюваних джерел енергії. Згідно LEAP, транспортним сектором буде отримано 10 % енергії від поновлюваних джерел енергії. За планом енергія вітру з 3 ГВт зросте до 20 ГВт, сонячна енергія буде збільшена до 5 ГВт. Туреччина в 2013 році по виробництві енергії з поновлюваних джерел стала вище за середній показник у світі. Якщо середній світовий показник виробленої енергії з поновлюваних джерел енергії був усього 22 %, то цей показник у Туреччині досяг 29 % [3]. До кінця 2015 року 32.5 % електроенергії Туреччини було отримано з поновлюваних джерел енергії. У тому ж році загальна сума всієї електроенергії складалася з 25.8 %, отриманих від ГЕС, 4.4 % з енергії вітру, 1.3 % з геотермальної енергії, 0.6 % з біогазу й інших джерел, 0.4 % із сонячної енергії [4].

За даними з атласу вітрів Туреччини (REPA) на висоті 50 метрів райони Егейського, Мармурового морів і Східного Середземномор'я розглядаються як місця, що мають високий потенціал вітрової енергії. Для швидкостей вітрів більших 7 м/с потенціал енергії вітру Туреччини встановлено на рівні 47.849 МВт.

Вироблення вітрової електроенергії й підключення в енергетичну мережу Туреччини почалися в 1998 році. З 2005 року, особливо після прийняття закону про Поновлювані Джерела Енергії, генерація електроенергії постійно зростає й на сьогодні вже досягнуто рівень темпу світового росту. У Туреччині на кінець 2015 року обсяг виробництва енергії вітру склав 11.552 ГВт·год. До кінця 2015 року встановлена потужність вітроенергетичних установок для

експлуатації склала 4.503 МВт [5].

За даними атласу потенціалу сонячної Енергії (GEPA), підготовленого міністерством енергетики Туреччини, щорічний час сонячного освітлення 2 737 години (щодня в середньому 7.5 години), річна сума надходження сонячної енергії 1.527 кВт·год/м<sup>2</sup> у рік (щодня в середньому 4.2 кВт·год/м<sup>2</sup>). Визначено, що в 2012 році загальна встановлена площа сонячних колекторів склала приблизно 18.640.000 квадратних метрів. Річний обсяг виробництва плоских сонячних колекторів – 1.164.000 м<sup>2</sup>, вакуумних трубчастих колекторів – 57.600 м. 50 % вироблених плоских колекторів і 100 % вакуумних трубчастих колекторів було реалізовано на внутрішньому ринку Туреччини. В 2012 році за допомогою сонячних колекторів було вироблено приблизно 768.000 ТНЕ (тонн нафтового еквівалента) теплової енергії. У цьому ж році із цієї теплової енергії на опалення житла пішло 500.000 ТНЕ, а на промислове використання 268.000 ТНЕ. Зі створенням неліцензованих сонячних електростанцій до кінця 2015 року виробництво електроенергії досягло потужності порядку 248.8 МВт. По даним Міністерства енергетики в 2023 році ліцензовані сонячні електростанції досягнуть потужності близько 3000 МВт. Сьогодні Туреччина по потенціалу й по прямому використанню геотермальної енергії займає 2-е місце в Європі й 5-е місце у світі. За даними 2005 року потенціал виробництва геотермальної енергії Туреччини, з річним використанням 24.839.9 ТЛ (турецьких лір) у рік або з фактором потужності в 0.5 для 6900.5 ГВт·год/рік склав 1495 МВт [6].

## **ІНВЕСТИЦІЇ В ТУРЕЧЧИНІ**

Туреччина за обсягом і масштабами інвестицій, у першу чергу, в області науково-технологічних і інноваційних впроваджень, а також інвестицій у промисловість, сільське господарство, оборону, науку й культуру й в інші області, є однією із провідних країн світу. Для залучення в Туреччину міжнародних і вітчизняних інвесторів держава й уряд країни підготували правову інфраструктуру й привели в готовність державний і приватний сектори країни. Інвестиційна стратегія Туреччини – це забезпечення повної технологічної, економічної й політичної незалежності за рахунок розвитку місцевого виробництва й створення нових галузей промисловості. У Туреччині інвестиції підтримуються різними способами. Серед них на перший план виходить створення вільних економічних зон (ВЕЗ). Згідно останніх даних міністерства економіки турецької республіки, в 21 зоні близько 50.000 компаній із сотень різних країн роблять різні товари й послуги для внутрішнього й світового ринків. Пільги, надавані цим компаніям, включають:

1. Привілейоване положення на внутрішньому ринку Туреччини для великих виробників.
2. Низькі собівартості земельних ділянок і робочої сили в зоні вільної торгівлі.
3. Безкоштовний переказ міжнародного виторгу й прибутку.
4. Звільнення від податку на прибуток і від держподатку.
5. Звільнення від ПДВ податку на прибуток.
6. Відсутність правових обмежень відносно зовнішньої торгівлі.
7. Користування будь-якою конвертованою валютою.
8. Відсутність вимоги мита на імпортовані товари.
9. Легкий доступ до турецьких портів.
10. Звільнення від податків на банківські операції.
11. Відсутність яких-небудь обмежень на якість продукції і на ціни товарів.
12. Необмежена участь іноземного капіталу в інвестиціях.
13. Надання готових, сучасних робочих місць із гарною інфраструктурою для виробництва й бізнесу.

14. Заборона на страйк і локаут.
15. Зняття обмежень на строки знаходження будь-якого продукту в зоні вільної торгівлі.
16. Надання пільг для всіх компаній, незалежно від їхньої приналежності [7].

На чолі заходів Міністерства науки, промисловості й технологій Туреччини по підтримці інвестицій і місцевого серійного виробництва, перебуває гранд Текноятирим для вітчизняних фірм. За даними Міністерства в рамках гранда Текноятирим фінансується програма інвестицій високотехнологічних продуктів. По цій програмі підтримуються інвестиції фізичних і юридичних осіб Туреччини, що займаються науково-дослідною діяльністю, а також впровадженням результатів цих робіт у вигляді патентів або у вигляді нових високотехнологічних продуктів. У рамках програми інвестицій високотехнологічних продуктів на сьогоднішній день Міністерство в 26 провінціях уклало 204 контракти по проектах. З них 35 проектів успішно завершені й фірмам для придбання верстатів і устаткування держава безоплатно заплатила 15.256.138.98TL.

Це ж міністерство надає значні фінанси вченим і аспірантам, які працюють над дисертаціями, що включають виробниче впровадження, і фірмам, що впроваджують ці нові винаходи й технології в місцеву промисловість. Цей грант називається SANTEZ, об'єм бюджету якого становить 500.000TL – 1.000.000TL. Крім цього, міністерство відразу й безоплатно надає молодим підприємцям 100.000 TL з умовою створення нової власної фірми з метою реалізації свого нового проекту в рамках програми Текногиришим. Аналогічні програми існують і в інших міністерствах Туреччини. Тут спостерігається своєрідне змагання між різними міністерствами [8].

У Туреччині найбільшу підтримку науково-дослідної діяльності, одержанню й реалізації патентів надає ТУБИТАК. Гранти ТУБИТАК згруповано у вигляді шести програм. З них гранти для вчених або гранти для компаній зібрані у двох програмах: академічні Національні Програми, що включають Міжнародні Програми, Програми для гостей-дослідників і інші програми, і промислові програми, що включають Національні Програми, Міжнародні Партнерські Програми й інші програми. Академічні Національні Програми зібрані в 11 грантах. Строки цих грантів міняються від 12 до 36 місяців, а бюджет від 30.000TL до 2.500.000TL. Академічні Міжнародні Програми включають три гранти. Академічні Програми для Гостей-Дослідників включають два гранти. У рамках цих грантів іноземним гостям дослідникам робляться повні медичні й інші страховки і їм платять високу зарплату. Промислові Національні Програми зібрані з 13 грантів. Строки цих грантів міняються від 12 до 36 місяців, а бюджет від 500.000TL до 5.000.000TL. Промислові міжнародні партнерські програми зібрані в 2 гранти. Крім усього цього, фірмам, що займаються науково-дослідною діяльністю, надаються значно більші податкові та інші знижки [9].

## **ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В ТУРЕЧЧИНІ**

Можна вважати, що фундаментальні дослідження в області теплових труб і термоелектрики в Туреччині починаються з 1992 року, коли родина одного турецького вченого Ахиски, що працює над цими питаннями, повертається на свою історичну батьківщину. Першою вершиною, досягнутою турецькими термоелектричними роботами, є обрання першого й поки єдиного турецького вченого член-кореспондентом міжнародної термоелектричної академії на XIII Форумі, який відбувся в Києві в 2009 році. Перші термоелектричні дослідження, які були представлені як термоелектричні проекти в щорічних міжліцейських

конкурсах проектів, організованих ТУБИТАК, мали великий успіх у Туреччині. Термоелектричні проекти 1992 – 2007 років без винятку постійно одержували 1-е або 2-е місце, і ці проекти представляли Туреччину на Наукових Симпозиумах, що відбулися, наприклад, у Сполучених Штатах і інших країнах світу. В 1993 році вперше в Туреччині був отриманий міжнародний патент на медичний прилад для термоелектричного охолодження мозку людини. Запатентована в цьому медичному приладі гнучка технологія термоелектричного модуля є важливою подією не тільки для Туреччини, але й для всього світу. Заснована в 1999 році в університеті Гази Анкара перша і єдина в Туреччині науково-дослідна лабораторія термоелектрики й теплових труб, підвищила якість науково-технічних досліджень в області термоелектрики й теплових труб на університетський рівень. У цій лабораторії до 2013 року були підготовлені десятки дисертацій, опубліковані сотні статей, були зроблені десятки проектів і патентів [10 – 48]. З 2013 року ця робота триває на фізичному факультеті університету Гази. Тут уперше в Туреччині для студентів були відкриті лекції: фізика термоелектрики 1 і 2, фізика теплообмінних систем 1 і 2, техніка підготовки патенту, а для аспірантів – такі лекції як теорія термоелектричного модуля й приладів, об'ємні й нанотермоелектричні матеріали. Тут знову була створена лабораторія термоелектрики й теплових труб (Thermoelectric & Heat Pipe Laboratory).



*Рис. 1. Перший проект і патент в області термоелектрики, що одержав грант турецької держави. Медичний прилад Термогіпотерм для охолодження мозку людини.*

За рахунок державного гранту Текногиришим в 2010 році в Туреччині була створена перша й поки єдина термоелектрична фірма TES Ltd. Таким чином, у Туреччині були закладені основи нових галузей промисловості в області термоелектрики й теплових труб. На жаль, таких великих і всебічних досліджень, проведених університетом Гази й фірми TES Ltd., за їхніми межами в Туреччині проводиться дуже мало. Однак з початком державних інвестицій в області напівпровідникових і термоелектричних технологій з кожним днем спостерігається значне збільшення числа вчених, що працюють у цих областях у Туреччині, росте також число проектів, опублікованих статей і отриманих патентів. Розширюється також географія досліджень. Сьогодні, крім університету Гази, термоелектрикою займаються в університеті Токат, у Хититському університеті Чорума, в Істанбульському технічному університеті, в університеті Сакарья, в Університеті Ердоганом Ризи, в Університеті Памуккале Денизли й в інших університетах країни. Тут реалізовані й виконуються ряд університетських і науково-дослідних проектів, фінансованих ТУБИТАК.

Першим проектом в області термоелектрики, що одержав грант турецької держави, був проект TTGV138 «Одержання термоелектричного матеріалу й використання його в створенні медичного приладу Термогіпотерм для охолодження мозку людини». Тривалість проекту – 1993 – 1995 року, його бюджет був 600.000 \$. Хоча грант і був виграний, але фінансування не було виділено. Незважаючи на це, прилад Термогіпотерм був виготовлений і на прилад був



отриманий європейський патент.

Перший міжнародний проект між університетами Гази й Івано-Франківська за назвою ‘New Semiconductor Materials On The Base Of Lead Telluride For Thermoelectric Energy Transformers, 01.05.2010 – 01.05.2012’, виграв грант ТУБИТАК. Другий міжнародний турецько-український проект – це натовський проект із бюджетом 239.000 EUR ‘Thermoelectric Materials and Devices for Increasing of Energy Saving and Security, SPS964536, 12.02.2013 – 30.06.2016’.

 **NATO**  
OTAN

*This project is supported by:* The NATO Science for Peace and Security Programme

**Назва:** Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозощадження та підвищення безпеки  
**Thermoelectric Materials and Devices for Energy Saving and Security Increase**  
**Тривалість:** 24 місяці  
**Виконавці проекту:**

 **країна NATO** - Gazi University (Ankara, **Turkey**);  
 **країна – партнер NATO** – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University (Ivano-Frankivsk, **Ukraine**)

Бюджет проекту			
За організаціями		За категоріями (Україна)	
Туреччина	€ 80 000	Обладнання	€ 96 800 (60.9%)
Україна	€ 159 000	Тренінги/Стипендії	€ 24 400 (15.3%)
		Впровадження	€ 37 800 (23.8%)
<b>Загальний внесок NATO</b>		<b>€ 239 000</b>	
Співфінансування (не NATO)		€ 80 000	

Рис. 2. Турецько-український проект NATO / SPS964536.

Другий великий грант Турецької Республіки, виділений на забезпечення розвитку високих термоелектричних технологій і технологій теплових труб і продукцій – це грант Міністерства Промисловості Текногиришим на проект «Термоелектрична сонячна панель» на суму 75.000TL. Таким чином, в 2010 році в Туреччині була створена й почала працювати перша й поки єдина термоелектрична фірма TES Ltd.



Рис. 3. Термоелектрична сонячна панель фірми TES Ltd., створена в 2010 році грантом Турецької Республіки.

Зі створенням фірми TES Ltd. почався новий етап розвитку високих термоелектричних технологій і технологій теплових труб. З початку роботи фірми всі проекти були фінансовані й фінансуються з боку Держави й TES Ltd.



Рис. 4. Фірма TES Ltd., створена в 2010 році грантом Турецької Республіки.

Першим проектом, фінансованим Міністерством Промисловості й фірмою TES Ltd., був проект САНТЕЗ «Виробництво й впровадження термоелектричного генератора з комп'ютерним керуванням» з бюджетом 94.160TL, 2011 – 2012 рр. Після успішного завершення проекту, цей проект тепер уже в рамках гранту Текноятирим бюджетом 1.000.000TL на 2015 – 2018 роки триває.



Рис. 5. Проекти Сантез і Текноятирим, фінансовані Міністерством Промисловості Туреччини й фірмою TES Ltd.

Першим проектом, фінансованим ТУВИТАК і фірмою TES Ltd., був проект «Розробка термоелектричної сонячної панелі, термоелектричного матеріалу й модулів» з бюджетом 880.000TL, 2013 – 2015 рр.

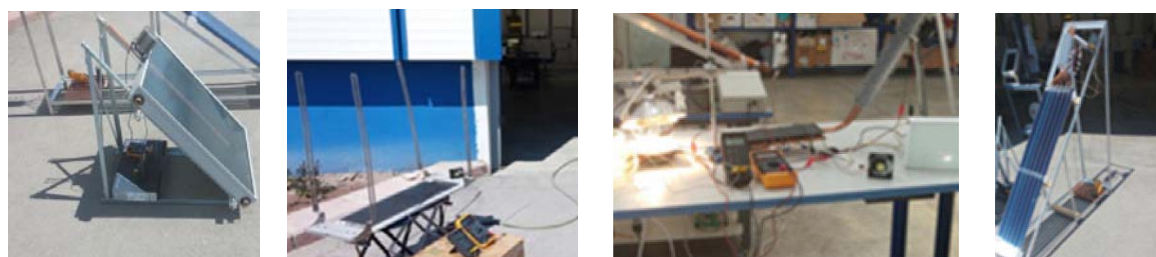


Рис. 6. Спільний проект ТУВИТАК і фірми TES Ltd. «Розробка термоелектричної сонячної панелі, термоелектричного матеріалу й модулів».

Другим проектом, фінансованим ТУВИТАК і фірмою TES Ltd., був проект «Термоелектричний мінібар з тепловою трубою» з бюджетом 236.000 TL, 2015 – 2016 рр.



*Рис. 7. Спільний проект ТУВИТАК і фірми TES Ltd. «Термоелектричний мінібар з тепловою трубою».*

Другим проектом, фінансованим Міністерством Промисловості (KOSGEB) і фірмою TES Ltd., був проект «Настільний термоелектричний льодогенератор» з бюджетом 150.000 TL, 2014 – 2015 рр. За результатами проекту в 2017 році на льодогенератор був отриманий патент, витрати якого були оплачені ТУВИТАК у рамках гранту для одержання патенту.



*Рис. 8. Спільний проект Міністерства Промисловості (KOSGEB) і фірми TES Ltd. «Настільний термоелектричний льодогенератор».*

Крім згаданих вище проектів, в університеті Гази й на фірмі TES Ltd. тривають дослідження й роботи над багатьма проектами: «Термоелектричний казан», «Термоелектричний сонячний насос», «Термоелектричний утилізатор відпрацьованого тепла», «Транспортний термоелектричний рідинний охолоджувач», «Термоелектричний охолоджувач CPU з тепловою трубою», «TEPAS прилад для тестування холодильних модулів» і «TEGPAS прилад для тестування генераторних модулів».

## **Висновки**

Туреччина з її тисячолітньою державністю, потужної економікою, що швидко розвивається, з її молодим і динамічним населенням, з інвестиціями у всіх областях діяльності й, особливо, у науку, промисловість і створення нових технологій, та з розташуванням її на перехресті Європи й Азії (що дає країні важливу геостратегічну

перевагу), є потужною державою. Усіма державними установами й організаціями виявляється матеріальна й моральна підтримка розвитку науки, культури, промисловості, місцевого виробництва, двостороннього й багатобічного співробітництва, які забезпечили показники, що виводять Туреччину на одне з перших місць у світі. Така ситуація спостерігається як у всіх областях, так і для термоелектричних технологій і технологій теплових труб. Це положення підтверджується ростом в останні роки підтримки в цих областях. Для вчених і фірм із урахуванням цих реальностей, інвестиції в галузі з новими технологіями, такими як термоелектричні технології й технології теплових труб, участь у різних спільних наукових грантах, будуть правильними й економічно вигідними вирішеннями. Обрання в Міжнародну Термоелектричну Академію вченого з Туреччини й наявність термоелектричної фірми, є великою перевагою для співробітництва між членами Термоелектричної академії й Туреччиною.

Ця робота підтримана грантами TÜBİTAK 1511/1120014 і NATO SFP/984536.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. <https://tr.wikipedia.org>
2. <http://www.tuik.gov.tr>
3. "Turkey". International Monetary Fund. 7 Mayıs 2016 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 2 Kasım 2014.
4. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=18616>
5. CIA. 4 Mart 2016 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 28 Mayıs 2014.
6. "2015 Human Development Report". 15 Aralık 2015. 17 Haziran 2016 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 15 Aralık 2015.
7. [www.ekonomi.gov.tr](http://www.ekonomi.gov.tr)
8. <http://www.sanayi.gov.tr>
9. <http://www.tubitak.gov.tr>
10. TES Ltd., Masaüstü Termoelektrik Buz Makinesi (2017), Patent No: 2014/14588
11. Omer G., Yavuz A.H., and Ahıska R., Heat Pipes Thermoelectric Solar Collectors for Energy applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, Accept
12. Ahıska R., Organizmayı sıcaklıkla etkilemek için termoelektrik tıp cihazı (1993), Patent No: 26708.
13. Serkan Dişlitaş, Raşit Ahıska, Üç ayrı ölçüme dayalı parabol algoritması ile termoelektrik modülün  $I_{max}$   $V_{max}$  ve  $E_{max}$  parametrelerinin belirlenmesi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 2016. **31**(4). P. 1063 – 1172.
14. Ahıska R., The Thermoelectric Solar Panels, *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2016. **3**(1). P. 9 – 14.
15. Ahıska Raşit, Mamur Hayati, Development and Application of a New Power Analysis System for Testing of Geothermal Thermoelectric Generators, *International Journal of Green Energy*. 2016. **13**(7). P. 672 – 681.
16. Ahıska Raşit, Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the Ag Pb Sb Te System, *Journal of Electronic Materials*. 2016. **45**(3). P. 1576 – 1583.
17. Yavuz Abdullah Hakan, Ahıska Raşit, Load and No Load Tests of the Thermoelectric Brain

- Cooler Designed for Brain Hypothermia, *Proc. of The Fifth Intl. Conf. On Advances in Applied Science and Environmental Technology – ASET* 2016. 1(15).
18. Mamur Hayati, Ahıska Raşıit, Application of a DC DC Boost Converter with Maximum Power Point Tracking for Low Power Thermoelectric Generators, *Energy Conversion and Management*. 2015. **97**. P. 265 – 272.
  19. Mamur Hayati, Ahıska Raşıit, A Review of Thermoelectric Generators in Renewable Energy, *International Journal of Renewable Energy Research* 2014. **4**(1). P. 128 – 136.
  20. Ahıska Raşıit, Freik Dmytro, Parashchuk Taras, and Gorichok Igor. Quantum Chemical Calculations of the Polymorphic Phase Transition Temperatures of ZnS, ZnSe and ZnTe Crystals, *Turkish Journal of Physics*. 2014. **38**(1) P. 125 – 129.
  21. Ahıska Raşıit, Mamur Hayati. Design and Implementation of a New Portable Thermoelectric Generator for Low Geothermal Temperatures. *IET Renewable Power Generation*. 2013. **7**(6). P. 700 – 706.
  22. Ahıska Raşıit, Mamur Hayati. A Test System and Supervisory Control and Data Acquisition Application with Programmable Logic Controller for Thermoelectric Generators, *Energy Conversion and Management*. 2012. **64** P. 15 – 22.
  23. Ahıska Raşıit, Dişlitaş Serkan and Günay Günay Ömer. A New Method and Computer Controlled System for Measuring the Time Constant of Real Thermoelectric Modules, *Energy Conversion and Management*. 2012. **53**(1) P. 314 – 321.
  24. Ahıska Raşıit, Serkan Dişlitaş Serkan, Computer Controlled Test System for Measuring the Parameters of the Real Thermoelectric Module, *Energy Conversion and Management*. 2011. **52**(1). P. 27 – 36.
  25. Demirhan Ayşe, Kaymaz Ahmet Memduh, Ahıska Raşıit and Güler İnan, A Survey on Application of Quantitative Methods on Analysis of Brain Parameters Changing with Temperature, *Journal of Medical Systems*. 2010. **34**(6). P. 1059 – 1071.
  26. Ahıska Raşıit, Ahıska Kenan, New Method for Investigation of Parameters of Real Thermoelectric Modules, *Energy Conversion and Management*. 2010. **51**(2). P. 338 – 345.
  27. Ahıska Raşıit, Ahıska Kenan and Ahıska Günay. Analysis of a New Method for Measurement of Parameters of Real Thermoelectric Module Employed in Medical Cooler for Renal Hypothermia, *Instrumentation Science & Technology*. 2009. **37**(1). P. 102 – 123.
  28. Abdullah Hakan Yavuz, Raşıit Ahıska, and Mahmut Hekim, Modeling of a Thermoelectric Brain Cooler by Adaptive Neuro Fuzzy Inference System, *Instrumentation Science & Technology*. 2008. **11**. P. 636 – 655.
  29. Ahıska Raşıit, Hakan Abdullah and Kaymaz Mehmet Kaymaz. Control of a Thermoelectric Brain Cooler by Adaptive Neuro Fuzzy Inference System, *Instrumentation Science & Technology*. 2008. **36**(6). P. 636 – 655.
  30. Ahıska Raşıit. New Method for Investigation of Dynamic Parameters of Thermoelectric Modules, *Turk J Elec Engin*. 2007. **15**(1). P. 51 – 65.
  31. Kapidere Metin, Ahıska Raşıit and İnan Güler İnan (2005). A New Microcontroller Based Human Brain Hypothermia System, *Journal of Medical Systems*. 2005. **29**(5). P. 501 – 512.
  32. Güler Nihal Fatma, Ahıska Raşıit. Design and Testing of a Microprocessor Controlled Portable Thermoelectric Medical Cooling Kit. *Applied Thermal Engineering* 2002. **22**(11). P. 1271 – 1276.
  33. Horichok Ihor, Ahıska Raşıit, Freik Dmytro, Nykyruy Luybomyr, Mudry Stepan, Matkivskiy

- Ostap and Semko Taras. Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the *Ag, Pb, Sb, Te* System, *Journal of Electronic Materials* 2000. 1 – 7.
34. Nykyruy Lubomir, Freik Dmytro, Ahıska Raşit, Matkivskiy Oleg, Lishchynskiy Igor and Hryhoruk Igor. Composite Thermoelectric Materials on the Base of *PbTe* with *Ag* and *ZnO* Nano-inclusions, *5th Polish Forum Smart Energy Conversion & Storage*. (2015).
35. Ahıska Raşit, Freik Dmytro, Lishchynskyy Ivan and Chavjak Igor, Growth Processes Structure and Thermoelectric Properties in *SnTe* Based Vapor Phase Nanocondensates. *34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT 2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics*. (ECT 2015).
36. Raşit Ahıska, Lubomir Nykyruy and Ahıska. Comparison of Thermoelectric and Fotovoltaic Solar Panels, *XVI International Forum on Thermoelectricity*. (2015).
37. Ahıska Raşit, Freik Dmitro, Chavjak Ivan, Nykyruy Lubomir and Mazur Misha. Doping Semiconductors on the Base of IV VI for Thermoelectric International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV*. (2015).
38. Ahıska Raşit, Nykyruy Lyubomyr, Chavjak Ivan and Freik Natalia. *The Influence of the Surface on the Thermoelectric Properties of SnTe Bi Thin Films. Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition*. (2014).
39. Ahıska Raşit, Nykyruy Lyubomyr and Freik Dmytro. Quantum Size Oscillations of Thermoelectric Characteristics in IV VI Semiconductor Nanostructures, *Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition. SATF* (2014).
40. Freik Dmytro, Nykyruy Lyubomyr, Ahıska Raşit and Mezhylovska Lyubov. Processes of Structure Formation and Thermoelectric Properties of the Semiconductor Systems *Pb Sn Sb Bi Te*, *XII International Conference on Nanostructured Materials. (NANO 2014)*.
41. Ahıska Raşit, Nykyruy Lyubomyr, Freik Dmytro, Mezhylovska Lyubov, Horichok Ihor, Khalavka Yuri and Ahıska Kenan. Thermoelectric Composites on the Base of *PbTe* with Nano-inclusions of Colloidal *Ag*, *International Conference on Thermoelectrics. ICT 2014*.
42. Nykyruy Lyubomyr, Freik Dmytro, Mezhylovska Lyubov, Ahıska Raşit and Potyak Volodymyr *Pb Sb Bi Te* Thin Film Condensates for Thermoelectric Application, *International Conference on Thermoelectrics. ICT 2014*.
43. Ahıska Raşit, Mamur Hayati and Uliş Metin. Modelling and Experimental Study of Thermoelectric Module as Generator, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 2011. **26**(4), P. 889 – 896.
44. Ahıska Raşit, Hayati Mamur and Uliş Metin. Termoelektrik Modülün Jeneratör Olarak Modellenmesi  
Ve Deneysel Çalışması, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 2011. **26**(4).
45. Ahıska Raşit, Fidan Ugur, Serkan Dişlitaş. The Influence Of The Different Temperature Control Systems On The Thermoelectric Module Kit S Performance, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 2008. **23**(1). P. 441 – 447.
46. Ahıska Raşit, Ahıska Kenan, Esnek İki Fazlı Termoelektrik Cpu Soğutucusu, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*. 2007. **22**(2). P. 25 – 35.
47. Ahıska Raşit, Dişlitaş Serkan. Microcontroller Based Thermoelectric Generator Application, *GU Journal of Science*. 2006. **19**(2). P. 135 – 141.

48. Ahıska Raşit, Ciylan Bünyamin, Savaş Yılmaz and Güler İnan. Standart termoelektrik modülün Z parametresinin ölçülmesi için yeni yöntem ve yeni sistem, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*. 2004. **19**(4). P. 467 – 473.
49. Ahıska Raşit, Güler İnan and Savaş Yılmaz. Termoelektrik soğutucunun özelliklerinin araştırılması, *Politeknik Dergisi*. 1999. **2**(3). P. 89 – 94.

Надійшла до редакції 07.10.2016



Горський П.В.

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

## ГРАТКОВА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *Zn-Cd-Sb*

Виведено формули для компонентів тензора граткової теплопровідності ромбічних термоелектричних матеріалів. У процесі розрахунків враховане розсіювання фононів одного на одному, обумовлене як нормальними процесами, так і процесами перекидання. Прийняті до уваги як анізотропія швидкості звуку, так і анізотропія тензора Грюнайзена. Для розрахунків часу релаксації фононів використовується наближення, в якому цей час хоча й анізотропний, але залежить від частоти фонона в цілому, а не від складових його квазіімпульсу окремо. Результати розрахунків залучаються до інтерпретації експериментальних даних по анізотропії теплопровідностей антимонідів кадмію й цинку. Порівняння отриманих результатів з експериментальними даними й іншими модельними теоретичними підходами показує, що при оцінці анізотропії теплопровідності ромбічних кристалів антимонідів кадмію й цинку слід враховувати анізотропію параметрів Грюнайзена й швидкостей звуку а також частотну залежність часу релаксації фононів. Однак у якості температур Дебая слід використовувати їх «скалярні» значення, визначені калориметричним методом, а не компоненти відповідних тензорів, визначені на підставі рентгеноструктурних досліджень. Тоді виходить, що «коефіцієнт перекидання», який визначає частотну залежність інтенсивності міжфононних зіткнень, обумовлених відповідними процесами, також є анізотропним. Досить гарний збіг теоретичного відношення компонент тензора граткової теплопровідності антимоніду кадмію з експериментально спостережуваним відношенням компонент тензора повної теплопровідності свідчить про те, що анізотропія граткової складової теплопровідності антимоніду кадмію близька до анізотропії складової, обумовленої вільними носіями заряду.

**Ключові слова:** антимонід кадмію, антимонід цинку, симетрія, фононний спектр, анізотропія, фонони, нормальні процеси, процеси перекидання, тензор Грюнайзена, граткова теплопровідність.

*Formulae for the components of the lattice thermal conductivity tensor of rhombic thermoelectric materials are derived. In the process of calculations, phonon-phonon scattering due to both normal processes and umklapp processes, is taken into account. Both the anisotropy of the sound velocity and the anisotropy of the Gruneisen tensor are taken into account. For the calculation of phonon relaxation time an approximation is used wherein this time, though anisotropic, depends on phonon frequency as a whole, rather than on the individual components of its quasi-momentum. The results of calculations are involved for the interpretation of experimental data on thermal conductivity anisotropy of cadmium and zinc antimonides. Comparison of the obtained results to the experimental data and other model theoretical approaches shows that when evaluating thermal conductivity anisotropy of rhombic crystals of cadmium and zinc antimonides one should take into account the anisotropy of the Gruneisen parameters and sound velocities, as well as frequency dependence of phonon relaxation time. However,*



as the Debye temperatures, their "scalar" values, determined by the caloric method, should be used, and not the components of the corresponding tensors determined on the basis of X-ray diffraction studies. Then it turns out that the "umklapp coefficient" which determines the frequency dependence of the intensity of the interphonon collisions due to the corresponding processes is also anisotropic. A fairly good agreement of the theoretical ratio of the components of the lattice thermal conductivity tensor of cadmium antimonide with the experimentally observed ratio of the components of the total thermal conductivity tensor indicates that the anisotropy of the lattice component of the thermal conductivity of cadmium antimonide is close to the anisotropy of the component due to free charge carriers.

**Key words:** cadmium antimonide, zinc antimonide, symmetry, phonon spectrum, anisotropy, phonons, normal processes, umklapp processes, Gruneisen tensor, lattice thermal conductivity.

## Вступ

Незважаючи на те, що на даний час телурид вісмуту й сплави на його основі є домінуючими термоелектричними матеріалами, має місце прагнення до заміни їх іншими матеріалами, що не містять телур. Потреба в поступовій відмові від телуру як складової термоелектричних матеріалів обумовлена цілим рядом факторів. Серед них слід згадати, зокрема, дорожнечу телуру, обмеженість його виробництва й запасів, токсичність його для живих організмів і навколишнього середовища, а також непрацездатність матеріалів на основі системи  $Bi(Sb)-Te(Se)$  при високих температурах. У той же час ці недоліки відсутні, наприклад, в антимонідів кадмію й цинку. При кімнатній і більш низьких температурах термоелектрична добротність цих матеріалів невисока, так що про використання їх для виготовлення термоелектричних холодильників не йдеться. Однак вони могли б скласти гідну конкуренцію телуровмісним матеріалам як «генераторні», тому що в інтервалі 400 – 600 К їхня термоелектрична добротність різко зростає, і, до того ж, може бути суттєво підвищена за допомогою оптимізації шляхом легування рядом домішок у належних концентраціях [1].

Слід також зазначити, що анізотропія термоЕРС антимонідів кадмію й цинку, а також можливість виникнення в них поперечної термоЕРС, у тому числі обумовленої анізотропією теплопровідності, дозволяє використовувати ці матеріали, особливо антимонід кадмію, для виготовлення анізотропних, у тому числі оптичних, термоелементів [2].

В силу вищесказаного метою даної статті є теоретичний аналіз механізму виникнення анізотропії граткової теплопровідності ромбічних кристалів і застосування отриманих результатів до оцінки анізотропії граткової теплопровідності антимонідів цинку й кадмію.

## Аналітичний розрахунок граткової теплопровідності ромбічних кристалів і обговорення його результатів

Антимонід кадмію  $CdSb$ , так само, як і антимонід цинку  $ZnSb$ , є орторомбічними кристалами групи  $D_{2h}^{15}$ . Перша зона Бріллюена цих кристалів являє собою прямокутний паралелепіпед, в силу чого тензори кінетичних коефіцієнтів цих кристалів за відсутності магнітного поля діагональні, причому кожний з них має, загалом кажучи, три незалежні й різні компоненти. Таку ж властивість симетрії мають швидкість поширення звуку в цих кристалах, параметр Грюнаїзена, що характеризує ступінь впливу деформацій, і, отже, ангармонізму коливань гратки на енергетичний спектр фононів, температура Дебая, визначена з рентгеноструктурних досліджень, а також параметр перекидання, що характеризує залежність імовірності міжфононних зіткнень із перекиданням від частоти фононів. У той же час температура Дебая, визначена калориметричним методом, так само,

як і питома теплоємність кристала, є скаляром. Виходячи із цих міркувань, виведемо формули, що визначають компоненти тензора граткової теплопровідності орторомбічних кристалів.

Почнемо з розрахунків компоненти  $\kappa_{111}$ . Будемо виходити із загальної формули для теплопровідності, наведеної в роботі [3], відповідно до якої ця компонента дорівнює:

$$\kappa_{111} = \int_0^{\omega_p} \rho v_{1g}^2 \tau_{11}(\omega) dc_v(\omega). \quad (1)$$

У цій формулі:  $\rho$  – густина кристала,  $v_{1g}$  – групова швидкість звуку уздовж відповідної осі,  $\tau_{11}(\omega)$  – залежна від частоти фонона в цілому компонента тензора часу релаксації,  $dc_v(\omega)$  – диференціальний внесок у теплоємність кристала при постійному об'ємі.

Для обчислення граткової теплопровідності кристала за формулою (1) необхідно задатися також модельним фононним спектром орторомбічного кристала. Оскільки в наближенні Дебая фононний спектр ізотропного кристала лінійний щодо модуля квазіімпульсу, то ясно, що в найпростішому наближенні для орторомбічного кристала він може мати, наприклад, вигляд:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{v_1^2 k_1^2 + v_2^2 k_2^2 + v_3^2 k_3^2}, \quad (2)$$

У цій формулі  $v_1, v_2, v_3$  – фазові швидкості звуку в напрямках головних кристалографічних осей,  $k_1, k_2, k_3$  – компоненти квазіімпульсу в напрямку цих же осей. Тому формулу (1) можна перетворити до наступного вигляду:

$$\kappa_{111} = \int_0^{\omega_p} \frac{M}{V} v_1^2 \tau_{11}(\omega) d\left(\frac{dE}{MdT}\right) = \frac{\hbar^2}{(kT)^2} \int_0^{\omega_p} \Gamma_{p11}(\omega) \tau_{11}(\omega) \frac{\omega^2 \exp(\hbar\omega/kT)}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^2} d\omega \quad (3)$$

де

$$\begin{aligned} \Gamma_{p11}(\omega) &= \iiint v_1^2(\vec{k}) \delta(\omega - \omega(\vec{k})) d\tau_{\vec{k}} = \iiint \frac{v_1^4 k_1^2}{(2\pi)^3 (v_1^2 k_1^2 + v_2^2 k_2^2 + v_3^2 k_3^2)} \times \\ &\times \delta\left(\omega - \sqrt{v_1^2 k_1^2 + v_2^2 k_2^2 + v_3^2 k_3^2}\right) dk_1 dk_2 dk_3 = \iint \frac{2v_1 \sqrt{\omega^2 - (v_2^2 k_2^2 + v_3^2 k_3^2)}}{(2\pi)^3 \omega} dk_2 dk_3 = \\ &= \frac{v_1}{4\pi^3} \int_0^{\omega} \frac{\sqrt{\omega^2 - \omega_1^2} 2\pi \omega_1 d\omega_1}{\omega v_2 v_3} = \frac{v_1 \omega^2}{6\pi^2 v_2 v_3}. \end{aligned} \quad (4)$$

Час релаксації поздовжніх фононів при нормальному розсіюванні відповідно до методики, розробленої в роботі [4], для орторомбічного кристала подамо в наступному вигляді:

$$\tau_{pn11}(\omega) = \frac{3\pi v_c^5 \rho}{16\gamma_{11}^2 k_B T \omega^4} = \frac{3\pi \rho (v_1 v_2 v_3)^{5/3}}{16\gamma_{11}^2 k_B T \omega^4}. \quad (5)$$

У цій формулі  $v_c = \sqrt[3]{v_1 v_2 v_3}$ ,  $\gamma_{11}$  – компонента тензора Грюнайзена.

Однак нормальні процеси відбуваються зі збереженням повного імпульсу фононної підсистеми й тому не дають скінченного значення граткової теплопровідності. У той же час в області температур, характерній для застосування «генераторних» термоелектричних матеріалів (ТЕМ)

вирішальну роль відіграють процеси перекидання, для яких частота міжфононних зіткнень пропорційна частоті фононів. Враховуючи додатково ці процеси, а також внесок поперечних фононних віток, знайдемо наступні остаточні вирази для компонентів тензора граткової теплопровідності:

$$\kappa_{l11} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{11}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[ \frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 + \mu_{11} x} + \frac{2(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x(3.125 \theta^3 + \mu_{11})} \right], \quad (6)$$

$$\kappa_{l22} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{22}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[ \frac{(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 + \mu_{22} x} + \frac{2(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{x(3.125 \theta^3 + \mu_{22})} \right], \quad (7)$$

$$\kappa_{l33} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{33}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[ \frac{(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{x^4 + \mu_{33} x} + \frac{2(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{x(3.125 \theta^3 + \mu_{33})} \right]. \quad (8)$$

У цих формулах через  $\gamma_{11}, \gamma_{22}, \gamma_{33}$  позначені компоненти тензора Грюнайзена, а через  $\mu_{11}, \mu_{22}, \mu_{33}$  – компоненти тензора коефіцієнтів перекидання. Індeksi  $l, t$  стосуються до поздовжніх і поперечних віток, компоненти тензорів параметра Грюнайзена й коефіцієнтів перекидання вважаються незалежними від поляризації фононів. Крім того  $T_D$  – калорична температура Дебая,  $\theta = T/T_D$ .

При високих температурах, коли виконуються закон Пайерлса й формула Лейбфріда-Шлемана, формули (6 – 8) переходять у наступні:

$$\kappa_{l11} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{11}^2 \theta k_B T_D^2} \left[ (v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3} F(\mu_{11}) + \frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{3.125 \theta^3 + \mu_{11}} \right], \quad (9)$$

$$\kappa_{l22} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{22}^2 \theta k_B T_D^2} \left[ (v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3} F(\mu_{22}) + \frac{(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{3.125 \theta^3 + \mu_{22}} \right], \quad (10)$$

$$\kappa_{l33} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{33}^2 \theta k_B T_D^2} \int_0^1 \left[ (v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3} F(\mu_{33}) + \frac{(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{3.125 \theta^3 + \mu_{33}} \right]. \quad (11)$$

Функція  $F(\mu)$  визначається в такий спосіб:

$$F(\mu) = \int_0^1 \frac{x dx}{x^3 + \mu}. \quad (12)$$

Застосуємо ці результати для оцінки анізотропії граткової теплопровідності антимонідів цинку й кадмію. Однак, насамперед, зазначимо, що в роботі [5] для оцінки граткової теплопровідності ромбічних кристалів і її анізотропії використане наступне співвідношення:

$$\kappa_{l_{ii}} \propto T_{Di}^3 / \gamma_{ii}^2. \quad (13)$$

У цій формулі  $T_{Di}$  – температури Дебая, визначені з даних рентгеноструктурного аналізу,  $\gamma_{ii}$  –

компоненти тензора Грюнайзена.

Для порівняння наших результатів з результатами, одержуваними в рамках моделі (13) для ZnSb, скористаємося даними, наведеними в таблиці [5].

Таблиця

Пружні постійні (у позначеннях Фойгта) і компоненти тензора Грюнайзена  
монокристала ZnSb

$c_{11}$	$c_{22}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{55}$	$c_{66}$	$c_{12}$	$c_{23}$	$c_{13}$	$\gamma_{11}$	$\gamma_{22}$	$\gamma_{33}$
9.22	10.38	9.38	2.13	4.65	3.46	3.31	3.10	3.80	1.30	1.08	0.86

Пружні постійні наведено в одиницях  $10^{10}$  Па.

Крім того температури Дебая, визначені з даних рентгеноструктурного аналізу, дорівнюють:  $T_{D1} = 223$  К,  $T_{D2} = 271$  К,  $T_{D3} = 283$  К.

Швидкості звуку для поздовжніх і поперечних хвиль в орторомбічному кристалі можуть бути визначені за формулами:

$$\begin{aligned} v_{1l} = \sqrt{c_{11}/\rho}; v_{1t} = \sqrt{2c_{55}c_{66}/\rho(c_{55} + c_{66})}; v_{2l} = \sqrt{c_{22}/\rho}; v_{2t} = \sqrt{2c_{44}c_{66}/\rho(c_{44} + c_{66})}; \\ v_{3l} = \sqrt{c_{33}/\rho}; v_{3t} = \sqrt{2c_{44}c_{55}/\rho(c_{44} + c_{55})}. \end{aligned} \quad (14)$$

Враховуючи, що густина антимоніду цинку згідно з даними [6] становить  $6380 \text{ кг/м}^3$ , одержимо наступні значення зазначених швидкостей (у м/с):

$$\begin{aligned} v_{1l} = 3.802 \cdot 10^3; v_{1t} = 2.494 \cdot 10^3; v_{2l} = 4.034 \cdot 10^3; v_{3l} = 2.033 \cdot 10^3; \\ v_{3t} = 3.834 \cdot 10^3; v_{3t} = 2.140 \cdot 10^3. \end{aligned} \quad (15)$$

Застосовуючи для оцінки анізотропії теплопровідності формулу (13) одержимо, що компоненти тензора граткової теплопровідності антимоніду цинку співвідносяться між собою як 1.0:2.6:5.2.

Однак методика, використана в роботі [5], не враховує ні внеску поперечних фононів, ні тієї обставини, що температура, при якій виконується зазначена оцінка, не є суттєво більш високою, ніж температура Дебая, ні анізотропії швидкості звуку в кристалі. Тому з'ясуємо вплив зазначених факторів на анізотропію граткової теплопровідності ZnSb. Зазначимо, що в силу обмеженості обсягу експериментальних даних із цього приводу ми змушені припускати, що «параметр перекидання»  $\mu$  є ізотропним, і, отже, анізотропія теплопровідності визначається лише анізотропією швидкості звуку, тензора Грюнайзена й рентгеновських характеристичних температур, якщо такі використовуються у формулах (6 – 8) замість ізотропної калоричної температури Дебая.

При цьому значення «параметра перекидання» ми підбираємо з вимоги «збігу теорії з експериментом», тобто таким чином, щоб усереднене по напрямках значення теплопровідності, яке, як неважко показати, рівне  $(\kappa_{11} + \kappa_{122} + \kappa_{133})/3$ , співпадало з «експериментальним», наведеним у довіднику [6], тобто  $1.4 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при  $293 \text{ К}$ . Тоді, враховуючи наведені вище значення параметрів ZnSb, одержимо  $\mu = 4.997$ , і, отже,  $\kappa_{11} = 0.968 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\kappa_{122} = 1.256 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\kappa_{133} = 1.977 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ . Ці значення співвідносяться між собою як 1:1.298:2.042, що суттєво менше, ніж у відповідності з формулою (13).

Якщо ж ми припустимо, як це робиться у праці [5], що «експериментальне» значення теплопровідності дорівнює 2 Вт/(м·К) при 293 К, то одержимо, що  $\mu = 3.328$ , і, отже,  $\kappa_{111} = 1.375$  Вт/(м·К),  $\kappa_{122} = 1.800$  Вт/(м·К),  $\kappa_{133} = 2.826$  Вт/(м·К). Ці значення співвідносяться між собою як 1:1.309:2.055, тобто таке виправлення не змінює істотно анізотропії теплопровідності.

Однак, якщо у формулах (6–8) замість рентгенівських характеристичних температур використовувати ізотропну калоричну температуру Дебая рівну 225 К і вважати «експериментальне» значення теплопровідності рівним 1.4 Вт/(м·К) при 293 К, то одержимо, що  $\mu = 5.973$ , і, отже,  $\kappa_{111} = 0.821$  Вт/(м·К),  $\kappa_{122} = 1.301$  Вт/(м·К),  $\kappa_{133} = 2.078$  Вт/(м·К). Ці значення співвідносяться між собою як 1:1.585:2.531. Як не дивно, у рамках викладеного підходу використання ізотропної температури Дебая трохи підвищує очікувану анізотропію граткової теплопровідності. Остання оцінка анізотропії теплопровідності представляється найбільш «близькою до істини», але відхилення від неї може свідчити, наприклад, про анізотропію коефіцієнта перекидання  $\mu$ .

Перейдемо тепер до оцінки анізотропії теплопровідності антимоніду кадмію. Модулі пружності антимоніду кадмію при температурі 293 К в одиницях  $10^{10}$  Па дорівнюють [7]:

$$c_{11[100]} = 7.97; \quad c_{22[010]} = 9.50; \quad c_{33[001]} = 8.40; \quad c_{44[001]} = 1.257; \quad c_{44[010]} = 1.259; \quad c_{55[001]} = 2.997; \quad c_{66[010]} = 1.883; \quad c_{66[001]} = 1.867.$$

В силу цього з урахуванням густини антимоніду кадмію, дорівнюють  $6900 \text{ кг/м}^3$  [7], значення швидкостей звуку в цьому монокристалі уздовж головних напрямків дорівнюють відповідно:  $v_{1l} = 3.399 \cdot 10^3$  м/с;  $v_{1t} = 1.828 \cdot 10^3$  м/с;  $v_{2l} = 3.711 \cdot 10^3$  м/с;  $v_{2t} = 1.477 \cdot 10^3$  м/с;  $v_{3l} = 3.489 \cdot 10^3$  м/с;  $v_{3t} = 1.602 \cdot 10^3$  м/с.

Компоненти тензора Грюнайзена  $CdSb$  мають наступні значення [7]:  $\gamma_{11} = 1.28$ ;  $\gamma_{22} = 0.48$ ;  $\gamma_{33} = 0.64$ . При цьому характеристичні температури Дебая дорівнюють:  $T_{D1} = 180$  К,  $T_{D2} = 215$  К,  $T_{D3} = 204$  К [7].

Орієнтуючись на значення теплопровідності  $CdSb$ , наведене в [6] і дорівнює 1 Вт/(м·К), у припущенні ізотропності параметра перекидання, але з урахуванням анізотропії рентгенівських характеристичних температур Дебая, одержимо  $\mu = 7.256$ , і, отже,  $\kappa_{11l} = 0.696$  Вт/(м·К),  $\kappa_{22l} = 0.894$  Вт/(м·К),  $\kappa_{33l} = 1.41$  Вт/(м·К). Ці значення компонентів тензора граткової теплопровідності співвідносяться між собою як 1:1.284:2.026. При використанні калоричної ізотропної температури Дебая, рівної 180 К, одержуємо  $\mu = 8.651$ , і, отже,  $\kappa_{11l} = 0.59$  Вт/(м·К),  $\kappa_{22l} = 0.925$  Вт/(м·К),  $\kappa_{33l} = 1.485$  Вт/(м·К). Ці значення співвідносяться між собою як 1:1.568:2.517. У той же час оцінка анізотропії граткової теплопровідності за формулою (13) дає відношення 1:12.118:5.823, тобто, як ми побачимо далі, явно перебільшене в порівнянні з дійсним.

З експериментальних даних по анізотропії теплопровідності антимоніду кадмію діркового типу, наведених в [8], випливає, що в даному матеріалі ця анізотропія має принципово інший характер, ніж анізотропія електропровідності. А саме, для компонентів електропровідності справедливе співвідношення  $\sigma_{22} < \sigma_{11} < \sigma_{33}$ , а для компонентів теплопровідності – співвідношення  $\kappa_{11} < \kappa_{22} \approx \kappa_{33}$ . Якщо розсіювання вільних носіїв заряду вважати ізотропним, то, беручи до уваги співвідношення Відемана-Франца, таку анізотропію можна пояснити істотним внеском граткової теплопровідності. Якщо ж розсіювання вільних носіїв заряду анізотропне, то воно також дає свій підвищувальний або знижувальний внесок в анізотропію теплопровідності. Крім того це може свідчити про анізотропію коефіцієнта перекидання в  $CdSb$ .

Оцінимо анізотропію теплопровідності *CdSb* з урахуванням вищенаведених фактів. З цією метою зробимо додаткове модельне припущення про те, що дві з трьох компонент тензора коефіцієнта перекидання збігаються. При такому припущенні можливі наступні варіанти: 1) припускаємо, що  $\mu_{11} = \mu_{22} \neq \mu_{33}$ , тоді, беручи до уваги калоричну (скалярну) температуру Дебая, одержуємо, що  $\mu_{11} = \mu_{22} = 6.907$ ,  $\mu_{33} = 11.533$ ,  $\kappa_{11} = 0.722$  Вт/(м·К),  $\kappa_{22} = \kappa_{33} = 1.139$  Вт/(м·К), і тоді відношення  $\kappa_{22}/\kappa_{11} = 1.578$ ; 2) припускаємо, що  $\mu_{11} = \mu_{33} \neq \mu_{22}$ , тоді, беручи до уваги калоричну (скалярну) температуру Дебая, одержуємо, що  $\mu_{11} = \mu_{33} = 10.423$ ,  $\mu_{22} = 6.235$ ,  $\kappa_{11} = 0.498$  Вт/(м·К),  $\kappa_{22} = \kappa_{33} = 1.251$  Вт/(м·К), й тоді відношення  $\kappa_{22}/\kappa_{11} = 2.512$ ; 3) припускаємо, що  $\mu_{11} = \mu_{22} \neq \mu_{33}$ , тоді, беручи до уваги анізотропну рентгенівську характеристичну температуру Дебая, одержимо  $\mu_{11} = \mu_{22} = 5.895$ ,  $\mu_{33} = 9.662$ ,  $\kappa_{11} = 0.837$  Вт/(м·К),  $\kappa_{22} = \kappa_{33} = 1.082$  Вт/(м·К), й тоді відношення  $\kappa_{22}/\kappa_{11} = 1.293$ ; 4) припускаємо, що  $\mu_{11} = \mu_{22} \neq \mu_{33}$ , і тоді, беручи до уваги анізотропну рентгенівську характеристичну температуру Дебая, одержимо  $\mu_{11} = \mu_{33} = 8.627$ ,  $\mu_{22} = 5.246$ ,  $\kappa_{11} = 0.596$  Вт/(м·К),  $\kappa_{22} = \kappa_{33} = 1.202$  Вт/(м·К), й тоді відношення  $\kappa_{22}/\kappa_{11} = 2.017$ . Зазначимо, що оцінка анізотропії теплопровідності за варіантом «1», тобто 1.578, є найбільш близькою до спостережуваної на експерименті, оскільки згідно з даними [2] зазначене вище відношення становить 1.68, і, таким чином, похибка становить 6.2 % від більшого значення. Однак згідно з даними [2] усереднене за напрямками значення теплопровідності при 300 К дорівнює 1.6 Вт/(м·К), а наведене в довіднику [6] – 1 Вт/(м·К). Обидва ці значення можуть бути вірними одночасно лише в тому випадку, якщо більше з них характеризує повну теплопровідність монокристалу *CdSb*, а менше – її граткову складову. Тому можна вважати, що анізотропія граткової теплопровідності антимоніду кадмію близька до анізотропії складової, обумовленої вільними носіями заряду.

## Висновки

1. Анізотропія граткової теплопровідності антимонідів кадмію й цинку при високих температурах обумовлена анізотропією швидкості звуку, тензора Грюнайзена й параметра перекидання фононів.
2. Використання анізотропної рентгенівської характеристичної температури Дебая замість її ізотропного калориметричного значення знижує очікувану оцінку анізотропії граткової теплопровідності.
3. Оцінка анізотропії граткової теплопровідності антимонідів кадмію й цинку без врахування анізотропії швидкості звуку й частотної залежності часу релаксації фононів у зазначених матеріалах приводить до різкого завищення величини цієї анізотропії в порівнянні з експериментальними даними.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку головному науковому співробітникові Вихор Л.М. за корисне й конструктивне обговорення результатів роботи.

## Література

1. Федоров М.И. Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшенай-Северин Д.А., Шабалдин А.А. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида *ZnSb*. *ФТП*. 2014. Т. 48. Вып. 4. С. 448 – 453.

2. Ащеулов А.А., Романюк И.С. Анизотропные оптикотермоэлементы на основе антимонида кадмия и их применение – Киев. 2012. 228 с.
3. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1 – 98. New York. 1958, 526 p.
4. Горський П.В., Михальченко В.П. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формирующего элемента. *Термоелектричество*. 2013. №1. С. 19 – 27.
5. Анатычук Л.И., Михальченко В.П. О корреляции между анизотропией термоупругости и некоторыми термоэлектрическими свойствами монокристаллов *ZnSb*. *Термоелектричество*. 2002. №3. С. 33 – 41.
6. Бокий Г.Б., Воронина И.П., Дворянкина Г.Г. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ. Москва. 1973. 208 с.
7. Михальченко В.П. Рентген-дифрактометрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах. Дисс. д.ф.-м.н. Черновцы. 1976. 314с.
8. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения  $A^{II}B^V$ . Москва. 1978. 256 с.

Надійшла до редакції 12.10.2016

УДК 537



Монтассер С. Тахат

Монтассер С. Тахат

Університет прикладних наук Аль-Балка, Університетський коледж  
Аль-Хусон, кафедра машинобудування, п/я 50, Аль-Хусон  
21510, Ірбід, Йорданія

---

**МЕХАНІЧНІ Й ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
БАГАТОШАРОВОГО ГІБРИДНОГО КОМПОЗИТА  $Cu/SiC/Gr$   
З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ**

---

*Комбінований ефект вмісту  $Gr$  й  $SiC$  у матриці  $Cu$  був вивчений при виготовленні багатошарових і одношарових композитів методами порошкової металургії. При одночасному введенні в чисту мідь рівних вагових часток 3, 6, 9 і 12 %  $SiC$  і часток  $Gr$  механічні властивості композитів поліпшуються, тоді як електропровідність погіршується. Багатошарові композити підвищують зносостійкість і поліпшують характеристики тертя. Коефіцієнт теплового розширення (КТР) може ефективно знижуватися завдяки якісному зв'язку між зміцнюючою фазою й металевою матрицею. З ростом вмісту графіту й  $SiC$  електропровідність знижується. Ці одношарові й багатошарові гібридні металеві композити будуть мати добру перспективу для застосування в електричних контактах, теплових і електронних упаковках, фрикційних матеріалах і гальмах.*

**Ключові слова:**  $Cu-Gr/SiC$ , гібридні композити з металевою матрицею, багатошарові композити.

*Combined effect of both graphite and  $SiC$  content into  $Cu$  matrix has been studied during fabrication of  $Cu$ -graphite- $SiC$  multilayer and single-layer composites by powder metallurgy. Mechanical properties of the composites are enhanced by simultaneous addition of equal weight fraction of  $SiC$  and  $Gr$  particulates of 3, 6, 9, and 12% reinforcement into pure  $Cu$ , whereas electrical conductivity deteriorates. Multi-layer composites enhanced the wear resistance and improved the friction performance. The CTE could be decreased effectively through well bonding between reinforcement phase and metal matrix. Electrical conductivity decreases with increase in both graphite and  $SiC$  content. This single and multilayer hybrid metal composites will have promising future in electrical contacts, thermal and electronic packaging, friction and brakes materials applications.*

**Key words:**  $Cu-Gr/SiC$ , HMMCs, multi-layer composites.

## Вступ

З моменту відкриття термоелектричних матеріалів значні зусилля прикладалися для поліпшення їх ефективності й розробки пристроїв для реальних застосувань. В останні кілька десятиліть прогрес у цій області був прискорений завдяки зростаючому попиту на поновлювані джерела енергії. Відкриття й проектування сполук з низькою теплопровідністю, особливо сполук зі спеціальним характером зв'язку й стійкою кристалічною структурою, являє собою новий напрямок для розширення можливостей термоелектричних матеріалів [1].



Мідь широко застосовується в термоелектричному приладобудуванні в якості матеріалу для комутації термоелементів. Тому дослідження властивостей матеріалів на основі  $Cu$ , зокрема, мідних нанокompозитів, має важливе значення для термоелектрики.

Мідь активно використовується як промисловий і функціональний метал для різних теплових і електронних застосувань, тобто електронного упакування, електричних контактів і електродів для контактного зварювання. Діапазон пристроїв може бути значно розширений від датчиків температури до гнучких термоелектричних генераторів масового виробництва [2]. Це пояснюється доброю тепло- і електропровідністю міді, її високою пластичністю й відмінним опором до корозії й окислення. Проте, низька механічна міцність і неприйнятна зносостійкість міді обмежують її застосування [3 – 7].

Сприятливі теплові й механічні властивості можуть бути досягнуті при змішуванні відповідних металевих і керамічних фаз для одержання композиту. Включення зміцнюючих часток  $SiC$  у металеві композити на основі  $Cu$  поліпшують їхні механічні й трибологічні характеристики. Композити з металевою матрицею  $Cu/SiC$ , завдяки своїй відмінній електро- і теплопровідності, поліпшеним значенням твердості, протизношення і фрикційним властивостям стали предметом масштабних досліджень [8 – 10].

Характеристики металевих композитів на основі  $Cu$ , зміцнених м'якими частками  $Gr$ , який є твердим мастильним матеріалом, що володіють хорошою провідністю й протизадирними властивостями, наведені в [11 – 12].

Застосування одного типу зміцнення в міді іноді приводить до погіршення її фізичних властивостей. Тому перевіряється концепція використання двох різних типів зміцнення в мідній матриці. Для компенсації цих ефектів графіт як твердий мастильний матеріал, що володіє хорошою теплопровідністю, може бути диспергований у мідь поряд з  $SiC$  [13 – 15].

Однак, інформації про технологію й характеристики цих нових шаруватих гібридних композитів на основі міді недостатньо. Дане дослідження проведене з метою вивчення комбінованого ефекту графіту й  $SiC$  у матриці  $Cu$  при виготовленні багатошарового гібридного композита з металевою матрицею  $Cu$  – графіт –  $SiC$  шляхом пошарового ущільнення й спікання під тиском зі змінною рівною ваговою часткою 3, 6, 9 і 12 %  $SiC$  і часток  $Gr$ . Результати цього експериментального аналізу й випробування термофізичних властивостей багатошарових і одношарових композитів  $Cu/SiC/Gr$  стануть корисними рекомендаціями для виробників.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### Матеріали й одержання композитів

Для одержання композитів як сировина використовувалися технічно чисті порошки міді, олова,  $SiC$ , сульфату барію, графіту й стеарата цинку. У цьому дослідженні використовувалися частки карбиду кремнію середнього розміру 45 мкм і частки графіту середнього розміру 90 мкм.

Для одержання композита  $Cu$  – графіт –  $SiC$  порошки змішували в міксері протягом 30 хв. для рівномірного розподілу й однорідного перемішування порошоків міді, графіту й  $SiC$ . Суміші порошоків були піддані холодному пресуванню за допомогою одноосьового штампа, що пресує під тиском 500 МПа протягом 15 хв., а потім спіканню в трубчастій печі при 750 °C протягом 90 хв. в атмосфері аргону при збереженні однакових параметрів пресування й спікання. На даний момент ми одержали композити  $D$  і провели випробування зразків № 2.

Ці зразки зазнали циклу затвердіння, рекомендованого виробником. Добавка олова вносилося з метою полегшення спікання рідкої фази для поліпшення ущільнення. На даному

етапі ми обробили багат шарові гібридні композити (A, B і C) для випробування зразків № 1. Зразки мають однакову структуру, тобто матрицю Cu, фізичні розміри, і відрізняються тільки зміцненням SiC/Gr і укладанням шаруватого композита відповідно до таблиці.

Таблиця

вміст зміцнюючих і матричних матеріалів

Композит	Шари	Карбід кремнію (SiC), %	Графіт (Gr), %	Матриця
A	3	9	9	1 % Sn, 10 % BaSO <sub>4</sub> і 83 % Cu
B	3	6	6	1 % Sn, 10 % BaSO <sub>4</sub> і 77 % Cu
C	3	3	3	1 % Sn, 10 % BaSO <sub>4</sub> і 81 % Cu
D	1	9	9	1 % Sn, 10 % BaSO <sub>4</sub> і 81 % Cu

### Методики випробування

#### Випробування зразків №1: одно- і багат шарові гібридні композити з металевою матрицею Cu

Були відлиті композити необхідного діаметра й довжини. Частки карбїду кремнію мали форму твердого кристала, а частки карбїду – форму пластівців.

Різні зразки були прецизійно зважені на електронних вагах з точністю до 0.1 мг. У цілому, експериментальні дані, отримані на трьох зразках, вирізаних з одного композита, були прийняті як середнє значення.

Характеристики зношування й тертя композитів були вивчені за допомогою керованого комп'ютером дискового лабораторного інерційного гальмового динамометра на повітрі при температурі навколишнього середовища (25 – 30 °C).

Випробування на стиск проводилися на універсальній випробувальній установці зі швидкістю деформації 0.001 м/с. Розміри зразка для стискування й теплового розширення становили 5 мм × 5 мм × 20 мм. Коефіцієнт теплового розширення зразків був випробуваний від 20 °C до 200 °C, зі швидкістю нагрівання 5 °C/хв, за допомогою платинового горизонтального дилатометра Linesis 75.

#### Випробування зразків № 2: Один шар, 10 % BaSO<sub>4</sub> і 78 % – 87 % Cu, змінний вміст SiC/Gr 3, 6, 9 і 12 %:

Вимірювання густини проводилися для визначення рівнів пористості зразків. Густина зразків вимірювалася по стандарту ISO 2738. Виміряна густина порівнювалася з величиною, отриманою з використанням правила аддитивності, для того щоб визначити об'ємну частку пористості.

Для вимірювання електричного опору зразка застосовувався чотирьохзондовий вимірювальний прилад, де два зонди з'єднувалися з амперметром, а два інших – з вольтметром.

### Результати й дискусія

#### Густина і пористість

На рис. 1 показана зміна відносної густини для одношарових гібридних композитів Cu – графіт – SiC, що містять 3, 6, 9 і 12 % SiC і 3, 6, 9 і 12 % графіту. Відсоток пористості в композитах зростає з ростом вмісту зміцнень, як показано далі на рис. 4. Графіт – це твердий мастильний матеріал, який полегшує рух і перегрупування матриці й зміцнюючих часток, що

приводить до підвищення густини. Помічено також, що величина відносної густини зростає зі збільшенням вмісту SiC. Густина композита залежить від об'ємної частки м'якої й твердої фази. При низькій частці SiC тверда частка добре диспергує, а м'які частки графіту й Cu можуть деформуватися й заповнювати пробіли, і залежно від вмісту графіту досягається величина густини близько 85 %. Об'ємна частка пористості, її розмір і розподіл у композиті з литою металевою матрицею відіграють важливу роль при контролі механічних властивостей матеріалу. Рівні пористості повинні бути зведені до мінімуму.

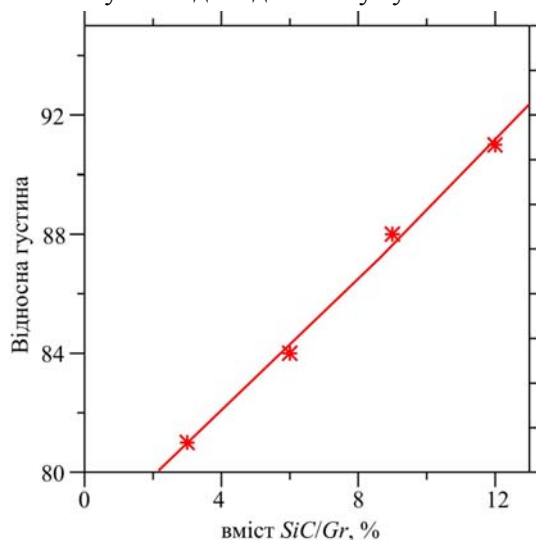


Рис. 1. Зміна густини зі збільшенням вмісту SiC/Gr.

### Опір зношування

Як показано на рис. 2, зі збільшенням вмісту SiC/Gr і шарів, швидкість зношування гібридних композитів з металевою матрицею Cu/SiC/Gr зменшується.

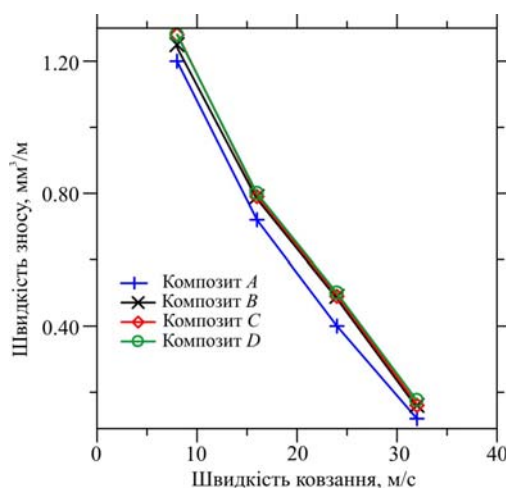


Рис. 2. Вплив добавки SiC/Gr на швидкість зношування матриці досліджених композитів.

Установлено, що кількість графіту, випущеного на поверхню зношування, утворює трибоплівку на контактних поверхнях. Це знижує швидкість зношування. Наявність графітового трибошару (або механічно змішаного шару) також підвищує стійкість від заклинювання й дозволяє працювати при змащенні тонким шаром без стирання. Збільшення виступу часток SiC приводить до утворення більш стійкої мастильної плівки на трибоповерхні гібридних композитів.

### Ефективність гальмування

Як показано на рис. 3, кількість графіту, випущеного на поверхню зношування, утворює трибоплівку на контактних поверхнях. Це зменшує загальний коефіцієнт тертя. Крім того, композити *D* демонструють дуже високий коефіцієнт тертя 0.565 при 4 м/с. Це високе тертя не приводить до поліпшення ефективності гальмування або опору зношуванню. Утворення окалини, більша участь графіту в ковзанні, ослаблення адгезивних і абразивних фрикційних контактів зменшують сили тертя на границі розділу зі збільшенням швидкостей ковзання.

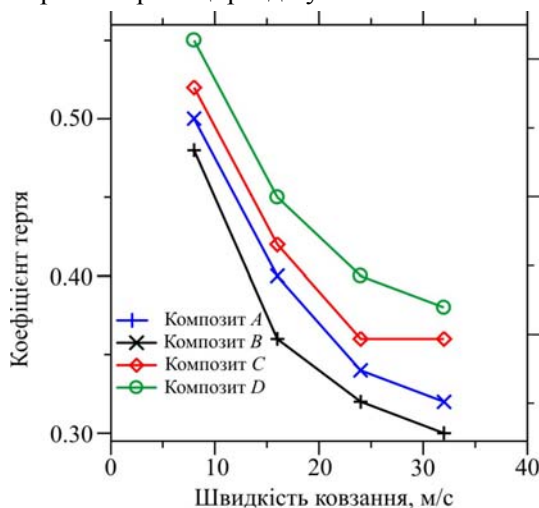


Рис. 3. Вплив швидкості ковзання на середній коефіцієнт тертя композитів.

### Теплове розширення й пористість

З рис. 4 видно, що КТР шаруватого композиту нижче, чим в одношарового. По мірі збільшення об'ємної частки SiC/Gr, КТР виявляє тенденцію до лінійного зниження з ростом пористості.

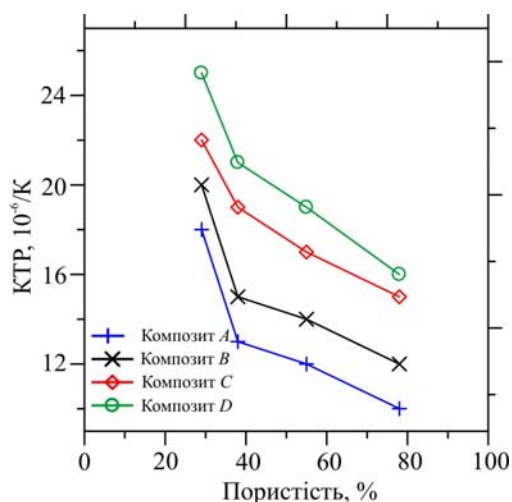


Рис. 4. Коливання КТР для різних композиційних матеріалів з порошковим наповнювачем (температура: 100 °C).

Пакувальні матеріали в мікроелектроніці повинні мати високу теплопровідність для розсіювання тепла й низький КТР для зниження невідповідності теплового розширення між пристроями. Із графіка на рис. 4 випливає, що КТР гібридних композитів Cu-SiC-Gr знижується зі збільшенням % зміцнення. Введення великої кількості графіту в матрицю сплаву Al-Si впливає на

стабільність розмірів. Результати показали, що частки графіту поглинають теплове розширення завдяки своїй шаруватій структурі.

### Міцність на стискування

На рис. 5 наведена крива міцності на стискування – деформації для композитів Cu – графіт – SiC. Слід зазначити, що міцність на стискування шаруватого композита більша, чим в одношарового. Це пояснюється більш високою густиною й твердістю композитів. Помічено, що межа міцності при вигині тришарових композитів на основі Cu набагато вища, чим в одношарового, у зв'язку із залишковими стискаючими напругами в зовнішньому шарі.

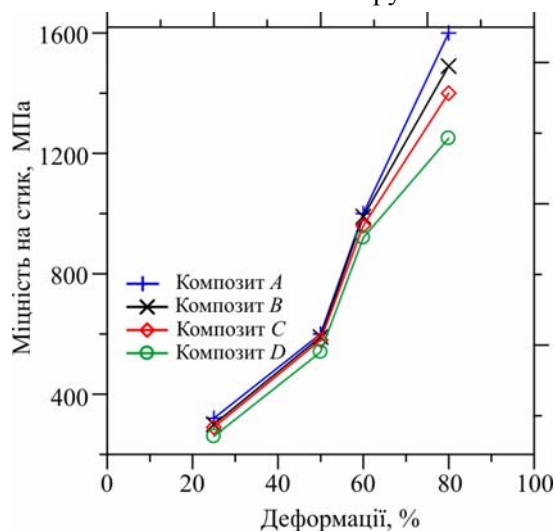


Рис. 5. Вплив об'ємної частки зміцнень на міцність на стискування.

### Електропровідність

З рис. 6 видно, що електропровідність шаруватих гібридних композитів Cu, що містять 3, 6, 9 і 12 SiC і 3, 6, 9 і 12 % графіту виявляє тенденцію до лінійного зниження з ростом SiC/Gr. SiC на основі кераміки створює бар'єр для руху електронів міді, забезпечуючи електропровідність.

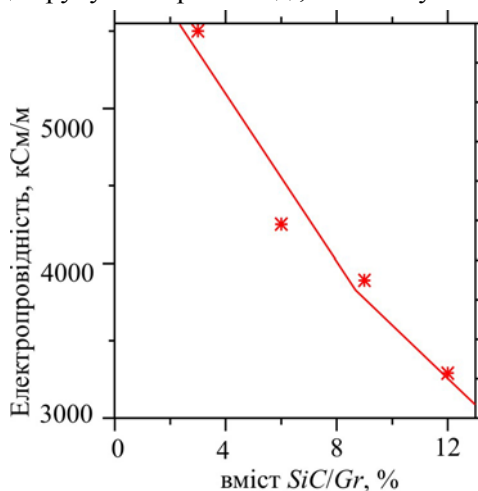


Рис. 6. Вплив об'ємної частки зміцнень на електропровідність.

Частки SiC, додані до чистої міді, подвоюють електричний опір шляхом викривлення структури, тому електропровідність композитів знижується зі збільшенням об'ємної частки SiC [13].

Композити з металевою матрицею на основі Cu з дуже низьким відсотком SiC/Gr (0–4 %) настійно рекомендуються для застосування в багатьох електричних контактах, теплових і електронних блоках, тому що мають високу електропровідність.

## Висновки

Проведені випробування композитів дозволили зробити наступні висновки:

1. Гібридні композити Cu були успішно отримані шляхом пошарового ущільнення й спікання під тиском зі змінною дисперсією часток SiC і Gr. Нами вивчені термофізичні властивості гібридних композитів Cu/SiC/Gr у тришаровій і одношаровій конфігурації, що містять 3, 6, 9 і 12 % SiC і 3, 6, 9 і 12 % графіту.
2. Технологія, застосовувана в даній роботі, дозволить реалізувати електричні контакти, фрикційні матеріали, гальма, теплові й електронні блоки з гібридних композитів з металевою матрицею Cu-Gr/SiC.

## Література

1. Baoli Du, Ruizhi Zhang, Kan Chen, Amit Mahajan, and Mike J. Reece, The Impact of Lone-Pair Electrons on the Lattice Thermal Conductivity of the Thermoelectric Compound  $CuSbS_2$ , *J. Mater. Chem. A* **5**(7), 3249 – 3259 (2017).
2. Virgil Andrei, Kevin Bethke, and Klaus Rademann, Adjusting the Thermoelectric Properties of Copper(I) Oxide – Graphite – Polymer Pastes and the Applications of Such Flexible Composites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 10700 – 10707 (2016).
3. Lekka M., Koumoulis D., Kouloumbi N., and Bonora P.L., Mechanical and Anticorrosive Properties of Copper Matrix Micro- and Nano-Composite Coatings, *Electrochim Acta* **54**, 2009, P. 2540 – 2546.
4. Zhan Y., Zhang G. The Effect of Interfacial Modifying on the Mechanical and Wear Properties of SiCp/Cu Composites, *Mater Lett* **57**, 2003. P. 4583 – 4591.
5. Shu K.M., Tu G.C. The Microstructure and the Thermal Expansion Characteristics of Cu/SiCp Composites, *Mater Sci Eng A* **349**, 2003. P. 236 – 247.
6. Zhu J., Liu L., Zhao H., Shen B., and Hu W. Microstructure and Performance of Electroformed Cu/nano-SiC Composite, *Mater Des* **28**, 2007. P. 1958 – 1962.
7. Schubert Th., Trindade B., Weibgarber T., and Kieback B., Interfacial Design of Cu-based Composites Prepared by Powder Metallurgy for Heat Sink Applications, *Mater.Sci.Eng.A* **475**, 2008. P. 39 – 44.
8. Mohsen Barmouz, Mohammad Kazem Besharati Givi, and Javad Seyfi, On the Role of Processing Parameters in Producing Cu/SiC Metal Matrix Composites via Friction Stir Processing: Investigating Microstructure, Microhardness, Wear and Tensile Behavior, *Materials Characterization* **62**, 2011. P. 108 – 117.
9. Shu K.M., Tu G.C., Fabrication and Characterization of Cu-SiCp Composites for Electrical Discharge Machining Applications, *Mater Manuf Processes* **16**(4), 2001. P. 483 – 502.
10. Sapate S.G., Uttarwar A., Rathod R.C., and Paretkar R.K. Analyzing Dry Sliding Wear Behaviour of Copper Matrix Composites Reinforced with Pre-Coated SiCp Particles, *Mater Des* **30**, 2009. P. 376 – 386.
11. Zhan Y., Zhang G., The Role of Graphite Particles in the High-Temperature Wear of Copper Hybrid Composites against Steel, *Mater.Des.* **27**, 2006. P. 79 – 84.

12. Qin Y., Wu Y., Wang D., Li P., Huang X., and Zheng Y., Influence of SiC Particle Size on the Wear Properties of SiC/Cu Composites, *Adv.Mater.Res.*311 – 313, 2011. P. 635 – 639.
13. Prabhu T.Ram, Varma V.K., and Srikanth Vedantam, Tribological and Mechanical Behavior of Multilayer Cu/SiC/Gr Hybrid Composites for Brake Friction Material Applications, *Wear* 317, 2014. P. 201 – 212.
14. Ramesh C.S., Ahmed R.N., Mujeebub M.A., and Abdullah M.Z., Development and Performance Analysis of Novel Cast Coppe – SiC – Gr Hybrid Composites, *Mater. Des.* 30, 2009. P. 1957 – 1965.
15. Meher A.& Chaira D. Effect of Graphite and SiC Addition into Cu and SiC Particle Size Effect on Fabrication of Cu – Graphite – SiC MMC by Powder Metallurgy, Published online by Trans Indian Inst Met (2017).

Надійшла до редакції 21.10.2016



Шафранюк В.П.

## Шафранюк В.П.

Вищий державний навчальний заклад України  
«Буковинський державний медичний університет»,  
Театральна площа, 2, Чернівці, 58000, Україна

### ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЛАКСАЦІЇ МЕХАНІЧНИХ НАПРУГ У РЕАЛЬНИХ КРИСТАЛАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ДИФРАКЦІЙНОГО МУАРУ

*У роботі наведені результати дослідження полів деформації, які виникають в околі локальних пошкоджень у монокристалах кремнію та германію методом рентгенівського дифракційного муару. З'ясовано, що релаксація полів деформації навколо механічних пошкоджень (відбитків і подряпин, лазерних пошкоджень) відбувається навіть за кімнатної температури, а також за температур відпалу від 473 К до 1073 К. Низькотемпературна релаксація є результатом зміщення атомів через ослаблення хімічних зв'язків, а високотемпературна є результатом руху дислокацій у площинах  $\{111\}$  і напрямках  $\langle 110 \rangle$ .*

**Ключові слова:** подряпини, відбитки індентора, рентгенівський інтерферометр, муарові смуги, термоелемент, термоохолоджувач.

*The paper presents the results of research on the strain fields arising in the vicinity of local damages in silicon and germanium single crystals using X-ray diffraction moire method. It is established that relaxation of strain fields around mechanical damages (indenter marks and scratches, laser induced damages) takes place even at room temperature, as well as at annealing temperatures from 473 K to 1073 K. Low-temperature relaxation results from atomic displacement due to weakening of chemical bonds, whereas high-temperature relaxation results from dislocation motion in  $\{111\}$  planes and  $\langle 110 \rangle$  directions.*

**Key words:** scratches, indenter marks, X-ray interferometer, moire fringes, thermoelement, thermal cooler.

## Вступ

Актуальною проблемою в термоелектриці є отримання якісних та надійних омичних контактів метал – термоелектричний матеріал. Під час створення таких контактів на їх якість та надійність впливає структурна досконалість приповерхневих шарів термоелектричних матеріалів. У більшості випадків структура металевий шар- термоелектричний матеріал містить області локальних механічних напруг, які зв'язані з наявністю міжфазових границь і локальних пошкоджень поверхні матеріалів [1]. Термічна обробка, яка передбачена технологією створення контактів до високотемпературних термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів германій-кремній призводить до релаксації локальних механічних напруг і формування дислокаційних скупчень [2]. Фізичні закономірності процесу релаксацій механічних напруг у планарних контактних структурах дають можливість вирішити проблему



збереження структурної досконалості термоелектричних матеріалів, що є необхідною умовою для створення якісних та надійних контактів у термоелектричних матеріалах. При сучасній мікромініатюризації напівпровідникових пристроїв і термоелектричних модулів потрібно знати, на якій відстані слід розміщувати робочі елементи від скрайбованих рисок, оскільки поля деформацій впливають на електричні параметри даних пристроїв. Дані, які відомі по динамічним властивостям дислокацій у напівпровідниках, одержані в основному, виходячи з вимірювання швидкості руху дислокацій [2] під дією постійної у часі напруги, тоді як утворення дефектів у реальних напівпровідникових структурах виникає у полі змінних напруг. В роботі [2] методами рентгенівської топографії встановлено, що під час скрайбування поля деформацій мають протяжність  $\sim 100 - 150$  мкм.

Отже, дослідження процесу релаксації локальних механічних напруг є актуальним. Метод рентгенівського дифракційного муару (РДМ) є надзвичайно чутливим до незначних деформацій ( $10^{-4} - 10^{-8}$ ) та відносних поворотів ( $0.1 - 0.001''$ ) атомних площин і дозволяє з високою точністю вимірювати абсолютні значення довжини хвиль та періодів кристалічних решіток, визначати показники заломлення та дисперсійні поправки різних речовин, досліджувати неоднорідність термоелектричних твердих розчинів *Ge-Si*, *Bi-Te*, біологічних об'єктів фазовою муаровою топографією, визначати вектор Бюргерса одиничних дислокацій [3 – 8]. За своєю універсальністю метод РДМ значно перевищує усі відомі рентгенівські дифракційні методи. Саме тому у даній роботі використовується метод (РДМ) для вивчення релаксації полів деформацій в реальних кристалах, які виникають навколо локальних пошкоджень (відбитків індентора, подряпин, лазерних ушкоджень – кратерів) у поверхневих шарах кремнію і германію при різних температурах відпалу.

## Методи дослідження

Дослідження проводилось на зразках інтерферометрах, виготовлених з досконалих монокристалів кремнію і германію. Перед нанесенням локальних механічних пошкоджень на вихідну поверхню кристал-аналізатора, інтерферометри попередньо досліджувались. Досліджувані окремі інтерферометри частково містили структурні муарові смуги і були безмуаровими, тобто досконалими. Локальні механічні пошкодження у поверхневих шарах на вихідній поверхні кристал-аналізатора кремнію, германію орієнтації (111), (100), (110) моделювали за допомогою відбитків мікротвердості, подряпин і лазерних пошкоджень. Муарові картини отримувались в  $SuK_{\alpha}$  - випромінюванні з допомогою скануючої камери вздовж вектора дифракції. Відбитки й подряпини наносились алмазним індентором на мікротвердомірі на вихідну поверхню кристал-аналізатора інтерферометра в різних кристалографічних напрямках при різних навантаженнях. Лазерне пошкодження поверхні, яке проявлялося у вигляді кратера, проводилося за допомогою неодимового лазера на поверхні аналізатора (111).

## Результати дослідження

Під час нанесення подряпини варто розрізняти два процеси: вдавлювання і рух індентора по поверхні кристала. В околі подряпини виникає зона пластично-деформованого матеріалу, пронизаного мікротріщинами і виколками, а також зона пружних напруг, зв'язаних з наклепом. Величина деформованої області в околі відбитків мікроіндентора і подряпин може бути визначена з муарових картин [5].

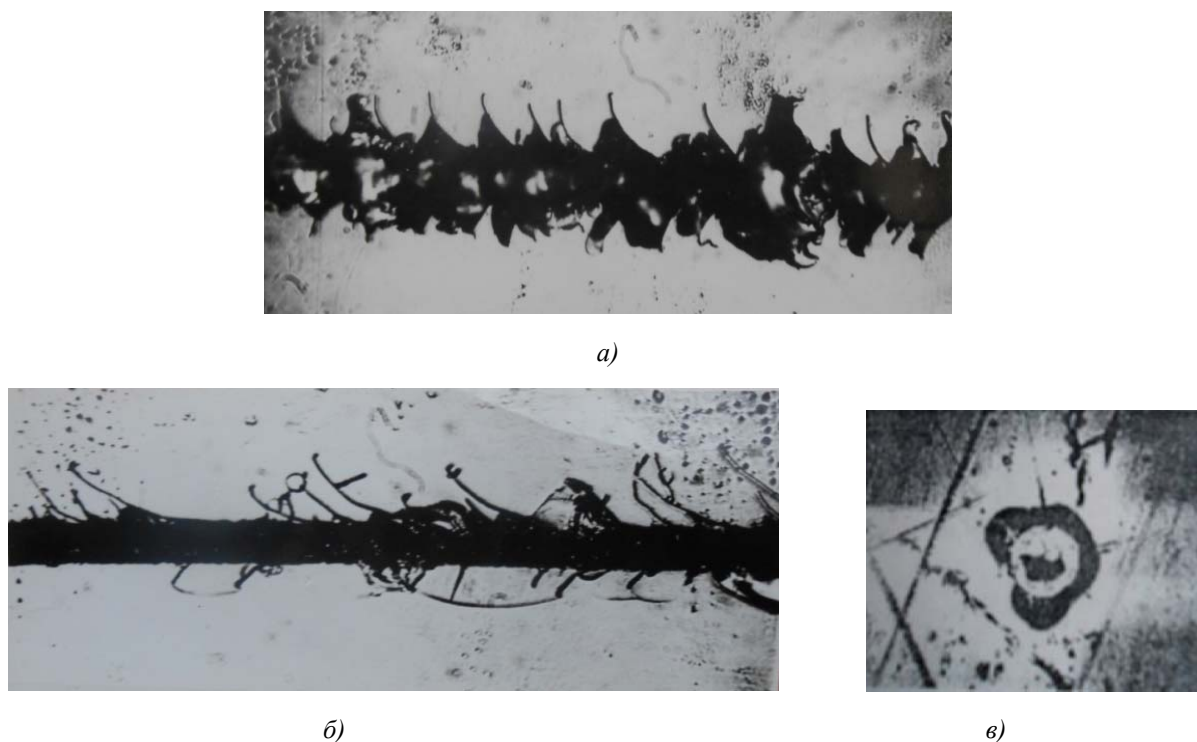
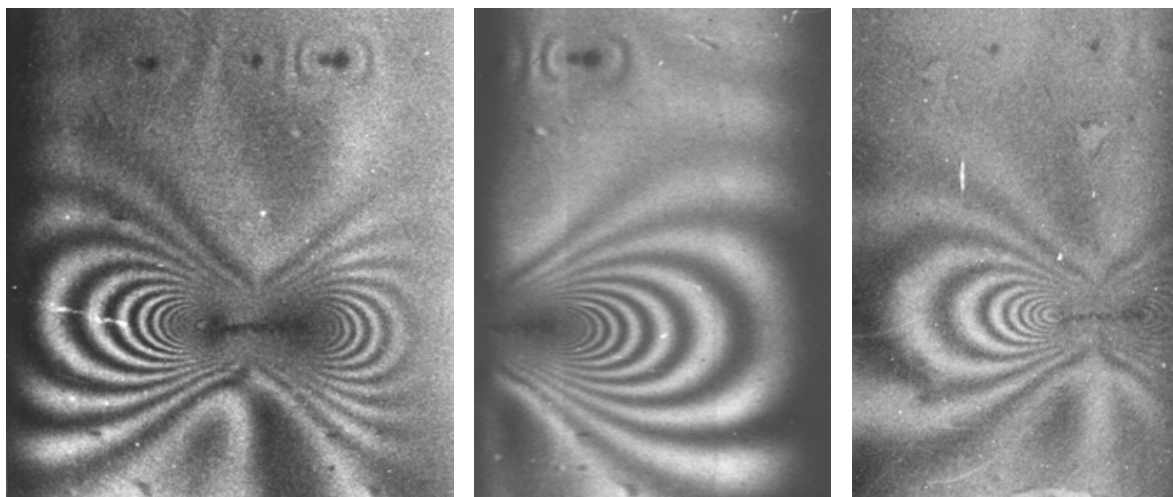


Рис. 1. Вид подряпин в різних кристалографічних напрямках на поверхні аналізатора:  
 а) в напрямі  $[110]$ , б) в напрямі  $[11\bar{2}]$ , в) зображення лазерного пошкодження на поверхні  $(111)$ .

На рис. 2 зображена муарова картина від подряпини і відбитків індентора при різних навантаженнях 15, 20, 25 г, нанесених на вихідну поверхню кристал-аналізатора досконалого кремнієвого інтерферометра. Напрямок подряпини збігається з напрямком вектора дифракції  $g$  при навантаженні 25 г та довжиною 2 мм. Муарові картини були одержані за допомогою скануючої камери у  $CuK_{\alpha}$  - випромінюванні уздовж вектора дифракції. Муарова картина є симетричною відносно центру подряпини, розділеної нульовою муаровою смугою, яка відповідає результуючому деформаційному полю від подряпини. Від нульової смуги ліворуч та праворуч спостерігається 12 – 14 муарових смуг, відстань між якими при наближенні до країв подряпини зменшується, що дає можливість трактувати про зростання деформації. Відомо, що муарова смуга представляє собою геометричне місце точок однакових зміщень в напрямку вектора дифракції, оскільки, на відстані рівній періоду муарової смуги, величина зміщення рівна міжплосинній відстані досконалої решітки. Від даної подряпини було теж одержана інтерферограма при повороті інтерферометра на 90 градусів з використанням відбивання  $(022)$ , коли вектор дифракції перпендикулярний до цієї подряпини. Зображення подряпини на муаровій картині являє собою переривчасту світлу лінію, яка обмежена з двох сторін темним ореолом, а дифракційний контраст від подряпини (рис. 2), коли вектор дифракції паралельний їй, складається з чорно-білих пелюстків. Муарові смуги огинають подряпини.

На муарових картинах (рис. 2) одночасно спостерігаються дифракційні зображення подряпини і відбитків, локалізовані біля них і далекодіючі поля деформації у вигляді муарових смуг. З муарових картин видно, що поля пружної деформації відбитків поширюються на великі відстані, які в багато разів більші за реальні їхні розміри  $d$ . Визначені розміри областей контрасту  $D$  вздовж вектора дифракції дають можливість стверджувати про їхню асиметричність. Лінія асиметрії дифракційного контрасту відносно площин відбивання збігається з лінією нульового контрасту, перпендикулярна до вектора дифракції. Зменшуючи

навантаження і розмір відбитку, вдалося показати, що відношення величини контрасту до розміру відбитка зростає і це, швидше за все, пояснюється особливостями релаксації напруг у поверхневих шарах кремнію. Зменшення  $D/d$  при збільшенні навантаження і зростанні розмірів відбитку можна пояснити тим, що у монокристалі кремнію під індентором настає межа крихкості руйнування і у процесі виникнення мікротріщин проходить скидання залишкових напруг.



а) б) в)

Рис. 2. Муарові картини подряпини і відбитків, одержаних від різних областей аналізатора інтерферометра в  $\text{SiK}_\alpha$ - випромінюванні при кімнатній температурі (а, б, в) після відпалу при температурі 673 К. Відбивання  $(0\bar{2}2)$ ,  $\times 10$ .

На рис. 2. в зображена муарова картина при відпалі інтерферометра при температурі 673 К на повітрі. З муарових картин (рис. 2.) видно, що відбувається часткова релаксація напруг в околі відбитків індентора і подряпин.

На дифракційних муарових картинах розрізняють три характерних залежності періоду муарових смуг від величини деформації:  $\Lambda_d = \frac{d_0 d}{|d - d_0|} = \frac{1}{\Delta g}$  – дилатаційний муар, ротаційний

муар –  $\Lambda_r = \frac{1}{\Delta g_r} = \frac{d_0}{\theta}$ , змішаний муар –  $\frac{1}{\Lambda} = \sqrt{\left(\frac{1}{\Lambda_d}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Lambda_r}\right)^2}$ . Вимірюючи періоди між муаровими смугами і їх нахил відносно відбиваючих площин за допомогою співвідношень:

$$d = \Lambda \left[ 1 + \left( \frac{\Lambda}{d_0} \right)^2 + 2 \frac{\Lambda}{d_0} \cos \phi \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \theta = \frac{\sin \phi}{\frac{\Lambda}{d_0} + \cos \phi} \quad (1)$$

розраховані відносні деформації  $\frac{\Delta d}{d_0}$  і повороти атомних площин  $\theta$  в кристал-аналізаторі.

Відносні деформації змінюються від  $2 \times 10^{-6}$  до  $5 \times 10^{-7}$ , а повороти атомних площин від 0.0025 до 0.05 кутових секунди.

На рис. 3 представлені криві залежностей відносної деформації від віддалі від краю подряпини для різних температур відпалу. Аналіз проведених досліджень показує, що процеси релаксації напруги у кристалі кремнію при температурах відпалу від 293 К до 873 К проходять за різними механізмами: 1) початкова релаксація напруг у результаті зміщення атомів із-за

ослаблення хімічних зв'язків при підвищенні температури; 2) високотемпературна релаксація проходить за рахунок руху дислокацій по площинах  $\{111\}$  і напрямках  $\langle 110 \rangle$  [5].

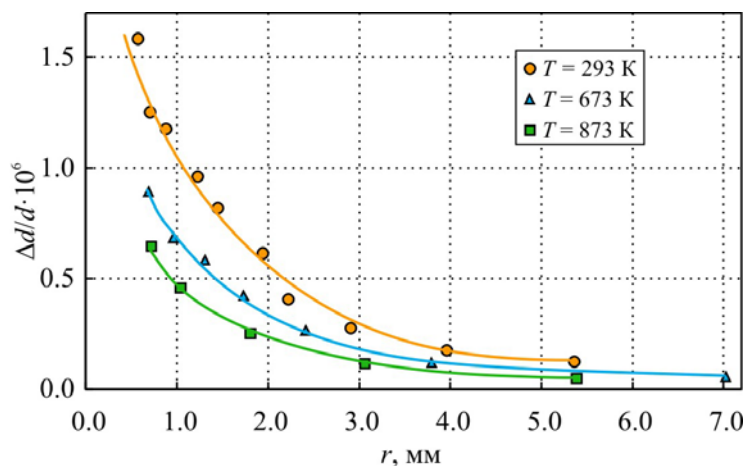
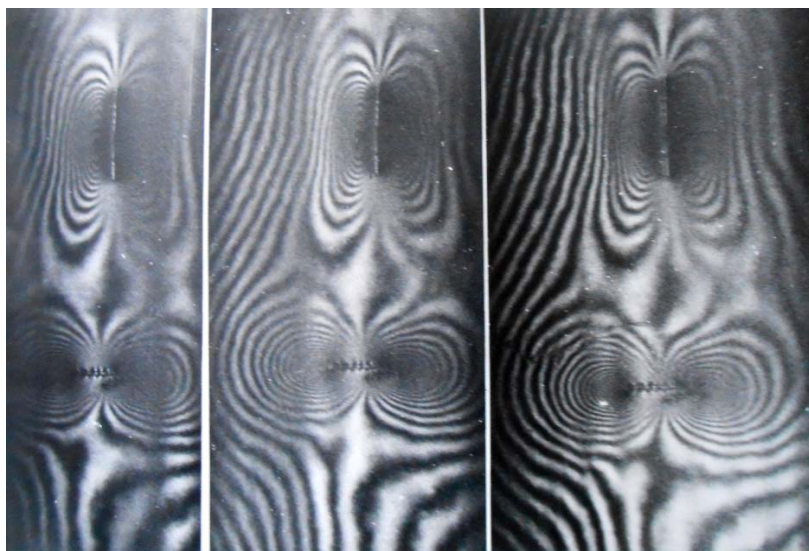


Рис. 3. Криві залежностей відносної деформації від краю подряпини (рис. 2).

У роботі теж проведені дослідження, як зображаються подряпини в структурному дилатаційному муарі, які нанесені в різних напрямках до вектора дифракції (рис. 4). Дані інтерферограми (рис. 4) одержані від кремнієвого інтерферометра, на вихідну поверхню якого нанесено дві подряпини 1.5 мм і 2 мм відповідно паралельно і перпендикулярно до вектора дифракції  $g_{220}$  при навантаженні 40 г.



а) б) в)

Рис. 4. Муарові картини подряпин нанесених на поверхню (111) аналізатора Si в напрямках  $[110]$  та  $[11\bar{2}]$  при навантаженні 0.4 Н: а – 1 доба після нанесення подряпини; б – 5 діб; в – 12 діб,  $\times 8$ .

Структурні муарові смуги розсуваються полем пружних деформацій, які виникли в області подряпин. На муарових картинах (рис. 4) чітко видна структура дифракційного контрасту подряпин. Одержані інтерферограми в різний час (1, 5, 12 діб, рис. 4), дали можливість виявити, що навіть при кімнатній температурі відбувається релаксація напруг

навколо подряпин, які проявляються у зміні контрасту, розщепленні муарових смуг і зміні періоду між ними. Таку зміну іншими методами зафіксувати практично неможливо, оскільки зміна деформованої області кристала в околі подряпини пройшла на міжплощинну відстань ( $1.920752 \text{ \AA}$ ).

Кількість додаткових муарових смуг навколо подряпини залежить від навантаження на індентор (рис. 4, 5). Структурні муарові смуги в центрі подряпини розділені нульовою темною муаровою смугою, відносно якої муарова картина є частково симетричною (рис. 5).

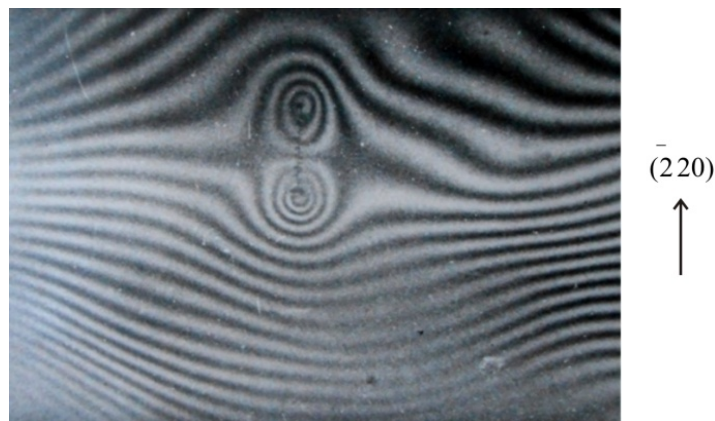


Рис. 5. Зображення подряпини в структурному муарі, нанесеної на поверхню аналізатора  $(111)$  у напрямку  $[\bar{1}10]$  при навантаженні  $0.15 \text{ Н}$ . Відбивання  $(\bar{2}20)$ ,  $\times 8$ .

Необхідно зазначити, що на інтерферограмах одночасно спостерігається дифракційне зображення подряпини, яке локалізоване поблизу неї і деформаційних полів, які проявляються у вигляді муарових смуг на значних відстанях. Розміри областей дифракційного і муарового контрастів  $L$  в десятки і сотні разів перевищують геометричні розміри подряпин. При збільшенні ширини подряпини відношення  $L/d$  ( $d$  – ширина подряпини) зменшується. Це зв'язано з тим, що під дією великих навантажень настає границя крихкого руйнування, внаслідок чого виникають тріщини і відбувається часткова релаксація пружних напруг.

У даній роботі теж аналізувалось, як зображується подряпина в залежності від її глибини у дифракційній муаровій картині. Для цього використовувався інтерферометр, який містив ротаційний муар, відповідно якому відносний поворот атомних площин відповідав  $0.025$  сек. Аналізатор інтерферометра встановлювався під кутом  $30$  хв. в площині протягування, внаслідок чого індентор заглиблювався у поверхню.

На рис. 6 представлені муарові картини з двома подряпинами, нанесеними на площину аналізатора  $(110)$  в напрямку  $[001]$ . Вектор дифракції  $g(\bar{2}20)$  перпендикулярний до слідів подряпин. Сформоване сумарне поле пружних деформацій від двох подряпин розміщене по одну сторону від них.

Сім ближчих муарових смуг до подряпини з досконалої частини кристала згинаються і закінчуються біля подряпини. Сім наступних муарових смуг починаються на подряпині згинаються і через певний проміжок закінчуються на ній, що свідчить про знакоперемінний характер згину атомних площин. При незначних згинах аналізатора інтерферометра місцеположення муарових смуг змінюється, відбувається зміна контрасту муарових смуг, але структура поля деформацій не змінюється (рис. 6б).

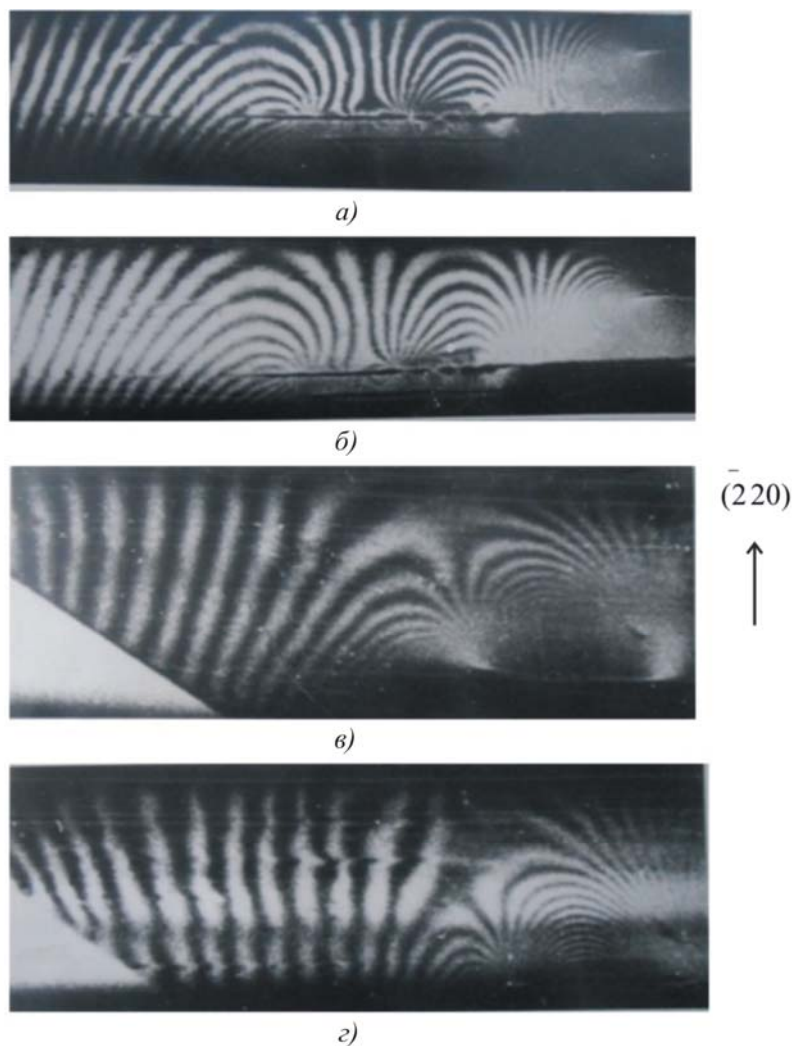


Рис. 6. Інтерферограми системи подряпин: а, б – подряпини нанесені на поверхню (110) аналізатора Si у напрямку [001]; в, г – релаксація напруг після відлому пластини вздовж лінії подряпини. Відбивання  $(\bar{2}20)$ ,  $\times 10$ .

У даному випадку область деформацій, визначена з муарових картин (рис. 6), у напрямку [110] досягає 1 мм. Після відлому пластини аналізатора пластини вздовж лінії подряпини, зона деформаційної області зменшилась до 0.45 мм, оскільки відбулась релаксація напруг, що є наслідком зміни муарових картин (рис. 6в, г). Зміщення деформованої області кристал-аналізатора відбулось на міжплощинну відстань, оскільки контраст муарової смуги змінився на протилежний. На муаровій картині (рис. 6г) у роздвоєній муаровій смугі видно 12 додаткових смуг, що свідчить про наявність дислокацій, оскільки кожна додаткова смуга відповідає дислокації.

Від даної системи подряпин була також знята муарова картина з використанням відбивання (004), коли вектор дифракції був паралельним до ліній подряпин (рис. 7).

Кількість додаткових смуг біля подряпини на одиницю довжини є велика. У верхній частині інтерферограми видно зображення дислокації, яка зображається у вигляді двох додаткових напівсмуг. Кількість додаткових смуг у муаровій картині  $N$  визначається проекцією вектора Бюргерса на нормаль до відбиваючих площин  $N = (qb)$ , для повних дислокацій  $N$  – ціле число і дислокація у муаровій картині проявляється у вигляді одної або декількох додаткових смуг.

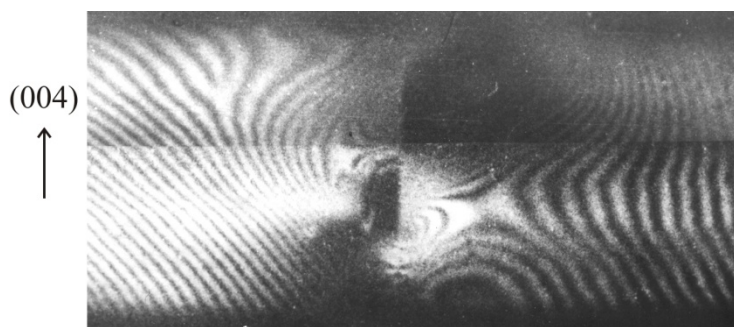
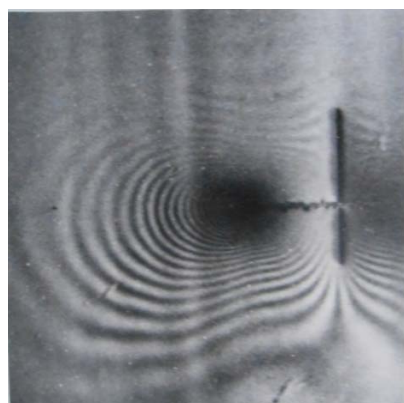


Рис. 7. Інтерферограма подряпин, відбивання (004),  $\times 10$ .

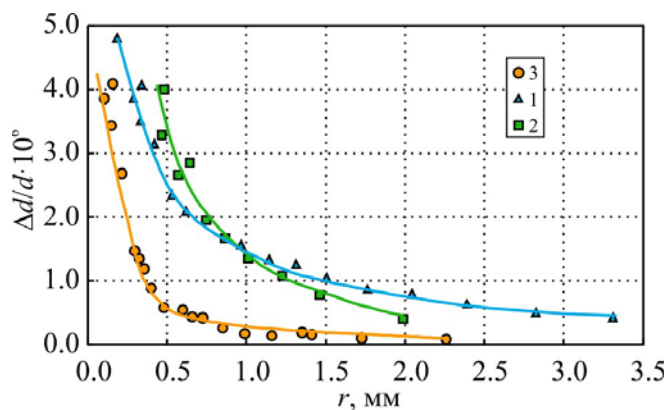
Особливий інтерес представляє дослідження полів деформацій, які виникають в околі перетину двох подряпин. Такий спосіб скрайбування широко використовується при виготовленні мікросхем. Вище було продемонстровано, що поля деформацій суттєво залежать від орієнтації ліній подряпин відносно кристалографічних напрямків. Для даного випадку подряпини наносились на вихідну поверхню (111) аналізатора досконалого германієвого інтерферометра при навантаженні 0.15 Н в напрямках  $[110]$  і  $[\bar{1}\bar{1}2]$ .

Як видно із рис. 8, характер і величина деформацій атомних площин залежить від відстані до подряпини і її орієнтації відносно вектора дифракції. Результуюча муарова картина від двох подряпин, які перетинаються, представляє собою систему муарових смуг, які огинають подряпину, паралельну до вектора дифракції, і закінчуються на подряпині, перпендикулярній до нього.

На рис. 8б представлені криві залежності відносних деформацій атомних площин від відстані до подряпини в різних напрямках. Залежність відносної деформації атомних площин від відстані від подряпини відповідає функції  $-1/r$  ( $r$  – відстань від краю подряпини), що свідчить про дислокаційну структуру. Структура полів зміщень практично не змінюється при наявності в інтерферометрі дилатаційного, ротаційного чи фазового муарів.



а)



б)

Рис. 8. а – інтерферограма подряпин, які перетинаються нанесених у напрямках  $[\bar{1}10]$  і  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , відбивання  $(\bar{2}20)$ ,  $\times 10$ , б – залежність відносної деформації атомних площин від відстані від краю подряпини проведеної у напрямку  $[\bar{1}10]$ : 1 –  $[\bar{1}10]$ , 2 –  $[\bar{1}\bar{1}2]$ , 3 –  $[\bar{1}10] \wedge [\bar{1}\bar{1}2] = 45^\circ$ .

У роботі теж розглянуто, як формується муарова картина від подряпин нанесених під різними кутами до вектора дифракції (рис. 9) у структурному муарі. Результуюче поле

деформацій проявляється у додаткових муарових смугах, які починаються на одній подряпині, закінчуються на другій, таких додаткових смуг є майже 14.



Рис. 9. Зображення подряпин, нанесених під кутом до вектора дифракції  $g_{220}^-$ : а) при кімнатній температурі; б) після відпалу 1023 К,  $\times 10$ .

Відпал інтерферометра при температурі 1023 К призводить до релаксації напруг в області подряпин, внаслідок чого кількість муарових смуг зменшилась до трьох, а відносні деформації атомних площин зменшились на порядок. Високотемпературна релаксація напруг навколо подряпин проходить внаслідок руху дислокацій у площинах  $\{111\}$  і напрямках  $\langle 110 \rangle$ .

Необхідно відзначити, що у роботі розглядалось питання, як на формування і видимість муарових картин впливає створений в інтерферометрі температурний градієнт більший і менший нуля. У першому випадку інтерферометр нагрівався до температури 310 К за допомогою термоелемента, а у другому охолоджувався за допомогою термоохолоджувача до температури 263 К. Якісних і контрастних муарових картин не вдалось отримати від різних подряпин, оскільки взаємодіючі хвилі в аналізаторі інтерферометра не повністю будуть когерентними, внаслідок чого відбувається залежність співвідношень між амплітудами хвиль та їх фазами у перших двох компонентах інтерферометра ( $S$  і  $M$ ).

Важливим аспектом дослідження є визначення полів деформацій, які виникають при взаємодії сфокусованого лазерного променя на поверхню монокристалів кремнію. Оскільки скрайбування лазерним променем широко використовується у напівпровідниковій промисловості при розламуванні пластин на елементи [1]. При взаємодії лазерного променя на поверхню кремнію утворюються кратери тільки тоді, коли інтенсивність випромінювання перевищує критичну величину і в окремих випадках вони мають форму шестикутника (рис. 1в) на площині (111).

На рис. 10 представлені інтерферограми від лазерного пошкодження, які є симетричні відносно напрямку  $[11\bar{2}]$ . З муарових картин видно, що поля пружних деформацій поширюються на великі відстані, які в багато разів перевищують геометричні розміри пошкоджень і дифракційний контраст.



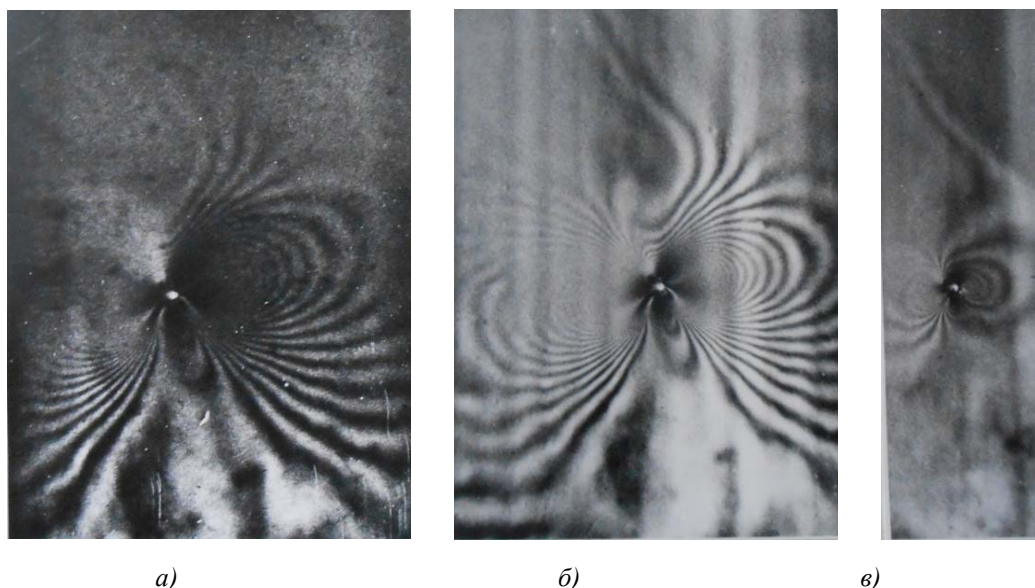


Рис. 10. Муарове зображення лазерного ушкодження в  $\text{SiK}_\alpha$ - випромінюванні з використанням відбивання ( $\bar{2}20$ ): а – після лазерного пошкодження; б – після накладеного градієнта температури; в – після відпалу,  $\times 10$ .

Накладаючи температурний градієнт  $dT/du = 2 \text{ K/cm}$  на аналізатор інтерферометра за допомогою термоелемента вздовж атомних площин ( $\bar{1}10$ ) [7], вдалося показати, що навіть при кімнатній температурі відбувається релаксація напруг (рис. 10б). Такий незначний температурний градієнт в аналізаторі інтерферометра призводить до релаксації напруг, про що свідчить підвищення контрастності муарових смуг (рис. 10б) і високої стабільності роботи термоохолоджувача (термоелемента), оскільки експозиція муарових картин тривала майже 6 год. Використовуючи співвідношення (1), були розраховані відносні деформації  $\Delta d/d_0$  і повороти атомних площин  $\theta$  в кристал-аналізаторі в околі лазерного ушкодження. При відпалі інтерферометра при різних температурах вдалося з'ясувати процеси релаксації напруг в області лазерного пошкодження. При температурі відпалу 1273 К відбувається значне зменшення деформації у кристалі, яке чітко видно з інтерферограми (рис. 10в). Розрахунки показали, що відносні деформації зменшуються приблизно в 16 разів, а структура характеру поля деформації залишається без змін. Контроль і дослідження структурної досконалості і розподілу полів деформації в околі локальних пошкоджень дають можливість контролювати енергію лазерного випромінювання і коригувати його технологічні режими.

Метод РДМ дає можливість з високою точністю визначати далекодіючі поля зміщень і деформацій атомних площин кристала на значних відстанях від системи подряпин і лазерних пошкоджень, тим самим відтворити реальну функцію локальних розорієнтацій деформованої області кристала, яку можна використати для теоретичного розрахунку з використанням рівнянь Такагі муарових картин [8].

## Висновки

Запропоновано новий метод визначення розподілу полів деформацій в околі локальних пошкоджень у монокристалах кремнію і германію з використанням рентгенівського дифракційного муару. З'ясовано, що релаксація полів деформації навколо механічних пошкоджень (відбитків, подряпин і лазерних кратерів) відбувається навіть за кімнатної

температури, а також за температур відпалу від 473 К до 1273 К. Низькотемпературна релаксація є результатом зміщення атомів через ослаблення хімічних зв'язків, а високотемпературна є результатом руху дислокацій у площинах  $\{111\}$  і напрямках  $\langle 110 \rangle$ . Знання деформованої області від скрайбованих рисок дає можливість правильно проектувати інтегральні схеми, розташовуючи їхні елементи не ближче 150 мкм від краю подряпини.

### Література

1. Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. Москва 1982. 240 с.
2. Горелик С.С., Литвинов Ю.М., Приходько А.В. Релаксация локальных механических напряжений в приповерхностных слоях кремния. *Поверхность*. 1985. № 5. С.80 – 83.
3. Раранский Н.Д., Шафранюк В.П., Фодчук И.М. Рентгенинтерферометрическое изображение полей деформации вокруг дислокационных скоплений. *Металлофизика*. 1985. 7. №5. С. 63 – 71.
4. Раранский Н.Д., Шафранюк В.П. Дефекты границ сопряжений и релаксация напряжений эпитаксиальных систем *Si-Si, Ge-Si, GaP-Si*. *УФЖ*. 1985. 30. № 1. С. 127 – 132.
5. Шафранюк В.П. Можливості методу рентгенівської дифракційної інтерферометрії у вивченні релаксації локальних механічних напруг в приповерхневих шарах монокристалів *Науковий вісник ЧНУ. Фізика*. 1998. Вип. 32. С.122 – 127.
6. Raransky N.D., Struk Ja. M., Fodchuk I.M., 6. Shafranyuk V.P., Raransky A.N. Applied possibilities of a X-Ray diffraction interferometry. *Proc.SPIE*. Bellingham 1995. 2647. P. 457 – 467.
7. Shafranyuk V.P. Determination of structural changes and temperature distribution within crystals *Thermoelectricity*. 1998. №3. С. 89 – 94.
8. Фодчук І.М., Раранський М.Д., Струк Я.М., Фесів І.В. та ін. Муарові зображення дефектів у рентгенівській трикристальній інтерферометрії. *Науковий вісник ЧНУ. Фізика*. 2000. Вип. 92. С. 14 – 19.

Надійшла до редакції 04.11.2016

Рогачова О.І., Мартинова К.В., Бондаренко А.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Кірпічова, 2, 61002, Харків, Україна

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ Й МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

$(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  ( $x = 0 \div 0.07$ )

Досліджені залежності термоелектричних властивостей і мікротвердості від сполуки полікристалічних напівпровідникових твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  в інтервалі концентрацій  $x = 0 \div 0.07$  при кімнатній температурі. Виявлений різкий ріст мікротвердості при одночасному зниженні коефіцієнта Холла, коефіцієнта Зеєбека й електропровідності при збільшенні вмісту сурми до  $x = 0.005 - 0.01$ , після чого при подальшому зростанні  $x$  до  $x = 0.01 - 0.015$  характер залежностей змінюється на обернений. Спостережуваний ефект пов'язується з високим ступенем розупорядкування кристалічної ґратки при введенні перших порцій домішки й наступними процесами релаксації при утворенні перколяційних каналів у домішковій підсистемі кристала. При подальшому збільшенні  $x$  коефіцієнт Холла й коефіцієнт Зеєбека практично не змінюються зі складом, а спостережуваний при цьому більш складний характер залежності мікротвердості й електропровідності від  $x$  інтерпретується як прояв процесів близького впорядкування у твердому розчині.

**Ключові слова:** твердий розчин  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ , сполука, кімнатна температура, термоелектричні властивості, мікротвердість, перколяція

*The dependences of thermoelectric properties and microhardness on the composition of polycrystalline  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  solid solutions in the concentration range  $x = 0 \div 0.07$  at room temperature were investigated. A drastic growth of microhardness was discovered with a simultaneous reduction of the Hall coefficient, the Seebeck coefficient and electric conductivity with increase in antimony content  $x = 0.005 - 0.01$ , following which with further increase in  $x$  to  $x = 0.01 - 0.015$ , the type of the dependences was reversed. The observed effect is attributable to a high degree of crystal lattice disorder with the introduction of the first portions of impurity and to subsequent relaxation processes with formation of percolation channels in crystal impurity subsystem. With further increase in  $x$ , the Hall coefficient and the Seebeck coefficient practically do not change with composition, and the observed more complicated dependence of microhardness and electric conductivity on  $x$  is interpreted as a manifestation of short-range processes in a solid solution.*

**Key words:**  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  solid solution, composition, room temperature, thermoelectric properties, microhardness, percolation.

### Вступ

Напівпровідникові тверді розчини телуридів вісмуту й сурми  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  у цей час належить до самих ефективних термоелектричних (ТЕ) матеріалів, широко використовуваних для цілей ТЕ охолодження при температурах поблизу кімнатної [1 – 4].

Сполуки  $Bi_2Te_3$  і  $Sb_2Te_3$  і безперервний ряд твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  між ними кристалізуються в ромбоєдричній ґратці типу тетрадиміта, в основі якої лежить дев'ятишарове впакування з атомів  $Bi(Sb)$  і  $Te$ , і характеризуються значною анізотропією властивостей. Для опису зонної структури цих сполук звичайно використовується шестиеліпсоїдна модель ізоенергетичної поверхні з центрами еліпсоїдів на площинах симетрії, яка досить добре узгоджується з експериментальними даними [1 – 5]. Максимум на кривих ліквідусу й солідусу поблизу складу  $Bi_2Te_3$  у системі  $Bi - Te$  зміщений від стехіометричного складу у бік надлишку  $Bi$  і при температурі конгруентного плавлення відповідає, згідно даним різних авторів, складам: 59.935 ат. %  $Te$  [6], 59.95 ат. %  $Te$  [7] і 59.8 ат. %  $Te$  [8].

Дані різних авторів щодо границь області гомогенності  $Bi_2Te_3$  при високих температурах (700 – 850 К) досить добре узгоджуються між собою: (59.4 – 59.92) – (60.05 – 60.35) ат. %  $Te$  [2, 6 – 9]. Інтервал області гомогенності  $Bi_2Te_3$ , у системі  $Bi - Te$ , визначений у роботі [10] для зразків, приготовлених за методикою, аналогічною методиці, використовуваній в даній роботі, відповідав 59.5 – 61 ат. %  $Te$ . Основними типами дефектів у стехіометричних  $Bi_2Te_3$  і  $Sb_2Te_3$  і твердих розчинах  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  є антиструктурні дефекти  $BiTe$  і  $SbTe$ , що утворюються шляхом заміщення вакансій телуру атомами  $Bi$  і  $Sb$  [6,11]. У роботі [10] було показано, що при відхиленні від стехіометричного складу (60 ат. %  $Te$ ) як у бік надлишку  $Bi$ , так і у бік надлишку  $Te$  спостерігаються ріст мікротвердості  $H$  і електропровідності  $\sigma$  і падіння коефіцієнта Зеєбека  $S$  і коефіцієнта Холла  $R_H$ , що зв'язувалося авторами [10] із введенням у кристал дефектів нестехіометрії, що підвищують концентрацію носіїв заряду й рівень напруг у ґратці. Було встановлено, що при стехіометричному складі (60 ат. %  $Te$ ) і при відхиленні від нього у бік надлишку  $Bi$  проявляється  $p$ -тип провідності.

В останні роки було встановлено, що сполуки  $Bi_2Te_3$  і  $Sb_2Te_3$  відносяться до нового класу об'єктів фізики твердого тіла – 3D- топологічних ізоляторів, у яких строго зорієнтовані по спіну поверхневі електрони не розсіюються дефектами й можуть рухатися уздовж поверхні об'ємного матеріалу майже без втрати енергії. Завдяки захищеності поверхневих станів топологічні ізолятори перспективні для практичних використань у спінтроніці, квантових комп'ютерах, термоелектриці й інших областях [12 – 14]. Оскільки виділити внесок у провідність поверхневого шару досить складно, одним із завдань є зменшення внеску в провідність об'ємної складової, що може бути здійснене шляхом легування матеріалу з метою зниження концентрації носіїв заряду. Тому роботи з дослідження впливу домішок на концентрацію носіїв в  $Bi_2Te_3$  і  $Sb_2Te_3$  актуальні.

Дослідження ТЕ властивостей потрібної системи  $Bi-Sb-Te$  по розрізу  $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$  проводилися багатьма авторами (див., наприклад, [15 – 22]). Однак практично у всіх роботах зразки виготовлялися з більшим кроком по концентрації домішкової компоненти, що не дозволяло досить детально досліджувати характер зміни властивостей зі складом.

Раніше у великій кількості робіт (див., наприклад, [23 – 32]) для ряду напівпровідникових і напівметалевих твердих розчинів було виявлено, що в області малих вмістів домішки (до ~1 ат. % ) на залежностях властивостей від складу спостерігалися концентраційні аномалії. Автори цих робіт зв'язували наявність зазначених особливостей властивостей з тим, що при переході від розведених до концентрованих твердих розчинів має місце фазовий перехід перколяційного типу, супроводжуваний критичними явищами з універсальним характером, що властиво будь-яким твердим розчином [31, 32]. Оскільки наявність фазового переходу звичайно приводить до значної зміни властивостей, дуже важливо враховувати це явище при розробці

ефективних ТЕ матеріалів, тому що один з основних шляхів модифікації властивостей ТЕ матеріалів – це утворення твердих розчинів і легування.

При використанні напівпровідникових матеріалів у ТЕ пристроях, певні вимоги пред'являються до механічних властивостей. Легування з метою підвищення ТЕ добротності супроводжується зміною не тільки термоелектричних, але й механічних властивостей і характер цієї зміни повинен бути відомий. Однією з інформативних механічних характеристик є мікротвердість – характеристика міцності матеріалу в умовах складно-напруженого стану, що виникає при впровадженні індентора [33]. Оскільки між  $H$  й іншими механічними характеристиками кристала існує певний зв'язок, по величині  $H$  можна судити про величину зміцнення, не знімаючи діаграми розтягання (стиск) – напруга.

У зв'язку зі сказаним становило інтерес вивчення ТЕ й механічних властивостей залежно від складу твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ , приготовлених в ідентичних технологічних умовах, в області малих вмістів другого компонента. У якості об'єкта дослідження був обраний твердий розчин  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  в інтервалі концентрацій  $x = 0 \div 0.07$ , а в якості досліджуваних властивостей –  $H$ ,  $R_H$ ,  $S$  і  $\sigma$ .

З результатів, отриманих у даній роботі, випливає, що при детальному вивченні властивостей полікристалічних литих зразків твердих розчинів на основі  $Bi_2Te_3$  у системі  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  виявляються концентраційні аномалії властивостей в області малих концентрацій домішкового компонента ( $Sb_2Te_3$ ).

## Методика експерименту

Полікристалічні литі зразки твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  ( $x = 0 - 0.07$ ) із кроком по концентрації  $\Delta x$  від 0.0025 до 0.01 отримані з високочистих (не менш 99.999 % основного компонента) елементів ( $Bi$ ,  $Sb$  і  $Te$ ) шляхом їхнього сплавлення у вакуумованих до  $10^{-3}$  Па кварцових ампулах при температурі  $(1020 \pm 10)$  К, витримки в розплаві протягом 5 годин із застосуванням вібраційного перемішування, охолодженні до температури  $(650 \pm 10)$  К, витримки при цій температурі протягом 300 годин з метою гомогенізації сплавів і одержання однорідних по складу злитків і наступного охолодження зі швидкістю виключеної печі. Усі 20 зразків різного складу синтезувалися й зазнали термічної обробки одночасно, в одному технологічному циклі, що забезпечувало ідентичність умов їх приготування й можливість зіставлення властивостей зразків різного складу.

Кількісний хімічний аналіз отриманих зразків проводили методами рентгенівського флуоресцентного аналізу й електронно-зондового мікроаналізу. Рентгенівський флуоресцентний аналіз проводився на рентгенофлуоресцентному спектрометрі СПРУТ. Площа поверхні, що опромінюється, становила  $12 \text{ мм}^2$ . Точність методу  $\approx 0.2 - 0.5$  %. Електронно-зондовий мікроаналіз проводився на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390LV (Jeol Ltd., Japan), із системою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Great Britain). Контрольне зважування злитків після синтезу й термічної обробки, а також зазначений комплекс методів кількісного хімічного аналізу, показали, що відхилення сполуки сплавів від розрахункового по всіх елементах не перевищувало  $\Delta x = 0.0002$ .

Ступінь однорідності отриманих зразків контролювався також методами локальних вимірів  $H$  і  $S$  на зразках, вирізаних з одного злитка у двох взаємно перпендикулярних напрямках. Розмір мікрозонда для вимірювання  $S$  становив  $\approx 100$  мкм, а розмір відбитка при

вимірюванні  $H$  не перевищував  $\approx 10$  мкм. Розкид значень вимірюваних параметрів за зразком не перевищував похибки їх вимірювання, що вказувало, з одного боку, на ізотропність полікристалічного матеріалу, а, з іншого боку, на його однорідність.

Мікротвердість  $H$  вимірювали при кімнатній температурі на приладі ПМТ-3 з використанням алмазної пірамідки при навантаженні  $P = 0.49$  Н. Вибір величини навантаження здійснювався шляхом побудови залежностей  $H(P)$  для кожного зразка й визначенням величини  $P$ , після якої  $H$  перестає залежати від  $P$ . Було встановлено, що з ростом  $P$  мікротвердість зменшується (має місце масштабний ефект), але значення  $H$  практично не залежать від  $P$ , починаючи з  $P = 0.49$  Н, і в цих умовах  $H$  є об'єктивною характеристикою міцнісних властивостей зразків. Часи навантаження, витримки під навантаженням і зняття навантаження становили 10 с. Юстування приладу проводили за допомогою свіжих відколів кристалів  $NaCl$ . Значення  $H$  одержували як середньоарифметичне значення при вимірюванні 30 відбитків. Статистична обробка результатів вимірів показала, що величина відносної середньоквадратичної флуктуації серії з 30 вимірів  $H$  не перевищувала 2–3 %. Визначення  $\sigma$  і  $R_H$  з точністю не нижче  $\pm 5$  % проводили з використанням методу Ван-Дер-Пау при індукції магнітного поля  $B = 1$  Тл. Коефіцієнт Зеєбека вимірювали компенсаційним методом відносно мідних електродів з похибкою  $\pm 3$  %. Концентрацію носіїв заряду (дірок)  $p$  розраховували за формулою  $p = r/(e \cdot R_H)$ , уважаючи, що холл-фактор рівний  $r = 1$ .

При сильному виродженні (яке має місце в цьому випадку) зв'язок між концентрацією носіїв заряду й коефіцієнтом Зеєбека виражається формулою [3]

$$S = \left( \delta + \frac{3}{2} \right) \frac{2\pi^{2/3} k T m^*}{3^{3/5} e \hbar^2 p^{2/3}}, \quad (1)$$

де  $m^*$  – ефективна маса;  $p$  – концентрація носіїв заряду;  $\delta$  – коефіцієнт, що залежить від механізму розсіювання (для твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$   $\delta = 0$  [3]). З формули (1) за отриманим значенням  $S$  для  $Bi_2Te_3$ , враховуючи, що  $m^* = 0.34 m$  [3] і  $T = 300$  К, можна одержати значення концентрації носіїв заряду (дірок). Розраховане значення  $p$  ( $p = (1.25 \pm 0.05) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) для  $Bi_2Te_3$  добре узгоджується з виміряним методом ефекта Холла значенням  $p$ , а також з літературними даними. Така ж ситуація спостерігалась для всіх досліджених сплавів.

Величину ТЕ потужності  $P$  визначали за формулою  $P = S^2 \sigma$ .

## Результати експерименту

На рис. 1 показана залежність  $H$  від складу, яка, як видно, носить складний характер. При введенні в  $Bi_2Te_3$  перших порцій  $Sb_2Te_3$  до  $x = 0.0075$  спостерігається різке (майже в 1.5 рази) зростання  $H$ . При подальшому збільшенні  $x$  до  $x = 0.015$  мікротвердість різко падає до значення, близького до значення  $H$  вихідного компонента ( $Bi_2Te_3$ ). Далі зі збільшенням  $x$  знову відзначається ріст  $H$  до  $x = 0.025$ , після чого  $H$  знижується до  $x = 0.04$ . В інтервалі складів  $x = 0.04 \div 0.07$  мікротвердість незначно зростає. Незвичайний для твердих розчинів характер залежності  $H(x)$  указує на якісні зміни в дефектній підсистемі кристала при збільшенні концентрації  $Bi$ . Відзначимо, що значення  $H$  вихідного телуриду вісмуту ( $H = 0.35 \pm 0.01$  ГПа) трохи нижче значень, що приводяться в ряді робіт для монокристалів і полікристалів ( $0.5 - 0.95$  ГПа) [34 – 37]. Відмінність може бути пов'язана з відмінністю технології приготування зразків і, відповідно, їхнього структурного стану, методів вимірювання  $H$  (наприклад, відмінністю навантаження на інденатор), якістю підготовки поверхні зразка для вимірювання  $H$ .

Крім того, у роботі [10] було показано, що ТЕ властивості й мікротвердість надзвичайно чутливі до відхилення від стехіометричного складу, якому відповідають мінімальні значення  $H$  і максимальні значення  $S$ ,  $\sigma$  і  $R_H$ .

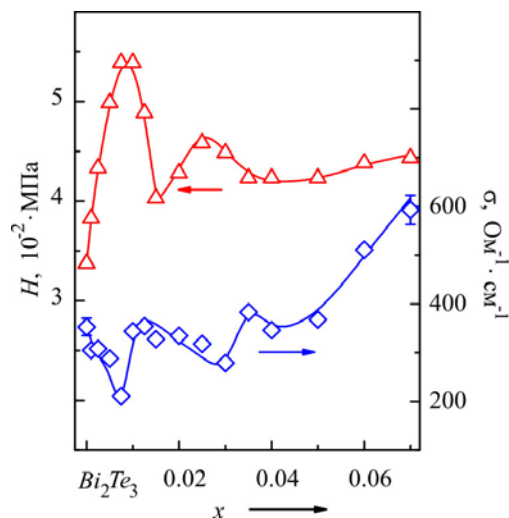


Рис. 1. Залежності мікротвердості  $H$  і електропровідності  $\sigma$  від складу  $x$  полікристалічних твердих розчинів  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  при температурі 300 К.

Усі досліджувані зразки мали провідність  $p$ -типу як і вихідний полікристал стехіометричного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . На рис. 2 представлені залежності  $R_H(x)$  і  $S(x)$ . Можна побачити, що характер залежностей аналогічний для обох кінетичних коефіцієнтів: в інтервалі  $x = 0 \div 0.005$  спостерігається зниження значень  $R_H$  і  $S$ , потім до  $x = 0 \div 0.01$  відбувається їхній ріст і далі величини  $R_H$  і  $S$  практично не змінюються.

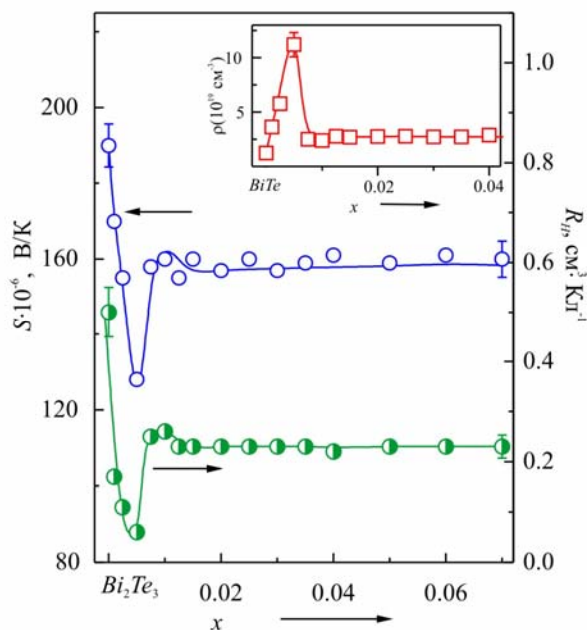


Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  і коефіцієнта Холла  $R_H$  від складу  $x$  полікристалічних твердих розчинів  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  при температурі 300 К. На вставці: залежність концентрації дірок  $p$  від складу  $x$  твердих розчинів  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  при температурі 300 К.

За значеннями  $R_H$  у припущенні одного сорту носіїв заряду була розрахована концентрація дірок  $p$ , залежність якої від складу наведена на вставці до рис. 2. З ростом  $x$  до  $x = 0.005$  значення  $p$  росте, збільшуючись майже на порядок, потім до  $x = 0.01$  – падає, після чого практично не змінюється. Найпростіший розрахунок показує, що на ділянці  $x = 0 \div 0.005$  кожний атом сурми, що заміщає атом  $Bi$ , вносить додатково  $(0.65 \pm 0.05)$  носіїв заряду (дірок).

Складним чином змінюється зі складом електропровідність (рис. 1). Спочатку введеному введеному  $Sb_2Te_3$  (до  $x = 0.0075$ )  $\sigma$  різко зменшується, потім в інтервалі  $x = 0.0075 \div 0.0125$  спостерігається ріст електропровідності, після чого  $\sigma$  знову падає до  $x \sim 0.03$  і потім росте аж до  $x = 0.07$ . Подібний характер має й залежність ТЕ потужності від складу (рис. 3).

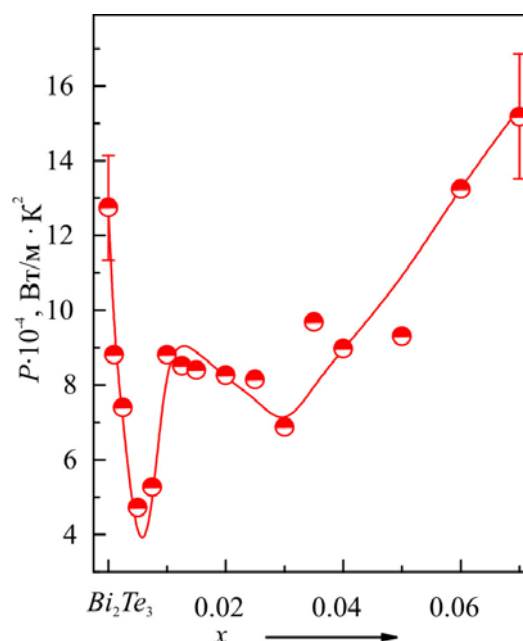


Рис. 3. Залежність термоелектричної потужності  $P = S^2 \cdot \sigma$  від складу  $x$  полікристалічних твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  при температурі 300 К.

З отриманих експериментальних даних випливає, що залежності властивостей від складу твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  в області концентрацій, що прилягають до телуриду вісмуту, носять чітко виражений немонотонний характер.

### Обговорення результатів

Оскільки сполука  $Sb_2Te_3$  є ізовалентною і ізоморфною домішкою для  $Bi_2Te_3$  і обидві сполуки утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів, можна було б очікувати, що залежності різних властивостей від складу будуть являти собою плавні криві. Таке припущення узгоджується з даними ряду робіт [17 – 22], у яких вказувалося на неперервне зменшення  $R_H$  і  $S$ , а також ріст  $\sigma$  при переході від  $Bi_2Te_3$  до  $Sb_2Te_3$ . Однак у цих роботах вивчалася невелика кількість сплавів різного складу в широкому інтервалі концентрацій. Тому складний характер концентраційних залежностей властивостей, виявлений у даній роботі в інтервалі  $x = 0 \div 0.07$ , вимагає пояснення.



Відомо, що введення домішки, що утворює твердий розчин, практично завжди супроводжується збільшенням  $H$ . У теоріях твердорозчинного зміцнення звичайно розглядається випадок розведених твердих розчинів і показано, що залежність  $H$  від сполуки близька до лінійної [38 – 40]. З погляду сучасних представлень, механічні властивості кристала в значній мірі визначаються рухливістю дислокацій [38] і основна причина зміцнення – пружна взаємодія дислокацій з розчиненими домішковими атомами, які блокують рух дислокацій. В області розведених твердих розчинів пружні деформаційні поля, створювані окремими атомами домішки, практично не перекриваються, кожний атом домішки вносить аддитивний внесок у величину  $H$  і основними параметрами, що визначають ступінь зміни  $H$ , є концентрації точкових дефектів і енергія зв'язку точкового дефекту й дислокації. Пружна взаємодія дислокацій з домішками приводить до зменшення рухливості дислокацій і, відповідно, до зміцнення. Тому ріст  $H$  при введенні перших порцій  $Sb_2Te_3$  (до  $x = 0.0075$ ) не вимагає спеціальних пояснень. Однак різке падіння  $H$  при  $x = 0.0075$ , яке вказує на зміну в характері руху дислокацій, збільшення їх рухливості й послаблення кристала, не може бути пояснене в рамках теорій твердорозчинного зміцнення.

У ряді робіт одного з авторів даної статті раніше був виявлений ефект знеміцнення в області малих концентрацій домішки [23, 26, 29, 31 – 32] і в рамках теорії перколяції [41 – 42] запропонований механізм знеміцнення, пов'язаний з колективною взаємодією деформаційних полів домішкових атомів, коли концентрація останніх досягає порогу перколяції – критичного значення  $x_c$ , відповідного до утворення «нескінченного кластера» – єдиного пронизуючого кристал ланцюжка деформаційних полів, що перекриваються. Утворення "нескінченного кластера" при досягненні границі перколяції  $x_c$  може розглядатися як фазовий перехід, супроводжуваний критичними явищами.

Припускаючи, що складу з  $x = 0.005$  відповідає границі перколяції, і скориставшись висновками, отриманими з розв'язку задачі сфер теорії перколяції [41 – 42], можна оцінити розмір деформаційної сфери  $R_0$  за формулою:

$$\frac{4}{3}\pi N_c (2R_0)^3 \approx 2.7, \quad (2)$$

де  $N_c$  – число центрів сфер в одиниці об'єму при складі твердого розчину  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ , що відповідає границі перколяції ( $x = x_c$ ). Нескладний розрахунок показує, що  $R_0 = (2.7 \pm 0.05) a_0$ , де  $a_0$  – квазікубічний параметр елементарного гнізда  $Bi_2Te_3$ , що узгоджується з короткодіючим характером деформаційної взаємодії.

Різне збільшення концентрації дірок при малих добавках  $Sb_2Te_3$  ( $x = 0 - 0.005$ ) при одночасному різкому збільшенні  $H$  і зниженні  $\sigma$  свідчить про значну деформацію кристалічної ґратки й появу додаткових електрично активних центрів. Можна допустити у зв'язку з цим, що перші порції  $Sb_2Te_3$  входять у кристалічну ґратку не по механізму простого ізовалентного катіонного заміщення, а утворення твердого розчину супроводжується появою додаткових антиструктурних дефектів. Через відхилення від стехіометрії убік надлишку  $Bi$  (максимум на кривих плавкості в системі  $Bi-Te$  зміщений від стехіометричного складу), у стехіометричному  $Bi_2Te_3$  утримується певна рівноважна концентрація дефектів, в основному антиструктурних дефектів  $BiTe$ . При введенні в телурид вісмуту перших порцій  $Sb_2Te_3$  змінюються умови термодинамічної рівноваги, що може привести до збільшення рівноважної концентрації антиструктурних дефектів в  $Bi_2Te_3$ . Атомам, що з'явилися,  $Sb$  вигідніше з термодинамічної точки зору зайняти антиструктурні позиції, у результаті чого концентрація дірок збільшується.

Однак це виявляється слушним доти, поки атоми сурми практично не взаємодіють між собою. Після утворення перколяційних каналів ситуація змінюється й у вираз для вільної енергії починає вносити вклад енергія взаємодії, яка змінює умови термодинамічної рівноваги, приводячи до зменшення рівноважної концентрації дефектів.

На користь цього припущення свідчить і той факт, що в інтервалі концентрацій  $x = 0 - 0.005$  кожний атом  $Sb$  поставляє  $(0.65 \pm 0.05)$  дірок, що відповідає утворенню антиструктурних дефектів акцепторного типу ( $BiTe$  або  $SbTe$ ) [43]. Слід зазначити також, що збільшення асортиментів і кількості структурних дефектів при малому вмісті домішки, коли взаємодією домішкових атомів між собою можна знехтувати, стимулюються різким збільшенням конфігураційної ентропії, яке при введенні перших порцій домішки не компенсується одночасним ростом внутрішньої енергії кристала. Оскільки енергія зв'язку домішкового атома менше енергії зв'язку основного (принаймні, в області малих концентрацій домішки), антиструктурні дефекти будуть утворювати насамперед атоми домішки.

Досягнення границі перколяції стимулює процеси самоорганізації в підсистемі дефектів, які при наявності відповідних термодинамічних стимулів можуть привести до утворення впорядкованої фази. У цьому випадку ефект знеміцнення, мабуть, повинен бути особливо значним. Різке зниження  $H$  і  $p$  при одночасному зростанні  $\sigma$  дозволяють припустити, що з великою ймовірністю процеси впорядкування мають місце.

Після переходу кристала в якісно новий стан, пов'язаний з утворенням перколяційних каналів ("домішкового конденсату"), з'являються нові центри, що гальмують рух дислокацій, і  $H$  знову зростає при збільшенні концентрації сурми.

При подальшому збільшенні  $x$  зростає ймовірність кулонівської взаємодії між різнозарядженими іонами  $Sb^{+3}$  і  $Te^{+2}$ , що вводяться, яка стимулює процес хімічної взаємодії з утворенням електронейтральних комплексів  $Sb_2Te_3$ . Поки концентрація комплексів невелика, вони не взаємодіють між собою, але при збільшенні їх концентрації в кристалі утворюються канали протікання через комплекси, що створюються. Наявність другої аномальної ділянки падіння  $H$  і росту  $\sigma$  при збільшенні  $x$  в інтервалі  $x = 0.025 - 0.04$  може бути пов'язане з досягненням «границі комплексоутворення», коли утворюються канали протікання через нейтральні молекулярні комплекси  $Sb_2Te_3$ , що приводить до якісної зміни властивостей [44].

Таким чином, залежності як  $H$ , так і  $TE$  властивостей від складу свідчать про складні процеси дефектоутворення, що проходять у кристалічній ґратці  $Bi_2Te_3$  при введенні  $Sb_2Te_3$ .

Слід урахувати можливий вплив кінетичних факторів. Сплави довгостроково (300 год.) відпалювались при 650 К, з великою ймовірністю приходять в стан, близький до рівноваги при цій температурі, а після цього охолоджувались зі швидкістю виключеної печі до температури 300 К. Враховуючи малу швидкість дифузії при температурах, близьких до кімнатної, і малу концентрацію домішкових атомів, не взаємодіючих між собою, можна припустити, що в області найменших концентрацій домішкового компонента через незавершеність дифузійних процесів фіксуються високотемпературні стани, що відповідають температурі відпалу й пересичені дефектами. У цьому випадку утворення перколяційних каналів може різко збільшити швидкість дифузійних процесів і перевести сплав, пересичений дефектами, у більш рівноважний стан. Різке зниження  $H$  і різке збільшення  $R_H$ ,  $S$  і  $\sigma$  при збільшенні  $x$  вище  $x = 0.01 - 0.015$  може вказувати на перехід у рівноважний стан з нерівноважного стану, що утворювався в результаті перенасичення дефектами й заморожування високотемпературного стану після прискореного охолодження сплавів зі швидкістю виключеної печі. Тому бажано досліджувати вплив процесів старіння на властивості твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  в області

малих концентрацій  $Sb_2Te_3$  з метою виявлення ролі кінетичних факторів у характері прояву перколяційних ефектів.

## Висновок

Аналіз результатів детального дослідження залежностей термоелектричних і механічних властивостей полікристалічних твердих розчинів  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  ( $x = 0 - 0.07$ ) від складу показав, що концентраційні залежності мікротвердості, коефіцієнта Зеєбека, коефіцієнта Холла, електропровідності, а також термоелектричної потужності носять чітко виражений немонотонний характер.

Різкий ріст мікротвердості й концентрації носіїв заряду при одночасному зниженні значень коефіцієнта Зеєбека й електропровідності при введенні перших порцій домішки (до  $x = 0.005 - 0.01$ ) зв'язуються з високим ступенем розупорядкування кристалічної ґратки й збільшенням концентрації антиструктурних дефектів, а зміна характеру залежностей на обернений при подальшому збільшенні  $x$  – зі зміною умов термодинамічної рівноваги при досягненні границі перколяції й утворенні «нескінченного» кластера». Передбачається, що цей перехід перколяційного типу від розведених до концентрованих твердих розчинів супроводжується процесами самоорганізації в домішковій підсистемі кристала.

Аномалії на концентраційних залежностях мікротвердості й електропровідності в області  $x = 0.025 - 0.04$  пов'язуються з переходом до асоційованих твердих розчинів.

Висловлено припущення про вплив кінетичних факторів на вигляд залежностей сполука – властивість при малих концентраціях домішки через можливість заморожування високотемпературних станів, що відповідають температурі відпалу, внаслідок прискореного охолодження до кімнатної температури й недостатності часу для завершення дифузійних процесів.

Отримані результати підтверджують висловлені раніше припущення про універсальний характер поведінки твердих розчинів в області малих концентрацій домішкового компонента – наявності концентраційних аномалій властивостей, пов'язаних з переходом від розведених до концентрованих твердих розчинів. Виявлені ефекти необхідно враховувати при розробці методів підвищення термоелектричної ефективності матеріалів шляхом утворення твердих розчинів і легування.

## Література

1. L.I.Anatyshuk, *Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book* (Kyiv: Naukova Dumka, 1979), 768 p.
2. H.Scherrer, Bismuth Telluride, Antimony Telluride and their Solid Solution in: *CRC Handbook of Thermoelectrics ed. by D.M. Rowe* (London, New York, Washington: CRC Press, Boca Raton, D.C., 1995), p. 213 – 223.
3. B.M.Goltsman, V.A.Kudinov, and I.A.Smirnov, *Semiconducting Thermoelectric Materials Based on  $Bi_2Te_3$*  (Moscow: Nauka, 1972), 320 p.
4. L.E.Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science* 321, 1457 – 1467 (2008).
5. J.R.Drabble, Galvanomagnetic Effects in Bismuth Telluride, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 8, 1101 – 1108 (1959).
6. G.Offergeld and J.Van Cakenberghe, Determination de la Composition a Fusion Congruente de

- Semiconducteurs Binaires par Analyse Thermique Differentielle Application a  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$  et  $Bi_2Se_3$ , *J. Phys. Chem. Sol.* 11, 310 – 314 (1959).
7. R.F.Brebrick, Homogeneity Ranges and  $T_{e2}$ -Pressure along the Three-Phase Curves for  $Bi_2Te_3$  and a 55 – 58 at. % Te, Peritectic Phase, *J. Phys. Chem. Sol.* 30, 719 – 731 (1969).
  8. A.C.Glatz, An Evaluation of the Bismuth-Tellurium Phase System, *J. Electrochem. Soc.* **112** (12), 1204 – 1207 (1965).
  9. C.B.Satterthwaite and R.W.Ure, Electrical and Thermal Properties of  $Bi_2Te_3$ , *Phys. Rev.* 108, 1164 – 1170 (1957).
  10. E.I.Rogacheva, A.V.Budnik, O.S.Vodorez, and M.V.Dobrotvorskaya, Effect of Nonstoichiometry on the Thermoelectric and Mechanical Properties of  $Bi_2Te_3$  Polycrystals, *J. Thermoelectricity* 6, 42 – 51 (2014).
  11. G.R.Miller and Che-Yu Li, Evidence for the Existence of Antistructure Defects in Bismuth Telluride by Density Measurements, *J. Phys. Chem. Sol.* 26, 173 – 177 (1965).
  12. J.E.Moore, The Birth of Topological Insulators, *Nature* 464, 194 – 198 (2010).
  13. M.Z.Hasan and C.L.Kane, Colloquium: Topological insulators, *Rev. Mod. Phys.* 82, 3045 – 3067 (2010).
  14. Y.L.Chen, J.G. Anaiytis, J.-H.Chu, et al., Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator,  $Bi_2Te_3$ , *Science* 325, 178 – 181 (2009).
  15. S.V.Airapetiants, B.A.Yefimova, Thermoelectric Properties and Character of Bonds of  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$  System, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* 28, 1768 – 1774 (1958).
  16. M.J.Smith, R.J.Knight, and C.W.Spencer, Properties of  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$  Alloys, *J.Applied Physics* **33** (7), 2186 – 2190 (1962).
  17. L.R.Testardi, J.N.Bierly, and F.J.Donahoe, Transport Properties of *p*-type  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$  in the Temperature Range 80 – 370 K, *J. Physics and Chemistry of Solids* 23, 1209 – 1217 (1962).
  18. G.V.Kokosh and S.S.Sinani, Thermoelectric Properties of Alloys of Pseudo-Binary  $Sb_2Te_3$ - $Bi_2Te_3$  System, *Physics of the Solid State* **2** (6), 1118 – 1124 (1960).
  19. C.H.Champness, P.T.Chiang, and P. Parekh, Thermoelectric Properties of  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$  Alloys, *Canadian Journal of Physics* **43** (4), 653 – 669 (1965).
  20. H.-W. Jeon, H.-P. Ha, and D.-B. Hyun, Electrical and Thermoelectrical Properties of Undoped  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$  and  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$ - $Sb_2Se_3$  Single Crystals, *J.Physics and Chemistry of Solids* **52** (4), 579 – 585 (1991).
  21. L.D.Ivanova and Yu.V.Granatkina, Thermoelectric Properties of  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$  Single Crystals in the Range 100 – 700 K, *Inorganic Materials* 36, 672 – 677 (2000).
  22. L.D.Ivanova and L.I.Petrova, Thermoelectric Materials Based on  $Sb_2Te_3$ - $Bi_2Te_3$  Solid Solution with Optimal Performance in the Range 100-400 K, *Inorganic Materials* **43** (9), 933 – 937 (2007).
  23. E.I.Rogacheva, Concentration-Dependent Microhardness in Semiconductor Solid Solutions, *Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater* **25**(5), 643 – 646 (1989).
  24. E.I.Rogacheva, N.A.Sinelnik, and O.N.Nashchekina, Concentration Anomalies of Properties in  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , *Acta Phys. Pol* 84A (4), 729 – 732 (1993).
  25. E.I.Rogacheva, I.M.Krivulkin, V.P.Popov, and T.A.Lobkovskaya, Concentration Dependences of Properties in  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)* **148**(2), p.K65-K67(1995).
  26. E.I.Rogacheva, A.S.Sologubenko, and I.M.Krivulkin, Microhardness of  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  Semimagnetic Solid Solutions, *Inorganic Materials* 34, 545 – 549 (1998).
  27. E.I.Rogacheva, V.I.Pinegin, and T.V. Tavrina, Percolation Effects in  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , *Proc. SPIE* 3182, 364 – 368 (1998).

28. E.I.Rogacheva, I.M.Krivulkin, Concentration Anomaly of Heat Capacity in the  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  Semi-magnetic Semiconductors, *Institute of Physics Conference Series* 152, 831 – 834 (1998).
29. E.I.Rogacheva, T.V.Tavrina, and I.M.Krivulkin, Anomalous Composition Dependence of Microhardness in  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  Semiconductors Solid Solutions, *Inorganic Materials* 35, 236 – 239 (1999).
30. E.I.Rogacheva, A.A.Drozdova, and O.N.Nashchekina, Percolation Effects in Semimetallic Bi-Sb Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)* 207(2), 344 – 347 (2010).
31. E.I.Rogacheva, Critical Phenomena in Heavily-Doped Semiconducting Compounds, *Jpn. J. Appl. Phys* 32 (32-3), 775 – 777 (1993). E.I.Rogacheva, Percolation Effects and Thermoelectric Materials Science, *J. Thermoelectricity* 2, 61 – 72 (2007).
33. V.K.Grigorovich, Hardness and Microhardness of Metals (Moscow: Nauka, 1976), 230 p. (in Russian).
34. D.Arivuoli, F.D.Gnanam, and P. Ramasamy, Growth and Microhardness Studies of Chalcogenides of Arsenic, Antimony and Bismuth, *Journal of Materials Science Letters* 7, 711 – 713 (1988).
35. S.Augustine and E.Mathai, Dislocation, Annealing and Quenching Effects on the Microindentation Hardness of  $Bi_2Te_3$  and  $Bi_2Te_{2.9}Se_1$  Single Crystal, *Materials Characterization* 52, 253-262 (2004).
36. J.Bhakti and V.S.Dimple, Structural Defects and Microindentation Analysis of Zone Melted  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$  Whiskers, *J. Crystal Growth* 352, 143 – 146 (2012).
37. J.W.Anthony, R.A.Bideaux, K.W.Bladh, and M.C.Nichols, *Handbook of Mineralogy Vol.1.* (California, Mineral Data Publishing, 1995), 458 p.
38. T.Suzuki, H.Yoshinaga, and S.Takeuchi, *Dislocation Dynamics and Plasticity* (Moscow: Mir, 1989), p. 78 – 85.
39. R.L.Fleischer, Substitutional Solution Hardening, *Acta Met.* 11(3), 203 – 209 (1963).
40. R.A.Labusch, Statistical Theory of Solid Solution Hardening in Concentrated Solutions, *J. Appl. Phys.* 39(9), 4144 – 4151 (1968).
41. B.I.Shklovskii and A.L.Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (New York: Springer-Verlag, 1984), 388 p.
42. D.Stauffer, A.Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London/Washington DC, Taylor & Francis, 1992), p.15 – 88.
43. F.A.Kroger, On the Relation between Non-Stoichiometry and the Formation of Donor and Acceptor Centres in Compounds, *J. Phys. Chem. Solids* 7, 276 – 278 (1958).
44. E.I.Rogacheva, The Specificity of Structure and Electrical Behavior of Multinary Solid Solutions Formed by Chemical Compounds, *Physica Status Solidi C* 6(5), 1307 – 1311 (2009).

Надійшла до редакції 16.11.2016

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

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

---

## **ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ ГІБРИДНИХ ОРБИТАЛЕЙ І МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В КРИСТАЛАХ АНТИМОНІДУ КАДМІЮ**

---

*Розроблено метод розрахунків параметрів електронної будови гібридних орбіталей, що відповідають нееквівалентним міжатомним відстаням в кристалах антимоніду кадмію. На основі квантовомеханічного підходу проведені розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів, а також перерозподілу електронної густини й енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей, що може бути використано при розробці нових матеріалів на основі CdSb з прогнозованими властивостями.*

**Ключові слова:** нееквівалентні гібридні орбіталі, ефективні радіуси, ефективні заряди, енергії дисоціації.

*This paper reports on the development of method and results of calculating parameters of electronic structure of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in cadmium antimonide crystals. On the basis of quantum-mechanical approach, calculations were made of effective charges, effective radii, as well as of the redistribution of electron density and dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals which can be used in the development of new CdSb-based materials with predicted properties.*

**Key words:** nonequivalent hybrid orbitals, effective radii, effective charges, dissociation energies.

### **Вступ**

Антимонід кадмію – добре вивчена напівпровідникова сполука, яка широко використовується в електронній техніці, а тверді розчини на його основі мають перспективу застосування в термоелектриці. Необхідність проведення комплексних досліджень викликана тим, що вплив міжатомної взаємодії на динаміку формування хімічного зв'язку в низькосиметричних кристалах ромбічної сингонії мало досліджено.

У зв'язку із цим прогнозування термоелектричних властивостей напівпровідникових сполук на основі CdSb шляхом теоретичного аналізу їх електронної будови є стратегічним завданням матеріалознавства.

Слід зазначити, що спроби створення кількісного методу розрахунків параметрів електронної будови речовини на основі як строгого квантовомеханічного, так і емпіричного підходів поки безуспішні.

Досвід використання різних моделей, що враховують необхідні для побудови теорії концепції, свідчить про те, що в умову задачі повинні бути введені якісно нові представлення. Сформулювати їх тільки логіко-математичним шляхом, минаючи узагальнення дослідних даних, не представляється можливим.

Попередня робота по такому узагальненню, проведена в рамках емпіричного підходу [1 – 3], показала, що незалежний розвиток теоретичного й емпіричного підходів повинен поступитися місцем комбінованому методу, що поєднує переваги квантовомеханічного й досвід кристалохімічного шляхів вивчення електронної будови речовини.

Комбінація принципів двох різних підходів у єдиному кількісному методі не є механічним підсумовуванням яких-небудь понять або прийомів обчислень. Теоретичне осмислювання численних емпіричних залежностей пов'язане з переглядом усталених поглядів, що не завжди є результатом розвитку існуючих теорій, а найчастіше заперечує деякі з них. Тому шлях до розв'язку задачі лежить через аналіз емпіричного матеріалу й квантовомеханічного опису взаємозв'язку властивостей елементів і утворених ними сполук.

### Квантовохімічні моделі електронної будови елементів і утворених ними сполук

Згідно із квантовою механікою [4] аналіз розподілу електронної густини зводиться до розрахунків хвильової функції  $\psi$  квадрат якої  $\psi^2$  визначає ймовірність знаходження електрона в заданій області атома. Опис зміни значень  $\psi^2$  залежно від відстані  $r$  до ядра подає інформацію про розподіл електронної хмари, якісно по-новому підсумовуючи відомості про індивідуальні особливості електронів, що дозволяє скористатися статистикою Фермі, згідно з якою ймовірність заповнення будь-якого стану в атомі з енергією  $E$ :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}, \quad (1)$$

де  $E_F$  – енергія Фермі відповідно  $f(E_F) = 1/2$ ;  $K$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютна температура.

Усе це дозволило в [5] вважати, що при відомих залежностях  $\psi^2 = f(r)$  для будь-якого елемента з різним ступенем іонізації, а також певних при цьому значеннях  $\psi_F^2$  і  $r_F$  (фермієвських радіусів) залежність  $r_F$  від числа електронів  $n$  на орбіталях характеризує електронні конфігурації взаємодіючих атомів залежно від довжин і числа утворених ними зв'язків.

Спроби зв'язати воедино й узагальнити аналіз різносторонньої емпіричної інформації про властивості атомів і їх іонів на основі досліду, а також існуючих теорій і традицій кристалохімічного підходу проводилися в різних роботах. Так у роботах [1 – 3] проведено дослідження взаємозв'язку електронних властивостей і структури напівпровідникових розплавів з діаграмами стану, встановлена класифікація розплавів залежно від характеру хімічного зв'язку. У роботах [5 – 7] аналіз емпіричної інформації про властивості елементів і електронну будову утворених ними сполук проводився з позицій неполяризованих іонних радіусів  $R_U$ .

У такий спосіб необхідність побудови напівфеноменологічних рівнянь, що зв'язують величину  $R_U$  з числом електронів  $n$  на орбіталях атомів, впливає з аналізу утруднень сучасних кількісних теорій міжатомної взаємодії.

Конкретна форма систем таких рівнянь і їх розв'язків буде залежати від того, які напівемпіричні представлення будуть при цьому задіяні. Найбільш прості співвідношення були отримані шляхом постулювання ключової залежності: числа електронів у зовнішній оболонці

атома від логарифма його фермієвського радіуса [5]. Найбільш корисними при пошуках форми графічного розв'язку задачі про зв'язок  $R_U$  з  $n$  виявилися чисельні значення електровід'ємностей (ЕВ). Взаємозв'язок тангенса кута нахилу прямолінійних залежностей логарифма  $R_U$  від  $n$   $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta \lg R_U}{\Delta n}$  і ЕВ виключає можливість довільної зміни величин, що співставляються.

Хороше узгодження комплексу дослідних даних про різні фізико-хімічні властивості атомів і їх іонів з величинами  $R_U$  й  $\operatorname{tg}\alpha$  дає постульована в [6] залежність:

$$\lg R_{UA}^x = \lg R_{UA}^0 - x \operatorname{tg}\alpha, \quad (2)$$

де  $R_{UA}^0$  – радіус атома в незбудженому стані, а  $x$  – валентність.

Коефіцієнти  $R_{UA}^0$  й  $\operatorname{tg}\alpha$  рівнянь типу (2) закономірно змінюються залежно від положення елемента в таблиці Менделєєва.

Таким чином, корисність рівнянь типу (2) визначається тим, наскільки їх використання дозволяє уникнути утруднень сучасних теорій хімічного зв'язку й одержати досить точний й фізично осмислений опис результатів міжатомної взаємодії.

Утворення хімічного зв'язку супроводжується перебудовою валентних електронних оболонок взаємодіючих атомів, внаслідок якої сферична симетрія їх електронних хмар порушується. Однак при будь-якому типі зв'язку перерозподіл електронів здійснюється так, щоб забезпечувалася неперервність і плавність хвильової функції, що сполучає їхні іонні остови.

Оскільки рівняння (2) описують зміну  $R_U$  атомів  $A$  і  $B$  при зміні числа електронів на орбіталах кожного, задача зводиться до складання умови рівності величин  $\psi_A^2$  і  $\psi_B^2$  в точці  $\psi_{\min}^2$  при довільній довжині зв'язку  $A-B$ .

Допускаючи рівність абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів залежність (2) приймає вигляд системи:

$$\lg R_{UA}^{+x} = \lg R_{UA}^0 - x \operatorname{tg}\alpha_A \quad (3)$$

$$\lg R_{UB}^{-x} = \lg R_{UB}^0 + x \operatorname{tg}\alpha_B \quad (4)$$

$$d_l = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x} \quad (5)$$

З позицій квантовомеханічного підходу до розв'язку проблеми хімічного зв'язку система рівнянь (3) – (5) формально розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних хмар з різним рівнем густини на їхній границі, тобто  $\psi_{\min A}^2 + \psi_{\min B}^2$ . При цьому складний процес перебудови електронних оболонок взаємодіючих атомів зводиться до передачі електронів з орбіталей одного на орбіталі іншого. Тому необхідні додаткові критерії, які дозволять кристалохімічну систему рівнянь (3) – (5) перевести на мову квантової хімії.

Для цього необхідно було проаналізувати залежність міжатомних відстаней від ефективних зарядів:  $d_l = f(z_{\text{еф}})$ . Виявилося, що в будь-якій точці цієї залежності, крім  $d_l = d_{\min}$ , густина станів на границях іонів – різна. До того ж для визначення ефективних зарядів і відповідних ефективних радіусів атомів у зв'язках із  $d_l < d_{\min}$  залишається використовувати  $d_{\min}$  в якості параметрів моменту, починаючи з якого утворення зв'язку ( $A-B$ ) супроводжується відходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто він стає



донорним; зміна значень  $z_{ef}$  атомів повинна здійснюватися так, щоб забезпечувалася рівність густин станів на границях відповідних іонів. Ця умова здійсненна в тому випадку, якщо видалення електронів ( $+\Delta q$ ) або їх локалізація ( $-\Delta q$ ) на даному напрямку зв'язку однаково змінюють значення зарядів, які має дана пара атомів при  $d_1 = d_{\min}$ , тобто  $z_{efA(B)} = z_{\min A(B)} + (\Delta q / z)$ .

Умови збереження неперервності хвильової функції в зоні сполучення іонних остовів взаємодіючих атомів при такому підході даються системою рівнянь [6]:

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB} \quad (6)$$

$$\lg R_{UA}^{ZA} = \lg R_{UA}^0 - (z_{\min A} + \Delta q / 2) \cdot \operatorname{tg} \alpha_A \quad (7)$$

$$\lg R_{UB}^{ZB} = \lg R_{UB}^0 - (z_{\min B} + \Delta q / 2) \cdot \operatorname{tg} \alpha_B \quad (8)$$

Зовні система рівнянь (6)–(8) і (3)–(5) принципово не різняться, але в дійсності заміна величини  $x$  на  $(z_{\min A(B)} + \Delta q / 2)$  змінює їхній фізичний зміст. Функція  $d_1 = f(z_{ef})$ , розрахована у відповідності із традиціями кристалохімічного підходу ( $x_A = -x_B$ ), коректна із квантовомеханічної точки зору тільки при  $d_1 = d_{\min}$ , але цього досить, щоб система рівнянь (6)–(8) розв'язувалась при відомому  $d_1$ .

На цьому ґрунтується вивід принципів використання нееквівалентних гібридних орбіталей НГО для опису міжатомної взаємодії й побудови жорстких схем взаємозв'язку параметрів електронної будови з фізикохімічними властивостями одержуваних сполук. При такій постановці задачі на перший план висуваються закономірності розшифрування електронних конфігурацій атомів по довжині утвореного ними зв'язку. У той же час із позицій НГО тип структури й набір міжатомних відстаней повинні бути функцією індивідуальних властивостей взаємодіючих атомів. З такого узагальнюючого опису випливає, що відмінність природи хімічного зв'язку (з погляду визначення донора й акцептора в парі  $A - B$ ) є наслідком дії єдиних для всіх сполук закономірностей перерозподілу електронів між партнерами для забезпечення неперервності хвильової функції  $\psi$ .

Можливість одержання рівнянь (6)–(8) відкриває широкі перспективи для розв'язку завдань прогнозування.

Цінність такої інформації полягає також у тому, що для одержання рівнянь (6)–(8) досить вивчити структуру двох представників групи сполук – аналогів, а для інших її членів необхідну інформацію можна одержати розрахунковим шляхом. Такі розрахунки стають актуальними й у зв'язку з тим, що границі області гомогенності дефектних фаз визначаються міцністю їх міжатомного зв'язку, а можливості розв'язку задач такого типу на основі теорії НГО ще не вивчені.

### Ефективні заряди й ефективні радіуси атомів нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах антимоніду кадмію.

Характерною рисою хімічного зв'язку в кристалах  $CdSb$  є те, що підґратка кадмію й підґратка сурми зміщені відносно одна одної. При цьому кожний атом  $Cd$  у своєму найближчому оточенні має три атоми  $Sb$  й один атом  $Cd$ , а кожний атом  $Sb$  має три найближчі атоми  $Cd$  і один атом  $Sb$ . Усього є п'ять нееквівалентних складових хімічного зв'язку різних як по міжатомних відстанях, так і по складу компонентів. Аналіз моделей хімічного зв'язку наведений у роботі [8].

Для розв'язку поставленої задачі необхідно було записати систему рівнянь (6) – (8) для кожної  $i$  – НГО, а потім шляхом розв'язку оберненої задачі по відомих міжатомних відстанях  $d_i$  ( $1 \leq i \leq 5$ ) знаходити  $R_{U_{Cd}}, R_{U_{Sb}}, \Delta q$ .

Розв'язок системи логарифмічних трансцендентних рівнянь проводився варіаційним методом. Задавалася похибка  $\varepsilon \geq d_i^{експ} - d_i^{теор}$ , яка в нашому випадку для всіх  $1 \leq i \leq 5$  не перевищувала 0.01 %. Точність розрахунків обмежувалася точністю експериментальних методів знаходження міжатомних відстаней.

Необхідні для складання систем рівнянь (6) – (8)  $\text{tg}\alpha_{Cd}$  і  $\text{tg}\alpha_{Sb}$  були знайдені за методикою [5]. У результаті проведених розрахунків були отримані чисельні значення:

$$\text{tg}\alpha_{Cd} = 0.095; \quad \text{tg}\alpha_{Sb} = 0.076. \quad (9)$$

З метою коректного використання формалізму методу НГО в чисельних розрахунках у даній роботі була побудована діаграма  $d_i = f(z_i^{ef})$ .

На рисунку наведена залежність міжатомних відстаней  $d_i$  зв'язків  $\varphi_i(Cd_x - Sb_{-x})$  (в ангстремах) від ефективних зарядів  $x$  у діапазоні  $-4 < x < 4$ . Як впливає з наведених результатів, мінімум на цій залежності реалізується при  $d_{\min} = 2.9271 \text{ \AA}$ , який перевищує реальні міжатомні відстані уздовж зв'язків  $\varphi_1(Cd - Sb)$ ,  $\varphi_2(Cd - Sb)$  і  $\varphi_3(Cd - Sb)$ . Аналогічна картина спостерігається й для зв'язків  $\varphi_4(Sb - Sb)$  і  $\varphi_5(Cd - Cd)$ . Усе це привело до необхідності провести перерахунок ефективних зарядів для кожного зв'язку.

Далі з урахуванням вищевказаних зауважень були проведені розрахунки  $R_{USb}^i, R_{UCd}^i, \Delta q_i$  для нееквівалентних гібридних орбіталей  $1 \leq i \leq 5$ . Перевагою розглянутого підходу є те, що він у простій і єдиній для кожного типу сполук формі узагальнює відомості не тільки про міжатомні відстані, але й параметри електронної будови: при відомих  $\text{tg}\alpha$  і  $R^\circ$  заміна  $R_{UA}$  й  $R_{UB}$  виразами (7) – (8) дозволяє розраховувати  $\Delta q, z_{ef}, R_{U_{ef}}$  і  $d_1$ . З такого узагальнюючого опису впливає, що відмінність природи хімічного зв'язку (з погляду визначення донора й акцептора в парі  $(A - B)$ , яку прийнято називати «валентністю») є наслідком дії єдиних для всіх сполук закономірностей перерозподілу електронів між партнерами для забезпечення неперервності хвильової функції. При цьому цінність точної кількісної картини зростає від того, що залежності енергії розриву хімічних зв'язків  $D = f(R_{UA} / R_{UB})$  мають чіткий фізичний зміст, тому що відношення  $R_{UA} / R_{UB}$  визначає положення й абсолютне значення  $\psi_{\min}$  в між'ядерному просторі.

Тому виведення напівемпіричних залежностей, які можна використовувати для обчислення енергій зв'язків між неоднорідними атомами в розмірних молекулярних угрупованнях, можна вважати однією з важливих задач теорії НГО. Можливість єдиної фізичної інтерпретації подібних рівнянь буде багато в чому визначатися досягненнями в описі взаємозв'язку індивідуальних характеристик атомів з типами й періодами утворених ними структур. Результати вивчення міжатомної взаємодії в сполуках, що відрізняються по стехіометрії, структурі, передбачуваному типу хімічного зв'язку й фізико-хімічних властивостях, дають підставу стверджувати, що використання НГО для опису умов неперервності хвильової функції між партнерами зв'язків дозволяє перейти до розв'язку задач проблеми прогнозування в матеріалознавстві.

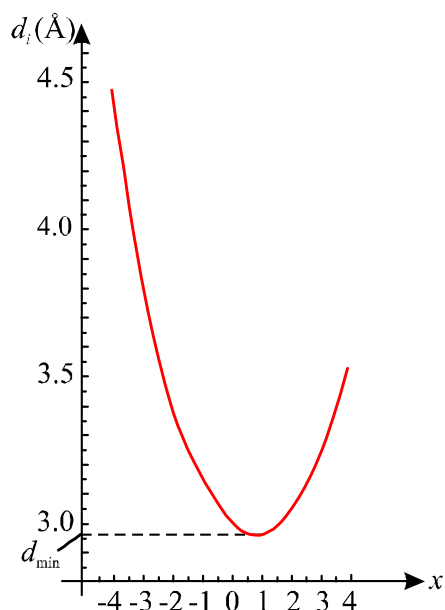


Рис. Залежність довжини  $d_i$  від ефективних зарядів  $x$  Cd і Sb зв'язку  $\varphi_i(Cd_x - Sb_{-x})$ .

У такий спосіб в результаті врахування квантово-механічної інтерпретації емпіричного матеріалу шляхом комбінації принципів різних підходів – логіко-математичного й експериментального – у єдиному кількісному методі розрахунків параметрів електронної будови речовини в даній роботі стало можливим описати залежність енергій зв'язків НГО від їхніх довжин і електронних конфігурацій взаємодіючих атомів у низькосиметричних кристалах антимоніду кадмію одним загальним виразом:

$$D_{A-B}^{(j)} = \frac{c_1(R_{UA}^o + R_{UB}^o)}{(tg\alpha_A + tg\alpha_B) \left( \frac{c_2 d_j}{d_j^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_j} \right)}, \quad (10)$$

де  $R_{UA}^o$  й  $tg\alpha_{A(B)}$  – коефіцієнти рівнянь (3) – (4) для атомів  $A$  і  $B$ , а  $R_{UA}$  й  $R_{UB}$  – ефективні радіуси їх іонів у зв'язку  $(A - B)$  довжиною  $d_j$  ( $1 \leq j \leq 5$ ).

Постійні  $c_1$  і  $c_2$  вибираються з наступних міркувань:  $c_2$  – коефіцієнт залежний від типу кристалічної структури й відображає кількісний зв'язок між коефіцієнтами  $tg\alpha_A$  й  $tg\alpha_B$  з рівнянь (3) – (4) і величинами  $(R_{UA} / R_{UB})$ . Тому при розв'язку самоузгодженої варіаційної задачі в першому наближенні вибирається рівним  $c_2 \approx 0.5$  і для різного складу може перебувати в межах  $0 < c_2 < 1$ .  $c_1$  – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії таких, як потенціали іонізації, ефекти екранування, електровід'ємності з ефективними радіусами й міжатомними відстанями. У випадку використання несистемних одиниць, коли енергія вимірюється в електронвольтах, а відстань в ангстремах (Å) для всіх НГО  $CdSb$   $c_1$  приймає значення рівне:  $c_1 = 0.046 \text{ eV}/(\text{Å})^2$ .

У результаті проведених розрахунків згідно (10) були отримані чисельні значення енергій зв'язків НГО в кристалах  $CdSb$  (їх ще називають енергіями дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей). Результати розрахунків ефективних радіусів міжатомних відстаней перерозподілу електронної густини  $\Delta q$ , енергії дисоціації  $D_i$  наведені в таблиці.

Таблиця

Ефективні заряди, ефективні радіуси й енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей в кристалах CdSb

$\varphi_j$ $R_U, \Delta l, D_j$	$\varphi_1(Cd - Sb)$	$\varphi_2(Cd - Sb)$	$\varphi_3(Cd - Sb)$	$\varphi_4(Cd - Sb)$	$\varphi_5(Cd - Sb)$
$d_j^{експ} (\text{Å})$	2.84	2.91	2.81	2.81	2.99
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.8398	2.9102	2.8104	2.81	2.9894
$R_U^{Cd} (\text{Å})$	1.4408	1.4813	1.4239	–	1.4947
$R_U^{Sb} (\text{Å})$	1.399	1.4289	1.3865	1.405	–
$R_U^{Cd} / R_U^{Sb}$	1.02988	1.03667	1.02697	1	1
$\Delta q$ зв'язку $\varphi_j$	0.21	0.086	0.263	0.185	0.05
$D_j$ (eV)	6.78	6.95	6.71	7.598	6.414

Як випливає з наведених результатів, чисельні значення енергії розривів хімічних зв'язків НГО узгоджуються з результатами розрахунків тонкої структури хімічного зв'язку в роботах [8 – 11], проведених методами мікроскопічної теорії й розв'язків обернених задач. Слід також зазначити, що використані в роботі значення атомних констант, потенціалів іонізації й спорідненості до електрона взяті з роботи [12].

### Обговорення результатів

Аналіз отриманих у даній роботі результатів показав, що розрахунки параметрів електронної будови в низькосиметричних кристалах за пропонованою методикою відрізняються від прогнозованих сучасними кількісними теоріями хімічного зв'язку. Енергія дисоціації НГО в кристалах CdSb залежить від міжатомних відстаней. Зі зростанням міжатомних відстаней енергія взаємодії атомів повинна зменшуватися. У той же час при цьому відбувається зміна електронної густини на зв'язках, яка може як підсилювати цей ефект, так і послабляти.

Мова йде не про уточнення кількісних оцінок, а про якісну зміну системи поглядів на природу хімічного зв'язку й пов'язану з відмовою від однієї із загальноприйнятих концепцій ( $Z_A = -Z_B$ ) і посиленням уваги до направленою характеру хімічного зв'язку.

Узагальнення одержуваної інформації про параметри електронної будови ( $z_{ef}$ ,  $R_U$ ,  $\Delta q$ ) і співставлення її з комплексом фізико-хімічних властивостей (у нашому випадку з енергією дисоціації НГО в CdSb) дозволило виявити закономірності, привести які в логічно послідовну й струнку систему виявилось можливим тільки при квантовомеханічному підході.

Такий шлях розв'язку задачі дозволяє сподіватися, що недосконалості теоретичного трактування порушених у роботі питань стануть стимулом подальшого вивчення проблем

кількісного опису міжатомної взаємодії в низькосиметричних кристалах і надгратках на їхній основі.

## Висновки

1. На основі квантовомеханічного підходу розроблена методика застосування нееквівалентних гібридних орбіталей для розрахунків міжатомної взаємодії в кристалах *CdSb*.
2. Проведені розрахунки перерозподілу зарядів  $\Delta q$  на нееквівалентних гібридних орбіталах, що характеризують утворення зв'язку, який супроводжується відходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто він стає донорним ( $+\Delta q$ ) або акценторним ( $-\Delta q$ ).
3. З врахуванням квантовомеханічної інтерпретації емпіричного матеріалу розроблена методика й проведені розрахунки енергії розриву нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах *CdSb*.
4. Отримані в роботі результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії й можуть бути використані при розробці технологічних режимів синтезу нових матеріалів на основі *CdSb* з прогнозованими властивостями.

## Література

1. D.P. Belotskii, O.N. Manik, On the Relationship between Thermoelectric Material Melts' Properties and the State Diagrams 1. Regularities of Cleavage Manifestation in the State Diagrams, *J. Thermoelectricity* 1, 21 – 47 (1996).
2. D.P. Belotskii, O.N. Manik, On the Relation of Structure of Melts to the Diagrams of State in Thermoelectric Material. 2. Phase Changes and Electronic Properties of Melts, *J. Thermoelectricity* 2, 23 – 57 (1996).
3. Белоцкий Д.П., Маник О.М. О взаимосвязи электронных свойств и структуры расплавов термоэлектрических материалов с диаграммами состояния. 3. Структура ближнего порядка и характер химической связи. *Термоэлектричество*. 2001. №3. С. 3 – 24.
4. Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Москва. 1974. 752 с.
5. Приходько Э.В. О взаимосвязи термодинамических характеристик атомов с параметрами их электронного строения. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1991. № 2. С. 1 – 4.
6. Приходько Э.В. О взаимосвязи термодинамических свойств соединений с параметрами их электронного строения. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1991. № 8. С. 1 – 5.
7. Приходько Э.В., Руденко А.А. О влиянии эффективных зарядов компонентов на термодинамические свойства оксидных расплавов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1991. № 6. С. 4 – 7
8. Гуцул И.В., Маник О.Н., Маник Т.О. Математические модели теории упругости и химической связи в низкосимметричных кристаллах антимонидов кадмия и цинка. *Термоэлектричество*. 2010. № 2. С. 18 – 25.

9. Маник О.Н. Гуцул И.В., Маник Т.О., Савчук А.И., Билинский-Слотыло В.Р. Структурно-энергетические особенности химической связи *Se*, *Te*, *Sb*, и *Fe*. *Термоэлектричество*. 2011. № 3. С. 30 – 35.
10. Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О. Об'ємні мікро- та наноструктури сенсорної електроніки на основі низькосиметричних кристалів групи  $A^{II}B^V$ . «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4), 4-та міжнародна науково-технічна конференція. (28 червня – 2 липня, 2010 р. Одеса). Одеса, 2010. С. 144.
11. Електронна структура та енергії розриву нееквівалентних хімічних зв'язків в кристалах *CdSb* та *ZnSb*. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах». (3-5 листопада 2016 р., м. Чернівці). Чернівці, 2016. С. 264.
12. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Под ред. В.Н. Кондратьева. Изд-во АН СССР, 1962.

Надійшла до редакції 18.11.2016

УДК 537.32

Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup>, Кобилянський Р.Р.<sup>1,2</sup>, Константинович І.А.<sup>1,2</sup>, Лисько В.В.<sup>1,2</sup>,  
Пуганцева О.В.<sup>1,2</sup>, Розвер Ю.Ю.<sup>1,2</sup>, Тюменцев В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

### СТЕНД ДЛЯ ГРАДУЮВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТЕПЛОВОГО ПОТОКУ

---

*У роботі наведено результати розробки стенду для градуювання термоелектричних перетворювачів теплового потоку та дослідження їх метрологічних характеристик. Розроблено методики градуювання одного та одночасно двох перетворювачів. Розроблено та виготовлено новий тип термоелектричних перетворювачів з одночасним вимірюванням температури і теплового потоку поверхні тіла людини.*

**Ключові слова:** стенд для градуювання, термоелектричний перетворювач, тепловий потік, вольт-ватна чутливість.

*The results of development of the calibration bench for thermoelectric converters of the heat flux as well as their metrological characteristics analysis are provided in this paper. The calibration methods for one and two converters at a time were developed. The thermoelectric converter of a new type with simultaneous temperature and the heat flux measurements on the human body surface was developed and manufactured.*

**Key words:** calibration bench, thermoelectric converter, heat flux, volt-watt sensitivity.

#### Вступ

Для визначення локального тепловиділення поверхні тіла людини перспективними є термоелектричні перетворювачі [1 – 4]. Сучасні термоелектричні перетворювачі теплового потоку, що виготовлені на основі високоефективних напівпровідникових матеріалів, характеризуються високою чутливістю, швидкодією, технологічністю, оптимальними масо-габаритними параметрами, високою надійністю і низькою вартістю [5 – 9]. Такі перетворювачі є невибагливими в обслуговуванні та можуть здійснювати цілодобовий моніторинг як тепловиділення організму людини [10 – 16], так і втрат тепла на віддалених теплотрасах.

Актуальним є питання градуювання термоелектричних перетворювачів теплового потоку, які використовуються в приладах для вимірювання інтегральних теплових потоків біологічних об'єктів, втрат через будівельні конструкції, теплозахисні покриття та на ділянках теплотрас. Зазвичай градуювання таких перетворювачів проводиться абсолютним методом з використанням компенсаційного нагрівника та диференційних вимірювальних термопар, які є індикатором нульового перепаду температур [17, 18]. Однак таке градуювання потребує підвищення точності вимірювань, оскільки такі перетворювачі є засобами вимірювальної

техніки. Підвищити точність можна за допомогою використання допоміжного високочутливого термоелектричного перетворювача теплового потоку [19 – 21].

Тому метою даної роботи є розробка стенду для градування термоелектричних перетворювачів теплового потоку вдосконаленим методом та дослідження метрологічних характеристик таких перетворювачів.

### Конструкція стенду для градування ПТП

Для дослідження метрологічних характеристик та градування термоелектричних перетворювачів теплового потоку (ПТП) в діапазоні температур  $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \div +130\text{ }^{\circ}\text{C}$  було розроблено стенд, який наведено на рис. 1.

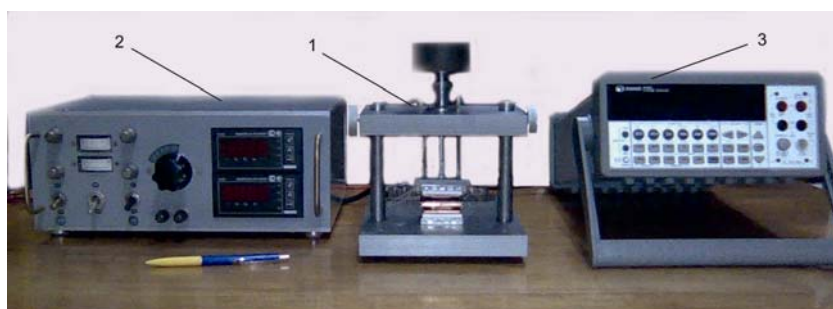


Рис. 1. Зовнішній вигляд стенду для дослідження метрологічних характеристик та градування ПТП.

Стенд складається з вимірювального блоку 1, блоку керування 2 та вимірювального приладу 3 (високоточний цифровий мультиметр).

У свою чергу, вимірювальний блок 1 містить алюмінієву платформу, на якій розміщено рідинні теплообмінники, пристрій притиску і комутаційну колодку. Між гарячим і холодними теплообмінниками може розміщуватись один або два досліджувані ПТП.

Схематично вимірювальний блок 1 зображено на рис. 2.

Як видно з рис. 1 та рис. 2 на нижній основі алюмінієвої платформи та на підвісці верхньої основи вимірювального блоку 1 закріплені два ідентичні теплообмінні вузли, які призначені для відводу тепла – холодні теплообмінники. Ці теплообмінники реверсні, оскільки створені на основі термоелектричних охолоджувачів (ТЕО) з рідинним відведенням відпрацьованого тепла і можуть працювати як у режимі охолодження, так і у режимі нагріву в залежності від напрямку пропускання електричного струму. На робочій стороні ТЕО закріплені мідні тепловирівнюючі пластини з вмонтованими датчиками температури – платиновими термометрами опору. Ці пластини в центральній своїй частині мають відшліфовану з високим класом чистоти площинну поверхню – робочу площадку. На цій площадці розміщують досліджувані ПТП. Інша сторона ПТП контактує з гарячим теплообмінником – плоский нагрівник, що має дві (верхню і нижню) відшліфовані робочі поверхні. Плоский нагрівник виготовлений досить тонким, щоб його бічна поверхня була якомога меншою і він добре прогрівався по всьому своєму об'єму. В корпусі цього нагрівника вмонтовано також датчик температури – платиновий термометр опору. Використання платинових датчиків температури дає можливість вимірювати та підтримувати температури робочих площадок теплообмінників за допомогою терморегуляторів з точністю, не меншою  $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  в діапазоні температур  $-30 \div +130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



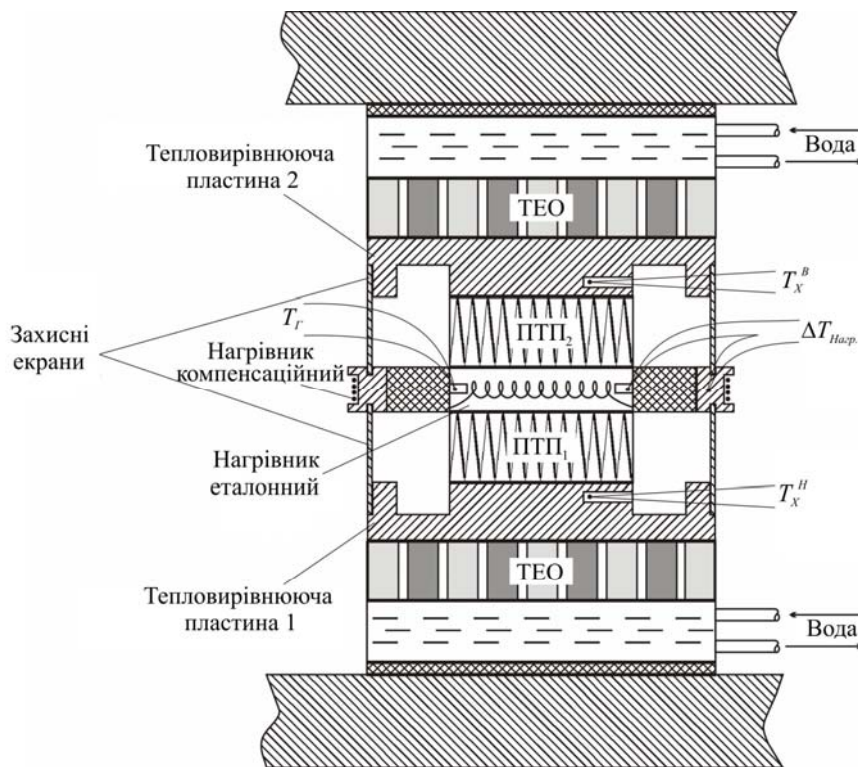


Рис. 2. Схема вимірального блоку стенду для градування ПТП.

Оскільки бічна поверхня гарячого теплообмінника не бере участі в теплообмінних процесах з ПТП і з неї неминуче можливі втрати тепла, то для запобігання цих втрат навколо його бічної поверхні змонтований кільцевий захисний нагрівник. Основне завдання цього кільцевого нагрівника підтримувати температуру, яка б відповідала температурі гарячого теплообмінника. Це досягається за допомогою диференційної термопари, під'єднаної до вільного каналу терморегулятора, налаштованого таким чином, що подача відповідної напруги живлення на нагрівник кільцевої захисної пічки призводить до нульового сигналу цієї термопари. Таким чином досягається адіабатична ізоляція бічної поверхні гарячого теплообмінника.

Кільцевий захисний нагрівник виконує ще одну важливу роль. Він передає свою температуру захисному екрану, що розташований навпроти бічної поверхні досліджуваного ПТП. На нижній (і верхній) поверхні кільцевого захисного нагрівника зроблено профрезеровані шанці, куди входять "гарячі" торці захисних екранів. Інші, "холодні" торці цих екранів знаходяться в тепловому контакті з робочими площадками холодних теплообмінників. Таким чином, на поверхнях захисних екранів у вертикальному напрямку створюється градієнт температури, що відповідає температурі на бічній поверхні ПТП. Завдяки цьому з бічної поверхні ПТП при його градуванні не розсіюється тепло в навколишнє середовище.

У стенді два холодні теплообмінники застосовуються для парного порівняльного градування одночасно двох ПТП. При градуванні одного ПТП незадіяний холодний теплообмінник використовується як ще один захисний нагрівник, на якому за допомогою терморегулятора виставляється температура гарячого теплообмінника і, таким чином, здійснюється адіабатичний захист від теплових втрат з незадіяної поверхні нагрівника гарячого теплообмінника. Керує процесом термостатування всіх теплообмінників блок керування 2, що

містить регульовані блоки живлення для ТЕО та нагрівників, два двоканальні мікропроцесорні терморегулятори РЕ-202, комутаційні елементи та контрольні клеми вимірювань.

Усі виводи електричних компонентів з вимірювального блоку 1 сходяться на клемній колодці і за допомогою кабелю підключаються до блоку керування 2. До блоку керування підключений також вимірювальний прилад – високоточний цифровий мультиметр М3500 з можливістю передачі результатів вимірювань на персональний комп'ютер у реальному часі. Таким чином, розроблений стенд дає можливість проводити градування термоелектричних ПТП та досліджувати в динаміці їх метрологічні характеристики.

### Методика градування одного ПТП

За допомогою розробленого стенду (рис. 1) градування одного термоелектричного ПТП здійснюється за наступною методикою:

- під'єднати вимірювальний блок 1 до блоку керування 2;
- під'єднати вхідний кабель вимірювального приладу 3 до відповідних клем блоку керування 2;
- під'єднати шланги рідинного охолодження ТЕО до водопровідної магістралі, відкрити кран і пустити воду по системі охолодження;
- підняти і зафіксувати у верхньому положенні верхній холодний теплообмінник;
- встановити досліджуваний ПТП на робочій площадці нижнього холодного теплообмінника;
- під'єднати виводи досліджуваного ПТП до відповідних клем комутаційної колодки;
- встановити нижній захисний екран;
- встановити гарячий теплообмінник із захисним кільцевим нагрівачем на ПТП та на верхній торець захисного екрану;
- встановити верхній захисний екран;
- опустити верхній холодний теплообмінник таким чином, щоб він сів своєю тепловирівнюючою пластиною на верхній захисний екран. При цьому зусилля притиску визначаються наважками;
- на терморегуляторах блоку керування 2 виставити температуру нижнього холодного теплообмінника;
- перемикач вимірювань на блоці керування 2 поставити у положення "Напруга нагрівника", увімкнути вимірювальний прилад 3, переключити його в режим "Напруга постійного струму" з діапазоном "Автоматично" і з виразу

$$W = U^2 / R, \quad (1)$$

(де  $R$  – опір нагрівника) визначити напругу і виставити її на нагрівнику гарячого теплообмінника, яка би відповідала необхідній електричній потужності з діапазону 10 мВт – 1 Вт;

- за показом «температура гарячого теплообмінника» на відповідному каналі терморегулятора, що працює у режимі вимірювача температури, при виході цієї температури на стаціонарний режим, виставити таке ж значення температури на верхньому холодному теплообміннику. При цьому температура кільцевого нагрівника підтримується автоматично;
- перемикач блоку керування 2 виставити у положення «термоЕРС ПТП»;
- при досягненні виставлених температур на стаціонарних теплообмінниках визначити значення величини термоЕРС термоелектричного ПТП;

- переключити по черговому перемикачу вимірювань у положення «Напруга нагрівника гарячого теплообмінника» та «Струм нагрівника гарячого теплообмінника» і визначити точні значення відповідних електричних сигналів;
- визначити потужність нагрівника з виразу:

$$W = U \cdot I. \quad (2)$$

- визначити вольт-ватну чутливість термоелектричного ПТП за формулою:

$$v = \frac{E}{W}. \quad (3)$$

### Методика градування одночасно двох ПТП

Проведення парного градування двох термоелектричних ПТП одночасно проводиться лише при вимірюваннях однакових зразків. Таке парне вимірювання характеристик відрізняється від вимірювання одного ПТП лише тим, що на гарячому теплообміннику зверху розміщують другий ПТП. Виводи другого ПТП під'єднуються до відповідних клем колодки на вимірювальному блоці 1 і вимірювання сигналу термоЕРС ПТП здійснюється при розміщенні у відповідному положенні перемикача вимірювань блоку керування 2.

В цьому випадку на верхньому холодному теплообміннику задається на терморегуляторі така ж температура, як і на нижньому холодному теплообміннику.

Електрична потужність, що виділяється на гарячому теплообміннику розподіляється навпіл, проходить через два ПТП і розсіюється на двох холодних теплообмінниках. Так як температури гарячих сторін кожного ПТП є спільними, а температури холодних сторін є однакові (підтримуються терморегулятором), то вольт-ватні чутливості кожного з ПТП можна вирахувати за допомогою наступних виразів:

$$v_1 = \frac{2 \cdot E_1}{W}, \quad (4)$$

$$v_2 = \frac{2 \cdot E_2}{W}. \quad (5)$$

де  $E_1$  та  $E_2$  – відповідні значення термоЕРС першого та другого досліджуваних ПТП. Число "2" у чисельнику перейшло із знаменника, тому що береться половинне значення потужності для кожного ПТП, тобто

$$W_1 = W_2 = \frac{W}{2}. \quad (6)$$

### Результати вимірювань параметрів ПТП

За рахунок оптимізації геометрії напівелементів термоелектричних мікробатарей ПТП були виготовлені експериментальні зразки первинних перетворювачів розмірами  $22 \times 22 \times 4$  мм удосконаленої конструкції з підвищеною чутливістю та швидкодією (рис. 3). Метрологічні характеристики (вольт-ватна чутливість, постійна часу тощо) таких перетворювачів були досліджені на розробленому стенді для градування ПТП за вказаною вище методикою.

Зовнішній вигляд таких експериментальних зразків ПТП наведено на рис. 3.

Результати вимірювань параметрів двох експериментальних зразків ПТП розмірами  $22 \times 22 \times 4$  мм наведені в табл. 1.

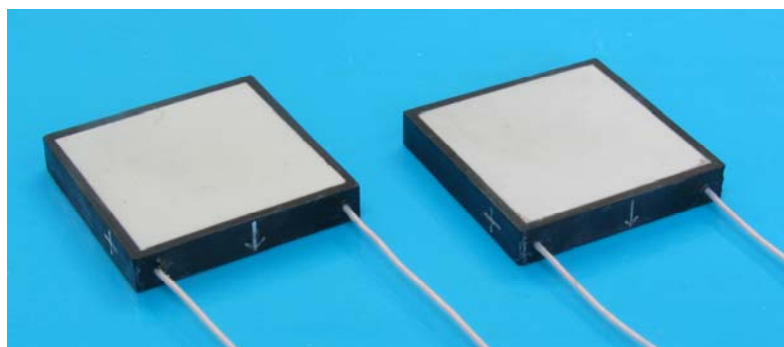


Рис. 3. Зовнішній вигляд експериментальних зразків ПТП розмірами 22 × 22 × 4 мм.

Таблиця 1

Результати вимірювань параметрів ПТП розмірами 22 × 22 × 4 мм

№	Назва параметра	ПТП	
		№1	№2
1.	Діапазон теплових потоків, Вт/м <sup>2</sup>	10 <sup>-2</sup> ÷ 10 <sup>3</sup>	10 <sup>-2</sup> ÷ 10 <sup>3</sup>
2.	Чутливість, В/Вт	1.48	1.51
3.	Постійна часу, с	12	12
4.	Робочий діапазон температур, °С	-30 ÷ +130	-30 ÷ +130
5.	Габаритні розміри ТЕБ, мм	22 × 22 × 4	22 × 22 × 4

Також було розроблено конструкцію нового типу термоелектричних перетворювачів, що об'єднують одночасне вимірювання температури та теплового потоку поверхні тіла людини. Зовнішній вигляд експериментальних зразків таких ПТП розмірами 16 × 16 × 3 мм наведено на рис. 4.

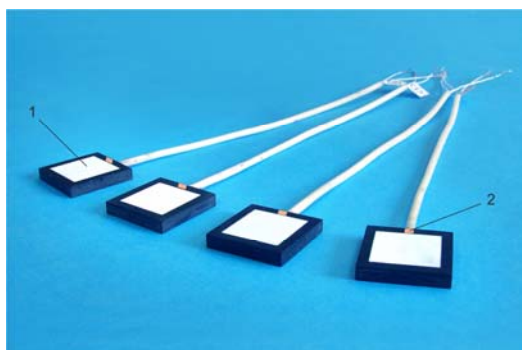


Рис. 4. Зовнішній вигляд експериментальних зразків ПТП розмірами 16 × 16 × 3 мм:  
 1 – термоелектричний сенсор теплового потоку, 2 – датчик температури.

Результати визначення основних параметрів чотирьох експериментальних зразків ПТП розмірами 16 × 16 × 3 мм наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати вимірювань параметрів ПТП розмірами  $16 \times 16 \times 3$  мм

№	Назва параметра	ПТП			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1.	Діапазон теплових потоків, Вт/м <sup>2</sup>	$10^{-2} \div 10^3$	$10^{-2} \div 10^3$	$10^{-2} \div 10^3$	$10^{-2} \div 10^3$
2.	Чутливість, В/Вт	3.2	3.32	3.1	3.25
3.	Постійна часу, с	10	11	11	10
4.	Габаритні розміри ТЕБ, мм	$16 \times 16 \times 3$	$16 \times 16 \times 3$	$16 \times 16 \times 3$	$16 \times 16 \times 3$

Часову характеристику таких термоелектричних ПТП наведено на рис. 5.

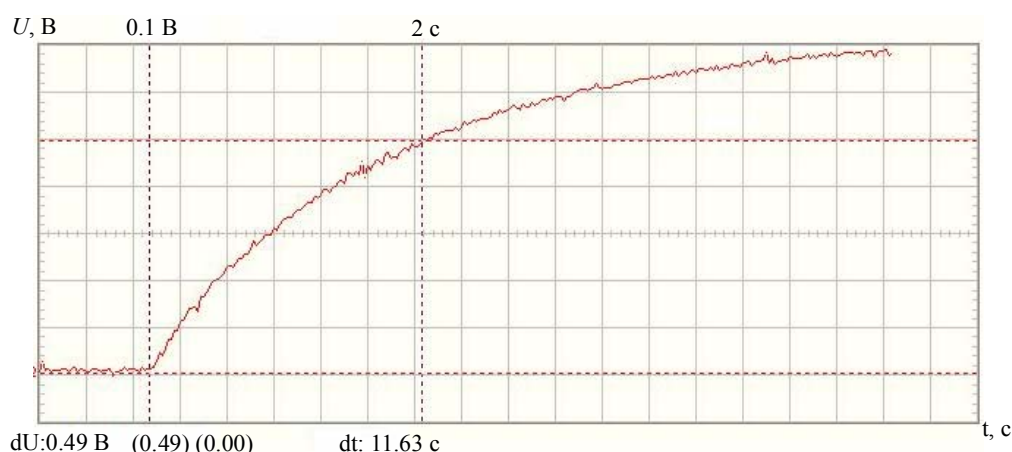


Рис. 5. Часова характеристика ПТП розмірами  $16 \times 16 \times 3$  мм з керамічною приймальною поверхнею.

Таким чином, розроблений стенд для градування термоелектричних ПТП дає можливість проводити дослідження характеристик перетворювачів та передавати результати вимірювань на персональний комп'ютер у реальному часі. А розроблені нового типу термоелектричні ПТП з одночасним вимірюванням температури і теплового потоку дають можливість здійснювати моніторинг температурного та теплового стану людини у реальному часі.

## Висновки

1. Розроблено та виготовлено стенд для градування термоелектричних перетворювачів теплового потоку, що дає можливість досліджувати метрологічні характеристики перетворювачів та передавати результати вимірювань на персональний комп'ютер у реальному часі. Розроблено методики градування одного та одночасно двох термоелектричних перетворювачів теплового потоку.
2. Розроблено новий тип термоелектричних перетворювачів з одночасним вимірюванням

температури і теплового потоку, що дають можливість здійснювати моніторинг температурного і теплового стану людини у реальному часі.

3. Реалізовано вдосконалений метод градування термоелектричних сенсорів з використанням допоміжного високочутливого перетворювача теплового потоку, що дає можливість підвищити точність експериментального визначення вольт-ватної чутливості таких сенсорів.

## Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Київ, 1979. 768 с.
2. Герашенко О.А. Основы теплотриии. Київ, 1971. 192 с.
3. Анатичук Л.И., Лусте О.Я. О предельных возможностях микрокалориметров. *ИФЖ*. 1978. 35. №4. С. 638 – 647.
4. Анатичук Л.И., Лусте О.Я. Микрокалориметрия Львов, 1981. 160 с.
5. Анатичук Л.И., Лозинский Н.Г., Микитюк П.Д., Розвер Ю.Ю. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер. *Приборы и техника эксперимента*. 1983. №5. С. 236.
6. Анатичук Л.И., Булат Л.П., Гуцал Д.Д., Мягкота А.П. Термоэлектрический тепломер. *Приборы и техника эксперимента*. 1989. №4. С. 248.
7. Герашенко О.А., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. Методика конструирования оптимальных преобразователей теплового потока. *Проблемы энергосбережения*. 1990. Вып.3. С. 36 – 42.
8. Анатичук Л.И., Демчук Б.Н., Лусте О.Я. Теория проектирования вихревых микрокалориметров. *Термоэлектричество*. 2002. №3. С. 18 – 27.
9. Демчук Б.Н., Лусте О.Я. Информационно-энергетическое описание термоэлектрических многоэлементных микробатарей. *Термоэлектричество*. 2003. №2. С. 48 – 50.
10. Ладыка Р.Б., Москаль Д.Н., Дидух В.Д. Полупроводниковые тепломеры в диагностике и лечении заболеваний суставов. *Медицинская техника*. 1992. №6. С. 34 – 35.
11. Ладыка Р.Б., Дакалюк О.Н., Булат Л.П., Мягкота А.П. Применение полупроводниковых тепломеров в диагностике и лечении *Медицинская техника*. 1996. №6. С. 36 – 37.
12. Демчук Б.Н., Кушнерик Л.Я., Рубленик И.М. Термоэлектрические датчики для ортопедии. *Термоэлектричество*. 2002. №4. С. 80 – 85.
13. Ащеулов А.А., Кушнерик Л.Я. Термоэлектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2004. №4. С. 38 – 39.
14. Гищук В.С., Кобилянський Р.Р., Черкез Р.Г. Багатоканальний прилад для вимірювання температури і густини теплових потоків. *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка*. 2014. 3 Вип. 1. С. 96 – 100.
15. Кобилянський Р.Р., Бойчук В.В. Використання термоелектричних тепломірів у медичній діагностиці. *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка*. 2015. 4 Вип.1. С. 90 – 96.
16. Анатичук Л.И., Иващук А.И., Кобылянский Р.Р., Постевка И.Д., Бодяка В.Ю., Гушул И.Я. Термоэлектрический прибор для измерения температуры и плотности теплового потока "АЛТЕК-10008". *Термоэлектричество*. 2016. № 1. 2016. С.80 – 88.
17. Лухтан Т.О., Коломієць Д.П., Ковтун С.І., Воробйов Л.Й. Метрологічна атестація термоелектричних перетворювачів теплового потоку. *Ukrainian Food Journal*. 2012. 1. №3. С. 60 – 63.

18. Градування термоелектричних сенсорів теплового потоку. *Труди XV Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та електронні технології»* (26-30 травня, 2014 р. Одеса). Одеса. 2014. С. 30 – 31.
19. ГОСТ 25380-82. Метод измерения плотности тепловых потоков, проходящих через ограждающие конструкции. 1983.
20. ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. 2000.
21. ДСТУ 3756 – 98. Перетворювачі теплового потоку термоелектричні загального призначення. 2000.

Надійшла до редакції 26.10.2016

Абдулхакимов У.І., Євдулов Д.В., Євдулов О.В., Набієв Н.А.

ФДБОУ ВПО «Дагестанський державний технічний університет»,  
пр. імама Шаміля, 70, Махачкала, 367015, Росія

## МОДЕЛЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПРИСТРОЮ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ТЕПЛОВИХ КОСМЕТОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕДУР

---

*Розглянута модель термоелектричної системи для проведення теплових косметологічних процедур, побудована на основі розв'язку двовимірної нестационарної задачі теплопровідності для системи складної конфігурації. Отримані залежності зміни температури в часі в різних точках об'єкта впливу – ділянки шкірного покриву, що зазнає теплових косметологічних процедур, залежно від холодопродуктивності й теплопродуктивності термоелектричних модулів.*

**Ключові слова:** термоелектрична система, тепловий вплив, косметологія, біологічний об'єкт, температурне поле, модель.

*A model of thermoelectric system for carrying out thermal cosmetology procedures is considered which is based on solving a two-dimensional nonstationary problem for a system of complex configuration. Temporal variations of temperature at different points of target object – skin area exposed to thermal cosmetology procedures, were obtained as a function of cooling capacity and heating efficiency of thermoelectric modules.*

**Key words:** thermoelectric system, thermal exposure, cosmetology, biological object, temperature field, model.

### Вступ

В даний час у практиці проведення косметологічних процедур усе більше поширення одержують методи, засновані на тепловому впливі (термо- і кріотерапія) [1, 2]. Таке досить активне використання методів даного типу пов'язане з тим, що тепла дія дуже впливає на енергетичний баланс в організмі. Під впливом теплоти кровоносні й лімфатичні судини розширюються, що поліпшує кровообіг у багатьох внутрішніх органах. Дана обставина приводить до активізації обміну речовин і якісного насичення організму живильними речовинами й киснем. Нагрівання стимулює окиснення жиру, очищає організм, виводячи через піт шкідливі токсини й інші продукти життєдіяльності, тим самим сприяючи поліпшенню стану шкіри. Охолодження має сильний ефект, що омолоджує, розгладжує зморшки, усуває поширення вугрового висипу й акне, целюлітні відкладання, згладжує рубці, видаляє шкіряні утвори, папіломи й доброякісні пухлини. Охолодні маски знімають набряклість обличчя, моделюють його форму, розгладжують зморшки й поліпшують колір. Тепловий масаж застосовується для зміцнення шкіри голови й коріння волосся, ефективно лікує себорею.

Застосування теплового впливу на тіло в цілому або його частин постійно



удосконалюється, диференціюється й у цей час являє собою ряд апробованих методик, кожна з яких має свої показання [3]. Використання теплового впливу в косметологічній практиці на сьогоднішній день розвивається по двох основних напрямках. По-перше, охолодження або нагрівання всього організму або порівняно значних його частин. По-друге, тепловий вплив тільки на окремі ділянки тканини, у тому числі на патологічно змінені.

Якщо в першому випадку для охолодження (нагрівання) усього організму застосовуються потужні холодильні й теплові машини (наприклад, парокompресійні, абсорбційні й т.п.), то для теплового впливу на окремі зони людського організму можуть бути використані системи з меншою тепло- і холодопродуктивністю на основі інших принципів перетворення енергії.

У цих умовах для локального теплового впливу з метою проведення косметологічних процедур перспективним є застосування термоелектричних систем (ТЕС) [4], що відрізняються високою надійністю, екологічністю, безшумністю, функціональністю й значним ресурсом роботи, а також можливістю простого переходу від режиму охолодження до режиму нагрівання й навпаки.

Метою роботи є розробка теоретичної моделі для дослідження різних режимів роботи ТЕС для проведення теплових косметологічних процедур, що враховує складну конфігурацію системи, а також можливість одноразового контрастного теплового впливу на біологічний об'єкт у довільних зонах.

### Конструкція ТЕС для проведення теплових косметологічних процедур.

Зовнішній вигляд активної частини ТЕС (баз блоку керування) показаний на рис. 1 [5]. До її складу входить основа, виконана у вигляді маски, що повторює контури обличчя людини з отворами в області очей, носа й рота. У чоловічій і щокочових областях із внутрішньої сторони основи розташовані зони теплового впливу, виконавчим елементом яких є термоелектричні модулі (ТЕМ), для створення рівномірного теплового потоку, контактуючі з тепловирівнюючими пластинами. ТЕМ підключаються до програмованого джерела постійного струму, що реалізує різні режими роботи модулів (охолодження, нагрівання, їхнє чергування) залежно від виду косметологічної процедури. Доза й тривалість теплового впливу визначається лікарем-косметологом, ним же проводиться поточний контроль над станом пацієнта.

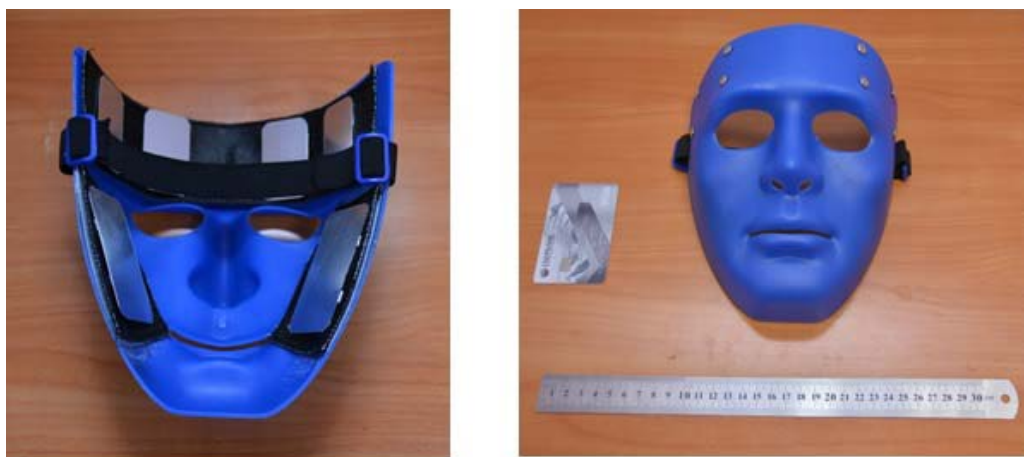


Рис. 1. Зовнішній вигляд активної частини системи для проведення теплових косметологічних процедур.

## Модель ТЕС для проведення теплових косметологічних процедур.

Модель побудована на основі розв'язку двох задач: визначення необхідних величин теплового потоку від виконавчого елемента ТЕС – ТЕМ і розрахунків основних характеристик останніх.

Розв'язок першої задачі проводиться на основі аналізу температурного поля пластини довільної форми, що представляє собою об'єкт впливу, з дискретними джерелами енергії, що відповідають ТЕМ у системі [6]. З урахуванням представлення джерел і стоків теплоти (ТЕМ) у вигляді східчастої функції, математичне формулювання задачі розрахунків температурного поля об'єкта впливу отримане у наступному вигляді:

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + q_{ТЕМ}(x, y) + q_{сер} = c\rho \frac{\partial T}{\partial \tau}, \quad (1)$$

$$q_{ТЕМ}(x, y) = \sum_{j=1}^J q_{ТЕМj}(x, y); \quad (2)$$

$$q_{ТЕМj}(x, y) = \begin{cases} \frac{Q_{ТЕМj}}{S_{ТЕМj}} & \text{в області джерела енергії} \\ 0 & \text{поза області джерела енергії} \end{cases}, \quad (3)$$

$$S_{ТЕМj} = \iint_{S_{ТЕМj}} S_{ТЕМj}(x, y) dx dy, \quad (4)$$

$$q_{сер} = \alpha(T - T_{сер}), \quad (5)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \alpha(T - T_{сер}) \text{ при } x, y \in L, \quad (6)$$

$$T = 309.6K \text{ при } \tau = 0. \quad (7)$$

де  $T$  – температура в будь-якій точці об'єкта впливу;  $T_{сер}$  – температура навколишнього середовища;  $\tau$  – час;  $\delta$  – товщина пластини;  $\lambda$  – ефективний коефіцієнт теплопровідності об'єкта впливу;  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі в навколишнє середовище ( $\alpha = \text{const}$ );  $c$  – теплоємність об'єкта впливу,  $\rho$  – густина об'єкта впливу,  $q_{ТЕМj}(x, y)$  – сумарна поверхнева густина теплового потоку від локальних джерел і стоків теплоти,  $q_{ТЕМj}(x, y)$  – поверхнева густина теплового потоку від  $j$ -го локального джерела теплоти (ТЕМ);  $Q_{ТЕМj}$  – потужність, що розсіюється  $j$ -м локальним джерелом теплоти;  $q_{сер}$  – поверхнева густина теплового потоку на об'єкт впливу від навколишнього середовища;  $L$  – крива, що обмежує площу біологічного об'єкта, на який здійснюється тепловий вплив,  $n$  – нормаль до кривої  $L$ ,  $\mathbf{n} = (x\mathbf{h} + y\mathbf{g})$ ;  $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{g}$  – одиничні вектора.

Розв'язок рівнянь чисельним методом кінцевих елементів (1)–(7) дав можливість визначити зміну температури в різних точках об'єкта впливу – ділянки шкірного покриву, що зазнає теплових косметологічних процедур, а також відстежити її зміну залежно від величини теплового потоку від ТЕС (холодопродуктивності й теплопродуктивності ТЕМ), зовнішніх умов.

Розрахунки проводились відповідно до необхідних режимів проведення косметологічних процедур: температура об'єкта впливу –  $283 \div 313$  К, тривалість впливу –  $3 \div 12$  хв., можливість чергування режиму нагрівання й охолодження. У моделі системи передбачалося використання 6 стандартних ТЕМ, 2 з яких розташовані в чоловій частині, і по 2 у щокових зонах. Розміри ТЕМ: довжина – 40 мм, ширина – 40 мм. У якості вихідних приймалися наступні дані:

$\lambda = 0.6 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $C = 3458 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ,  $\rho = 1041 \text{ кг/м}^3$ ,  $T_{\text{сер}} = 295 \text{ К}$ ,  $\alpha = 5 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ .

Отримані залежності зміни в часі температури біологічного об'єкта в зонах впливу при рівномірному й контрастному тепловому впливі. Результати розрахунків наведені на рис. 2 – 3.

На рис. 2 представлені залежності зміни в часі температури поверхні основи, що приводиться в контакт із обличчям людини при охолоджуючому і зігріваючому впливі  $q_{\text{ТЕМ}_j}(x, y)$  для значень, відповідно рівних  $7000 \text{ Вт/м}^2$ ;  $9000 \text{ Вт/м}^2$ ;  $11000 \text{ Вт/м}^2$ ;  $13000 \text{ Вт/м}^2$ .

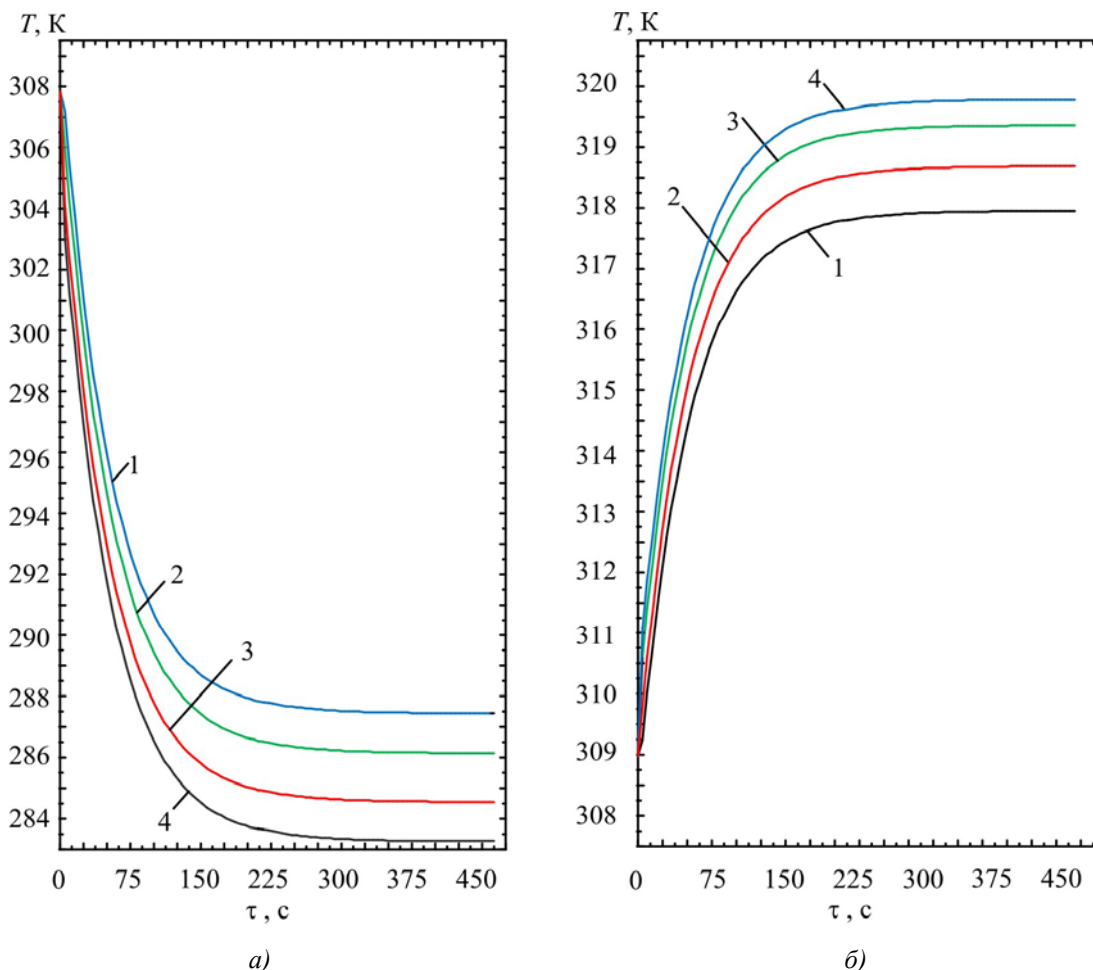


Рис. 2. Зміна температури імітатора біологічного об'єкта в часі при охолоджуючому (а), при зігріваючому впливі (б), для різних значень  $q_{\text{ТЕМ}_j}(x, y)$ : 1 –  $q_{\text{ТЕМ}_j} = 7000 \text{ Вт/м}^2$ ; 2 –  $q_{\text{ТЕМ}_j} = 9000 \text{ Вт/м}^2$ ; 3 –  $q_{\text{ТЕМ}_j} = 11000 \text{ Вт/м}^2$ ; 4 –  $q_{\text{ТЕМ}_j} = 13000 \text{ Вт/м}^2$ .

Як випливає з наведених залежностей тривалість виходу в стаціонарний режим системи становить для роботи приладу в режимі охолодження порядку 5 хв і для роботи приладу в режимі нагрівання – 4 хв. При цьому збільшення поверхневої густини теплового потоку від ТЕМ приводить відповідно до зменшення температури біологічного об'єкта при роботі ТЕС у режимі охолодження й збільшенню його температури при роботі ТЕС у режимі нагрівання, що відповідає збільшенню холодо- і теплопродуктивності модулів. Так збільшення значення  $q_{\text{ТЕМ}_j}(x, y)$  ТЕМ струму з  $7000 \text{ Вт/м}^2$  до  $13000 \text{ Вт/м}^2$  при охолодженні біологічного об'єкта знижує його температуру з  $287.5 \text{ К}$  до  $283 \text{ К}$ , а при нагріванні збільшення  $q_{\text{ТЕМ}_j}(x, y)$  на ту ж величину підвищує температуру об'єкта впливу з  $317.7 \text{ К}$  до  $320 \text{ К}$ .

Тут слід зазначити, що представляється доцільним виводити ТЕС на робочий режим до

проведення косметологічних процедур з метою підвищення їх комфортності. Зазначене може бути реалізоване шляхом попереднього охолодження (нагрівання) основи й уже потім по досягненню необхідних температур його накладення на область обличчя людини.

З використанням запропонованої конструкції ТЕС може бути реалізований динамічний тепловий режим роботи приладу, що характеризується зміною режимів охолодження й нагрівання у відповідності із програмою, що задається.

Для дослідження можливостей ТЕС при реалізації такого режиму роботи отримані залежності зміни температури імітатора біологічного об'єкта в часі при зміні режимів роботи приладу, наведені на рис. 3. Результати представлено для  $q_{ТЕМj}(x, y)$ , рівної  $6000 \text{ Вт/м}^2$ ;  $5000 \text{ Вт/м}^2$ ;  $4000 \text{ Вт/м}^2$ . В обох випадках тривалість перехідного процесу з режиму охолодження на режим нагрівання й навпаки становить порядку 5 хв, що, вимагає подальшої оптимізації в частині скорочення тривалості переходу з одного режиму на іншій.

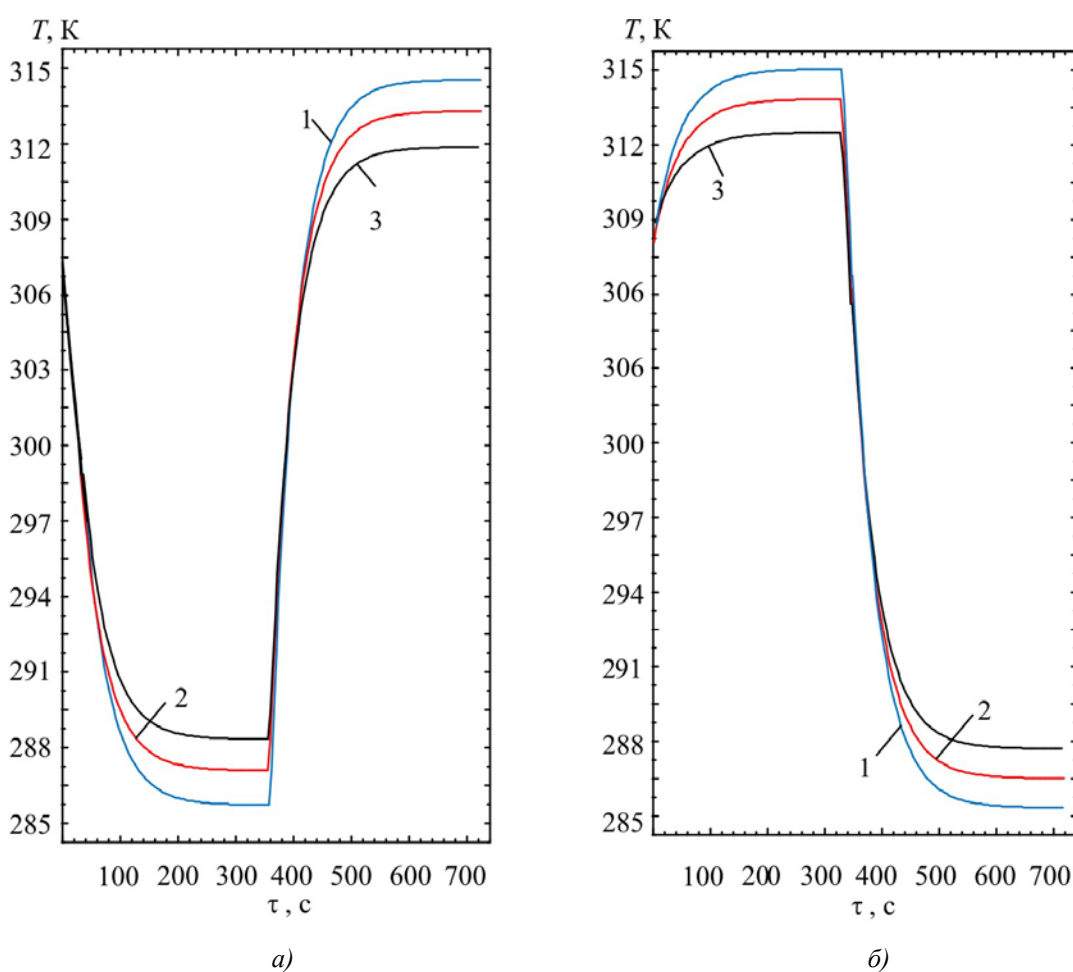


Рис. 3. Зміна температури біологічного об'єкта в часі при контрастному динамічному тепловому впливі з переходом ТЕС з режиму охолодження в режим нагріву (а), і з режиму нагріву в режим охолодження (б), для різних значень  $q_{ТЕМj}$ :  
1 –  $q_{ТЕМj} = 6000 \text{ Вт/м}^2$ ; 2 –  $q_{ТЕМj} = 5000 \text{ Вт/м}^2$ ; 3 –  $q_{ТЕМj} = 4000 \text{ Вт/м}^2$ .

Дана оптимізація представляється можливою шляхом добору відповідного типу ТЕМ, що характеризується більшою швидкістю; переходом при перемиканні ТЕС із охолодження на нагрівання з режиму максимального холодильного (теплого) коефіцієнта в режим максимальної холодопродуктивності (теплопродуктивності); зменшенням загальної

теплоємності конструкції шляхом добору відповідного матеріалу основи; зменшенням загальної теплової інерційності конструкції за рахунок виключення окремих зон обличчя людини з косметологічної процедури й відповідно площі основи (вплив тільки на окремі ділянки обличчя людини в міру необхідності), розміщенням ТЕМ безпосередньо в зоні впливу, а не використання їх для охолодження (нагрівання) усєї основи.

Тут слід зазначити, що існуючі аналоги, котрі реалізують подібного роду теплові косметологічні процедури, наприклад косметологічні апарати Vivax Стурорго (компанія "Vivax", Франція) [7], ОхОта-5М (ТОВ "ОхОта", м. Москва) [8], Flash 1 Jumbo (компанія "General Project", Італія) [9] і інші, досить докладно описані в [4], мають більш високу швидкодію (може бути реалізована зміна режиму в межах десятків секунд). Однак відмінною рисою даних систем є використання як виконавчого елемента малогабаритного зонда, при проведенні процедур механічно переміщуваного по обличчю людини. При цьому висока швидкість зміни теплових режимів впливу відноситься тільки до зони дії цього зонда в цей момент часу. Якщо ж розглядати косметологічну процедуру стосовно всього обличчя пацієнта, або більшої його частини, то реалізація контрастної теплової дії буде суттєво більш тривалою. Таким чином, відсутність можливості одночасного охоплення більших по площі зон впливу буде нівелювати перевагу у швидкодії аналогів, знижувати ефективність процедур, підвищувати їхню тривалість при охопленні всього обличчя в цілому.

На основі аналізу отриманих значень теплового потоку, формованих ТЕС, еквівалентних величині холодо- і теплопродуктивності ТЕМ, може бути проведений розрахунок характеристик останніх, що становить другу задачу, розв'язувану при побудові моделі системи. Шуканими величинами в цьому випадку є геометричні розміри термоелементів, що входять до складу модуля, величина електричного струму живлення, споживана електрична енергія. Докладний опис методики розрахунків даних характеристик ТЕМ наведено в [10]. При цьому в більшості випадків у ТЕС можуть бути використані ТЕМ стандартного типу, добір яких може бути зроблений з використанням спеціальних пакетів прикладних програм. Для досліджуваного варіанта ТЕС, наприклад, можуть бути використані стандартні ТЕМ типу ТВ-127-1.0-1.5, вироблені ІПФ Кріотерм (м. Санкт-Петербург), що повною мірою реалізують необхідні режими проведення терапевтичних процедур. Для їхнього добору може бути використаний пакет прикладних програм Thermoelectric system calculation [11]. Дане програмне забезпечення дозволяє одержати залежності зміни таких параметрів ТЕМ, як холодопродуктивність, холодильний коефіцієнт від його струмових характеристик.

## **Висновки**

1. На сьогоднішній день у косметологічній практиці все більше поширення одержують методи впливу, засновані на використанні теплового фактора (охолодження й нагрівання біологічного об'єкта).
2. Серед існуючих методик теплових косметологічних процедур ефективним є використання технічних засобів, виконаних на базі термоелектричних перетворювачів енергії.
3. Розроблена ТЕС для теплового косметологічного впливу на обличчя людини, виконавчими елементами в якій є ТЕМ, що дають можливість поєднувати в єдиному приладі режими охолодження й нагрівання.
4. Розроблена модель ТЕС для проведення теплових косметологічних процедур, побудована на основі розв'язку двовимірної нестационарної задачі теплопровідності для системи

- складної конфігурації.
- Отримані залежності зміни температури в часі в різних точках об'єкта впливу – ділянки шкірного покриву, що зазнає теплових косметологічних процедур, залежно від холодопродуктивності й теплопродуктивності ТЕМ.
  - Установлено, що тривалість виходу на режим ТЕС становить порядку 4-5 хв, тому представляється доцільним виводити ТЕС на робочий режим до проведення косметологічних процедур шляхом їхнього попереднього охолодження або нагрівання.
  - У рамках експерименту встановлено, що тривалість перемикання ТЕС із режиму охолодження в режим нагрівання й навпаки становить 5 хв., що вимагає подальшої оптимізації конструкції за рахунок використання більш досконалих типів ТЕМ, варіювання режимів роботи ТЕМ, а також зменшення загальної теплоємності конструкції приладу.

### Література

- Ежов В.В. Физиотерапия и физиопрофилактика как методы и средства сохранения и восстановления здоровья. *Физиотерапия, бальнеология и реабилитация*. 2011. № 4. С. 33 – 36.
- Боголюбов В.М., Улащик В.С. Комбинирование и сочетание лечебных физических факторов. *Физиотерапия, бальнеология и реабилитация*. 2004. № 5. С. 39 – 45.
- Зубкова С.М. Роль тепловой компоненты в лечебном действии физических факторов. *Физиотерапия, бальнеология и реабилитация*. 2011. № 6. С. 3 – 10.
- Анатычук Л.И., Денисенко О.И., Кобылянский Р.Р., Каденюк Т.Я. Об использовании термоэлектрического охлаждения в дерматологии и косметологии. *Термоэлектричество*. 2015. № 3. С. 57 – 71.
- Термоэлектрическое устройство для косметологических процедур на лицо человека Пат. № 2562509 РФ: опубл. 10.09.2015, бюл. № 25.
- Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Хазамова М.А., Магомадов Р.А.-М. Математическая модель термоэлектрической системы для локального теплового воздействия на руку человека. *Термоэлектричество*. 2014. № 1. С. 77 – 86.
- <http://ankportal.ru/catalog/vivax-cryo-pro>.
- <http://www.tepmoxota.ru/agregat.htm>.
- <http://medbuy.ru/apparat-dlya-elektroepilyacii/general-projektflash-1-jumbo>.
- Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев. 1979. 768 с.
- <http://www.kryotherm.ru>.

Надійшла до редакції 21.11.2016

УДК 62-503.5



Максимук М.В.

Максимук М.В., Андрусяк І.С.

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



Андрусяк І.С.

**ЕЛЕКТРОННИЙ БЛОК КЕРУВАННЯ  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ  
ПЕРЕДПУСКОВИМ АВТОМОБІЛЬНИМ  
НАГРІВНИКОМ**

---

*Наведено будову та алгоритм роботи електронного блоку керування термоелектричного передпускового автомобільного нагрівника. Описано основні функціональні вузли пристрою. Представлено результати експериментальних досліджень роботи електронного блоку з компонентами нагрівника.*

**Ключові слова:** процесорний модуль, аналого-цифровий перетворювач, термоелектричний перетворювач, індикатор полум'я.

*Design and operation algorithm of electronic control unit for thermoelectric automobile starting pre-heater is presented. The main functional units of the device are described. The results of experimental research on the work of electronic unit with the heater components are given.*

**Key words:** processor module, analog-to-digital converter, thermoelectric converter, flame indicator.

## Вступ

Сучасні засоби, призначені для попереднього прогріву двигунів транспортних засобів в умовах понижених температур навколишнього середовища, повинні задовольняти ряду вимог. Так, поряд з високою теплопродуктивністю, невеликою витратою палива та помірними габаритними розмірами, передпускові нагрівники повинні надійно запускатись та безвідмовно працювати. Тому, крім створення нових теплоефективних конструкцій, виробники передпускового обладнання велику увагу приділяють розробці електронних блоків управління – системам автоматичного керування роботою компонент нагрівників: паливного та циркуляційного насосів, вентилятора подачі повітря, штифта розжарення пальника.

Основними функціями такого електронного блоку є [1]:

- контроль температури охолоджуючої рідини двигуна і в залежності від її величини встановлення відповідного режиму нагріву;
- діагностика компонент при запуску нагрівника та під час його роботи;
- включення і виключення нагрівника по команді з панелі керування;
- виключення нагрівника у разі виникнення аварійної ситуації (вихід з ладу компонент, перегрів теплоносія, відсутність полум'я, перепад напруги, коротке замикання і т.д.).

Для розробленого в Інституті термоелектрики автономного термоелектричного передпускового нагрівника [2 – 8] задача створення електронного блоку суттєво ускладнюється, оскільки поряд з традиційними компонентами в конструкції нагрівника

використано термоелектричний перетворювач, який здійснює живлення електричною енергією як самих компонент, так і автомобільного акумулятора. Тому крім вищенаведених функцій електронний блок повинен постійно та одночасно контролювати температуру гарячої та холодної сторін термоперетворювача. В протилежному випадку перегрів термобатарей призведе до швидкого виходу з ладу не тільки усіх компонент нагрівника, а й до порушення роботи іншого автомобільного обладнання. Важливим є і вибір раціонального алгоритму роботи нагрівника, який забезпечував би не тільки максимальну ефективність термоелектричного перетворення, а й створював умови для надійного запуску та стабільної роботи приладу.

Метою даної роботи є створення електронного блоку керування термоелектричним передпусковим автомобільним нагрівником та його перевірка на відповідність наведеним функціональним вимогам.

### Будова та принцип роботи

Блок – схему електронного боку керування термоелектричним передпусковим автомобільним нагрівником зображено на рис. 1.

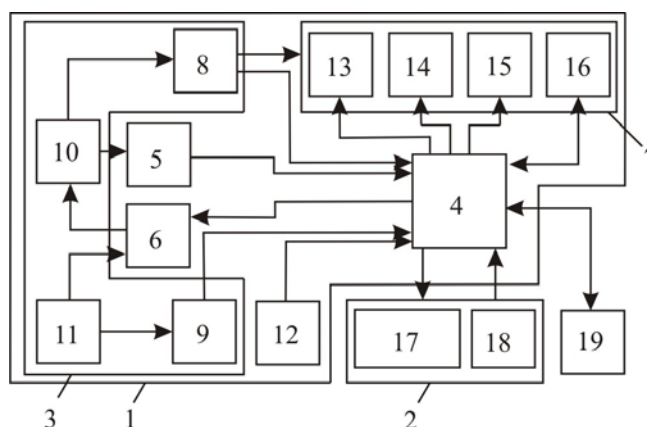


Рис. 1. Блок – схема електронного боку керування [8]:

1 – блок контролю управління; 2 – блок регулювання та індикації; 3 – вузол обробки сигналів датчиків; 4 – процесорний модуль; 5 – перетворювач напруги; 6 – вузол керування зарядом акумулятора; 7 – вузол керування зовнішніми виконавчими пристроями; 8 – вхідне коло вимірювача напруги акумулятора; 9 – вхідне коло вимірювача напруги термоелектричної батареї; 10, 11 – клеми; 12 – блок цифрового термодатчика; 13 – блок комутації живлення штифта розжарення; 14 – блок комутації живлення паливного насосу; 15 – блок комутації живлення циркуляційного насосу; 16 – блок живлення та контролю обертів вентилятора; 17 – блок оптичної індикації; 18 – блок регулятора температури; 19 – блок зв'язку з програмним забезпеченням.

Електронний блок керування складається з двох конструктивних блоків: блоку 1 контролю управління термоелектричним передпусковим нагрівником і блоку 2 регулювання та індикації.

Блок контролю управління містить вузол обробки сигналів датчиків 3, процесорний модуль 4, що живиться від перетворювача напруги 5, вузол керування зарядом акумулятора 6 та вузол керування зовнішніми виконавчими пристроями 7.

Вузли обробки сигналів датчиків складаються з вхідних кіл 8 і 9 вимірювача напруг акумулятора і термобатарей, які через клеми 10 і 11 під'єднані до процесорного модуля, блоку



цифрового термодатчика 12 та аналого-цифрового перетворювача (АЦП) процесорного модуля (на рис. не показано).

Вузол керування зовнішніми виконавчими пристроями містить блоки 13, 14, 15 комутації живлення штифта розжарення паливного насоса рідинної помпи відповідно, а також блок 16 живлення та контролю обертів вентилятора для подачі повітря у камеру згорання.

Блок регулювання та індикації (панель управління) складається з блоку 16 оптичної індикації і блоку 18 регулятора температури холодного теплоносія (рис. 2).

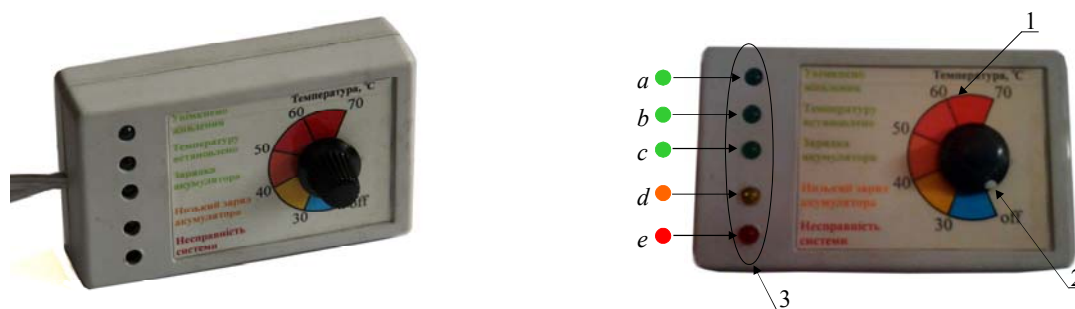


Рис. 2. Панель управління термоелектричним передпусковим нагрівником: 1 – шкала температур холодного теплоносія; 2 – регулятор температур холодного теплоносія; 3 – шкала оптичної індикації. a – сигналізатор «Живлення компонент увімкнено»; b – сигналізатор «Температуру теплоносія встановлено»; c – сигналізатор «Зарядка акумулятора»; d – сигналізатор «Низький заряд акумулятора»; e – сигналізатор «Несправність системи».

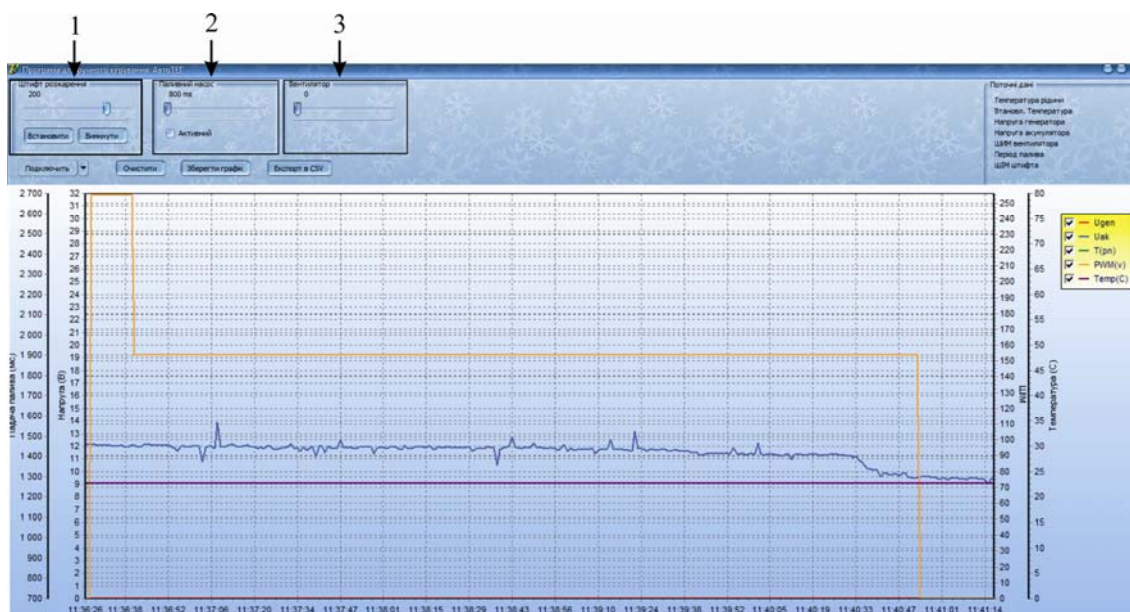


Рис. 3. Вікно програми для тестування нагрівника та відстеження роботи його компонент: 1 – вікно ручного керування потужністю штифта розжарення; 2 – вікно ручного керування періодом імпульсів паливного насоса; 3 – вікно ручного керування обертами вентилятора;  $U_{gen}$  – вихідна електрична напруга термоелектричного нагрівника;  $U_{ak}$  – електрична напруга автомобільного акумулятора;  $T(p)$  – період імпульсу паливного насоса;  $PWM(v)$  – частота обертів вентилятора;  $Temp(C)$  – температура холодного теплоносія.

Слід відзначити, що у разі виникнення порушень в роботі нагрівника сигналізатор «Несправність системи» сповіщає про тип помилки відповідною кількістю спалахів.

При необхідності проведення тестування нагрівача та відстеження роботи його компонент передбачено можливість підключення електронного блоку до спеціалізованого програмного забезпечення (рис. 3) за допомогою блоку зв'язку 19 з комп'ютером та додаткового перетворювача інтерфейсу передачі даних (не входить в склад системи).

При підключенні до ПК можливий моніторинг стану керуючих сигналів блоків керування периферійними пристроями, відображення сигналів з датчиків вимірювання напруги, обертів вентилятора та величин напруг на клеммах акумулятора і генератора, а також доступний список подій алгоритму роботи приладу.

В системі також передбачена можливість переходу на ручне керування. В режимі ручного керування керуючий сигнал потужності штифта розжарення, потужності вентилятора, періоду подачі палива та увімкнення і вимкнення помпи теплоносія можна задавати вручну.

Працює блок керування наступним чином.

При підключенні акумулятора до клем 10 відбувається відключення всіх периферійних виконуючих пристроїв та перевірка встановленої температури на регуляторі 7. При встановленій температурі нижче 30 °С (зона «вимкнено») прилад переходить в режим очікування. При встановленій температурі вище 30 °С відбувається увімкнення приладу та ініціалізація пальника за наступним алгоритмом.

Блоками 15 та 16 відбувається включення помпи та вентилятора керуючим сигналом з центрального процесора 1.

Через 10 секунд здійснюється перевірка обертів вентилятора. Якщо імпульси з датчика обертів блоку 16 відсутні відбувається аварійне відключення нагрівача – відключаються всі периферійні пристрої та виводиться відповідний сигнал про помилку на блоці оптичних індикаторів 7. Якщо імпульси надходять – продовжується виконання алгоритму ініціалізації: потужність вентилятора зменшується та здійснюється плавне включення штифта розжарення блоком комутації живлення штифта розжарення 13 за допомогою керуючого сигналу з блока ЦПУ 1.

Через 40 секунд за допомогою блоку комутації живлення паливного насосу 14 та керуючого сигналу з блоку центрального процесора 1 починається подача палива паливним насосом. При цьому здійснюється перевірка напруги на клеммах термоелектричного генератора 11. Через вхідне коло вимірювача термоелектричного генератора 9 сигнал надходить на вхід АЦП блоку центрального процесора 1. Якщо за 5 хвилин не спостерігається приріст напруги на клеммах генератора – відбувається аварійне відключення нагрівача. Якщо за 40 секунд є приріст напруги – пальник запалено, здійснюється відключення штифта розжарення та поступове зменшення періоду подачі палива від 2.5 до 1 с.

Після цього система виходить з режиму ініціалізації та переходить в режим стабілізації.

В режимі стабілізації здійснюється постійний контроль температури теплоносія за допомогою блоку цифрового термодатчика 12.

Якщо температура теплоносія менша ніж, встановлена – відбувається плавне зменшення періоду подачі палива до 1 с. Якщо температура відповідає встановленій – підтримується поточний період подачі палива та виводиться сигнал про стабілізацію температури на блоці оптичних індикаторів 6. Якщо температура теплоносія більша за встановлену – здійснюється поступове збільшення періоду подачі палива до величини 2.5 с.

Під час роботи приладу відбувається постійний контроль напруги на клеммах 10 акумулятора через блок вхідного кола вимірювача напруги акумулятора 8. Відповідно до напруги на клеммах акумулятора та періоду подачі палива виставляється необхідна потужність вентилятора блоком

З комутації живлення акумулятора та керуючим сигналом з блоку центрального процесора 1. При цьому здійснюється керування зарядом акумулятора за допомогою блоку комутації заряду акумулятора 3 та керуючого сигналу з блоку центрального процесора 1.

Крім того системою здійснюється постійний контроль наявності полум'я шляхом вимірювання напруги на клеммах 11 термоелектричного генератора. Якщо спад напруги за 15 секунд буде більшим, ніж 0.4 В – система ініціалізує зникнення полум'я, відбувається повторний запуск пальника, якщо не вдалося повторно запустити пальник – виводиться сигнал про помилку на блок оптичних індикаторів 6.

Через 2 години роботи при відсутності ручного відключення нагрівача – відбувається автоматичне відключення – потужність вентилятора зростає до максимальної та припиняється подача палива (режим «продувки»).

Через 10 хвилин прилад переходить в режим очікування, і повторне увімкнення нагрівача можливе шляхом переведення положення ручки терморегулятора 7 в положення нижче 30 °С та повторного встановлення необхідної температури.

Таким чином, алгоритм роботи нагрівника побудований на плавному нарощенні теплової потужності джерела тепла та поступовому збільшенні споживаних електричних потужностей компонент нагрівника.

Такий автоматичний почерговий перехід від моменту включення компонент до режиму максимальної потужності, через ряд проміжних режимів [5], дозволяє забезпечити надійний запуск та стабільну роботу приладу.

## Результати дослідження

Алгоритм роботи електронного блоку в парі з компонентами термоелектричного автомобільного нагрівника наглядно ілюструють результати стендових досліджень (рис. 4 – 7).

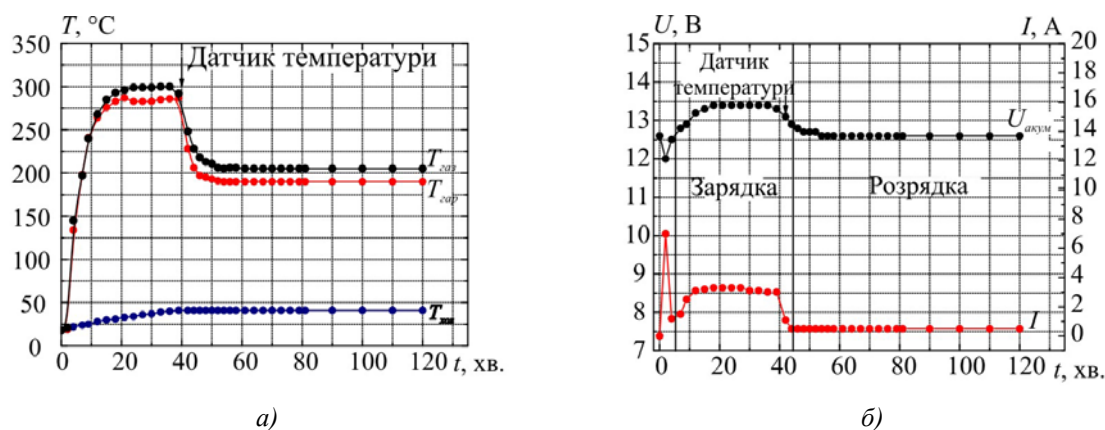


Рис. 4. Результати досліджень роботи термоелектричного автомобільного нагрівника з електронним блоком керування:  $T_{газ}$  – температура вихідних газів;  $T_{гор}$  – температура гарячого теплообмінника;  $T_{хол}$  – температура холодного теплообмінника;  $U_{акум}$  – напруга акумулятора;  $I$  – струм в колі «нагрівник» – «акумулятор». Встановлена температура теплоносія 40 °С.

З наведених даних слідує, що поведінка як температурних, так і електричних залежностей є практично ідентичною. Після увімкнення приладу і до моменту досягнення заданої температури теплоносія електронний блок згідно з «прописаним» в мікропроцесорі алгоритмом поступово нарощує теплову потужність джерела тепла до максимальної. При цьому,

відповідно, спостерігається зростання температурних характеристик  $T_{хол}$ ,  $T_{гар}$ ,  $T_{газ}$  та перехід з режиму живлення компонент від акумулятора в режим автономної роботи. По мірі збільшення вихідної електричної потужності генератора електронний блок спрямовує надлишок електричної енергії на підзарядку акумуляторної батареї.

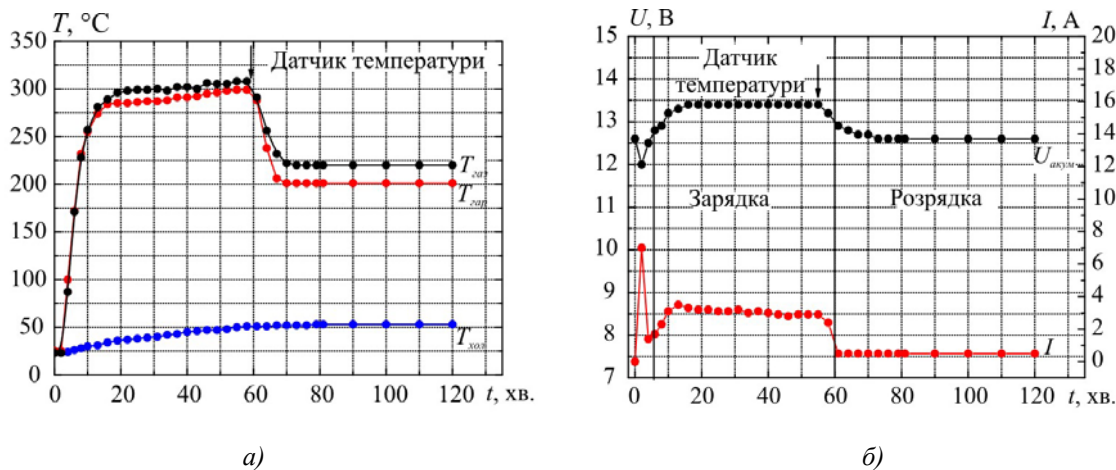


Рис. 5. Результати досліджень роботи термоелектричного автомобільного нагрівника з електронним блоком керування. Встановлена температура теплоносія  $50^{\circ}\text{C}$ : позначення аналогічні рис. 4.

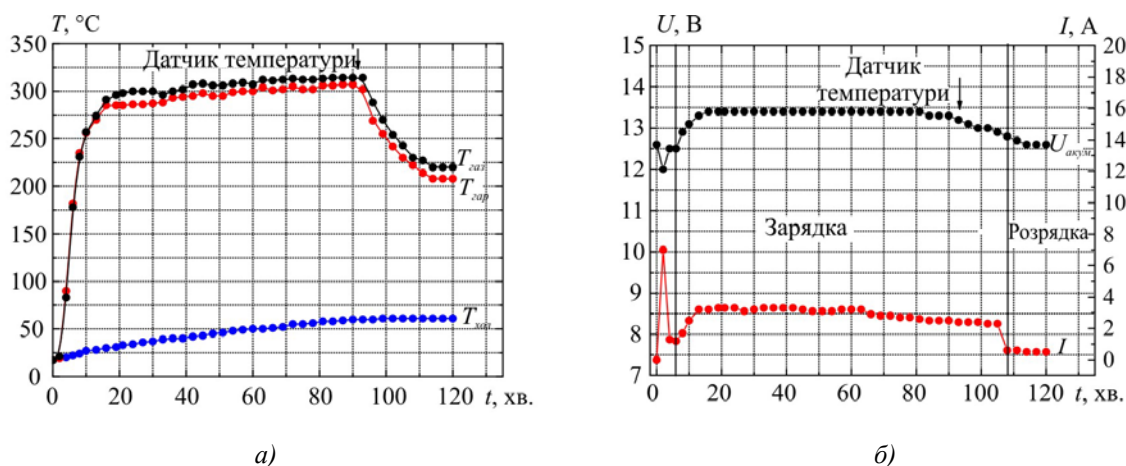


Рис. 6. Результати досліджень роботи термоелектричного автомобільного нагрівника з електронним блоком керування. Встановлена температура теплоносія  $60^{\circ}\text{C}$ : позначення аналогічні рис. 4.

При досягненні заданої температури теплоносія електронний блок у відповідності з вихідним сигналом цифрового термодатчика, який знаходиться на одному з рідинних теплообмінників нагрівника, збільшує період подачі палива до пальника – нагрівник починає працювати в режимі підтримки заданої температури. При цьому температури гарячого теплообмінника і температура газів падають, а температура на холодних теплообмінниках стабілізується. Слід зазначити, що в такому режимі роботи генерованої термоелектричними модулями потужності недостатньо для підзарядки акумулятора, тому електронний блок, шляхом зміни напрямку струму в колі «нагрівник» – «акумулятор», перемикає живлення компонент від модулів назад до акумулятора. Як видно з рис. 4 – 6 в цих умовах, струм розрядки акумулятора складає всього  $\sim 0.2$  А, що в порівнянні з його ємністю є безумовно дуже незначною величиною (для прикладу струм розрядки при роботі рідинного передпускового

нагрівника «Webasto Thermo Top C» на порядок більший – 3 – 5 А). Тому можна стверджувати, що в режимі підтримки температури теплоносія нагрівник фактично працює без використання енергії акумулятора.

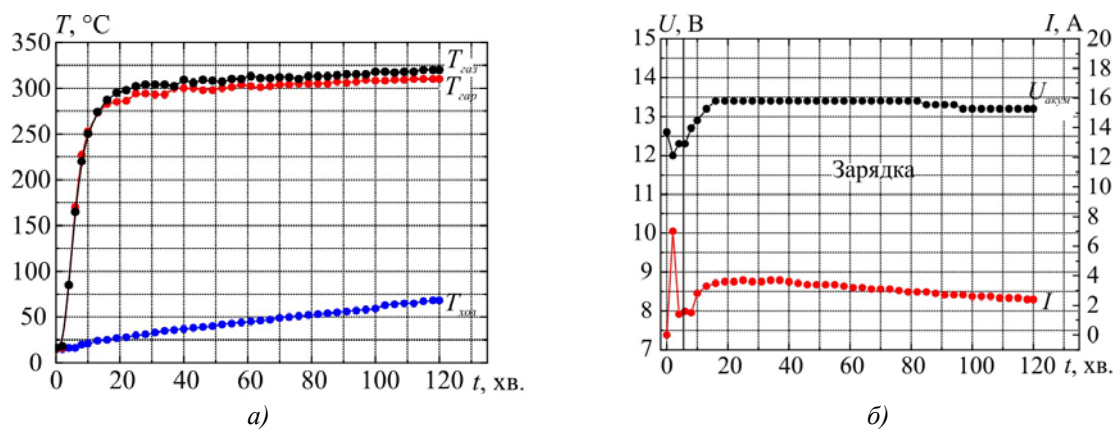


Рис. 7. Результати досліджень роботи термоелектричного автомобільного нагрівника з електронним блоком керування. Встановлена температура теплоносія 70  $^{\circ}\text{C}$ : позначення аналогічні рис. 4.

При встановленій температурі теплоносія 70  $^{\circ}\text{C}$  (рис. 7) цифровий термодатчик не спрацьовує, у зв'язку з тим, що теплоносієм прогрівається до заданої температури практично в момент виключення нагрівника. Проте в цьому є свої переваги, оскільки акумуляторна батарея автомобіля заряджається постійно.

Слід також зауважити, що в ході досліджень штучно створювалась аварійна ситуація при роботі нагрівника, шляхом почергового відключення від живлення паливного насоса, вентилятора, циркуляційної помпи. Результати підтверджують раціональність обраного алгоритму для захисту системи від перегрівів та інших небезпечних ситуацій: електронний блок ініціалізує помилку в роботі нагрівника (зникнення полум'я в камері згорання, перегрів холодної сторони модулів та ін.) та зупиняє його роботу – нагрівник переходить в режим «продувки». При цьому, як зазначалося раніше, на панелі управління відображається сигнал про відповідний тип помилки.

## Висновки

1. Створено принципово нову конструкцію електронного блоку керування роботою термоелектричним передпусковим нагрівником, де в якості датчика полум'я використано термоелектричний перетворювач, а термоелектричні модулі перетворювача – для власного живлення системи і підзарядки автомобільного акумулятора.
2. Показано, що керування роботою нагрівника здійснюється інтелектуальним алгоритмом контролю полум'я, подачі повітря та палива і заряду акумулятора, що забезпечує стабільну роботу приладу та створює надійну систему захисту у разі виникнення аварійних ситуацій.
3. В результаті експериментальних перевірок підтверджено раціональність обраної конструкції електронного блоку та закладеного в ньому алгоритму роботи нагрівника

## Література

1. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях. Москва: АСТ, 2007. С. 213.
2. Михайловский В.Я., Максимук Н.В. Режимы работы автомобилей при пониженных

- температурах. Необходимость использования нагревателей и рациональность применения термогенераторов для их работы. *Термоелектричество*. 2015. №3. С. 20 – 30.
3. Михайловский В.Я., Максимук Н.В. Рациональные мощности термогенераторов для предпусковых нагревателей транспортных средств. *Термоелектричество*. 2015. №4. С. 65 – 73.
  4. Михайловский В.Я., Максимук Н.В. Компьютерное проектирование термоэлектрического автомобильного предпускового нагревателя на дизельном топливе. *Термоелектричество*. 2016. №1. С. 55 – 68.
  5. Анатычук Л.И., Михайловский В.Я., Максимук Н.В., Андрусяк И.С. Экспериментальные исследования термоэлектрического автомобильного предпускового нагревателя на дизельном топливе. *Термоелектричество*. 2016. №4. С. 87 – 97.
  6. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення: пат. 02055 Україна: МПК: F01N 5/00; H01L35/00. № 72304; заяв.23.02.2012; опубл. 10.08.2012, бюл. № 15.
  7. Термоелектричне джерело живлення для автомобіля: пат. 13957 Україна: МПК F01N 5/00 H01L 35/00. № 102303; заявка 28.11.2011; опубл. 25.06.2013, бюл. № 12.
  8. Система керування передпусковим рідинним нагрівачем для двигунів внутрішнього згорання: патент 15422 Україна: МПК F02N 19/00 № 90764; заявка 30.12.2013; опубл. 10.06.2014, бюл. № 11.

Надійшла до редакції 29.09.2016

Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup>, Прибила А.В.<sup>1</sup>, Корот М.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58000, Україна

## ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТА КОМПРЕСІЙНИХ ТЕПЛОВИХ НАСОСІВ ДЛЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ КОНДИЦІОНЕРІВ В УМОВАХ ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

*У роботі наводяться результати порівняльного аналізу термоелектричних та компресійних теплових насосів для умов їх використання у кондиціонерах для людини при підвищених температурах оточуючого середовища.*

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

*The paper presents the results of comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for their use in human air conditioners at elevated ambient temperatures.*

**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 – 9]. 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 [10] наведено порівняльний аналіз термоелектричних та компресійних теплових насосів для індивідуальних кондиціонерів по їх енергетичних та масогабаритних характеристиках в діапазоні температур оточуючого середовища 20 – 30 °С. Це дозволило виявити переваги термоелектричних теплових насосів при невеликих потужностях живлення (до 500 Вт), що відповідають умовам функціонування кондиціонерів для людини.

Проте особливий інтерес викликає використання кондиціонерів для людини при підвищених температурах оточуючого середовища (37 °С і вище), що пов'язано із затрудненим теплообміном організму з оточуючим середовищем. Як свідчить аналіз літератури, такі режими роботи теплових насосів є недостатньо вивченими.

*Метою пропонованої роботи є визначення можливостей подальшого покращення якості індивідуальних кондиціонерів для людини на основі термоелектричних та компресійних теплових насосів шляхом проведення їх порівняльного аналізу в умовах підвищених температур оточуючого середовища.*

### Розрахунок енергетичних характеристик термоелектричного теплового насоса

Для проведення порівняльного аналізу характеристик теплових насосів проведені комп'ютерні розрахунки термоелектричного теплового насоса на основі фізичної моделі наведеної на рис. 1. Вона складається із термоелектричних модулів 1 (електропотужністю  $W_{TE}$ ), гарячого 3 та холодного 6 теплообмінників, теплових контактних опорів між ними 4, 5 та рідинних насосів 2, 7, що забезпечують рух теплоносіїв через теплообмінники ( $W_1$ ,  $W_2$ ). Перепади температур вздовж теплообмінників вважаються незначними і їх наявністю можна знехтувати.

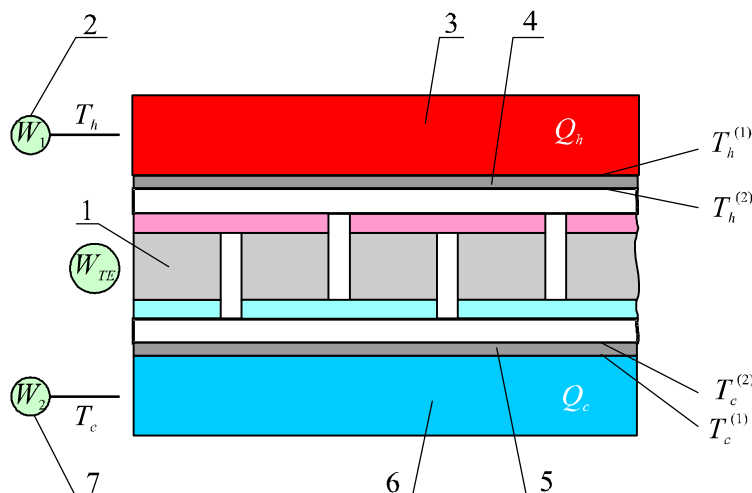


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного теплового насоса.

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

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

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

$$Q_h = Q_c + W_{TE} \quad (3)$$

Тут  $T_c$  – температура холодного теплоносія,  $T_c^{(1)}$  – температура холодного теплообмінника,  $T_c^{(2)}$  – температура холодної сторони термоелектричного модуля,  $T_h$  – температура гарячого теплоносія,  $T_h^{(1)}$  – температура гарячого теплообмінника,  $T_h^{(2)}$  – температура гарячої сторони термоелектричного модуля,  $\chi_1$  – тепловий опір холодного теплообмінника 6,  $\chi_2$  – тепловий контактний опір 4,  $\chi_3$  – тепловий контактний опір 5,  $\chi_4$  – тепловий опір гарячого теплообмінника 3,  $Q_c$  – холодопродуктивність теплового насоса,  $Q_h$  – його теплопродуктивність.

Із врахуванням (1)–(3), вираз для реального холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насоса матиме вигляд:



$$\varepsilon_r = \frac{Q_c}{W_{TE} + W_1 + W_2} = \frac{\alpha I(T_c + Q_c N_1) - 0.5 I^2 R - \lambda(T_h - T_c - (Q_h N_2 + Q_c N_1))}{W_{TE} + W_1 + W_2}, \quad (4)$$

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

При моделюванні використано конструктивні параметри термоелектричного теплового насоса, а також методику комп'ютерного моделювання, що були детально описані в [10]. Результати моделювання представлено нижче.

### Порівняння термоелектричних та компресійних індивідуальних кондиціонерів для людини

Для порівняння проведено аналіз літератури по компресійним тепловим насосам в умовах підвищених температур оточуючого середовища. Аналіз свідчить про те, що використання компресійних теплових насосів обмежується максимальною температурою оточуючого середовища 45 °С [11]. При цьому значення ефективності охолодження зі зростанням температури різко знижується. Попри недостатньо велику кількість інформації про характеристики компресійних теплових насосів при підвищених температурах, вони були знайдені в роботах [12, 13] (рис. 2). Описаний компресійний тепловий насос має електричну потужність 3 кВт, що не відповідає діапазону використання індивідуальних кондиціонерів для людини. Проте, використовуючи залежності ефективності компресійних теплових насосів від їх потужності, отримані в [10], були знайдені залежності холодильного коефіцієнта компресійних теплових насосів від температури оточуючого середовища для різних їх потужностей (рис. 2).

Для наочності побудуємо графічно порівняльну характеристику залежності холодильного коефіцієнта компресійних і термоелектричних теплових насосів від температури оточуючого середовища (рис. 2).

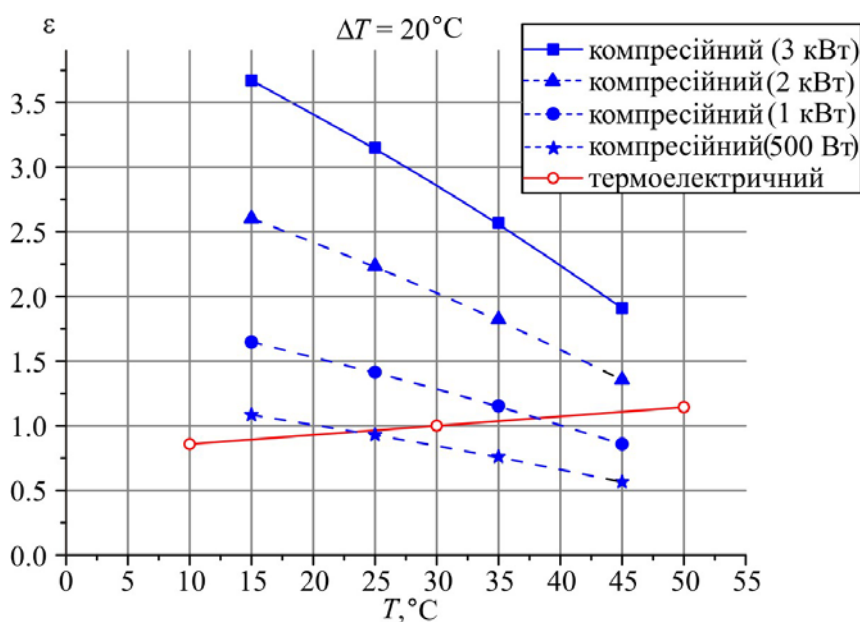


Рис. 2. Залежність холодильного коефіцієнта компресійних (сині лінії) та термоелектричних (червона лінія) теплових насосів від температури оточуючого середовища.

Як видно з рис. 2, холодильний коефіцієнт компресійних теплових насосів значно знижується при підвищенні температури оточуючого середовища. Холодильний коефіцієнт термоелектричних теплових насосів в такому випадку не тільки не зменшується, а навіть зростає. Таким чином, термоелектричні теплові насоси мають безперечну перевагу перед компресійними при підвищених температурах оточуючого середовища в області невеликих холодопродуктивностей (до 500 Вт), що відповідають режимам роботи індивідуальних кондиціонерів для людини.

## Висновки

1. Розраховано залежність холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насоса від температури оточуючого середовища та показано, що холодильний коефіцієнт зростає із збільшенням температури.
2. Показано, що холодильний коефіцієнт компресійних теплових насосів різко зменшується із зростанням температури оточуючого середовища.
3. Визначено, що термоелектричні теплові насоси мають безперечну перевагу перед компресійними при підвищених температурах оточуючого середовища (вище 30 °С) в області невеликих холодопродуктивностей (до 500 Вт), що відповідають режимам роботи кондиціонерів для людини.

## Література

1. Одяг для захисту від перегрівання: пат. 66389 Україна: МПК 2011.01.; 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. 202. № 2.
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*. 2016. № 1. С. 16 – 41.
10. Прибила А.В. Порівняльний аналіз термоелектричних та компресійних теплових насосів для індивідуальних кондиціонерів. *Термоелектрика*. 2016. № 2. С. 33 – 42.
11. ГОСТ 16317-87 Приборы холодильные электрические. Общие технические условия.
12. Ейдеюс А.И., Кошелев В.Л. Эффективность работы кондиционеров с капиллярной трубкой на нерасчетных режимах *АВОК*. 2007. № 5.
13. <http://www.airwell-residential.com/>

Надійшла до редакції 10.11.2016

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

**Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:**

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;
- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру; назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами полужирним 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