

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 2

2017

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

Редактори

В.М. Крамар, П.В. Горський, 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, Головноштамт, а/с 86

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

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

Підписано до друку: 25.05.2017 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, 2017

ЗМІСТ

Теорія

<i>Горський П.В.</i> Про деякі механізми виникнення анізотропії термоЕРС у системі <i>Zn-Cd-Sb</i>	5
--	---

Матеріалознавство

<i>Сандуляк І. І., Касіян А.І.</i> Органічні термоелектричні матеріали: сучасний рівень і перспективи	18
---	----

Конструювання

<i>Максимук М.В.</i> Проектування автомобільного передпускового джерела тепла з термоелектричним генератором. Дизельний варіант	32
---	----

Термоелектричні вироби

<i>Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я.</i> Комп'ютерне моделювання та оптимізація динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри	44
---	----

<i>Анатичук Л.І., Разіньков В.В., Бухараєва Н.Р., Кобилянський Р.Р.</i> Термоелектричний браслет	58
---	----

<i>Анатичук Л.І., Мочернюк Р.М., Гаврилюк М.В., Андрусяк І.С.</i> Термоелектричний генератор, що використовує тепло нагрітих поверхонь	73
--	----

Метрологія і стандартизація

<i>Стадник Б. І., Яцишин С. П., Микійчук М. М.</i> Квантовий еталон температури та можливі термоелектричні дослідження на його основі	84
---	----

УДК 537



Горський П.В.

Горський П. В., докт. фіз.-мат. наук

Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна, e-mail: anatyach@gmail.com

**ПРО ДЕЯКІ МЕХАНІЗМИ ВИНИКНЕННЯ
АНІЗОТРОПІЇ ТЕРМОЕРС В СИСТЕМІ Zn-Cd-Sb**

У статті вперше розглянуто механізми, виникнення анізотропії термоЕРС в системі Zn-Cd-Sb. Один з них пов'язаний з анізотропією показника розсіювання в рамках статистичної залежності часу релаксації носіїв заряду від їхньої енергії в цілому. Другий пов'язаний з можливою різкою анізотропією спектра вільних носіїв заряду, описуваною моделлю Фіваза. Показано, що в першому випадку різниця компонент тензора термоЕРС при участі носіїв тільки одного знака може досягати 345 мкВ/К. У другому випадку анізотропія термоЕРС, що характеризується різницею компонент відповідного тензора уздовж і поперек осі надгратки, суттєво залежить від ступеня зонного спектру й від характеру залежності часу релаксації від компонентів квазіімпульсу. Ступінь зонного спектру визначається як відношення енергії Фермі ідеального двовмірного Фермі-газу при абсолютному нулі температури до півширини мінізони, що описує рух носіїв заряду уздовж осі надгратки. Час релаксації в моделі Фіваза анізотропний навіть у тому випадку, якщо компоненти його тензора однаково залежать від компонентів квазіімпульсу. Для моделі Фіваза розглянутий вплив на різницю компонентів тензора термоЕРС як ступеня непараболічності матеріалу, так і різних моделей розсіювання носіїв заряду. Встановлено, що зі зростанням ступеня зонного спектру різниця компонентів тензора термоЕРС досить швидко прямує до насичення. Найбільше значення цієї різниці, рівне 295 мкВ/К досягається для перехідної поверхні Фермі, для якої ступінь непараболічності $K = 1$. Бібл. 11, рис. 9.

Ключові слова: анізотропія термоЕРС, анізотропія розсіювання, непараболічність зонного спектра, модель Фіваза, надгратка.

Вступ

Анізотропія термоЕРС у системі Zn-Cd-Sb є досить цінною з погляду практичного застосування, властивістю матеріалів цієї системи, оскільки дозволяє створювати, наприклад, анізотропні, у тому числі вихрові, термоелементи, зонально-неоднорідні генератори й інші термоелектричні пристрої, для роботи яких істотно ця анізотропія. Позитивною якістю таких пристроїв є можливість використання одного зразка матеріалу замість двох з різними типами провідності, які необхідні для створення термопарних термоелементів. У попередніх працях розглядався ряд механізмів анізотропії термоЕРС сплавів цієї системи. Зокрема розглядалися такі механізми, як ефект захоплення, анізотропія розсіювання носіїв заряду й наявність носіїв заряду двох знаків, енергетичний спектр яких анізотропний. Однак не у всіх випадках можна задіяти всі ці механізми. Зокрема, ефект захоплення електронів фононами проявляється лише при досить низьких температурах, що повністю виключає використання матеріалу в режимі генерування електричної енергії. Сама по собі анізотропія ефективних мас без анізотропії

розсіювання в рамках параболічної моделі зонного спектра призводить лише до анізотропії електропровідності, але не до анізотропії термоЕРС, оскільки однакові компоненти тензора ефективної маси, входячи однаковим чином у вирази для електричного й дифузійного струмів, не справляють впливу на значення компонентів тензора термоЕРС. Останні в цьому випадку залежать лише від ефективної маси густини станів, яка є ізотропною, і показника розсіювання, який, зрозуміло, може бути анізотропним. Іншим істотним фактором, що обумовлює анізотропію термоЕРС, є наявність двох типів носіїв різних знаків, з яких хоча б один (у рамках параболічної зонної моделі) має анізотропну ефективну масу. Однак навіть у випадку сурм'янистого кадмію, який буває як електронного так і діркового типу, не виявлено різниці компонентів тензора термоЕРС, що перевершує 200 мкВ/К незважаючи на те, що ці значення досягаються за температури, яка відповідає області власної провідності, де компоненти тензора термоЕРС мають різні знаки. Окрім того, всі спроби одержати антимонід цинку *n*-типу дотепер не мали успіху. Тому усе ще має сенс оцінка меж анізотропії термоЕРС, які досяжні в рамках системи вільних носіїв заряду одного типу, як з ізотропним, так і з різко анізотропним непараболічним зонним спектром. Ця оцінка й становить мету даної статті.

Розрахунки й аналіз різниці компонентів тензора термоЕРС

Анізотропію термоЕРС у системі Zn-Cd-Sb будемо оцінювати двома шляхами. Перший шлях полягає в тому, що ми досліджуємо залежність різниці компонентів тензора термоЕРС залежно від ступеня анізотропії показника розсіювання. У рамках моделі степеневі залежності часу релаксації вільних носіїв заряду від енергії в наближенні параболічного (нехай анізотропного) зонного спектру носіїв заряду термоЕРС визначається відомою формулою [1]. У силу цього максимальна досяжна різниця компонентів тензора термоЕРС, обумовлена анізотропією розсіювання, що виражається в різних значеннях показника розсіювання для двох взаємно перпендикулярних напрямків, визначається так:

$$\Delta\alpha = \left| \frac{k}{e} \cdot \left[\frac{(2 + \Delta r) F_{1+\Delta r}(\eta)}{(1 + \Delta r) F_{\Delta r}(\eta)} - 2 \frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} \right] \right|, \quad (1)$$

де Δr – різниця показників розсіювання для цих напрямків, $\eta = \zeta/kT$, ζ – хімічний потенціал газу вільних носіїв заряду, T – абсолютна температура, інші позначення загальноприйняті. Крім того $F_m(\eta)$ – інтеграли Фермі, обумовлені в такий спосіб:

$$F_m(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^m dx}{\exp(x - \eta) + 1}. \quad (2)$$

У цьому випадку ми, не применшуючи загальності розгляду, можемо покласти, що в одному з напрямків показник розсіювання $r = -0.5$, тобто має найменше можливе значення. Крім того врахуємо, що згідно із загальними принципами квантової механіки Δr може приймати значення від 0 до 3.5. Перше відповідає розсіюванню носіїв заряду з незалежним від енергії перерізом, який має місце при малих енергіях, друге відповідає розсіюванню з максимально сильно залежним від енергії перерізом, який має місце при великих енергіях.

Результати розрахунків по формулі (1) представлені на рис. 1.

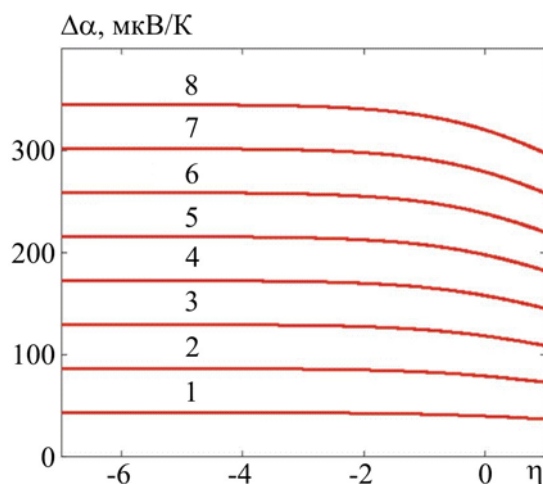


Рис. 1. Залежність анізотропії термоЕРС в ізотропній параболічній моделі термоелектричного матеріалу від наведеного хімічного потенціалу й анізотропії розсіювання, що характеризується відмінністю показників розсіювання для взаємно перпендикулярних напрямків. Криві 1 – 8 побудовані для різниць показників розсіювання від 0.5 до 3.5 із кроком 0.5.

З рисунка видно, що в цьому випадку анізотропія термоЕРС досить сильно зростає з ростом різниці показників розсіювання, однак при заданому значенні цієї різниці досить швидко виходить на насичення при зниженні виродження газу носіїв заряду, тобто при досягненні наведеним хімічним потенціалом досить великого по модулю негативного значення. Максимально можливе абсолютне значення різниці компонентів тензора термоЕРС у цьому випадку становить 345 мкВ/К. Однак, навіть для досягнення абсолютної різниці компонентів тензора термоЕРС, рівної, наприклад, 200 мкВ/К за рахунок цього механізму необхідна різниця показників розсіювання для двох взаємно перпендикулярних напрямків, рівна 2.5. А це означає, що й температурні залежності відповідних компонентів тензора електропровідності повинні досить суттєво відрізнятися між собою, що на практиці для сполук системи Zn-Cd-Sb у формі монокристалів не має місця [2]. Але показники розсіювання все-таки відрізняються, про що свідчать слабкі температурні залежності відношення компонентів тензора електропровідності в області домішкової провідності.

Розглянемо тепер вплив на цю різницю різкої анізотропії зонного спектра носіїв заряду у випадку непараболічності, описуваної моделлю Фіваза. Такий підхід уявляється доцільним тому, що сплави системи Zn-Cd-Sb містять у своєму складі гексагональні кадмій і цинк та ромбічну сурму, і, отже, схильні до утворення надграток [3], у тому числі описуваних моделлю Фіваза [4]. Слід, однак, відзначити, що автори роботи [3] пропонують використовувати надгратки на основі системи ZnSb/CdSb не в термоелектриці, а в електроніці, зокрема для створення динамічних запам'ятовуючих пристроїв.

У рамках моделі Фіваза зонний спектр вільних носіїв заряду може бути представлений у вигляді:

$$\varepsilon(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) + \Delta(1 - \cos ak_z), \quad (3)$$

де k_x, k_y, k_z – складові квазіімпульсу, m^* – ефективна маса носіїв заряду в площині шарів, Δ – півширина мінізони, що визначає міжшаровий рух носіїв заряду, a – відстань між трансля-

ційно еквівалентними шарами, інші позначення загальноприйняті.

Для оцінки можливого ступеня анізотропії термоЕРС у надгратках ZnSb/Cdsb спочатку розглянемо модель 1 розсіювання носіїв заряду, відповідно до якої довжина їх вільного пробігу в площині шарів і перпендикулярно до них різна, але не залежить від енергії носіїв заряду, причому в обох випадках час релаксації визначається як частка від ділення зазначеної довжини на повну швидкість носіїв заряду. Для такої моделі найбільший можливий модуль різниці компонент тензора термоЕРС у площині шарів і перпендикулярно до них рівний:

$$\Delta\alpha = |\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}| = \left| \frac{k\eta_0}{e} \left\{ \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{x [x + K^{-1}(1 - \cos y)] \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2 \sqrt{2x + cA^{-2} \sin^2 x}} dy dx}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{x \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2 \sqrt{2x + cA^{-2} \sin^2 x}} dy dx} - \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{\sin^2 y [x + K^{-1}(1 - \cos y)] \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2 \sqrt{2x + cA^{-2} \sin^2 x}} dy dx}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{\sin^2 y \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2 \sqrt{2x + cA^{-2} \sin^2 x}} dy dx} \right\} \right|, \quad (4)$$

де $\eta_0 = n_0 a h^2 / 4\pi m^* kT$, $K = n_0 a h^2 / 4\pi m^* \Delta$, $\eta = \zeta / kT$, $c = \pi n_0 a^3$, n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду в матеріалі, інші позначення пояснені вище або загальноприйняті.

Тепер розглянемо модель 2 розсіювання носіїв заряду, відповідно до якої довжина їх вільного пробігу в площині шарів і перпендикулярно до них різна й за різними степеневими законами залежить від повної енергії носіїв заряду, але в обох випадках час релаксації визначається як частка від ділення зазначеної довжини на повну швидкість носіїв заряду. Для такої моделі найбільший можливий модуль різниці компонент тензора термоЕРС у площині шарів і перпендикулярно до них рівний:

$$\Delta\alpha = |\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}| = \left| \frac{k\eta_0}{e} \left\{ \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{x [x + K^{-1}(1 - \cos y)] \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2 \sqrt{2x + cA^{-2} \sin^2 x}} dy dx}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{x \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2 \sqrt{2x + cA^{-2} \sin^2 x}} dy dx} - \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{\sin^2 y [x + K^{-1}(1 - \cos y)]^5 \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2 \sqrt{2x + cA^{-2} \sin^2 x}} dy dx}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{[x + K^{-1}(1 - \cos y)]^4 \sin^2 y \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2 \sqrt{2x + cA^{-2} \sin^2 x}} dy dx} \right\} \right|. \quad (5)$$

При виведенні формули (5) передбачалося, що при русі в площині шарів носії заряду переважно розсіюються на деформаційному потенціалі акустичних фононів з незалежним від енергії перерізом, а при русі перпендикулярно шарам – переважно на потенціалі іонізованих домішок, що перебувають між шарами, з максимально сильно залежним від енергії перерізом.

Нарешті, розглянемо розсіювання носіїв заряду в моделі 3, у рамках якої переріз розсіювання, і, отже, довжина вільного пробігу носіїв заряду для напрямків паралельно й

перпендикулярно шарам залежить від повної енергії носіїв так само, як у моделі 2, а час релаксації визначається як частка від ділення довжини вільного пробігу на швидкість носіїв заряду у відповідному напрямку. Різниця компонентів тензора термоЕРС у цьому випадку визначається в такий спосіб:

$$\Delta\alpha = |\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}| = \frac{k\eta_0}{e} \left\{ \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{\sqrt{x} [x + K^{-1}(1 - \cos y)] \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2} dy dx}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{\sqrt{x} \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2} dy dx} - \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{\sin y [x + K^{-1}(1 - \cos y)]^5 \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2} dy dx}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \frac{[x + K^{-1}(1 - \cos y)]^4 \sin y \exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta]}{[\exp[\eta_0 x - \eta_0 K^{-1}(1 - \cos y) - \eta] + 1]^2} dy dx} \right\} \quad (6)$$

У всіх розглянутих випадках зведений хімічний потенціал η газу носіїв заряду визначається з рівняння:

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \ln \{1 + \exp[\eta - K^{-1} \eta_0 (1 - \cos x)]\} dx - \eta_0 = 0. \quad (7)$$

Залежності η від η_0 при різних значеннях K представлені на рис. 2, а результати розрахунків анізотропії термоЕРС за формулами (4 – 6) з урахуванням цих залежностей – на рис. 3 – 5.

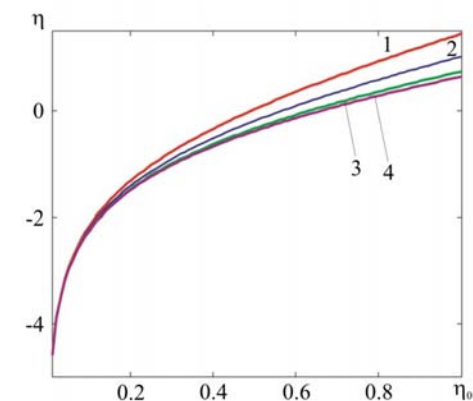


Рис. 2. Температурні залежності хімічного потенціалу газу носіїв заряду за: 1) $K = 1$; 2) $K = 2$; 3) $K = 5$; 4) $K = 10$.

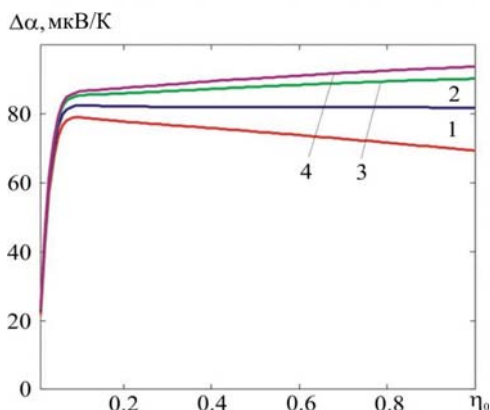


Рис. 3. Температурні залежності різниці компонент тензора термоЕРС у рамках моделі 1 за $c = 2$: 1) $K = 1$; 2) $K = 2$; 3) $K = 5$; 4) $K = 10$

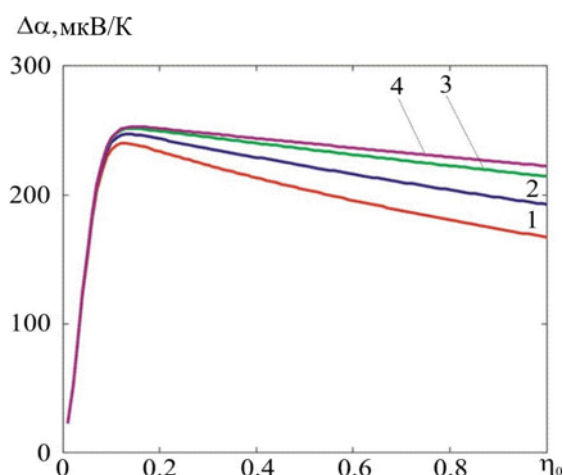


Рис. 4. Температурні залежності різниці компонент тензора термоЕРС у рамках моделі 2 за $c = 2$: 1) $K = 1$; 2) $K = 2$; 3) $K = 5$; 4) $K = 10$

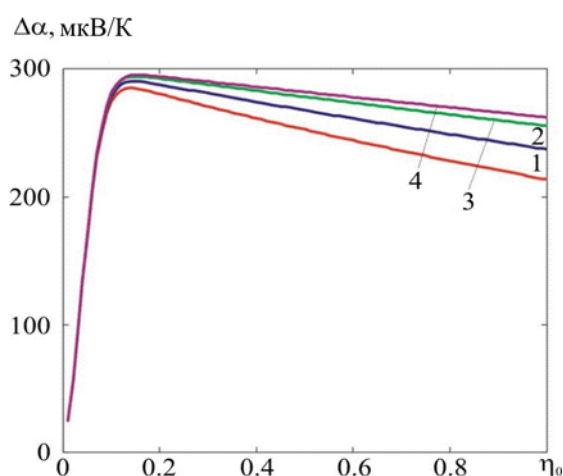


Рис. 5. Температурні залежності різниці компонент тензора термоЕРС у рамках моделі 3 за: 1) $K = 1$; 2) $K = 2$; 3) $K = 5$; 4) $K = 10$.

З рисунків видно, що хімічний потенціал газу носіїв заряду зростає зі зниженням температури, причому це зростання тим швидше, чим менша ступінь зонного спектру. У той же час ступінь анізотропії термоЕРС зі збільшенням ступеня непараболічності зростає, а зі зниженням температури змінюється так, що при деякій температурі досягає максимуму, на який ступінь непараболічності в розглянутому інтервалі її значень впливає слабо. Максимальне значення ступеня анізотропії термоЕРС для моделі 1 становить порядку 90 мкВ/К, для моделі 2 – порядку 250 мкВ/К, для моделі 3 – порядку 290 мкВ/К.

Торкаючись зіпівставлення отриманих результатів з експериментальними даними по анізотропії термоЕРС антимоніду кадмію, відзначимо, що для нього за температури 400 К досягнуто різниці компонент тензора термоЕРС у двох взаємно перпендикулярних напрямках, рівної 200 мкВ/К. Як ми вже відзначали вище, в однодолинній моделі параболічного зонного спектра носіїв заряду таку анізотропію термоЕРС пояснити не можна. Більше того, вважається, що за температур 400 К й вище переважає розсіювання на деформаційному потенціалі акустичних фонових, для якого показник розсіювання має найменше можливе значення. Тому для досягнення такого значення $\Delta\alpha$ необхідна як мінімум участь носіїв заряду двох знаків, що справді має місце, оскільки за 400 К провідність антимоніду кадмію є власною. При цьому принаймні один з них повинен мати анізотропну ефективну масу. Але для пояснення спостережуваної анізотропії термоЕРС антимоніду кадмію в [2] запропоновано ще більш складну модель, згідно з якою в цьому матеріалі є в наявності три сорти дірок і три сорти електронів з різними тензорами ефективних мас і різним ступенем анізотропії часу релаксації.

Однак принципово інша ситуація реалізується, якщо ми маємо справу з надгратковим (НГ) матеріалом описуваним моделлю Фіваза, оскільки в проміжки між його шарами може бути впроваджена досить значна кількість домішок, для яких значення показника розсіювання зовсім не обов'язково є найменшим. Для найбільш вигідного з точки зору досягнення великого значення анізотропії термоЕРС випадку, описуваного моделлю 3 і зображеного на рис. 5, оцінимо можливість досягнення значення $\Delta\alpha = 200$ мкВ/К за температури 300 К в області домішкової провідності. Беручи до уваги, що згідно рис.3 при цьому $\eta_0 = 0.06$ й вважаючи також, що $m^* = 0.075m_0$, а $c = 2$, одержимо $a = 36$ нм, що для надграток цілком звичайно, хоча така міжшарова відстань майже на порядок більша від параметрів ґратки монокристалічного антимоніду кадмію. Із цього випливає, що півширина мінізони Δ цього матеріалу повинна становити $1.55 \cdot 10^{-2}$ еВ, ефективна маса носіїв заряду у напрямку, перпендикулярному до шарів повинна становити $0.037m_0$, а концентрація носіїв заряду повинна становити $1.36 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Зазначимо, що така концентрація на порядок вища від максимальної розрахункової концентрації для монокристалічного антимоніду кадмію, наведеної в [5], але в описаній НГ на основі системи ZnSb/CdSb у силу великої міжшарової відстані така концентрація досяжна. Крім того, концентрація дірок в ZnSb за 200К згідно з даними праці [6] має саме такий порядок.

З точки зору співставлення отриманих нами результатів з експериментальними даними певний інтерес являють також праці [5, 6]. У праці [5] анізотропія термоЕРС ZnSb у низькотемпературній області пов'язується з ефектом захоплення електронів фононами. Однак її, як показують отримані в даній статті результати, можна пов'язати також з різкою анізотропією розсіювання носіїв заряду на домішках за наявності непараболічності енергетичного спектру дірок. Однак, незважаючи на повільне зростання абсолютної величини анізотропії термоЕРС при зростанні температури від 90 до 425К (усього на 6 мкВ/К), слід вважати, що за цієї температури анізотропія термоЕРС обумовлена наявністю двох типів носіїв заряду, оскільки всі компоненти тензора термоЕРС у цій області проходять через максимум, після чого спадають, а різниця компонент α_{22} та α_{33} змінює знак.

Таким самим чином значну анізотропію термоЕРС сплавів системи Zn-Cd-Sb, що досягає згідно даних праці [7] 300 мкВ/К для сплаву $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ за температури 100К, можна пов'язати не лише з ефектом захоплення носіїв заряду фононами, але й з їх різкою анізотропним розсіюванням на домішках в умовах непараболічності спектра носіїв заряду, тим більше, що згідно [8] при врахуванні носіїв заряду одного типу не отримується значень $\Delta\alpha$, більших за 5 мкВ/К. Більше того, згідно з даними праці [9], ефект захоплення, що забезпечує досить різко виражений максимум термоЕРС чистого ZnSb при температурах, нижчих за 50К суттєво слабшає в сплаві, що містить 20% CdSb, що, виходячи з міркувань симетрії, повинно б спостерігатися й у сплаві складу $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ відносно чистого CdSb. Фізичною причиною послаблення ефекту захоплення в цьому випадку є розсіювання фононів на дефектах. Однак і в цьому випадку для пояснення зміни знаку різниці компонент тензора термоЕРС при підвищенні температури потрібне залучення механізмів, пов'язаних з наявністю двох типів носіїв заряду.

Слід також зазначити, що згідно з формулою (6) в умовах справедливості моделі 3 $\Delta\alpha$ не залежить від параметра c , а в умовах справедливості моделі 2 $\Delta\alpha$ практично не зміниться, навіть якщо відстань між шарами буде рівною, 0.5 нм, і, отже, $c = 5.3 \cdot 10^{-6}$. Однак у

цьому випадку за раніше згаданих значень концентрації й ефективної маси носіїв заряду в площині шарів півширина мінізони Δ повинна становити $8.6 \cdot 10^{-4}$ еВ, звідки випливає, що ефективна маса носіїв заряду в напрямку, перпендикулярному до шарів, повинна становити порядку $216 m_0$. Але оскільки ширина мінізони зі зменшенням міжшарової відстані зростає, а не спадає, то в «ненадграткових» сплавах системи Zn-Cd-Sb з малими міжатомними відстанями основним механізмом, що забезпечує анізотропію термоЕРС за низьких температур, слід вважати ефект захоплення, а за високих – наявність носіїв заряду різних знаків.

Неможливість одержання високих значень $\Delta\alpha$ в «ненадграткових» сплавах системи Zn-Cd-Sb без врахування ефекту захоплення за низьких температур та внеску носіїв заряду різних знаків за високих температура може бути пояснена малим ступенем непараболічності зонного спектру цих сплавів і малим ступенем анізотропії розсіювання носіїв заряду в них, що ілюструється рис. 6–8.

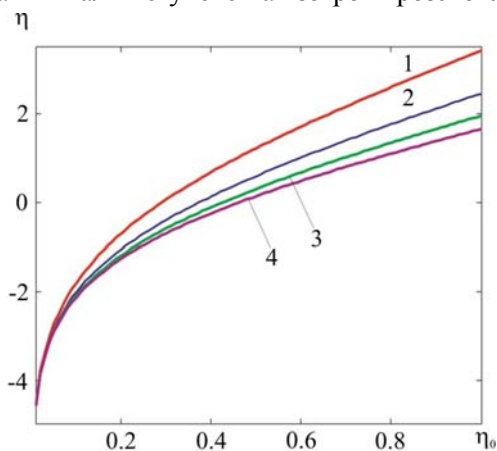


Рис. 6. Температурні залежності хімічного потенціалу газу носіїв заряду при: 1) $K = 0.2$; 2) $K = 0.4$; 3) $K = 0.6$; 4) $K = 0.8$.

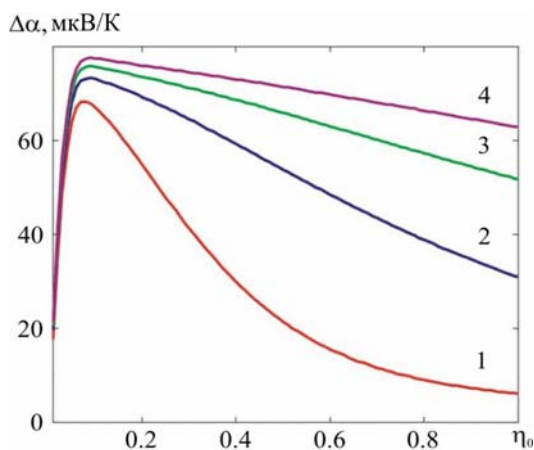


Рис. 7. Температурні залежності різниці компонентів тензора термоЕРС у рамках моделі 1 при $c = 2$: 1) $K = 0.2$; 2) $K = 0.4$; 3) $K = 0.6$; 4) $K = 0.8$.

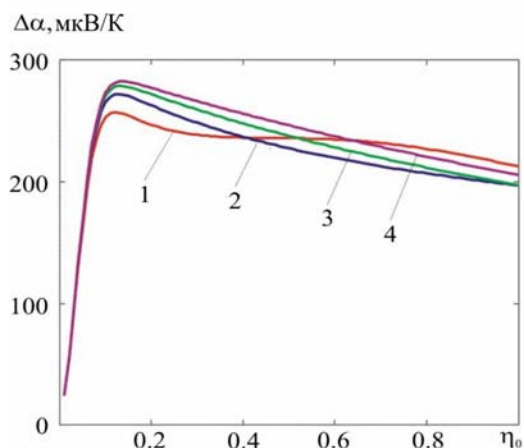


Рис. 8. Температурні залежності різниці компонентів тензора термоЕРС у рамках моделі 3 при: 1) $K = 0.2$; 2) $K = 0.4$; 3) $K = 0.6$; 4) $K = 0.8$.

Зокрема, з рис. 6 видно, що зі зменшенням ступеня непараболічності зонного спектра носіїв заряду до малих значень верхня межа хімічного потенціалу газу носіїв заряду суттєво зростає. У той же час, як видно з рис. 7 у випадку найбільш не вигідної моделі розсіювання 1, що відповідає мінімальній його анізотропії при малому ступені непараболічності на температурній залежності різниці компонент тензора термоЕРС з'являється яскраво виражений максимум, рівний приблизно 70 мкВ/К. Однак при подальшому зниженні температури різниця компонентів тензора термоЕРС зменшується, не перевершуючи за найбільш низької з розглянутих температур 5 мкВ/К.

Оцінимо можливі параметри термоелектричного матеріалу з надграткою при $K = 0.2$, припускаючи, що у всіх розглянутих випадках максимум різниці компонент тензора термоЕРС досягається, наприклад, за 600К. Тоді, припускаючи, що $m^* = m_0$, для найбільш не вигідного випадку, якому відповідає рис. 7, одержимо, що $\Delta = 0.021\text{eV}$, $a = 17.1\text{nm}$, і при цьому концентрація вільних носіїв заряду рівна $1.28 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$. У той же час для найбільш вигідного випадку, якому відповідає рис. 8, одержимо, що $\Delta = 0.032\text{eV}$, $a = 13.9\text{nm}$ і концентрація вільних носіїв заряду рівна $2.35 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Ці зонні параметри досить близькі до параметрів традиційних надграток, звідки випливає, що такі матеріали навіть в області домішкової провідності могли б бути ефективними для створення анізотропних термоелементів за додаткової умові різкої анізотропії розсіювання носіїв заряду в них. Така анізотропія, як вважається, може бути досягнута за рахунок впровадження електрично активних домішок у міжшаровий простір [10].

Використовуючи експериментальні дані цієї роботи, проаналізуємо згадану вище можливість детальніше. В [10] температурна залежність анізотропії термоЕРС вивчалася на прикладі шаруватої сполуки $PbSb_2Te_4$ як чистої, так і легованої міддю. Для чистої сполуки різниця компонент тензора термоЕРС у площині шарів і перпендикулярно до них в інтервалі температур 100-440 К монотонно зростала, досягши наприкінці інтервалу значення, рівного 90 мкВ/К. При цьому відстань між шарами НГ становила 4.1712 нм, а концентрація дірок – $3 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$. Температурні залежності різниці компонент тензора термоЕРС у площині шарів і перпендикулярно до них для цього випадку в рамках найбільш несприятливої моделі розсіювання носіїв заряду 1 зображені на рис. 9.

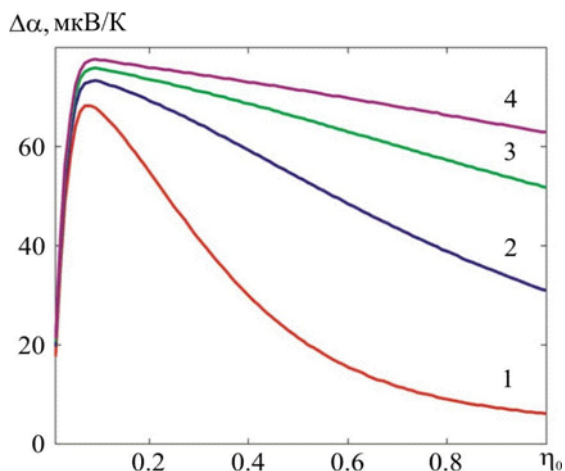


Рис. 9. Температурні залежності різниці компонент тензора термоЕРС у рамках моделі 3 при $c = 98.6$: 1) $K = 0.2$; 2) $K = 0.4$; 3) $K = 0.6$; 4) $K = 0.8$.

З рисунка видно, що в цьому випадку ступінь непараболічності зонного спектра носіїв заряду суттєво впливає на характер температурної залежності різниці компонент тензора

термоЕРС у низькотемпературній області, але порівняно слабо впливає на величину максимуму цієї різниці у високотемпературній області. При цьому даний максимум дорівнює 72 мкВ/К. Оскільки відмінність між викладеною в даній статті теорією й експериментом, яка дорівнює 18 мкВ/К, тобто 25 % від теоретичного значення, навряд чи зумовлена похибкою вимірювань, слід вважати, що переріз розсіювання носіїв заряду при їх русі в площині шарів і перпендикулярно до шарів залежать від енергії носіїв заряду за різними степеневими законами. Цей висновок, зроблений авторами праці [10], підтверджується наведеними в ній результатами вимірів температурних залежностей електропровідності й ефекту Нернста-Еттінгсгаузена. Зокрема, торкаючись вимірів електропровідності, слід зазначити, що компоненти тензора електропровідності в площині шарів і в перпендикулярному напрямку не тільки суттєво різняться за абсолютними значеннями, але й мають принципово різний характер температурних залежностей. А саме, компонента, пов'язана з рухом носіїв заряду перпендикулярно до шарів, майже не залежить від температури, у той час, як компонента, пов'язана з рухом у площині шарів, виявляє досить сильну температурну залежність. Саме тому авторами роботи [10] зроблений висновок про те, що при русі носіїв заряду в площині шарів домінує їхнє розсіювання на деформаційному потенціалі акустичних фононів, у той час як при русі носіїв заряду в перпендикулярному напрямку домінує їхнє розсіювання на кулонівському потенціалі іонізованих домішок, впроваджених у міжшаровий простір.

З отриманих результатів випливає, що навіть за наявності сильної непараболічності зонного спектру й сильної анізотропії розсіювання різниця компонент тензора термоЕРС в області домішкової провідності не може перевищити 250-350 мкВ/К. З іншого боку, у сплавах системи *Zn-Cd-Sb*, як ми вже відзначали раніше, досягнута різниця компонентів тензора термоЕРС в області власної провідності, рівна 200 мкВ/К при тому, що істотної відмінності в характері залежності перерізів розсіювання носіїв заряду в цих напрямках від енергії немає. Тому ясно, що у випадку НГ-матеріалів, описуваних моделлю Фіваза, в області їх власної провідності можна було б досягти значень різниці компонентів тензора термоЕРС у напрямках в площині й поперек шарів, що перевищують 350 мкВ/К. Це питання можна було б розглянути за аналогією з працями попередніх авторів [8,11], виконаними для випадку багатодолинної моделі параболичного зонного спектра. Однак такий розгляд виходить за рамки даної статті.

Висновки

1. Розглянуто два із числа можливих механізмів анізотропії термоЕРС у сплавах системи *Zn-Cd-Sb*, а саме наявність двох різних механізмів розсіювання й непараболічність зонного спектра, описувана моделлю Фіваза.
2. Показано, що в рамках параболичної моделі зонного спектра в наближенні однієї долини наявність двох різних механізмів розсіювання не може пояснити спостережувану анізотропію термоЕРС системи *Zn-Cd-Sb*, і зокрема, *CdSb*. Тому у параболичному наближенні необхідно використовувати більш складну модель, що враховує внесок носіїв різних знаків, особливо, якщо зі зростанням температури анізотропія термоЕРС зростає.
3. Показано, що для надграткового матеріалу на основі *Zn-Cd-Sb*, описуваного моделлю Фіваза, у силу відхилення спектра носіїв заряду від параболічності й можливості впровадження домішок між шарами можливе досягнення в області домішкової провідності різниці компонент тензора термоЕРС у шарах і перпендикулярно до них, рівної 200 мкВ/К за кімнатної температури. Оцінені зонні параметри й концентрація носіїв заряду в матеріалі, що володіє зазначеною властивістю.

4. Для носіїв струму одного знака за наявності непараболічності, описуваної моделлю Фіваза, різниця компонентів тензора термоЕРС у шарах і перпендикулярно до них не може перевищувати 300 мкВ/К.

Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . / Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. – М.: Наука, 1972, 320с.
2. Анатычук Л.И. Электрические и термографические исследования $CdSb$ / Анатычук Л.И., Гнатюк А.М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т.8. – №1. – С. 44 – 47.
3. Зонная структура ромбических кристаллов $CdSb$, $ZnSb$, In_2Se_3 и моделирование сверхрешеток / Берча Д.М., Митин О.Б., Паренко И.М., Хархалис Л.Ю., Берча А.И. // ФТП. – 1994. – Т.28. – Вып.7. – С. 1249 – 1256.
4. Fivaz R.F. Theory of layered structures / Fivaz R.F. // J.Phys.Chem.Solids. – 1967. – Vol.28, No5. – P. 839 – 845.
5. Анатычук Л.И. Вихревые термоэлектрические токи и возможности их практического использования. – Дисс... д.ф.-м.н., ч.1. – Черновцы-1972. – 160с.
6. Пилат И.М. Анизотропия термоЭДС монокристаллов $ZnSb$ / Пилат И.М., Осипов Э.В. // ФТП. – 1968. – Т.2. – №6. – С. 880 – 881.
7. Буда И.С. Анизотропия термоЭДС монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Sb$ / Буда И.С., Пилат И.М., Солийчук К.Д. // ФТП. – 1973. – Т.7. – Вып.10. – С. 1925 – 1928.
8. Samoilovich A.G. On the theory of anisotropic thermoelectric power in semiconductors / Samoilovich A.G., Nitsovich M.V., Nitsovich V.M. // Phys. St. Sol. (b). – 1966. – Vol.16. – Is.2. – P. 459 – 465.
9. Fay B., Justi E. Wärmeleitfähigkeit und thermokraft von $ZnSb$ bei tiefen temperaturen / Fay B., Justi E., Schneider J. // Adv. Energy Conv. – 1965. – Vol.5. – P. 345 – 354.
10. Влияние легирования медью на кинетические коэффициенты и их анизотропию в $PbSb_2Te_4$ / Немов С.А., Благих Н.М., Дёма Н.С. [и. т.д.] // ФТП. – 2012. – Т.46, вып.4. – С. 463 – 468.
11. Анатычук Л.И. Вплив домішок на термоелектричні властивості анізотропних матеріалів. / Анатычук Л.И., Искра В.Д., Лусте О.Я. // – УФЖ. – 1969. – Т.14. – №1. – С. 146 – 151.

Надійшла до редакції 23.05.2017

Горский П. В., докт. физ.-мат. наук

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatykh@gmail.com

О НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНИЗОТРОПИИ ТЕРМОЭДС В СИСТЕМЕ Zn-Cd-Sb

В статье впервые рассмотрены механизмы возникновения анизотропии термоЭДС в системе Zn-Cd-Sb. Один из них связан с анизотропией показателя рассеяния в рамках степенной зависимости времени релаксации носителей заряда от их энергии в целом. Второй связан с

возможной резкой анизотропией спектра свободных носителей заряда, описываемой моделью Фиваза. Показано, что в первом случае разность компонент тензора термоЭДС при участии носителей только одного знака может достигать 345 мкВ/К. Во втором случае анизотропия термоЭДС, характеризуемая разностью компонент соответствующего тензора вдоль и поперек оси сверхрешетки, существенно зависит от степени непараболичности материала и от характера зависимости времени релаксации от компонент квазиимпульса. Степень непараболичности материала определяется как отношение энергии Ферми идеального двумерного Ферми-газа при абсолютном нуле температуры к полуширине минизоны, описывающей движение носителей заряда вдоль оси сверхрешетки. Время релаксации в модели Фиваза анизотропно даже в том случае, если компоненты его тензора одинаково зависят от компонент квазиимпульса. Для модели Фиваза рассмотрено влияние на разность компонент тензора термоЭДС как степени непараболичности материала, так и разных моделей рассеяния носителей заряда. Установлено, что с возрастанием степени непараболичности материала разность компонент тензора термоЭДС достаточно быстро стремится к насыщению. Наибольшее значение этой разности, равное 295 мкВ/К достигается для переходной поверхности Ферми, для которой степень непараболичности $K = 1$. Библ. 11, рис. 9.

Ключевые слова: анизотропия термоЭДС, анизотропия рассеяния, непараболичность зонного спектра, модель Фиваза, сверхрешетка, два типа носителей заряда

P. V. Gorskiy, Doctor fiz.-mat. science

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, e-mail: anatysh@gmail.com

ON SOME MECHANISMS OF THERMOEMF ANISOTROPY ORIGINATION IN THE Zn-Cd-Sb SYSTEM

This paper deals with previously unexplored mechanisms of thermoEMF anisotropy origination in the Zn-Cd-Sb system. One of them is related to the anisotropy of scattering coefficient in the framework of power dependence of the relaxation time of charge carriers on their energy in general. The other is related to possible drastic anisotropy of free charge carrier spectrum described by the Fivaz model. It is shown that in the first case the difference in components of the thermoEMF tensor with participation of carriers of one sign only can reach 345 $\mu\text{V}/\text{K}$. In the second case, thermoEMF anisotropy characterized by the difference in components of the corresponding tensor along and across the superlattice axis depends significantly on the degree of nonparabolicity of material and on the type of dependence of the relaxation time on the components of a quasi-pulse. The degree of nonparabolicity of material is determined as the ratio of the Fermi energy of an ideal two-dimensional Fermi-gas at the absolute zero temperature to the half-width of a miniband describing the motion of charge carriers along the axis of superlattice. The relaxation time in the Fivaz model is anisotropic even in the case when the components of its tensor are equally dependent on the components of a quasi-pulse. For the Fivaz model, the influence on the difference in components of the thermoEMF tensor of the degree of nonparabolicity of material, as well as of various models of charge carrier scattering is considered. It is established that with increasing degree of nonparabolicity of material, the difference in components of the thermoEMF tensor tends to saturation fast enough. The greatest value of this difference equal to 295 $\mu\text{V}/\text{K}$ is achieved for transient Fermi level for which the degree of nonparabolicity $K = 1$. Bibl. 11, Fig. 9.

Key words: thermoEMF anisotropy, scattering anisotropy, band spectrum nonparabolicity, Fivaz model, superlattice, two types of charge carriers.

References

1. Goltsman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi_2Te_3* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Anatyshchuk L. I., Hnatiuk A. M. (1972). Elektricheskiye i termograficheskiye issledovaniya *CdSb* [Electric and thermographic studies of *CdSb*]. *Izvestia Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskiye materialy – Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials*, 8, 1, 44 – 47 [in Russian].
3. Bercha D. M., Mitin O. B., Rarenko I. M., Kharkhalis L. Yu., Bercha A. I. (1994). Zonnaia struktura rombicheskikh kristallov *CdSb*, *ZnSb*, *In₂Se₃* i modelirovaniie sverkhreshetok [Band structure of *CdSb*, *ZnSb*, *In₂Se₃* rhombic crystals and simulation of superlattices]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 28, 7, 249 – 1256 [in Russian].
4. Fivaz R. F. (1967). Theory of layered structures. *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 5, 839 – 845.
5. Anatyshchuk L. I. (1972). *Vikhrevyye termoelektricheskiye toki i vozmozhnosti ikh prakticheskogo ispolzovaniia* [Eddy thermoelectric currents and possibilities of their practical use]. Doctor's Thesis. Chernivtsi [in Russian].
6. Pilat I. M., Osipov E. V. (1968). Anizotropiia termoEDS monokristallov *ZnSb* [ThermoEMF anisotropy of *ZnSb* single crystals]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 2, 6, 880 – 881 [in Russian].
7. Buda I. S., Pilat I. M., Soliichuk K. D. (1973). Anizotropiia termoEDS monokristallov tverdykh rastvorov *Zn_xCd_{1-x}Sb* [ThermoEMF anisotropy of single crystals of *Zn_xCd_{1-x}Sb* solid solutions]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 7, 10, 1925 – 1928 [in Russian].
8. Samoilovich A. G., Nitsovich M. V., Nitsovich V. M. (1966). On the theory of anisotropic thermoelectric power in semiconductors. *Phys. St. Sol. (b)*, 16, 2, 459 – 465.
9. Fay B., Justi E., Schneider J. (1965). Warmeleitfähigkeit und thermokraft von *ZnSb* bei tiefen temperature. *Adv. Energy Conv.*, 5, 345 – 354.
10. Nemov S. A., Blagikh N. M., Dema N. S., Zhitinskaia M. K., Proshin V. I., Svechnikova T. E., et al. (2012). Vliianiie legirovaniia mediu na kineticheskiye koeffitsienty i ikh anizotropiiu v *PbSb₂Te₄* [Copper alloying effect on the kinetic coefficients and their anisotropy in *PbSb₂Te₄*]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 46, 4, 463 – 468 [in Russian].
11. Anatyshchuk L. I., Iskra V. D., Luste O. J. (1969). Vplyv domishok na termoelektrychni vlastyvoli anizotropnykh materialiv [Effect of impurities on the thermoelectric properties of anisotropic materials]. *Ukrainskyi fizychnyi zhurnal – Ukrainian J. of Physics*, 14, 1, 146 – 151 [in Ukrainian].

Submitted 23.05.2017

УДК 621.315.592



Сандуляк І. І.

Сандуляк І. І, Касіян А. І. *докт. техн. наук*

Технічний університет Молдови, проспект Штефана чел
Маре, 168, Кишинів, MD-2004, Республіка Молдова
e-mail: acasian@mail.utm.md



Касіян А. І.

ОРГАНІЧНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ: СУЧАСНИЙ РІВЕНЬ І ПЕРСПЕКТИВИ

Дана лекція присвячена аналізу еволюції термоелектричної добротності ZT протягом останніх десятиліть. Описано можливості підвищення ZT . Представлені реалізації основних ідей: застосування мас важких атомів і складних елементарних ґнізд, розсіювання фононів у сплавах, об'ємне наноструктурування, матеріали типу фононне скло/електронний кристал, квантове обмеження електронів, наноструктурування плівок і зонне конструювання. Описаний перенос заряду та енергії у високопровідних органічних матеріалах. Теоретично показано, що квазіодновимірні органічні кристали на основі йодиду тетратіотетрацену p -типу, TTT_2I_3 , і тетратіотетрацену–тетраціанохінодиметану $TTT(TCNO)_2$, n -типу після додаткового очищення й оптимізації концентрації носія можуть мати гарні термоелектричні властивості. Бібл. 31, Рис. 10.

Ключові слова: органічні кристали, електропровідність, коефіцієнт Зеебека, теплопровідність, термоелектричний показник якості.

Вступ

Відомо, що застосовність конкретного матеріалу в термоелектричному перетворювачі визначається термоелектричною ефективністю ZT (параметр Іоффе [1]), $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, де σ – електропровідність, S – коефіцієнт термоЕРС, або коефіцієнт Зеебека, κ – теплопровідність матеріалу, а T – температура. Значення ZT повинні бути якнайвищими. Здавалося б, досить підвищити σ і S і зменшити κ у тому ж матеріалі. Однак σ , S і κ взаємозалежні. У звичайних матеріалах зростання σ веде до зниження S та збільшення κ , і навпаки. Для подолання цієї взаємозалежності необхідно шукати й досліджувати нові, більш складні матеріали. Найбільш широко застосовувані в промисловості термоелектричні матеріали на основі Bi_2Te_3 , $PbTe$ і $SiGe$ мають $ZT \sim 1$ [2]. Це невисоке значення. Щоб термоелектричні перетворювачі змогли економічно конкурувати з електродинамічними генераторами або компресорними охолоджувачами, необхідні значення $ZT > 3$.

Якщо проаналізувати еволюцію параметра ZT протягом останніх десятиріч, можна помітити, що до середини 70-х усі спроби збільшити ZT привели до значення ~ 1 в Bi_2Te_3 . Пізніше з'ясувалося, що ZT не може бути збільшене занадто сильно головним чином через взаємозалежність електропровідності й теплопровідності матеріалу. Відповідно, недостатність серйозних результатів спостерігалась до середини 90-х років, коли глобальна енергетична криза спонукала уряди більшості країн зробити більш інівестиції в термоелектричні дослідження. І результати не змусили себе чекати. З'явилися повідомлення про $ZT \sim 3$; 3.5 і навіть 3.8, але в дуже складних і дорогих наноструктурах. Однак було продемонстровано можливість одержання $ZT > 3$.

Проаналізуємо, як можна збільшити параметр ZT . Коефіцієнт Зеебека S визначається по формулі $V = S\Delta T$ і має значення електричного потенціалу V , що виникає на кінцях провідника, коли різниця температур $\Delta T = 1$ К. Параметр S вимірюється у мкВ/К. Якщо ми помножимо й розділимо останній вираз на заряд електрона e , ми одержимо S в одиницях еВ/еК. Тепер S має значення енергії, що переноситься одним носієм, коли різниця температур $\Delta T = 1$ К. Таким чином, для збільшення S необхідно, щоб кожний носій «працював» інтенсивно. Ця ситуація досягається в структурах з бар'єрами $\sim k_0T$, що приводить до енергетичної фільтрації носіїв заряду для збільшення енергії носіїв у потоці. Електропровідність трохи знижена, але зростання S в ZT домінує, оскільки S піднесено до квадрату.

Електропровідність σ пропорційна до концентрації носіїв n і рухливості μ . Щоб мати високу рухливість, необхідно звести до мінімуму розсіювання електронів, інакше кажучи, використовувати високоочищені кристалічні матеріали. Здійснити це важко. Легше збільшити концентрацію носіїв n . Однак зростання n веде до зниження коефіцієнта Зеебека. Тому необхідна оптимізація даного матеріалу по n у діапазоні напівпровідників-напівметалів у термоелектричних неорганічних матеріалах.

Зменшення теплопровідності κ означає зростання розсіювання фононів. Це досягається шляхом використання важких атомних мас і складних елементарних комірок, розсіювання фононів у сплавах, об'ємного наноструктурування. Таким чином, для збільшення ZT необхідно, щоб якнайбільше носіїв переносили енергію (і заряд) по найбільшому вільному шляхові, кожен носій переносив би якнайбільше енергії, а паразитні втрати тепла були мінімальними. Усі ці вимоги призвели до концепції матеріалу типу фононного скла/електронного кристалу, яка головним чином пов'язана з об'ємними матеріалами. Такі матеріали зазвичай містять багато атомів у базовій області кристалу. Фізичні властивості більш-менш ізотропні й практично не змінюються при видаленні або додаванні декількох атомів. Наприклад, високе значення $ZT \sim 2.2$ за 800К було зареєстроване [3] у комплексних халькогенідних сполуках типу $AgPb_mSbTe_{2+m}$.

Використання виродження зон провідності й зсуву рівня Ферми до максимуму густини станів також приводить до збільшення ZT .

В останні десятиріччя низьковимірні структури інтенсивно розвивалися як множинні квантові плівки, або квазідвовимірні структури, квантові дроти, або квазіодновимірні структури й квазінульвимірні структури квантових точок. Поліпшення термоелектричних властивостей у таких структурах визначається двома факторами. З одного боку, квантування електронного спектру веде до підвищення електронної густини станів та зростання коефіцієнта Зеебека та фактору потужності $P = \sigma S^2$. З іншого боку, додаткове розсіювання фононів на межах поділу або реорганізація фононного спектру веде до зниження теплопровідності. Наприклад, у праці [4] повідомляється про значення $ZT = 2.4$ для надграток $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$. Досить високе значення $ZT \sim 3$ було повідомлене Харманом для надграток квантових точок $PbTeSe$ [5] і навіть повідомлялось про $ZT \sim 3.5$ [6, 7]. Хоча в цих структурах спостерігається внесок від квантування електронного спектру та зростання фактору потужності, збільшення ZT реалізується в основному за рахунок зниження теплопровідності.

Незважаючи на ці чудові результати, для їхнього практичного застосування існує безліч труднощів. Як правило, технологія одержання таких структур дуже складна й дорогавартісна. Крім того, сам по собі цей підхід не може розв'язати проблему пошуку матеріалів з набагато більш високими значеннями ZT . Тому пошук і дослідження нових класів матеріалів з поліпшеними термоелектричними властивостями продовжує залишатися важливою й актуальною проблемою матеріалознавства.

В останні роки органічні матеріали привертають усе більше уваги дослідників та інженерів як матеріали, які менш дорогі, допускають дешеву й екологічно безпечну технологію виробництва й мають більш різноманітні й часто незвичайні властивості в порівнянні з неорганічними матеріалами. Існує вже нове покоління електронних пристроїв на основі органічних речовин. Теоретично ми передбачили, що деякі квазіодновимірні органічні кристали можуть також мати поліпшені термоелектричні властивості зі значеннями $ZT \sim 20$ за кімнатної температури [8 – 9]. У молекулярних нанодротах провідних полімерів передбачено значення $ZT \sim 15$ за кімнатної температури [10].

Квазіодновимірними називаються такі органічні кристали, які утворені лінійними ланцюжками або стосами молекул, упакованих у тривимірний кристал. Багато органічних кристалів мають квазіодновимірну структуру [11]. Це іон-радикальні солі типу тетратіофульвалену-тетраціанхінодіметану (TTF-TCNQ), кристалічні полімери й деякі комплекси з переносом заряду. Такі кристали поєднують у собі переваги низькорозмірних систем і багатокомпонентних матеріалів з більш різноманітними й складними взаємодіями. У квазіодновимірних кристалах взаємодія між молекулами уздовж ланцюжків набагато сильніша, ніж між різними ланцюжками. Відповідно, кристали мають голчасту форму. У поздовжньому напрямку уздовж ланцюжків механізм провідності зазвичай носить зонний характер, а в поперечному напрямку – стрибковий. Поздовжня провідність уздовж ланцюжків зазвичай у $10^2 - 10^3$ раз вища, ніж у поперечному напрямку.

У даній лекції ми теоретично покажемо, що квазіодновимірні органічні кристали на основі йодиду тетратіотетрацену *p*-типу, TTT_2I_3 , і тетратіотетрацену-тетраціанхінодіметану *n*-типу, $TTT(TCNQ)_2$, після оптимізації параметрів можуть мати гарні термоелектричні властивості.

Перенос заряду та енергії в органічних кристалах

З попередніх розглядів випливає, що для термоелектричних застосувань інтерес являють лише органічні кристали з високою електропровідністю. Ці кристали мають складну внутрішню структуру. Вони утворені молекулами, які містять багато атомів зі значною кількістю електронів. Однак оскільки внутрішньомолекулярні взаємодії набагато сильніші, ніж міжмолекулярні, у випадку слабких електричних полів і малих температурних градієнтів ми можемо нехтувати внутрішньомолекулярними збудженнями й розглядати лише найнижчу молекулярну орбіталь. Значення енергій перекриття цих орбіталей w_a , w_b і w_c (іменовані також енергіями переносу або інтегралами переносу) між найближчими сусідами уздовж базисних векторів решітки **a**, **b**, **c** визначають механізм переносу. Якщо енергії переносу набагато перевищують інші енергії взаємодії носіїв, застосовна зонна модель переносу. У цьому випадку носії заряду рухаються в дозволені енергетичні зони, їх середня довжина вільного пробігу більша, ніж кілька констант ґратки, і рухливість зростає зі зниженням температури, як T^n , де $n > 1$. Висока рухливість сприятлива для термоелектричних застосувань.

Загальна формула для коефіцієнту Зеєбека $S_{n,p}$, що відповідає електронам і діркам, у цьому випадку

$$S_{n,p} = (1/eT)[Q_{n,p} - E_{n,p}^F] \quad (1)$$

e – заряд носія, Q_n і Q_p – так звана середня кінетична енергія переносу електронів і дірок, яку можна розрахувати різними теоретичними методами, E_n^F і E_p^F – енергії Фермі електронів і дірок, відповідно. У вироджених органічних кристалах $E_{n,p}^F > 0$, і якщо густина станів і час релаксації плавно залежать від енергії, тоді обидва доданки в рівнянні 1 мають близькі значення, і для таких

матеріалів $S_{n,p}$ невелике, порядку декількох десятків мікрвольт на градус. Таким чином, носії заряду повинні бути неvirодженими або слабо virодженими.

В останні роки досягнуто істотного прогресу у розробці нових типів провідних полімерів для термоелектричних застосувань. Полімери обробляються за різними (навіть промисловими) технологіями, і одержання термоелектричних модулів на основі полімерів можливе за допомогою технологій друку. Це забезпечує економічне виробництво термоелектричних генераторів у промисловому масштабі. Однак полімери зазвичай являють собою напівпровідники з низькою електропровідністю. Щоб стати електропровідними, вони повинні бути леговані. Для цього застосовуються процедури окиснення. Ступінь окиснення визначає концентрацію носіїв заряду й безпосередньо електропровідність. Електропровідність полімеру *p*-типу PEDOT:PSS з високим ступенем окиснення може сягати від 2000 С/см [12] до 3300 С/см [13]. Нещодавно повідомлялося [14] про досягнення електропровідності до 4600 С/см шляхом активного керування процесом осадження полімеру PEDOT:PSS. Можна було досягти провідності до 5400 С/см, змінивши протоіони PEDOT [15]. Вирощені з парової фази монокристалічні нанодропи PEDOT показали електропровідність 8797 С/см [16], що є найвищим значенням, відомим для цієї групи полімерів. Незважаючи на цю виняткову електропровідність, коефіцієнт Зеєбека для полімерів зазвичай відносно малий.

Проте, повідомляється про значне поліпшення термоелектричних властивостей для тонких плівок PEDOT:PSS, оброблених гідрофільними розчинниками (етиленгліколь або ДМСО): $ZT \sim 0.42$ за $T = 300$ К [17]. Значення фактора потужності $P = 1.27$ мкВт·м⁻¹К⁻² повідомлялося для тонких плівок PP-PEDOT [17]. По оцінках, ZT сягне 1.02, але цей результат повинен бути перевірений експериментально, шляхом точного вимірювання теплопровідності. Нанодропи PEDOT/гібридні композити PEDOT продемонстрували фактор потужності P порядку 446.6 мкВт·м⁻¹К⁻² і $ZT \sim 0.44$ за кімнатній температурі [18].

На жаль, число полімерів *n*-типу з гарними термоелектричними властивостями набагато менше, порівняно з аналогічними матеріалами *p*-типу. Це зв'язано зі складністю легування донорними домішками. Легуючі добавки, що забезпечують одноелектронний перенос, повинні мати низьку енергію іонізації, що приводить до нестабільності на повітрі. Poly[K_x(Ni-et)] [19] – один з найбільш перспективних матеріалів *n*-типу завдяки своїм відмінним термоелектричним властивостям. Очікується, що кристалічні полімери будуть мати поліпшені термоелектричні властивості.

Нещодавно було продемонстровано [20], що в автономних плівках PEDOT шляхом керування умовами синтезу одночасно підвищувалися як електропровідність, так і коефіцієнт Зеєбека. Це дуже важливий результат, який показує, що взаємозалежність електропровідності й коефіцієнта Зеєбека можна подолати. Розрахунки з перших принципів [21] показали, що поліпірол (Ppy), один із провідних полімерів, також має перспективні термоелектричні властивості.

Іншим перспективним напрямком дослідження є застосування змішаних сполук [22]. Так, у фенілацетилені, легованому наночастками кремнію, повідомлялося про досягнення $ZT = 0.57$ при $T = 300$ К [23]. Значний прогрес досягнутий при синтезі Poly(M-ett) (M = метал, ett = етілентетраіолат), який забезпечує найкращі характеристики органічних термоелектричних матеріалів *n*-типу [24].

Квазіодномірні органічні кристали TTT_2I_3

Квазіодновимірні органічні кристали TTT_2I_3 , утворені окремими ланцюжками або стосами плоских молекул тетратіотетрацену TTT та йоду. Сполука має змішану валентність: дві молекули

ТТТ віддають один електрон атому йоду, так що ланцюжки йоду в кристалі складаються з іонів I_3^- , а носіями є дірки. Параметри ґратки $a = 18.35 \text{ \AA}$, $b = 4.96 \text{ \AA}$ і $c = 18.46 \text{ \AA}$ визначають квазіодновимірну кристалічну структуру. Тому перекриття хвильових функцій уздовж *ТТТ* ланцюжків b є значним, і енергія w_1 переносу електрона від молекули *ТТТ* до найближчої молекули в ланцюжку оцінюється як $w_1 = 0.16 \text{ eV}$ [25, 26]. Ця величина визначає механізм зонної провідності уздовж ланцюжків. Перекриття електронних хвильових функцій іонів йоду дуже мале. Тому електропровідність ланцюжків йоду теж дуже низька, і нею можна знехтувати. Енергії переносу заряду між молекулами найближчих ланцюжків w_2 і w_3 , набагато менші від w_1 , визначають стрибковий механізм провідності. Однак, оскільки міжланцюжкові взаємодії дуже малі, ми опишемо перенос заряду у поздовжньому напрямку в першому наближенні в рамках тривимірної зонної моделі.

Електропровідність уздовж ланцюжків σ_{\parallel} за кімнатної температури змінюється в кристалах, вирощених з розчину [26] від 800 до 1800 $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$, в той час, як для кристалів, вирощених з газової фази, які є чистішими та досконалішими, вона змінюється від 10^3 до $10^4 \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [27]. Електропровідність дуже чутлива до домішок і дефектів кристалів. Електропровідність у напрямках, поперечних кристалам, набагато нижча, $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} \sim 10^{-3}$. ТермоЕРС (коефіцієнт Зеєбека) S уздовж стосів менш чутливий до домішок і дефектів кристалів і за кімнатної температури змінюється від 40 до 45 мкВ/К для кристалів, вирощених з розчину [26], та $S = (36 \pm 3) \text{ мкВ/К}$ для кристалів, вирощених з газової фази [27].

Модель кристала описана в наближенні сильного зв'язку й найближчому наближенні. Енергія дірки, виміряна від верхньої межі енергетичної зони, становить

$$E(\mathbf{k}) = -2w_1(1 - \cos k_x b) - 2w_2(1 - \cos k_y a) - 2w_3(1 - \cos k_z c), \quad (2)$$

де k_x , k_y і k_z – проекції діркового хвильового вектора k на x уздовж ланцюжків *ТТТ* і на y і z у поперечних напрямках, $w_1 \gg w_2, w_3$. Частота поздовжніх акустичних фононів узята у формі

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(bq_x / 2) + \omega_2^2 \sin^2(aq_y / 2) + \omega_3^2 \sin^2(cq_z), \quad (3)$$

де q_x , q_y і q_z – проекції фононного хвильового вектора q на x , y і z ; ω_1 , ω_2 і ω_3 – граничні частоти уздовж напрямків x , y і z , $\omega_1 \gg \omega_2, \omega_3$.

Враховуються головні взаємодії носіїв зарядів з фононами. Перша взаємодія належить до типу деформаційного потенціалу. Константи зв'язку визначаються змінами w'_1 , w'_2 і w'_3 енергій переносу залежно від міжмолекулярних відстаней, за рахунок акустичних коливань ґратки. Друга взаємодія аналогічна поляронній. Ця взаємодія викликана зміною індукованої енергії поляризації молекул, що оточують носій заряду, за рахунок тих же акустичних коливань. Константа зв'язку визначається середньою поляризацією молекули α_0 . Квадрат модуля матричного елемента фонон-діркових взаємодій має вигляд:

$$|A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 2\hbar / (MN\omega_q) \{w_1'^2 [\sin(k_x b) - \sin((k_x - q_x)b) - \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + w_2'^2 [\sin(k_y a) - \sin((k_y - q_y)a) - \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 + w_3'^2 [\sin(k_z c) - \sin((k_z - q_z)c) - \gamma_3 \sin(q_z c)]^2\}. \quad (4)$$

Тут M – маса молекули; N – число молекул у базовій області кристала. Параметри γ_1 , γ_2 і γ_3 мають значення відношення амплітуд другої взаємодії до першої в напрямку ланцюжків і в поперечному напрямку.

Розглядаються також взаємодії носіїв з домішками та термічно активованими дефектами. Домішки є нейтральними й точковими. Дефекти виникають як наслідок різних коефіцієнтів теплового розширення *ТТТ* і ланцюжків йоду. Поблизу кімнатної температури розсіювання носіїв

зарядів на домішках і дефектах описується безрозмірним параметром D_0 , який пропорційний до концентрацій домішок і дефектів і може бути дуже малий у чистих та досконалих кристалах. Тому, оскільки зона провідності не дуже широка, а температура Дебая відносно низька, зміна хвильових векторів k і q буде враховуватись у всіх зонах Брілюєна для дірок і фононів.

Розглянемо перенос заряду й енергії уздовж ланцюжків у напрямку x , коли слабе електричне поле й температурний градієнт прикладені в одному напрямку x . Щоб вивести кінетичне рівняння, зручно використовувати метод двочастинкових функцій Гріна з запізненням, оскільки модель кристала містить багато взаємодій. Кінетичне рівняння набуває вигляду рівняння Больцмана. Поблизу кімнатної температури ми можемо знехтувати енергією фонона й поперечною кінетичною енергією дірки в процесі розсіювання дірки, тому що ці енергії набагато менші, ніж кінетична енергія дірки уздовж ланцюжків. Далі кінетичне рівняння можна розв'язати аналітично, а електропровідність σ_{xx} , коефіцієнт Зеебека S_{xx} , фактор потужності P_{xx} , електронну теплопровідність κ_{xx}^e і $(ZT)_{xx}$ можна виразити через інтеграли переносу [28].

Термоелектричні властивості можна визначити лише чисельно. Параметри кристалу: $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e – маса вільного електрона), швидкість звуку уздовж ланцюжків $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3$ м/с, $w_1 = 0.16$ еВ, $w'_1 = 0.26$ еВ \AA^{-1} , число молекул TTT в елементарній комірці $r = 4$, $w'_2/w'_1 = w'_3/w'_1 = 0.015$, ґраткова теплопровідність $k_{xx}^l = 0.6$ Вт $\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$. Середня поляризованість молекул TTT $\alpha_0 = 45$ \AA^{-3} , і це приводить до $\gamma_1 = 1.7$. Концентрація носіїв для стехіометричних кристалів $n = 1.2 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} .

На рис. 1 представлені залежності електропровідності σ_{xx} від концентрації носіїв n . Параметру $D_0 = 0.1$ відповідають кристали з $\sigma \sim 10^6$ Ом $^{-1}\text{m}^{-1}$, вирощені з газової фази [27]. Параметру $D_0 = 0.02$ відповідають кристали з $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6$ Ом $^{-1}\text{m}^{-1}$ і $D_0 = 0.005$ відповідають кристали з $\sigma_{xx} \sim 6.4 \cdot 10^6$ Ом $^{-1}\text{m}^{-1}$, ще не отримані. Видно, що для $D_0 = 0.1$ результати для тривимірної моделі збігаються з результатами більш простого одновимірного наближення для всього інтервалу зміни n . Для $D_0 = 0.005$ розбіжність між тривимірною й одновимірною моделями становить ~ 20 %. У цьому випадку процеси розсіювання на домішках зменшуються, стає важливим згадане міжланцюжкова взаємодія й слід застосовувати більш повну тривимірну фізичну модель.

На рис. 2 представлені залежності коефіцієнта Зеебека уздовж ланцюжків S_{xx} від концентрації носіїв n при кімнатній температурі. Видно, що S_{xx} менш чутливий до міжланцюжкової взаємодії. При $n \sim 1.3 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} S_{xx} приймає значення $\sim 35 - 40$ мкВ/К, як повідомляється експериментально. При зниженні n значно зростає S_{xx} . Залежності електронної теплопровідності κ_{xx}^e від n представлені на рис. 3, а залежності фактора потужності P_{xx} – на рис. 4. Видно, що для кристалів з $D_0 = 0.1$ і 0.02 результати моделей 1D і 3D практично збігаються. У стехіометричних менш досконалих кристалах $\kappa_{xx}^e \sim 3$ Вт $\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, або в 5 раз більше, чим k_{xx}^l , і до 20 раз більше, ніж у найбільш чистих кристалах. Таким чином, майже вся теплопровідність реалізується носіями. Максимуми κ_{xx}^e зміщуються до більш високих значень n . Це веде до порушення закону Відемана-Франца й зменшенню числа Лоренца [29], що сприяє поліпшенню термоелектричних властивостей.

У кристалах з $D_0 = 0.1$ максимум P_{xx} досягає $80 \cdot 10^{-4}$ Вт $\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$, або в два рази вище, ніж в Bi_2Te_3 , а для $D_0 = 0.005$ він складає $720 \cdot 10^{-4}$ Вт $\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, в 18 разів вище, ніж у Bi_2Te_3 . Таким чином, покращення термоелектричних властивостей досягається в основному за рахунок збільшення фактора потужності.

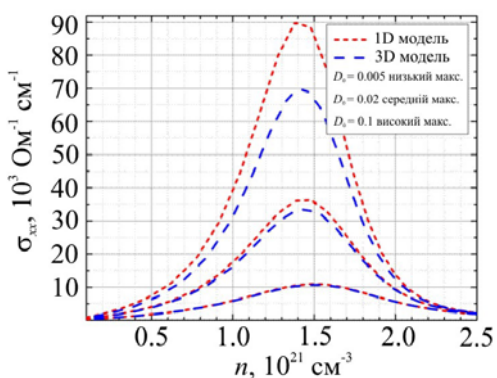


Рис. 1. Електропровідність σ_{xx} по ланцюгам як функція концентрації носіїв n для $\gamma_1 = 1.7$.

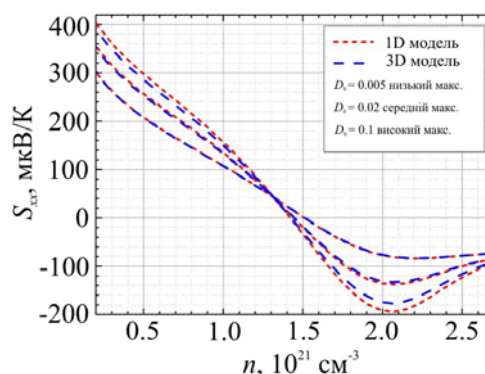


Рис. 2. Коефіцієнт Зеебека S_{xx} уздовж ланцюжків від концентрації носіїв n для $\gamma_1 = 1.7$.

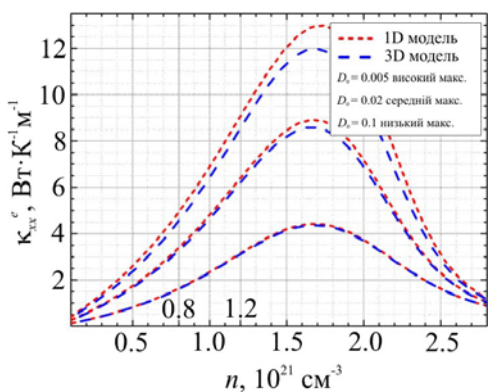


Рис. 3. Електронна теплопровідність κ_{xx}^e уздовж ланцюгів як функція n для $\gamma_1 = 1.7$.

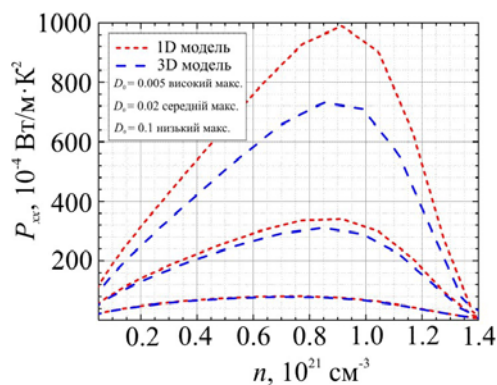


Рис. 4. Коефіцієнт потужності P_{xx} уздовж ланцюгів залежить від концентрації носіїв n для $\gamma_1 = 1.7$.

Вирощені кристали зазвичай характеризуються надлишком йоду й $n \sim 1.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. У таких кристалах добротність ZT досить низька (рис. 5), ~ 0.1 . Щоб підвищити ZT , необхідно зменшити n . У цьому випадку σ_{xx} зменшується, але S_{xx} значно зростає, а κ_{xx}^e зменшується.

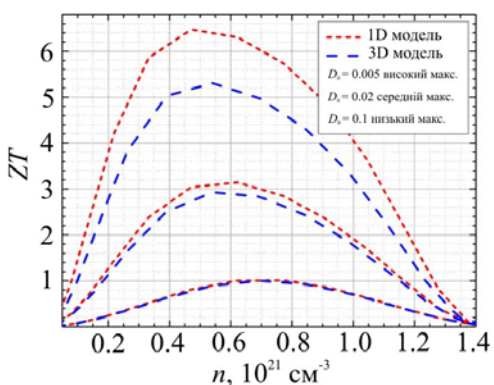


Рис. 5. ZT уздовж ланцюжків як функція концентрації носіїв n при $\gamma_1 = 1.7$

Очікується, що ZT досягне значення 1.0 в існуючих кристалах, вирощених з газової фази за $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$, якщо n зменшиться до $0.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. У більш досконалих кристалах з дещо вищим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$, поки не досягнутим, очікується значення $ZT \sim 2.2$ або навіть $ZT \sim 4.5$. В останньому випадку очікуються параметри $\sigma_{xx} = 11 \cdot 10^5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$, $S_{xx} = 132 \text{ мкВ/К}$, $\kappa_{xx}^e = 3.6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ і $\kappa_{xx} = 4.2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Фактор потужності P_{xx} досягає $7 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{ К}^2$, або в 17 разів вищий, ніж для Bi_2Te_3 , а це дуже перспективні результати.

Квазіодновимірні органічні кристали $TTT(TCNQ)_2$

Органічні кристали $TTT(TCNQ)_2$ мають форму голок довжиною 3 – 6 мм і товщиною $\sim 30 - 60$ мкм. Постійні ґратки $c = 3.75 \text{ \AA}$, $b = 12.97 \text{ \AA}$ і $a = 19.15 \text{ \AA}$ [30] демонструють виражену квазіодновимірну структуру із провідними ланцюжками TCNQ уздовж напрямку c . Внутрішня структура кристалів $TTT(TCNQ)_2$ аналогічна TTT_2I_3 . Інші параметри включають: $M = 3.72 \cdot 10^5 m_e$ (m_e – маса спокою електрона) – маса молекули TCNQ, $v_{s1} = 2.8 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $w_1 = 0.125 \text{ eV}$, $w'_1 = 0.22 \text{ eV\AA}^{-1}$, $r = 2$, $w'_2/w'_1 = 0.015$, $w'_3/w'_1 = 0.01$, ґраткова теплопровідність $k_{xx}^L = 0.4 \text{ ВтК}^{-1}\text{м}^{-1}$, $\gamma_1 = 1.8$. Стехіометрична концентрація в $TTT(TCNQ)_2$ становить $n = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Для цього значення n електропровідність σ_{xx} мала $\approx 0.46 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, але швидко збільшується зі зростанням n , рис. 6. Таким чином, якщо n збільшиться вдвічі, до $2.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, значення $\sigma_{xx} \approx 4.8 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\sigma_{xx} \approx 5.2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\sigma_{xx} \approx 6 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ очікуються для $D_0 = 0.1, 0.04$ і 0.02 , відповідно.

ТермоЕРС S_{xx} є негативною для збільшеного інтервалу n . Якщо n збільшиться вдвічі до $2.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, очікуються досить високі значення $S_{xx} = -110 \text{ мкВ/К}$, -140 мкВ/К і -160 мкВ/К .

На рис. 8 представлені залежності електронної теплопровідності κ_{xx}^e від n . Видно, що за стехіометричної концентрації $\kappa_{xx}^e = 0.4 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, того ж порядку, що й ґраткова теплопровідність. Зі зростанням n κ_{xx}^e зростає. Якщо n збільшиться до $2.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, κ_{xx}^e досягне 3.5, 4.5 та $6.0 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ для $D_0 = 0.1, 0.4$ і 0.02 , відповідно. Максимум κ_{xx}^e зміщується до більш низького значення n у порівнянні з σ_{xx} .

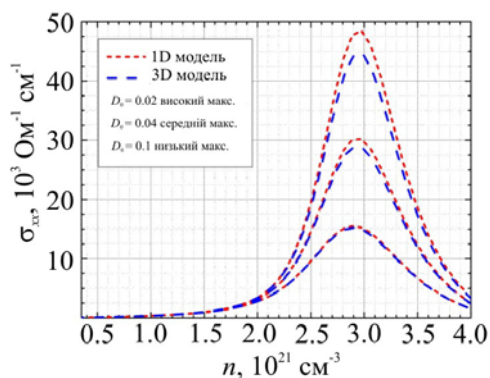


Рис. 6. Електрична провідність σ_{xx} по ланцюгам як функція концентрації носіїв n при $\gamma_1 = 1.8$.

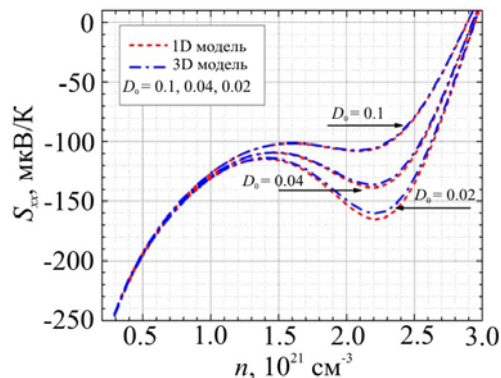


Рис. 7. Коефіцієнт потужності P_{xx} уздовж ланцюгів залежить від концентрації носіїв n при $\gamma_1 = 1.7$.

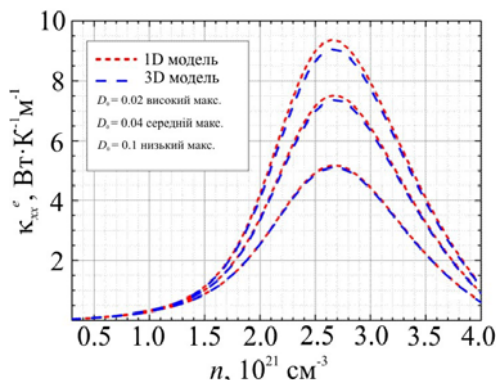


Рис. 8. Електронна теплопровідність κ_{xx}^e уздовж ланцюгів як функція n для $\gamma_1 = 1.8$.

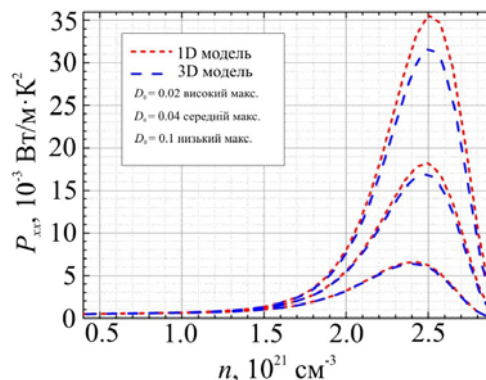


Рис. 9. Коефіцієнт Зеебека S_{xx} уздовж ланцюгів залежить від концентрації носіїв n для $\gamma_1 = 1.7$.

Це веде до порушення закону Відемана-Франца й збільшення числа Лоренца в матеріалах n -типу. Це несприятливо для поліпшення термоелектричних властивостей. Імовірно, з цієї причини термоелектричні властивості органічних матеріалів n -типу зазвичай гірші, ніж матеріалів p -типу.

На рис. 9 представлені залежності фактора потужності P_{xx} від n . У стехіометричних кристалах $TTT(TCNQ)_2$ P_{xx} дуже малий. Однак якщо n зростає до $2.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, P_{xx} досягне $50 \cdot 10^{-4}$, $100 \cdot 10^{-4}$ і $160 \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$, до 4 раз вище, чим у Bi_2Te_3 .

На рис.10 представлені залежності термоелектричної добротності $(ZT)_{xx}$ від n . У стехіометричних кристалах $(ZT)_{xx} = 0.02$, що є дуже низьким значенням. Якщо n збільшити вдвічі, до $2.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $(ZT)_{xx}$ швидко зростає й досягне значень 0.4, 0.6 і 0.8 для $D_0 = 0.1, 0.4$ і 0.02 , відповідно. Якщо n збільшиться до $2.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (у 2.2 рази), $(ZT)_{xx}$ досягне 1.1. В цьому випадку термоелектричні параметри: $\sigma_{xx} \approx 20 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\kappa_{xx}^e = 8.3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ і $S_{xx} \approx -140 \text{ мкВ}/\text{К}$. Тут ми вважаємо кристали $TTT(TCNQ)_2$ менш досконалими, ніж TTT_2I_3 , але вони також мають перспективні термоелектричні властивості.

Проведений аналіз ККД p - n -модуля, створеного з віток TTT_2I_3 p -типу й $TTT(TCNQ)_2$ n -типу [31]. Прогнозується ККД порядку 14 – 15 % за різниці температур $\Delta T = 180^\circ\text{C}$, більш ніж у два рази вищий в порівнянні з модулем на основі Bi_2Te_3 при $\Delta T = 300^\circ\text{C}$.

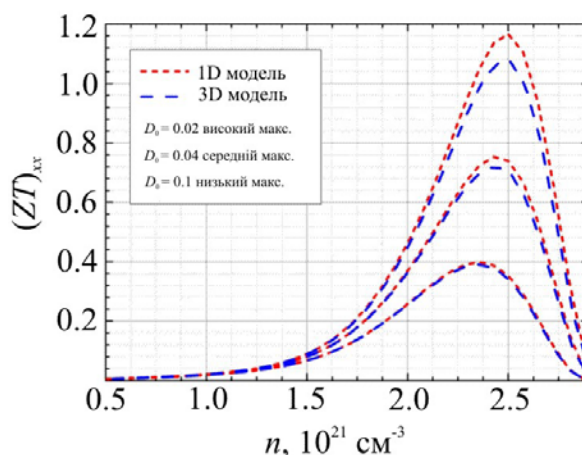


Рис. 10. ZT уздовж ланцюгів як функція концентрації носіїв n для $\gamma_1 = 1.8$.

ККД не дуже високий, оскільки максимальна температура гарячої сторони цих матеріалів $T_h = 480\text{K}$. У цьому випадку ККД Карно рівний усього 37.5%. Такі модулі можуть використовуватися в низькотемпературному каскаді ТЕ генераторів, що працюють при більш високих різницях температур, для збільшення загального ККД.

Висновки

Проаналізовано можливості збільшення термоелектричної добротності ZT матеріалів. Показано, що для збільшення ZT необхідно знизити концентрацію носіїв у кристалах p -типу й збільшити її в кристалах n -типу відносно стехіометричної концентрації. Прогнозується, що після оптимізації концентрації носіїв і достатнього очищення значення $ZT \sim 3$ або навіть 4.5 можуть бути реалізовані в кристалах TTT_2I_3 p -типу й до ~ 1.1 у кристалах $TTT(TCNQ)_2$ n -типу. Крім того, для модуля, виготовленого із цих матеріалів, прогноуються ККД порядку 14 – 15 % за різниці температур $\Delta T = 180 \text{ C}$.

Література

1. Ioffe A. F. Semiconductor Thermo-elements and Thermoelectric Cooling. / Ioffe A. F. In: Infosearch Ltd. London. 1958.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity, Vol.2, Thermoelectric Power Converters (Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 2003), 376p.
3. Resonant States in Electronic Structures of the High Performance Ag₂Sb₂Te₂m: The Role of Ag-Sb Microstructures. / Bilc D., Mahanti S.D., Quarez E., Hsu K-F., Pcionek R., Kanatzidis M.G. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – 93. – 146403-1.
4. Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figure of Merit. / Venkatasubramanian R., et al Nature – 2001. – 413. – 597.
5. Dresselhaus M.S. and Heremans J.P., in: Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap. 39 (and references therein).
6. Vining C.B. ZT~ 3.5: Fifteen Years Progress and Things to Come. / Vining C.B. Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoel. (Odessa. 2007). – p. 5 – 10.
7. Harman T.C. Nanostructured Thermoelectric Materials. / Harman T.C., Walsh M.P., Laforge B.E., Turner G.W. J. Electronic Mater. – 2005. – 34. – L19-L22.
8. Casian A. Thermoelectric Handbook, Macro to Nano. Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006. Chap.36.
9. Casian A. Prospects of the Thermoelectricity Based on Organic Materials. / Casian A. // J. Thermoelectricity. – 2007. – 3. – 45.
10. Wang Y. Thermoelectric Properties of Molecular Nanowires. / Wang Y., Zhou J., Yang R. // J. Phys. Chem. C 115, 24418(2011).
11. Pope M. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. 2nd Ed. / Pope M., Swenberg C.E. (Oxford University Press, Oxford, 1999).
12. Highly Conductive PEDOT:PSS Treated with Formic Acid for Ito-free Polymer Solar Cells. Mengistie D.A., Ibrahim M.A., Wang P-C., Chu C-W. // ACS Applied Material Interfaces. 2014. – 6(4). – pp. 2292 – 2299.
13. High Conductive PEDOT via Post-Treatment by Halobenzoic for High-Efficiency Ito-free and Transporting Layer-Free Organic Solar Cells. / Tan L., Zhou H., Ji T., Huang L., Chen Y // Organic Electronics. – 2016. – 33:316-323. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.03.037.
14. Ultrahigh Electrical Conductivity in Solution-Sheared Polymeric Transparent Films. / Worfolk B.J., Andrews D.C., Park S., Reinspach J., Liu N., Toney MF., SCB Mannsfeld, Z.Bao. PNAS. – 2015. – 112(46). – pp. 14138-14143. DOI: 10.1073/pnas.1509958112.
15. Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement. / Gueye M.N., Carella A., Massonnet N. [etc.] // Chemistry of Materials. 28(10) (2016)/ – pp. 3462–3468. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01035.
16. Kim G-H. Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency. / Kim G-H., Shao L., Zhang K., Pipe K.P. Nat. Mater. 12, 719, doi: 10.1038/NMAT3635, (2013).
17. Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers. Taroni P.J., Hoces L., Stingelin N., Heeney M., Bilotti E. // Israel J. Chemistry. – 2014. – 54(5-6). – pp. 534 – 552.
18. Zhang K. Thermoelectric Properties of PEDOT Nanowires/ PEDOT Hybrids. Zhang K., Qiu J., Wang S. Nanoscale. – 2016. – 8. – 8033.
19. Flexible n-type High-Performance Thermoelectric Thin Films of Poly(nickel-ethylenetetrathiolate) Prepared by an Electrochemical Method. / Sun Y., Qiu L., et al. Adv. Mater. – 2016. 28:pp. 3351 – 3358.

20. Thermoelectric Properties of PEDOT Films Prepared by Electrochemical Polymerization. / Zhang L., Goto T., et al. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* – 2017. – 55(6). – 524 – 531.
21. Li Ch. Thermoelectric Properties of Crystalline and Amorphous Polypyrrole: A Computational Study. / Li Ch., Ma H., Tian Z. // *Applied Thermal Engineering.* – 2017. – 111. – pp. 1441 – 1447
22. Zhao T. Doping Optimization of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for High Thermoelectric Efficiency. / Zhao T., Wang D. and Shuai Z. *Synthetic Metals.*
23. Measurement of Thermoelectric Properties of Phenylacetylene-Capped Silicon Nanoparticles and Their Potential in Fabrication of Thermoelectric Materials. / Ashby S.P. Garcia-Canadas J., Min G. and Chao Y. // *J. Electronic Materials.* – 2013. – 42. – 1495.
24. Metal-Organic Complexes-Towards Promising Organic Thermoelectric Materials. / Sun Y., Xu W., Di C., Zhu D. *Synth. Met.* (2016).
25. Isset I.C. Magnetic Susceptibility, Electrical Resistivity, and Thermoelectric Power Measurements of bis(tetrahiotetracene)-triiodide. / Isset I.C. // *Phys. Rev.* – 1978. – 18. – 439.
26. Shchegolev I.F., Yagubski E.B. Cation-Radical Salts of Tetrathiotetracene and Tetraselenotetracene: Synthetic Aspects and Physical Properties. In *Extended Linear Chain Compounds*, N.-Y.: Ed. by I. S. Miller, Plenum Press, 1982, v. 2. p. 385 – 435.
27. Hilti B. Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, $(\text{TTT})_2\text{I}_3$. / Hilti B., Mayer C.W. *Helvetica Chimica Acta.* – 1978. – 61(40). – 501.
28. Casian A. Prospects of Low Dimensional Organic Materials for Thermoelectric Applications. / Casian A., Pflaum J. and Sanduleac I.I. // *J. Thermoelectricity.* – 2015. – 1. – pp. 16 – 26.
29. Casian A. Violation of Wiedemann-Franz Law in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals. / Casian A. *Phys. Rev. B.* – 2010. – 81. – 155415.
30. Sanduleac I. Nanostructured $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ Organic Crystals as Promising Thermoelectric *n-type* Materials: 3D Modeling. / Sanduleac I. Casian A. // *J. Electron. Mat.* – 2015. – 45. – pp. 1316 – 1320.
31. Sanduleac I. Thermoelectric Efficiency of a *p-n*-module Formed from Organic Materials. / Sanduleac I. Casian A. // *J. Thermoelectricity*, 2017, in press.

Надійшла до редакції 09.04.2017

Сандуляк І. І., Касіян А. І. докт. техн. наук

Технический университет Молдовы, проспект Штефана чел Маре, 168,
Кишинев, MD-2004, Республика Молдова
e-mail: acasian@mail.utm.md

ОРГАНИЧЕСКИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Данная лекция посвящена анализу эволюции термоэлектрической добротности ZT в течение последних десятилетий. Описаны возможности повышения ZT. Представлены реализации основных идей: применение масс тяжелых атомов и сложных элементарных ячеек, рассеяние фононов на сплавах, объемное наноструктурирование, фононное стекло/электронный кристалл, квантовое ограничение электронов, наноструктурирование пленок и зонное конструирование. Описан перенос заряда и энергии в высокопроводящих органических материалах. Теоретически показано, что квазиодномерные органические кристаллы на основе

іодіда тетраіотетрацена р-типа, TTT_2I_3 , і тетраіотетрацена – тетраціанхінодіметана $TTT(TCNQ)_2$, n-типа після додаткової очистки і оптимізації концентрації носія можуть мати хороші термоелектричні властивості. Бібл. 31, Рис. 10.

Ключевые слова: органічні кристали, електропровідність, коефіцієнт Зеебека, теплопровідність, термоелектричний показник якості.

I. I. Sanduleac, A. I. Casian *Doctor of Technical Sciences*

Technical University of Moldova, 168,
Stefan cel Mare Ave., Chisinau, MD-2004, Moldova
e-mail: acasian@mail.utm.md

ORGANIC THERMOELECTRIC MATERIALS: STATE OF ART AND PROSPECTS

In this lecture, the evolution of the thermoelectric figure of merit ZT during the last decades is analyzed. The possibilities to increase ZT are described. The realizations of main ideas, as the use of heavy atom masses and complex unit cells, alloy scattering of phonons, bulk nanostructuring, phonon glass/electron crystal, quantum confinement of electrons, film nanostructuring and band engineering are presented. The charge and energy transport in highly conducting organic materials is described. It is shown theoretically that the QID organic crystals on the basis of p-type tetrathiotetracene-iodide, TTT_2I_3 and n-type tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane $TTT(TCNQ)_2$, after additional purification and optimization of carrier concentration, may have good thermoelectric properties. Bibl. 31, Fig. 10.

Key words: organic crystals, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, thermoelectric figure of merit.

References

1. Ioffe A.F. (1958). *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. London: Infosearch Ltd.
2. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T. 2. Termoelektricheskiie preobrazovateli moshchnosti [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric Power Converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [In Russian].
3. Bilc D., Mahanti S.D., Quarez E., Hsu K-F., Pcionek R., Kanatzidis M.G.(2004). Resonant states in electronic structures of the high performance $AgPbmSbTe_{2+m}$: The role of Ag-Sb microstructures. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 146403-1.
4. Venkatasubramanian R., et al. (2001). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figure of merit. *Nature*, 413, 597.
5. Dresselhaus M.S., Heremans J.P. (2006). In: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*. D. M. Rowe (Ed.). Chapter 39. Boca Raton: CRC Press.
6. Vining C.B. (2007). ZT~ 3.5: Fifteen years of progress and things to come. *Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoelectrics* (Odessa, September, 2007).
7. Harman T.C., Walsh M.P., LaForge B.E., Turner G.W. (2005). Nanostructured thermoelectric materials. *J. Electronic Mater.*, 34, L19-L22.

8. Casian A. (2006). In: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*. D. M. Rowe (Ed.). Chapter 36. Boca Raton: CRC Press.
9. Casian A. (2007). Prospects of the thermoelectricity based on organic materials. *J. Thermoelectricity* 3, 45.
10. Wang Y., Zhou J., Yang R. (2011). Thermoelectric properties of molecular nanowires. *J. Phys. Chem. C*, 115, 24418.
11. Pope M. and Swenberg C.E. (1999). *Electronic processes in organic crystals and polymers. (2nd ed)*. Oxford: Oxford University Press.
12. Mengistie D.A., Ibrahim M.A., Wang P.-C., Chu C-W (2014). Highly conductive PEDOT:PSS treated with formic acid for ITO-free polymer solar cells. *ACS Applied Material Interfaces*, 6, 4, 292–2299. DOI: 10.1021/am405024d.
13. Tan L, Zhou H, Ji T, Huang L., Chen Y. (2016). High conductive PEDOT via post-treatment by halobenzoic for high-efficiency ITO-free and transporting layer-free organic solar cells. *Organic Electronics*, 33, 316–323. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.03.037.
14. Worfolk B.J., Andrews D.C., Park S., Reinspach J., Liu N., Toney M.F., Mannsfeld S.C.B., Bao Z. (2015). Ultrahigh electrical conductivity in solution-sheared polymeric transparent films. *PNAS*, 112, 46, 14138–14143. DOI: 10.1073/pnas.1509958112.
15. Gueye M.N., Carella A., Massonnet N., Yvenou E., Brenet S., Faure-Vincent J., Pouget S., Rieutord F., Okuno H., Benayad A., Demadrille R., Simonato J.-P. (2016). Structure and dopant engineering in PEDOT thin films: practical tools for a dramatic conductivity enhancement. *Chemistry of Materials*, 28, 10, 3462–3468. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01035.
16. Kim G-H., Shao L., Zhang K., Pipe K.P. (2013). Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nat. Mater.*, 12, 719. doi: 10.1038/NMAT3635.
17. Taroni P.J., Hoces L., Stingelin N., Heeney M., Bilotti E. (2014). Thermoelectric materials: a brief historical survey from metal junctions and inorganic semiconductors to organic polymers. *Israel J. Chemistry*, 54, 5-6, 534–552.
18. Zhang K., Qiud J., Wang S. (2016). Thermoelectric properties of PEDOT nanowires/ PEDOT hybrids. *Nanoscale*, 8, 8033.
19. Sun Y., Qiu L., et al. (2016). Flexible *n*-type high-performance thermoelectric thin films of poly(nickel-ethylenetetra-thiolate) prepared by an electrochemical method. *Adv. Mater.*, 28, 3351–3358.
20. Zhang L., Goto T., et al. (2017). Thermoelectric properties of PEDOT films prepared by electrochemical polymerization. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 55, 6, 524-531.
21. Li Ch., Ma H., Tian Z. (2017). Thermoelectric properties of crystalline and amorphous polypyrrole: a computational study. *Applied Thermal Engineering*, 111, 1441-1447.
22. Zhao T., Wang D., Shuai Z. (2017). Doping optimization of organic-inorganic hybrid perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ for high thermoelectric efficiency, *Synthetic Metals*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.01.003>.
23. Ashby S.P., Garcia-Canadas J., Min G., Chao Y. (2013). Measurement of thermoelectric properties of phenylacetylene-capped silicon nanoparticles and their potential in fabrication of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 42, 1495.
24. Sun Y., Xu W., Di C., Zhu D. (2016). Metal-organic complexes-towards promising organic thermoelectric materials. *Synth. Met.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2016>.
25. Isset I.C. (1978). Magnetic susceptibility, electrical resistivity, and thermoelectric power measurements of bis(tetrahiotetracene)-triiodide. *Phys. Rev.*, 18, 439.
26. Shchegolev I.F., Yagubski E.B. (1982). Cation-radical salts of tetrathiotetracene and tetrasele-

- notetetracene: synthetic aspects and physical properties. In: *Extended Linear Chain Compounds*. I.S.Miller (Ed.) Vol.2. N.-Y.: Plenum Press.
27. Hilti B., Mayer C.W. (1978). Electrical properties of the organic metallic compound bis (tetrathiotetracene)-triiodide, (TTT) $2I_3$. *Helvetica Chimica Acta*, 61, 40, 501.
 28. Casian A., Pflaum, J., Sanduleac I. (2015). Prospects of low dimensional organic materials for thermoelectric applications. *J. Thermoelectricity*, 1, 16–26.
 29. Casian A. (2010). Violation of Wiedemann-Franz law in quasi-one-dimensional organic crystals. *Phys. Rev. B*, 81, 155415.
 30. Sanduleac I., Casian A. (2015). Nanostructured TTT(TCNQ) $_2$ organic crystals as promising thermoelectric *n*-type materials: 3D modeling. *J. Electron. Mat.*, 45, 1316-1320.
 31. Sanduleac I., Casian A. (2017). Thermoelectric efficiency of a *p-n*-module formed from organic materials. *J. Thermoelectricity*, 2017, in press.

Submitted 09.04.2017

УДК 62-69



Максимук М. В.

Максимук М. В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com

**ПРОЕКТУВАННЯ АВТОМОБІЛЬНОГО
ПЕРЕДПУСКОВОГО ДЖЕРЕЛА ТЕПЛА З
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ГЕНЕРАТОРОМ.
ДИЗЕЛЬНИЙ ВАРІАНТ**

Наведено результати комп'ютерного проектування термоелектричного автомобільного нагрівника на дизельному паливі, оптимізованого на рівень температур передпускового прогріву двигунів транспортних засобів 70 °С. Проектування проведено з використанням температурних залежностей енергетичних характеристик термобатареї нагрівника та урахуванням режимів роботи його компонентів. Бібл. 13, рис. 13.

Ключові слова: передпусковий нагрівник, термоелектричний генератор, комп'ютерне проектування, фізична модель.

Вступ

В умовах знижених температур навколишнього середовища запуск дизельних двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) суттєво ускладнюється рядом факторів. Так, низька температура повітря обумовлює підвищену в'язкість дизельного палива та його парафінізацію, що знижує якість розпилення палива форсунками двигуна. В цих умовах має місце і додаткове зниження тиску та температури кінця такту стиснення, внаслідок низької температури повітряного заряду у впускному тракті ДВЗ та нерівномірної швидкості руху поршня в циліндрах [1]. Тому для забезпечення умов надійного самозаймання дизельного палива двигун необхідно завчасно прогрівати.

Серед великої кількості різноманітних засобів та методів полегшеного запуску дизельних ДВЗ передпусковий підігрів охолоджуючої рідини двигуна є одним з найпоширеніших та найефективніших [2]. Крім збільшення ресурсу роботи двигуна використання передпускових нагрівників забезпечує зменшення викидів токсичних речовин під час пуску в 5 разів та економію 90 – 150л палива за один зимовий сезон.

Основною причиною, яка нівелює переваги передпускового підігріву, є неавтономна робота компонентів нагрівників, що нерідко призводить до розряджання акумулятора та створює істотні труднощі при запуску двигуна [3].

Для подолання проблеми розряджання акумуляторної батареї автомобіля під час роботи передпускових нагрівників в Інституті термоелектрики створено експериментальний зразок термоелектричного генератора електричною потужністю 70 – 90Вт, який працює від тепла передпускового нагрівника та забезпечує автономне живлення його компонентів [4 – 7]. Крім того, надлишок електричної енергії термогенератора може використовуватись для підзаряджання акумуляторної батареї та живлення іншого автомобільного обладнання.

Експериментальні випробування нагрівника в стендових умовах довели працездатність конструкції та підтвердили коректність проведених у [5] теоретичних розрахунків. Проте, дослідження зразка в умовах понижених температур показали, що теплової потужності нагрівника недостатньо для нагріву двигуна до оптимальної температури запуску 70°C [6].

Для збільшення кількості тепла, що використовується для нагріву охолоджуючої рідини ДВЗ в конструкції нагрівника раціонально застосувати розроблений в [8] модифікований варіант термоелектричних модулів «Алтек-1061» [9]. Ідея такої модифікації в тому, щоб за рахунок зменшеної висоти гілок термоелементів знизити тепловий опір модулів та збільшити сумарний тепловий потік через термобатарею (ТЕБ).

У зв'язку з використанням термоелектричного перетворювача, оптимізованого на новий рівень теплової потужності, актуальним є пошук оптимальних конструктивних характеристик нагрівника та ефективних режимів роботи його компонентів.

Тому метою даної роботи є проектування нового варіанту термоелектричного автомобільного передпускового нагрівника на дизельному паливі, оптимізованого на рівень температури передпускового підігріву двигунів транспортних засобів 70°C.

Фізична модель нагрівника та її опис

Фізичну модель термоелектричного передпускового автомобільного нагрівника наведено на рис. 1.

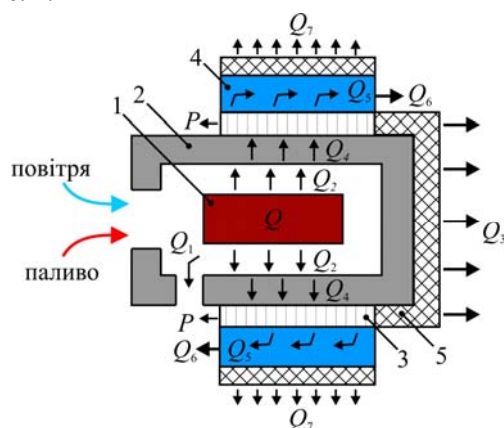


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного автомобільного передпускового нагрівника:
1 – джерело тепла; 2 – гарячий теплообмінник;
3 – термобатарея; 4 – холодний теплообмінник;
5 – теплова ізоляція.

В основі алгоритму розрахунку термоелектричного передпускового нагрівника знаходиться система рівнянь теплового балансу, що відповідає вибраній фізичній моделі:

$$\begin{cases} Q = Q_1 + Q_2 \\ Q_2 = Q_3 + Q_4 \\ Q_4 = P + Q_5 \\ Q_5 = Q_6 + Q_7 \end{cases} \quad (1)$$

В системі рівнянь (1) прийнято наступні позначення:

Q – теплова потужність джерела тепла 1. В даному випадку це теплота хімічної реакції горіння дизельного палива.

Q_1 – втрати тепла з продуктами реакції горіння, а саме вуглекислим газом CO_2 , водою H_2O та азотом повітря, необхідного для горіння палива.

Q_2 – теплова потужність, що передається від джерела тепла 1 до теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника 2 конвекцією та випромінюванням.

Q_3 – втрати тепла на конструктивних елементах гарячого теплообмінника 2 через теплову ізоляцію 5.

Q_4 – теплова потужність, що передається від гарячого теплообмінника 2 до термоелектричної батареї 3.

P – генерована термоелектричною батареєю 3 електрична потужність нагрівника.

Q_5 – тепло, що відводиться від холодної сторони ТЕБ теплоносієм, який циркулює в гідравлічному контурі "нагрівник - ДВЗ".

Q_6 – теплова потужність, що передається двигуну автомобіля (на рис.1 не вказано) теплоносієм.

Q_7 – втрати тепла на конструктивних елементах холодного теплообмінника 4 через теплову ізоляцію 5.

В даній роботі розв'язання рівнянь теплового балансу (1) проводили в два етапи, мета яких полягала у визначенні:

– ефективної геометрії гарячого теплообмінника 1, оптимальної витрати палива g_n та швидкості повітря v для забезпечення максимальної робочої температури гарячих спаїв термобатареї;

– ефективної геометрії холодного теплообмінника та оптимальної витрати теплоносія g_m для максимальної передачі теплової потужності з холодних спаїв ТЕБ двигуну автомобіля.

Фізична модель та математичний опис системи "гарячий теплообмінник-ТЕБ"

Вихідними даними для розрахунку конструктивних параметрів гарячого теплообмінника нагрівника є залежності електричної потужності $P_{\text{мод}}$ та коефіцієнта корисної дії (ККД) $\eta_{\text{мод}}$ термоелектричних модулів від температури гарячої T_2 і холодної T_x сторін (рис. 2).

В даному випадку в якості термобатареї використано модифікований варіант термоелектричних генераторних модулів "Алтек-1061" з висотою гілки термоелементів 2 мм, що дає можливість підвищити теплову потужність нагрівника \sim в 1.5 рази в порівнянні з першим варіантом [8].

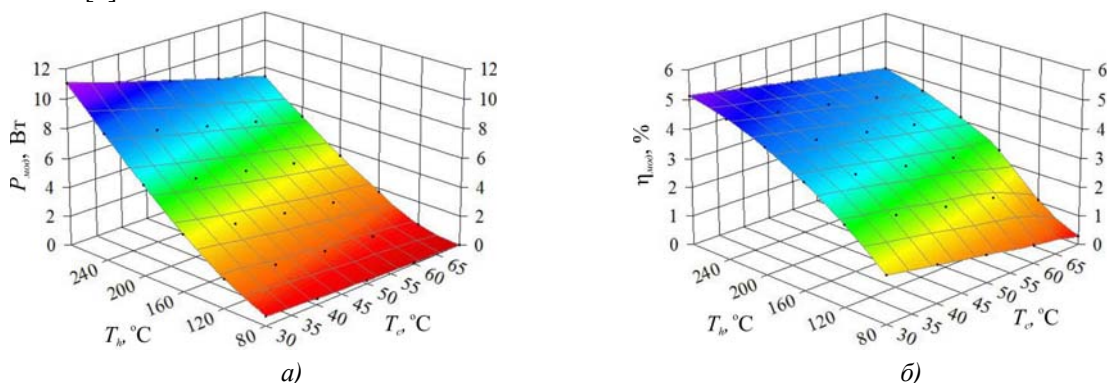


Рис. 2. Залежність електричної потужності $P_{\text{мод}}$ (а) і ККД $\eta_{\text{мод}}$ (б) модифікованого варіанта термоелектричного модуля «Алтек-1061» від температури гарячої T_2 і холодної T_x сторін.

З аналізу представлених на рис. 2 даних випливає, що максимальна електрична потужність $P_{\text{мод}}$ модифікованих модулів «Алтек-1061» становить 11 Вт за температур $T_2 = 280$ °С і $T_x = 30$ °С. При цьому ефективність термоелектричного перетворення $\eta_{\text{мод}}$ знаходиться на рівні 5.1 %.

Для визначення умов, які забезпечують необхідний рівень температур гарячої сторони модулів, зручно використовувати фізичну модель системи "гарячий теплообмінник-

термоелектричні модулі" (рис. 3), де процес теплопередачі від джерела тепла до теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника відбувається внаслідок проходження потоку газів з швидкістю v та температурою T_G [5, 10, 11].

В цьому випадку рівняння, що описують розподіл температур в наведеній на рис. 3 фізичній моделі запишуться у вигляді:

$$\begin{cases} \rho \vec{F} - \nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v} + \frac{1}{3} \mu \nabla(\operatorname{div} \vec{v}) = 0 \\ \operatorname{div} \rho \vec{v} = 0 \\ \rho C_p (\vec{v} \nabla) T = 0 \\ -k_1 \nabla T_1 = 0 \\ -k_2 \nabla T_2 = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

де перші два рівняння – рівняння Нав'є-Стокса та рівняння неперервності, що описують рух гарячих газів 1 в каналах гарячого теплообмінника 2; третє рівняння – рівняння для опису теплообміну в рухомому середовищі (в даному випадку газовому); четверте та п'яте рівняння – закон Фур'є, що описує процес теплопровідності в гарячому теплообміннику 2 і термоелектричних модулях 3 відповідно.

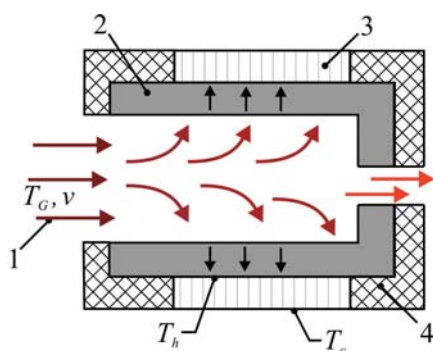


Рис. 3. Фізична модель системи "гарячий теплообмінник - ТЕБ":
1 – потік гарячих газів;
2 – гарячий теплообмінник;
3 – термоелектрична батарея;
4 – теплова адіабатична ізоляція.

Розв'язок системи рівнянь (2) реалізовувався в програмному середовищі «Comsol Multiphysics» [12] чисельним методом скінчених елементів.

Розрахунок температури та швидкості гарячих газів

Істотно спростити розрахунок системи рівнянь (2) в середовищі Comsol дозволяє встановлений у [8] зв'язок температури паливно-повітряної суміші та швидкості повітря необхідного для горіння, що виведено із застосуванням кінетики протікання хімічної реакції згорання органічного палива:

$$v = 5 \cdot \left[\frac{\frac{G}{T_G - T_0} - 18,53}{16,85} + 1 \right] \cdot \frac{3,36 \cdot g_n}{\rho_{T_0} \cdot S_{ex}}, \quad (3)$$

де G – теплотворна здатність дизельного палива, T_0 – температура навколишнього середовища, g_n – витрата палива, ρ_{T_0} – густина повітря при T_0 , S_{ex} – площа поперечного перерізу впускного отвору. Коефіцієнти 18,53 і 16,85 визначають вміст вуглекислого газу, води, азоту та повітря, які утворилися в результаті повного згорання дизпалива, коефіцієнт 3,36 – кількість кисню, необхідну для повного спалювання палива.

На рис. 4 наведено залежність температури T_G від швидкості v при $G_n = 42,7$ МДж/кг, $T_0 = 0$ °С, $\rho_{T0} = 1,29$ кг/м³, $S_{gx} = 3,8 \times 10^{-3}$ м² та $g_n = 300$ г/год.

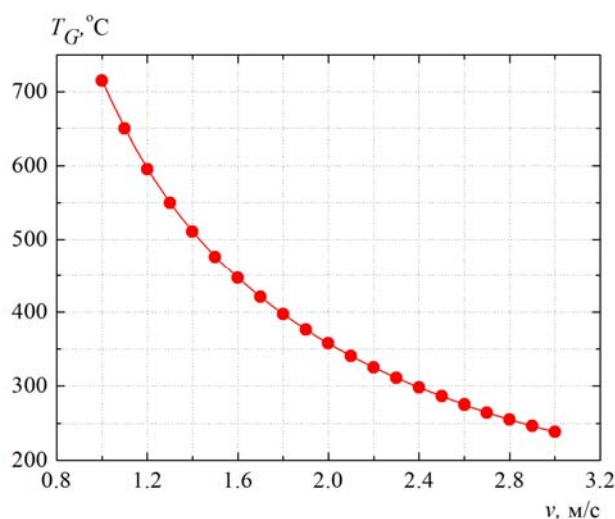


Рис. 4. Залежність температури газів T_G від швидкості подачі повітря v .

Як випливає з аналізу даних на рис.4, для проектування конструкції гарячого теплообмінника недоцільно використовувати $T_G < 300$ і $T_G > 500$ °С: в першому випадку необхідної температури на гарячій стороні модуля досягнути неможливо, в другому – підвищення температури веде до збільшення габаритних розмірів теплообмінника через ймовірність перегріву термобатареї.

Таким чином для визначення залежності температури гарячої сторони модулів T_2 від площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника доцільно використовувати інтервал температур гарячих газів $T_G = 500 - 300$ °С, що відповідає швидкостям повітря 1,4 – 2,2 м/с.

Результати проектування гарячого теплообмінника

В процесі комп'ютерного проектування в якості вхідних даних використовувались наступні величини:

- температура гарячих газів $T_G = (300; 400; 500)$ °С;
- швидкість газів в теплообміннику $v = (1,4; 1,8; 2,2)$ м/с;
- площа теплоприймальної поверхні $S_{gx} = (0,025; 0,045; 0,07; 0,09)$ м²;
- теплопровідність матеріалу гарячого теплообмінника $k_1 = 140$ Вт/м·К;
- температура холодної сторони модулів $T_x = 30$ °С;
- тепловий опір модуля $\frac{1}{k_2} = 0,6$ м·К/Вт.

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

На рис. 5 наведено розподіл температур в системі «гарячий теплообмінник-термоелектричні модулі», на рис. 6 – сітка методу скінченних елементів:

Як слідує з рис. 5, по мірі протікання газів до стоку тепла, T_G зменшується, що призводить відповідно і до зниження температури T_2 . Але, оскільки в реальній конструкції джерело тепла знаходиться безпосередньо в теплообміннику, можна вважати, що температура гарячої сторони модулів однакова і є рівною температурі T_2 в перших точках контакту модулів з гарячим теплообмінником.

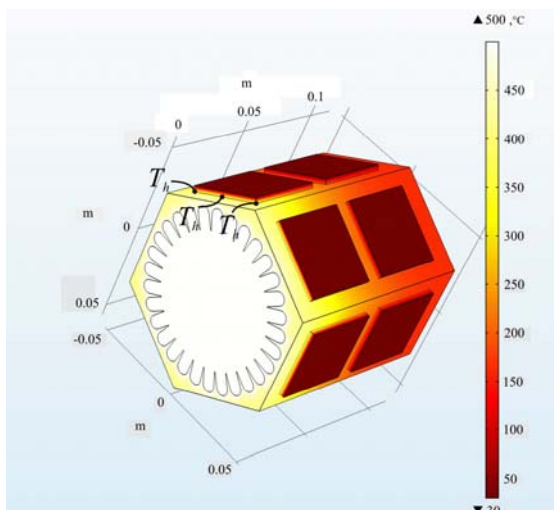


Рис 5. Розподіл температур в системі «гарячий теплообмінник-термоелектричні модулі». $T_G = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1.8\text{ м/с}$, $S_R = 0.09\text{ м}^2$

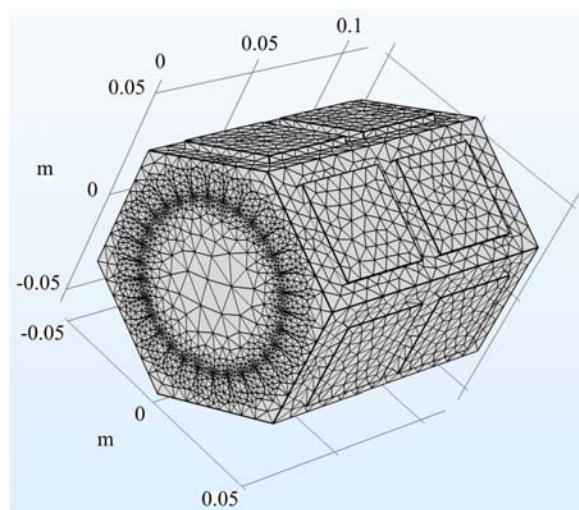


Рис.6. Сітка методу скінченних елементів.

На рис. 7 наведено отримані в результаті комп'ютерного проектування залежності температури гарячої сторони модуля T_2 від площі теплоприймальної поверхні S_R при температурах гарячих газів T_G в інтервалі 500 - 300 $^\circ\text{C}$.

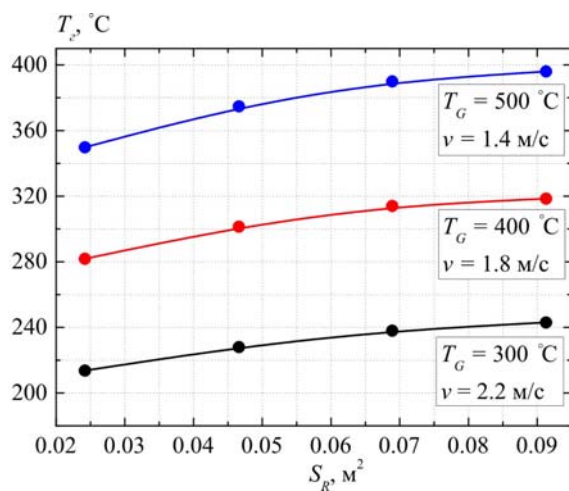


Рис. 7. Залежність температури гарячої сторони модуля T_2 від площі теплоприймальної поверхні S_R гарячого теплообмінника.

З представлених на рис. 5 даних видно, що необхідний рівень температур гарячої сторони модулів отримуємо при $T_G = 400\text{ }^\circ\text{C}$ та площі теплоприймальної поверхні $S_R \sim 0.025\text{ м}^2$ (випадок нерозвиненої поверхні). Однак, в ході експериментальних досліджень першого варіанту нагрівника встановлено, що в реальних умовах для досягнення значень $T_2 = 280\text{ }^\circ\text{C}$ необхідно обирати такі умови, що забезпечують розрахунковий рівень температур гарячої сторони 320 $^\circ\text{C}$ [6]. У зв'язку з цим, раціональним є збільшення площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника до $S_R = 0.09\text{ м}^2$.

Фізична модель та математичний опис системи "ТЕБ - холодний теплообмінник"

Для визначення розподілу температур в холодних теплообмінниках нагрівника запропоновано фізичну модель (рис. 8), де процес передачі теплової потужності $Q_{вих}$ від ТЕБ 1 до

двигуна (на рис. 8 не вказано) здійснюється теплообміном між холодною стороною термобатареї і потоком теплоносія 2, який циркулює в каналах холодного теплообмінника 3 з швидкістю v та температурами T_{ex} і $T_{вих}$ відповідно на вході та виході з теплообмінника.

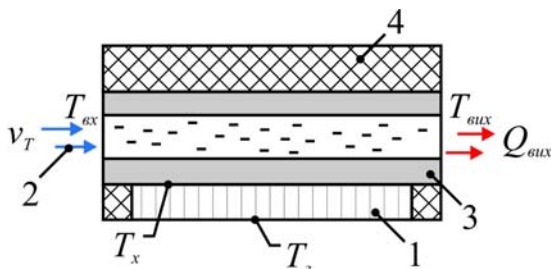


Рис.8. Фізична модель системи "ТЕБ - холодний теплообмінник":
 1 – термоелектрична батарея;
 2 – потік теплоносія;
 3 – холодний теплообмінник;
 4 – тепла адіабатична ізоляція.

Для пошуку розподілу температур в наведеній моделі використовували систему рівнянь теплового балансу, яка приймає наступний вигляд:

$$\begin{cases} -k_1 \nabla T_1 = 0 \\ -k_2 \nabla T_2 = 0 \\ \rho C_p (\vec{v} \nabla) T = 0 \\ \operatorname{div} \rho \vec{v} = 0 \\ \rho \vec{F} - \nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v} + \frac{1}{3} \mu \nabla (\operatorname{div} \vec{v}) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Аналогічно до (2) в системі рівнянь (4) для опису процесів, пов'язаних з переносом тепла в твердому тілі (термобатарея і теплообмінник) та рухомій рідині (теплоносії) застосовано закони Фур'є та закон теплопередачі для потоку рідини. Відповідно рівняння Нав'є-Стокса та рівняння неперервності описують рух теплоносія в каналах холодного теплообмінника.

Розв'язок системи рівнянь (4) реалізовувався в програмному середовищі «Comsol Multiphysics» чисельним методом скінченних елементів.

Результати проектування холодного теплообмінника

В процесі комп'ютерного проектування за вхідні дані використовувались наступні величини:

- температура гарячих спаїв термобатареї $T_{exp} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$;
- тепловий опір модуля $1/k_2 = 0.6 \text{ м}\cdot\text{К}/\text{Вт}$.
- теплопровідність матеріалу холодного теплообмінника $k_2 = 105 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$;
- температура холодного теплоносія на вході в холодний теплообмінник $T_{ex} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (середнє значення вхідної температури теплоносія);
- теплоємність теплоносія $C_p = 3151 \text{ Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$;
- теплопровідність теплоносія $\lambda = 0.34 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$.
- витрата теплоносія $G = (0.25; 0.5; 0.7) \text{ м}^3/\text{год}$;
- тиск на вході в теплообмінник (згідно з витратно-напірною характеристикою циркуляційної помпи [13]) $P_{in} = (16; 14; 12) \text{ кПа}$;
- діаметр каналів $d = (2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5) \text{ мм}$;

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

На рис. 9 – 10 наведено розподіл температур та сітка методу скінченних елементів системи «термоелектрична батарея-холодний теплообмінник» для випадку $G = 0.7 \text{ м}^3/\text{год}$, $d = 3.5 \text{ мм}$.

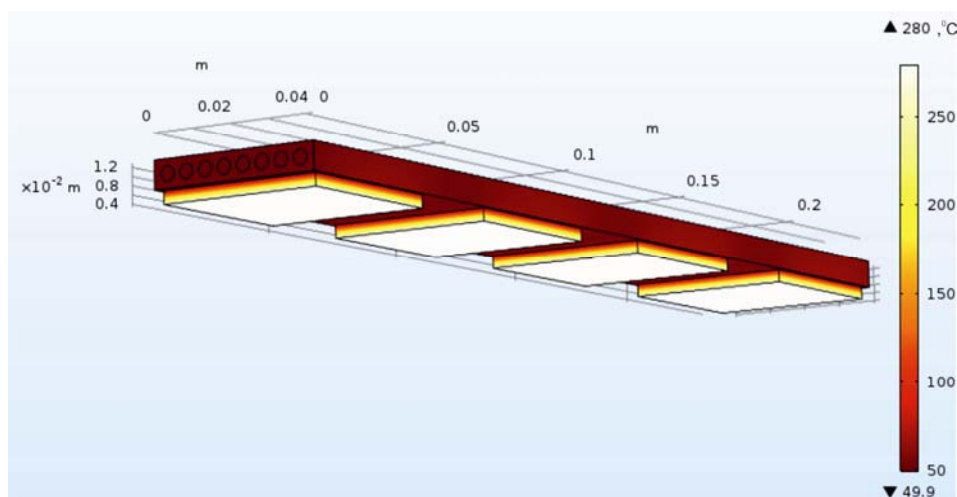


Рис. 9. Розподіл температур системи «ТЕБ - холодний теплообмінник».

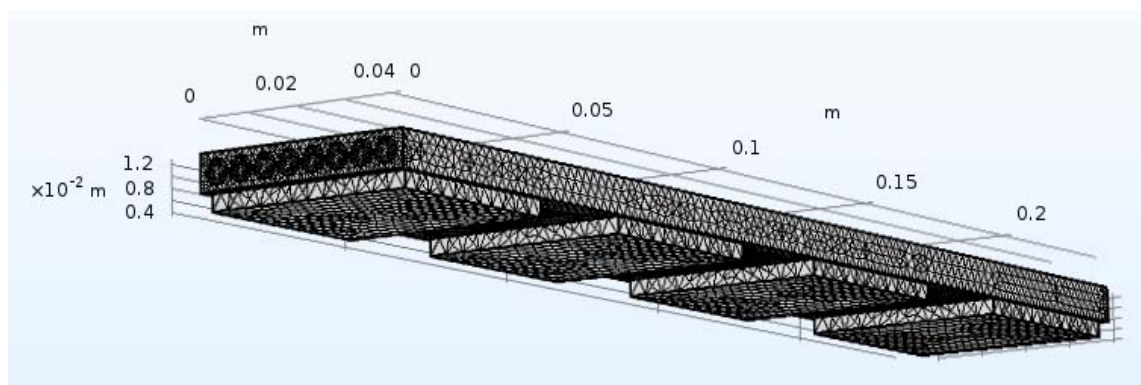


Рис. 10. Сітка методу скінченних елементів.

З рис. 9–10 видно, що проектування здійснювалось з використанням фізичної моделі системи "ТЕБ – холодний теплообмінник", яка складається з чотирьох термоелектричних модулів та чотирьох послідовно сполучених теплообмінників. Такий вибір зумовлений насамперед тим, що дана модель є максимально наближеною до реальної конструкції першого варіанта термоелектричного передпускового нагрівника [6].

Отримані в результаті проектування розподіли температур дозволили встановити залежності теплової потужності $Q_{вих}$ (рис. 11), що передається від ТЕБ до двигуна та різниці температур ΔT теплоносія між входом і виходом з теплообмінника (рис. 12) від діаметра d та сумарної площі бічної поверхні каналів S_k холодних теплообмінників.

З наведених даних слідує, що при витратах теплоносія $G = 0.25 \text{ м}^3/\text{год}$ та $G = 0.5 \text{ м}^3/\text{год}$ (за винятком граничного випадку $G = 0.5 \text{ м}^3/\text{год}$, $d = 2.0 \text{ мм}$) рівень теплової потужності, необхідний для прогріву ДВЗ до температури 70°C (не менше 2.2 кВт тепла) не забезпечується взагалі (рис. 11). Нераціональним також є і варіант з $G = 0.5 \text{ м}^3/\text{год}$ і $d = 2.0 \text{ мм}$, оскільки в цьому випадку наявна різниця температур ΔT теплоносія між входом і виходом з теплообмінника ($\Delta T = 15^\circ\text{C}$, рис. 12) призведе до $\sim 15\%$ втрати електричної потужності модуля (близько 15 Вт електрики в розрахунку на нагрівник). Необхідний рівень $Q_{вих}$ з мінімальним $\Delta T \sim 5-7^\circ\text{C}$ досягається для варіантів з $G = 0.75 \text{ м}^3/\text{год}$ в інтервалі $d = (2-3) \text{ мм}$. Однак така витрата теплоносія в зазначеній геометрії не може бути реалізована циркуляційною помпою (штрихова лінія, рис. 11 і рис. 12). В силу цих

обставин за оптимальний варіант обрано конструкцію теплообмінників з $d = 3.2$ мм сумарною площею бічної поверхні каналів $S_k = 77$ см².

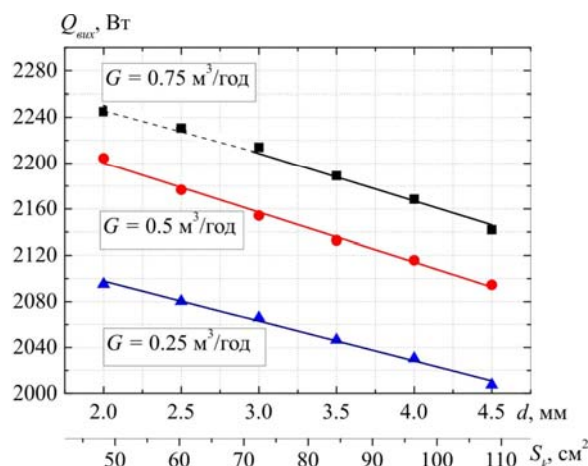


Рис. 11. Залежність теплової потужності $Q_{\text{вых}}$ від діаметра d та сумарної площі бічної поверхні каналів S_k холодних теплообмінників.

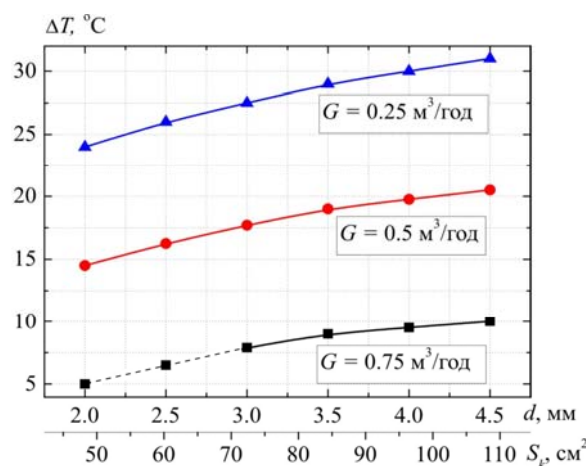


Рис. 12. Залежність різниці температур ΔT теплоносія від діаметра d та сумарної площі бічної поверхні каналів S_k холодних теплообмінників.

Результати проектування основних конструктивних вузлів і оптимальних режимів роботи компонентів нагрівника дозволяють встановити залежність теплової, електричної потужності та ККД приладу в стаціонарному режимі роботи в керованому інтервалі температур холодного теплоносія $T_x = 40-70$ °C (рис. 13).

Як видно з представлених на рис. 13 даних, максимальна тепла та електрична потужність нагрівника досягаються при температурі холодного теплоносія $T_x = 40$ °C та становлять $Q = 2.3$ кВт і $P = 110$ Вт. При цьому ефективність термоелектричного перетворення η знаходиться на рівні 3%. З підвищенням температури T_x спостерігається зниження енергетичних характеристик нагрівника, відповідно, до $Q = 2$ кВт і $P = 85$ Вт при $T_x = 70$ °C, що зв'язано з поступовим прогрівом теплоносія і, як наслідок, зменшенням перепаду температур між сторонами термоелектричної батареї. В цих умовах мінімальне значення ККД нагрівника складає ~ 2.3 %.

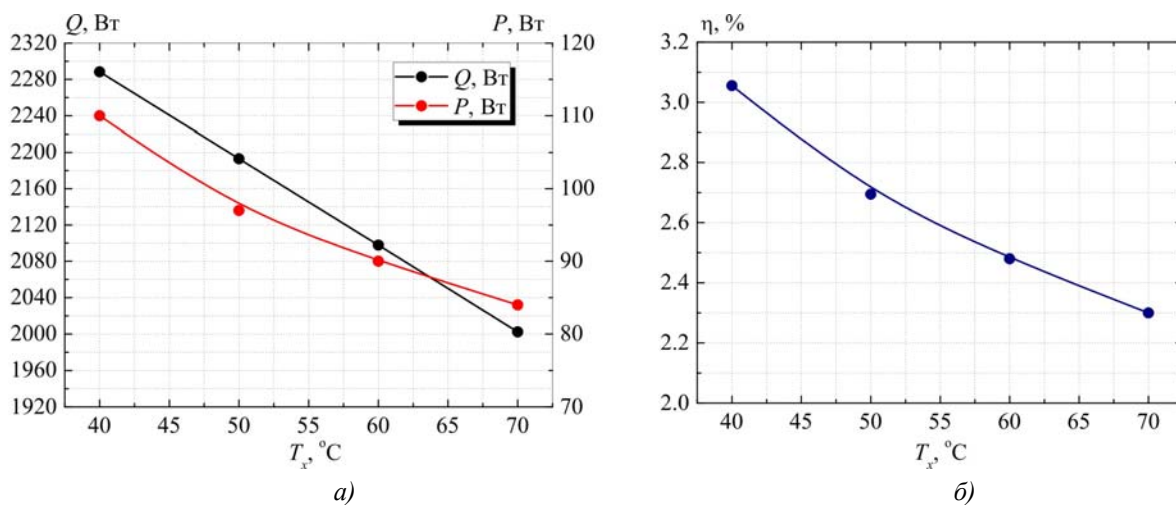


Рис. 13. Залежність теплової Q , електричної потужності P (а) та ККД η (б) термоелектричного нагрівника від температури холодного теплоносія T_x . Температура гарячої сторони термобатареї $T_2 = 280$ °C.

Таким чином, незважаючи на те, що підібрана геометрія рідинних теплообмінників сприяє максимальному зменшенню різниці температур $\Delta T = (T_{вих} - T_{вх})$, рух теплоносія в гідравлічному колі нагрівника все ж зумовлює нерівномірне відведення тепла від холодної сторони модулів, що призводить до $\sim 10\%$ втрат електричної та $\sim 5\%$ втрат теплової потужності. При цьому має місце додаткове зниження ефективності нагрівника на $(10-15)\%$ в порівнянні з наведеними в [8] прогнозованими значеннями.

Висновки

1. Показано, що максимальний робочий рівень температур гарячої сторони модулів нагрівника досягається при потужності джерела тепла 3.6 кВт, швидкості подачі повітря в камеру згорання 1.8 м/с та площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника 0.09м².
2. Встановлено, що необхідний рівень теплової потужності нагрівника 2.2кВт досягається за витрати теплоносія 0.7м³/год в холодних теплообмінниках з діаметром 3.2мм та сумарною площею бічної поверхні каналів $S_k = 77\text{см}^2$. В цих умовах різниця температури теплоносія між входом та виходом з теплообмінників становить $\sim 7^\circ\text{C}$.
3. Визначено, що за температури гарячої сторони 280 °C та інтервалу температур холодного теплоносія (40-70)°C, тепла та електрична потужність нагрівника складають відповідно (2.3-2) кВт та (110-85) Вт. При цьому ефективність термоелектричного перетворення знаходиться в межах 3.0 %-2.3 %.

Література

1. Матюхин Л.М. Теплотехнические устройства автомобилей. / Матюхин Л.М. Москва. – 2010. – 80 с.
2. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях. / Найман В.С. Москва. – 2017. – 213 с.
3. Михайловський В.Я. Режимы работы автомобилей при пониженных температурах. Необходимость использования нагревателей та рациональність застосування термогенераторів для їх роботи. / Михайловський В.Я., Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2015. – №3. – С. 20 – 31.
4. Михайловський В.Я. Рациональні потужності термогенераторів для передпускових нагрівачів транспортних засобів. / Михайловський В.Я., Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2015. – №4. – С. 65 – 74.
5. Михайловський В.Я. Комп'ютерне проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. / Михайловський В.Я., Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2016. – №1. – С. 52 – 65.
6. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Максимук М.В., Андрусак І.С. // Термоелектрика. – 2016. – №4. – С.84 – 94.
7. Максимук М.В. Електронний блок керування термоелектричним передпусковим автомобільним нагрівником. / Максимук М.В., Андрусак І.С. // Термоелектрика. – 2016. – №5. – С.44 – 51.
8. Максимук М.В. Про оптимізацію термоелектричних модулів автомобільного передпускового нагрівника. / Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2017. – №1. – С.57 – 67.
9. <http://inst.cv.ua>
10. Максимук М.В. Комп'ютерне проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на бензиновому паливі / Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2016. – №2. – С.52 – 62.

11. Максимук М.В. Комп'ютерне проектування термоелектричного передпускового нагрівача газовому паливі / Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2016. – №3. – С.44 – 54.
12. www.comsol.com.
13. Webasto. UK Product Catalogue.

Надійшла до редакції 28.04.2017

Максымук Н. В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина
e-mail: anatysh@gmail.com

ПРОЕКТИРОВАНИЕ АВТОМОБИЛЬНОГО ПРЕДПУСКОВОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА С ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ГЕНЕРАТОРОМ. ДИЗЕЛЬНЫЙ ВАРИАНТ

Приведены результаты компьютерного проектирования термоэлектрического автомобильного нагревателя на дизельном топливе, оптимизированного на уровень температур предпускового прогрева двигателей транспортных средств 70 °С. Проектирование проведено с использованием температурных зависимостей энергетических характеристик термобатареи нагревателя и учетом режимов работы его компонент. Библиография. 13, рис. 13.

Ключевые слова: предпусковой нагреватель, термоэлектрический генератор, компьютерное проектирование, физическая модель.

M. V. Maksymuk

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky Str., Chernivtsi, 58029, Ukraine
e-mail: anatysh@gmail.com

DESIGN OF AUTOMOBILE STARTING PRE-HEATER WITH A THERMOELECTRIC GENERATOR. DIESEL VERSION

This paper presents the results of computer design of thermoelectric automobile heater on diesel fuel, optimized for engine pre-heating temperature 70 °C. The design was performed with the use of temperature dependences of the energy characteristics of the heater thermopile and with regard to operating modes of its components. Bibliography. 13, Fig. 13.

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

References

1. Matiukhin L.M. (2010). *Teplotekhnicheskiie ustroistva avtomobilei [Heat engineering devices of automobiles]*. Moscow: MADI [in Russian].

2. Naiman V.S. (2007). *Vse o predpuskovykh obogrevateliakh i otopiteliakh [All about starting pre-heaters]*. Moscow: ACT [in Russian].
3. Mykhailovsky V.Ya., Maksimuk M.V. (2015). Rezhymy roboty avtomobiliv pry ponyzhenykh temperaturakh. Neobhidnist vykorystannia nahrivachiv ta ratsionalnist zastosuvannia termoheneratoriv dlia ikh roboty [Automobile operating conditions at low temperatures. The necessity of applying heaters and the rationality of using thermal generators for their work]. *Termoelektryka - J. of Thermoelectricity*, 3, 20–31 [in Ukrainian].
4. Mykhailovsky V.Ya., Maksimuk M.V. (2015). Ratsionalni potuzhnosti termoheneratoriv dlia predpuskovykh nahrivachiv transportnykh zasobiv [Rational powers of thermal generators for starting pre-heaters of vehicles]. *Termoelektryka - J. of Thermoelectricity*, 4, 65–74 [in Ukrainian].
5. Mykhailovsky V.Ya., Maksimuk M.V. (2016). Kompiuterne proetuvannia termoelektrychnoho avtomobilnoho predpuskovoho nahrivacha na dyzelnomu palyvi [Computer design of thermoelectric automobile starting pre-heater operated with diesel fuel]. *Termoelektryka - J. of Thermoelectricity*, 1, 52–65 [in Ukrainian].
6. Anatyshchuk L.I., Mykhailovsky V.Ya., Maksimuk M.V., Andrusiak I.S. (2016). Eksperymentalni doslidzhennia termoelektrychnoho avtomobilnoho predpuskovoho nahrivacha na dyzelnomu paluvi [Experimental research on thermoelectric automobile starting pre-heater operated with diesel fuel]. *Termoelektryka - J. of Thermoelectricity*, 4, 84–94 [in Ukrainian].
7. Maksimuk M.V., Andrusiak I.S. (2016). Elektronnyi blok keruvannia termoelektrychnym predpuskovym avtomobilnym nahrivnykom [Electronic control unit for thermoelectric automobile starting pre-heater]. *Termoelektryka - J. of Thermoelectricity*, 5, 44–51 [in Ukrainian].
8. Maksimuk M.V. (2017). Pro optymizatsiiu termoelektrychnykh moduliv avtomobilnoho predpuskovoho nahrivnyka [On the optimization of thermoelectric modules of automobile starting pre-heater]. *Termoelektryka - J. of Thermoelectricity*, 1, 57–67 [in Ukrainian].
9. <http://inst.cv.ua>
10. Maksimuk M.V. (2016). Kompiuterne proektuvannia termoelektrychnoho avtomobilnoho predpuskovoho nahrivacha na benzynovomu palyvi [Computer design of thermoelectric automobile starting pre-heater operated with petrol fuel]. *Termoelektryka - J. of Thermoelectricity*, 2, 52-62 [in Ukrainian].
11. Maksimuk M.V. (2016). Kompiuterne proektuvannia termoelektrychnoho predpuskovoho nahrivacha na gazovomu palyvi [Computer design of thermoelectric starting pre-heater on gas fuel]. *Termoelektryka - J. of Thermoelectricity*, 3, 44-54 [in Ukrainian].
12. www.comsol.com.
13. Webasto. UK Product Catalogue.

Submitted 28.04.2017

УДК 537.32

Анатичук Л.І.^{1,2} *ак. НАН України*, **Вихор Л.М.¹** *докт. фіз.-мат. наук*,
Кобилянський Р.Р.^{1,2} *канд. фіз.-мат. наук*,
Каденюк Т.Я.¹

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatyach@gmail.com*;
²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: anatyach@gmail.com

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ДИНАМІЧНИХ РЕЖИМІВ РОБОТИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПРИЛАДУ ДЛЯ ЛІКУВАННЯ ЗАХВОРЮВАНЬ ШКІРИ

Наведено результати комп'ютерного моделювання оптимальних динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри. Використовуючи пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics виконано комп'ютерне моделювання та отримано розподіли температури у шкірі людини під впливом охолодження. Визначено оптимальні часові функції керування струмом живлення термоелектричного модуля у приладі для лікування захворювань шкіри, якими забезпечуються задані часові залежності температури охолодження на поверхні шкіри. Бібл. 28, рис. 7, табл. 1.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, оптимальний динамічний режим, нестационарне термоелектричне охолодження, прилад для лікування захворювань шкіри.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Кріотерапія (лікування холодом) належить до фізіотерапевтичних методів лікування, тобто лікування за допомогою фізичних факторів. У процесі лікування холодом різноманітних захворювань шкіри було встановлено, що низькі температури стимулюють вироблення колагену і еластину, за рахунок чого посилюються процеси регенерації в шкірі, вона підтягується і тонізується, а також злущуються ороговілі клітини верхнього шару шкіри – виникає ефект пілінгу. Кріотерапія активно використовується у косметології в якості охолоджуючої техніки. Проте, слід зазначити, що реакція організму багато в чому залежить від часу та температури кріовпливу [1 – 3].

У дерматологічній практиці при проведенні кріомасажу покращуються обмінні й репаративні процеси та прискорюється регрес запальних процесів у випадках хронічних дерматозів; відбувається посилене теплоутворення і покращення трофічної функції тканини як шкіри, так і внутрішніх органів, стимулюється робота серця і судин, покращується венозний відтік крові, а також посилений теплообмін сприяє втраті маси тіла. Завдяки позитивному впливу на шкіру метод кріомасажу застосовують у комплексному лікуванні таких захворювань шкіри, як осередкова алопеція, рожеві та вульгарні вугрі, нейродерміт обмежений, шкірний свербіж, хронічна екзема, червоний плоский лишай, плоскі бородавки, кільцеподібна гранульома та ін. [4 – 7].

Під час кріомасажу відбувається швидке зниження температури (охладження) тканин шкіри під впливом холодного фактора в межах кріостійкості ($5 - 10^{\circ}\text{C}$) без значних порушень терморегуляції організму. При охолодженні тканин нижче порога кріостійкості внаслідок кристалізації тканинної рідини настає їх руйнування (кріодеструкція). Це дуже складний процес, оскільки важливо повністю контролювати терапевтичний вплив, щоб не «переступити» поріг кріостійкості і не пошкодити здорові тканини. У більшості випадків контролювати цей процес практично неможливо [8, 9].

Вирішити цю проблему дозволяє використання термоелектричного охолодження шляхом керування температурою охолодження за рахунок зміни в часі струму живлення термоелектричних модулів [10 – 14].

Тому, **метою даної роботи** є визначення оптимальних часових функції керування струмом живлення термоелектричного модуля у приладі для лікування захворювань шкіри, якими забезпечуються задані часові залежності температури охолодження на поверхні шкіри.

Схематична модель термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри

У роботі [15] описано термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри, що призначений для проведення кріомасажу у нестационарних умовах лікування. Такий прилад складається з трьох основних функціональних вузлів: термоелектричного блоку охолодження, блоку живлення та комплекту робочих інструментів. Робочі інструменти приладу містять циліндричні насадки, що заповнені акумулятором холоду у вигляді рідини з високою теплоємністю, а також автономні електронні термометри для візуального контролю температури наконечника. Основною перевагою такого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри є те, що його робочі інструменти гальванічно від'єднані від електромережі, що зменшує ризик використання приладу у медичних закладах та косметологічних салонах.

Проте за допомогою такого приладу складно реалізувати наперед заданий циклічний температурний вплив на шкіру людини, оскільки робочі інструменти не можуть підтримувати постійну температуру протягом тривалого часу. Тому виникла необхідність створення термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри, що забезпечить реалізацію наперед заданої функції залежності температури охолодження робочого інструменту від часу. Це досягається за допомогою керування робочим струмом термоелектричних модулів по наперед заданій струму.

На рис. 1 схематично зображено термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри, що з'єднаний з ПК 3 для задання наперед заданої оптимальної функції струму живлення термоелектричних модулів з метою забезпечення необхідного температурного режиму робочого інструменту приладу.

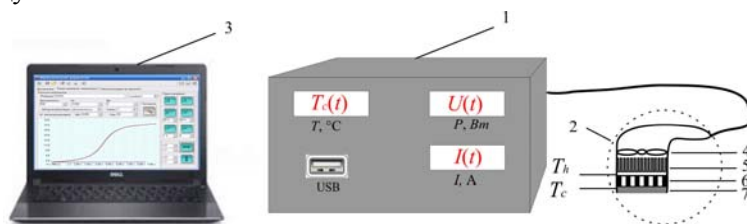


Рис. 1. Схематичне зображення термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри:
1 – блок живлення, 2 – робочий інструмент, 3 – персональний комп'ютер (ПК), 4 – вентилятор,
5 – повітряний радіатор, 6 – термоелектричний модуль, 7 – теплопровідна пластина.

Прилад складається з двох основних частин: блоку живлення 1 та робочого інструменту 2. Робочий інструмент 2, у свою чергу, складається з термоелектричного модуля 6, на холодній стороні (T_c) якого розміщена теплопровідна пластина 7, що контактує з шкірою пацієнта. На гарячій стороні (T_h) термоелектричного модуля 6 розташований радіатор 5, за допомогою якого відводиться тепло від термоелектричного модуля 6 і скидається в оточуюче середовище вентилятором 4. Стінки робочого інструмента виготовлені з матеріалу з невисокою теплопровідністю для мінімізації натікань тепла з навколишнього середовища.

З метою визначення оптимальних часових функції керування струмом живлення термоелектричних модулів, якими забезпечуються задані залежності зміни температури охолодження з часом, необхідно застосувати методи комп'ютерного моделювання. Результати комп'ютерного моделювання наведено нижче.

Комп'ютерне моделювання оптимального динамічного режиму термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри

Задача комп'ютерного моделювання нестационарного режиму роботи приладу для лікування захворювань шкіри полягає у визначенні часової функції керування струмом живлення термоелементів $I(t)$, яка забезпечує задану залежність температури охолодження від часу $T_c(t)$.

Вважається, що всі термоелементи термоелектричних модулів, що використовуються в приладі є ідентичними і перебувають в однакових умовах. Модель термоелемента в нестационарному режимі охолодження наведена на рис. 2.

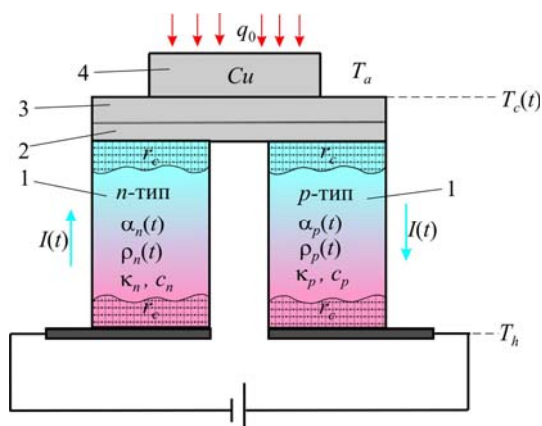


Рис. 2. Схема термоелемента в нестационарному режимі охолодження: 1 – гілки термоелемента, 2 – комутаційна пластина, 3 – ізоляційна пластина, 4 – мідна робоча охолоджувальна пластина приладу.

Гілки термоелемента висотою l і перерізом s виконані з матеріалів n - і p -типу провідності. Характеристики матеріалів гілок, 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 слабкої залежності від температури в термоелектричних матеріалах для охолоджувачів. Припускається, що тепловиділяюча поверхня термоелемента підтримується при фіксованій температурі T_h , бокова поверхня віток є адіабатично ізольованою. На холодному spaї термоелемента враховуються поглинання тепла Пельтьє та виділення тепла Джоуля на контактах спаю з контактним опором r_c . У комп'ютерному моделюванні враховується сумарна об'ємна теплоємність g комутаційної та ізоляційної пластин і мідної робочої охолоджувальної пластини приладу, у розрахунку на один термоелемент. Приймаються до уваги теплообмін незайнятої мідною пластинкою холодної поверхні термоелектричного модуля з оточуючим середовищем, температура

якого T_a , а також теплове навантаження потужністю q_0 , що створюється на холодний спай термоелемента тепловиділенням організму людини.

Для такої моделі розподіл температури у гілках 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 гілках термоелемента, який є функцією часу. У рівняннях (1) враховано вплив ефекту Томсона, який виникає в об'ємі гілок термоелемента внаслідок залежності коефіцієнтів термоЕРС $\alpha_{n,p}(T)$ від температури.

Крайові умови для цих рівнянь мають вигляд

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

де $T_c(t)$ – температура холодної поверхні термоелемента є заданою функцією часу.

За умов, коли початкове значення електричного струму $I_0 = 0$ А, а $T_h = T_a$, то початкові умови крайової задачі (1)-(2) мають простий вигляд:

$$T_n(x, 0) = T_p(x, 0) \equiv T_a. \quad (3)$$

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

Метод розв'язування такої задачі описано у роботі [16]. Для сформульованої задачі розв'язок отримується у вигляді наступного інтегрального рівняння:

$$I(t) = \frac{1}{\alpha T_c(t)} \left[\frac{r_c}{s} I^2(t) + \frac{\kappa \rho}{c s l} \int_0^{at} K(t-\tau) I^2(\tau) d\tau + \Phi(t, T_c(t)) \right], \quad (4)$$

де

$$\Phi(t, T_c(t)) = -g \frac{dT_c(t)}{dt} - Hs(T_c(t) - T_a) + q_0 - \frac{\kappa s}{l} \int_0^{at} \mathcal{G}_1(t-\tau) \frac{dT_c(\tau)}{d\tau} d\tau;$$

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

$$\alpha = (\bar{\alpha}_p + |\bar{\alpha}_n|) / 2; \quad \rho = (\bar{\rho}_p + \bar{\rho}_n) / 2; \quad \kappa = (\kappa_p + \kappa_n) / 2; \quad c = (c_p + c_n) / 2,$$

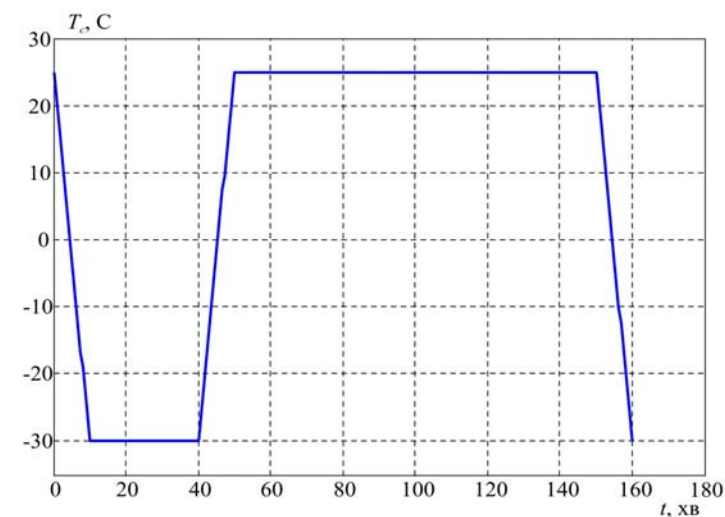
$$\bar{\alpha}_{n,p} = (\alpha_{n,p}(T_h) + \alpha_{n,p}(T_c(t))) / 2, \quad \bar{\rho}_{n,p} = \frac{1}{(T_h - T_c(t))} \int_{T_c(t)}^{T_h} \rho_{n,p} dT.$$

Рівняння (4) є нелінійним і розв'язується чисельним методом послідовних наближень. Алгоритм розв'язування такого рівняння реалізується за допомогою програмних засобів комп'ютерного моделювання, розроблених в середовищі MathLab.

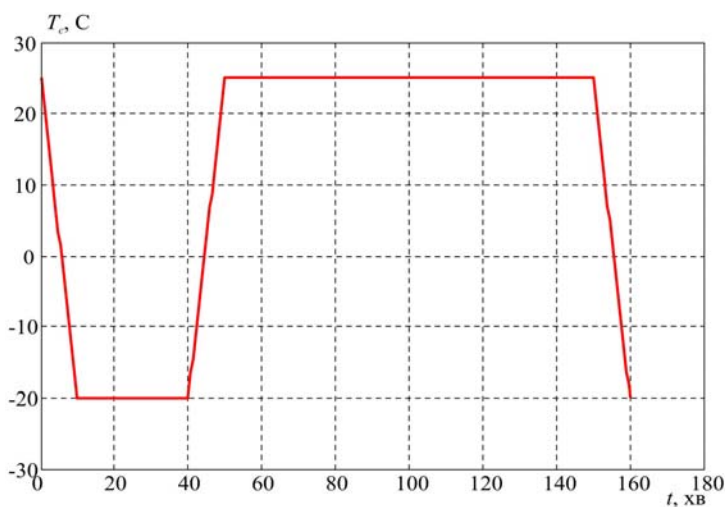
Результати комп'ютерного моделювання

Моделювання функцій керування струмом, які забезпечують задані часові залежності температури охолодження, проводилося для термоелементів, гілки яких виконано з матеріалів на основі *Bi-Te* *n*- та *p*-типів провідності зі стандартними термоелектричними характеристиками $\alpha_{n,p}$, $\rho_{n,p}$, $\kappa_{n,p}$, $c_{n,p}$ [17]. Розрахунки виконувались для термоелектричного модуля Алтек-22, який містить 254 гілки висотою $l = 0.15$ см, площею перерізу $s = 0.14 \times 0.14 \text{ см}^2$ та величиною контактного опору $r_c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Враховувався теплообмін незайнятої мідною пластинною приладу теплопоглинальної поверхні термоелементів з навколишнім середовищем, температура якого $T_a = 300 \text{ К}$, коефіцієнт теплообміну $H = 10^{-3} \text{ Вт/см}^2 \cdot \text{К}$. Сумарна об'ємна теплоємність комутаційної, ізоляційної та мідної пластин у розрахунку на одну вітку дорівнювала $g = 0.0125 \text{ Дж/К}$. Тепловиділення тіла людини приймалося рівним 5 мВт/см^2 , що створює теплове навантаження на термоелектричну гілку приладу $q_0 = 0.1 \text{ мВт}$.

У відповідності до медичних вимог прилад для лікування захворювань шкіри повинен забезпечувати періодичні часові залежності температури охолодження на поверхні шкіри $T_c(t)$, показані на рис. 3 [18 – 22].



а)

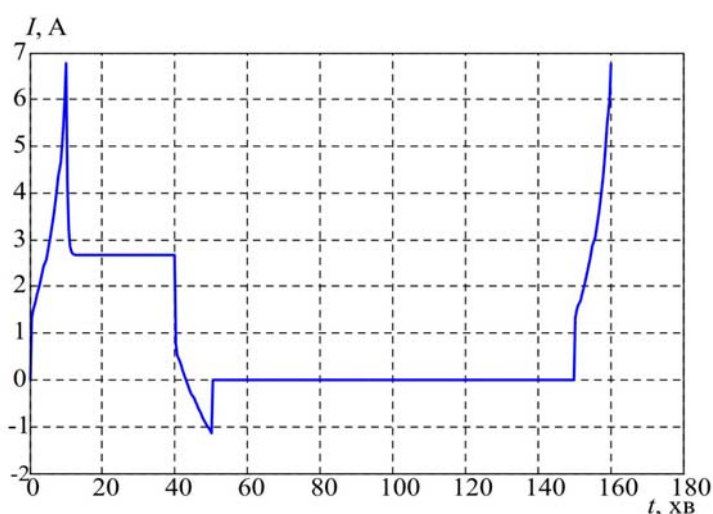


б)

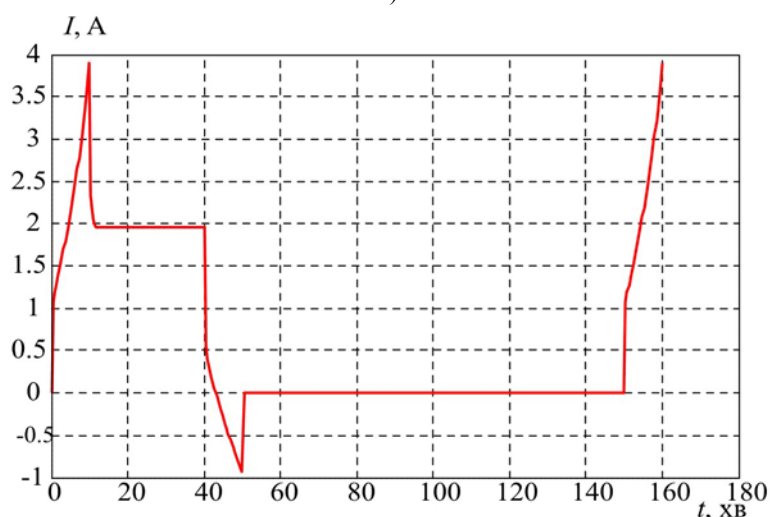
Рис. 3. Задані часові залежності температури охолодження $T_c(t)$ приладу для лікування захворювань шкіри: а) режим 1 – охолодження до -30°C , б) режим 2 – охолодження до -20°C .

У першому режимі (рис. 3а) за 10 секунд повинно досягатися охолодження до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, в другому (рис. 3б) – до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, тривати до 30 с з подальшим прогрівом до початкової температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 10 с.

На рис. 4 показані розраховані періодичні функції керування струмом $I(t)$ живлення термоелектричного модуля, які забезпечують задані часові залежності температури охолодження для відповідних режимів роботи приладу (рис. 3). Очевидно, що ці функції мають періодичний характер. У першому режимі (рис. 4а) протягом 10 секунд струм необхідно підвищити майже до 7 А, надалі протягом декількох секунд знизити його величину до 2.8 А, щоб підтримувати охолодження на рівні $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 с. Надалі для прогріву змінюють напрямок струму на протилежний, протягом 10 с підвищують його величину до 1 А і вимикають. Аналогічну часову залежність струму необхідно реалізувати в другому режимі роботи приладу (рис. 4б) з тією різницею, що для охолодження до рівня $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ достатньо підняти струм до величини біля 4 А і знизити до 1.95 А.



а)



б)

Рис. 4. Розраховані функції керування струмом живлення $I(t)$ термоелектричного модуля:
а) режим 1 – охолодження до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) режим 2 – охолодження до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для побудови комп'ютерної моделі шкіри людини, на поверхні якої знаходиться

охладжуючий елемент використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [23], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з врахуванням кровообігу та метаболізму. Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків у біологічній тканині здійснювався методом скінченних елементів, суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінченних елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінченних елементів.

У циліндричній системі координат було створено тривимірну комп'ютерну модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент, який імітує робочий інструмент термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри. Комп'ютерна модель представляє собою об'єм біологічної тканини з ізотропними тепловими властивостями. На поверхні шкіри розміщено охолоджуючий елемент із матеріалу з високою теплопровідністю (мідь).

Для опису процесу теплообміну у шкірі людини у роботі використано рівняння [24]:

$$\rho_{шкіра} C_{ршкіра} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_{шкіра} \nabla T) + (\rho C_p)_{кров} \omega_b (T_a - T) + q_m, \quad (5)$$

де $\rho_{шкіра}$ – густина шкіри людини;
 $C_{ршкіра}$ – питома теплоємність шкіри людини;
 $\kappa_{шкіра}$ – теплопровідність шкіри людини;
 $\rho_{кров}$ – густина крові людини;
 $C_{ркров}$ – питома теплоємність крові людини;
 ω_b – перфузія крові людини;
 T_a – температура артеріальної крові ($T_a=37^\circ\text{C}$);
 T – температура біологічної тканини;
 q_m – тепло, що виділяється внаслідок метаболізму.

Рівняння теплообміну в біологічній тканині (5) розв'язується з наступними граничними умовами (6), в результаті чого визначають розподіл температури $T(x,y,z)$

$$\begin{cases} Q|_{x=0} = 0, & Q|_{y=0} = 0, \\ Q|_{x=a} = 0, & Q|_{y=a} = 0, \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} T|_{z=0} = 37^\circ\text{C}, \\ q|_{z=b} = \alpha \cdot (T_0 - T), \end{cases}$$

де Q – густина теплового потоку, T – температура всередині біологічної тканини, T_0 – температура оточуючого середовища, α – коефіцієнт теплообміну, $a = 20$ – максимальне значення координат x та y , $b = 43$ – максимальне значення координати z .

Теплофізичні властивості шарів шкіри людини наведено в таблиці.

Таблиця

Теплофізичні властивості шарів шкіри людини [25 – 28]

Шари шкіри	Властивість	Значення	Одиниці вимірювання
Епідерміс	Теплопровідність, $\kappa_{шкіри}$	0.24	Вт/м·К
	Густина, $\rho_{шкіри}$	1200	кг/м ³
	Питома теплоємність, $C_{ршкіри}$	3590	Дж/кг·К
	Товщина, h	8×10^{-5}	м
	Перфузія, ω_b	0	с ⁻¹
Дерміс	Теплопровідність, $\kappa_{шкіри}$	0.45	Вт/м·К
	Густина, $\rho_{шкіри}$	1200	кг/м ³
	Питома теплоємність, $C_{ршкіри}$	3300	Дж/кг·К
	Товщина, h	2×10^{-3}	м
	Перфузія, ω_b	0.00125	с ⁻¹
Підшкірно-жирова клітковина	Теплопровідність, $\kappa_{шкіри}$	0.19	Вт/м·К
	Густина, $\rho_{шкіри}$	1000	кг/м ³
	Питома теплоємність, $C_{ршкіри}$	2500	Дж/кг·К
	Товщина, h	1×10^{-2}	м
	Перфузія, ω_b	0.00125	с ⁻¹
Внутрішня тканина	Теплопровідність, $\kappa_{шкіри}$	0.5	Вт/м·К
	Густина, $\rho_{шкіри}$	1000	кг/м ³
	Питома теплоємність, $C_{ршкіри}$	4000	Дж/кг·К
	Товщина, h	3×10^{-2}	м
	Перфузія, ω_b	0.00125	с ⁻¹

На рис. 5 – 7 наведено розподіли температури в об'ємі шкіри людини, на поверхні якої розміщено охолоджуючий елемент з температурами $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ та $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$ за експозиції, яка дорівнює 30 секундам.

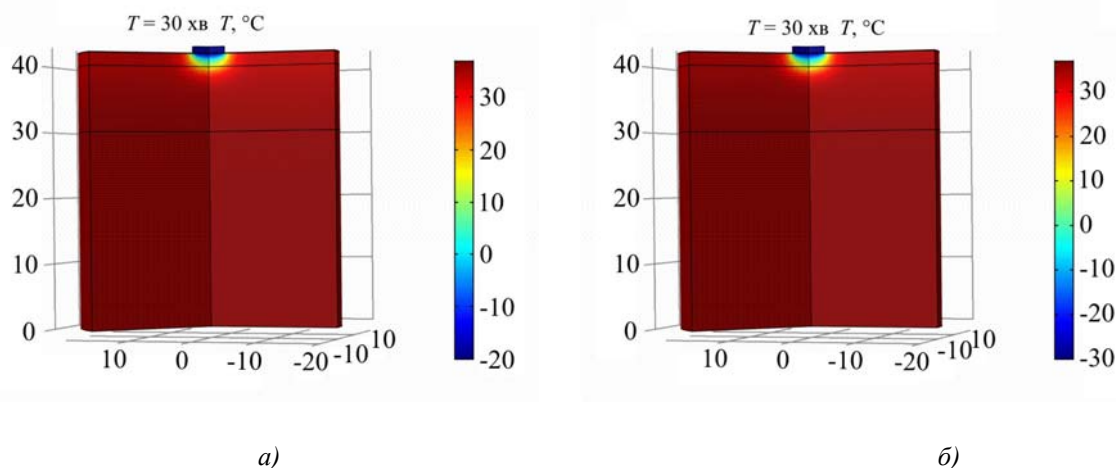


Рис. 5. Розподіл температури в об'ємі шкіри, на поверхні якої розміщено охолоджуючий елемент при температурі $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ (а) та $T = -30\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

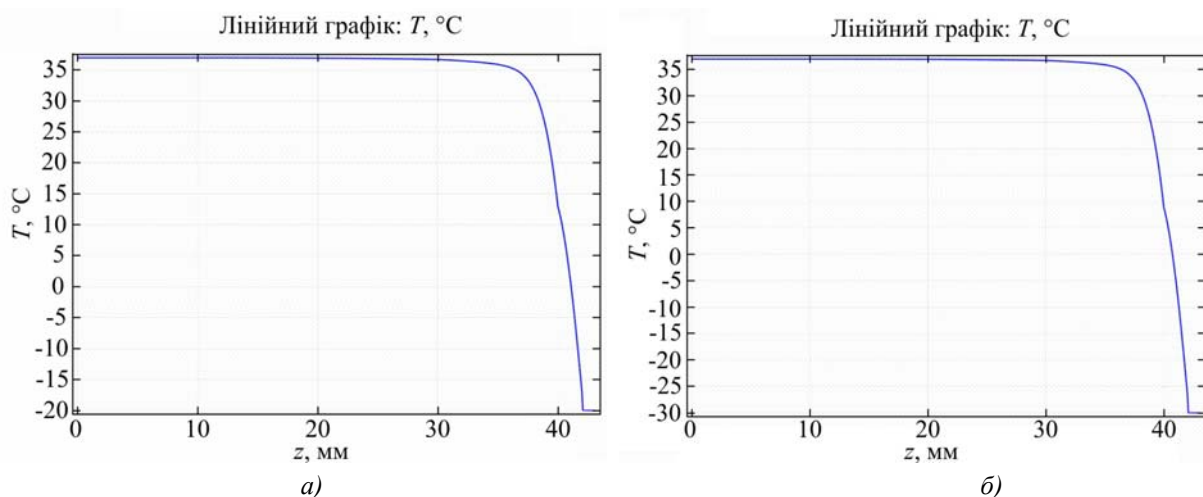


Рис. 6. Розподіл температури по координаті z в об'ємі шкіри, на поверхні якої розміщено охолоджуючий елемент при температурі $T = -20^\circ\text{C}$ (а) та $T = -30^\circ\text{C}$ (б)

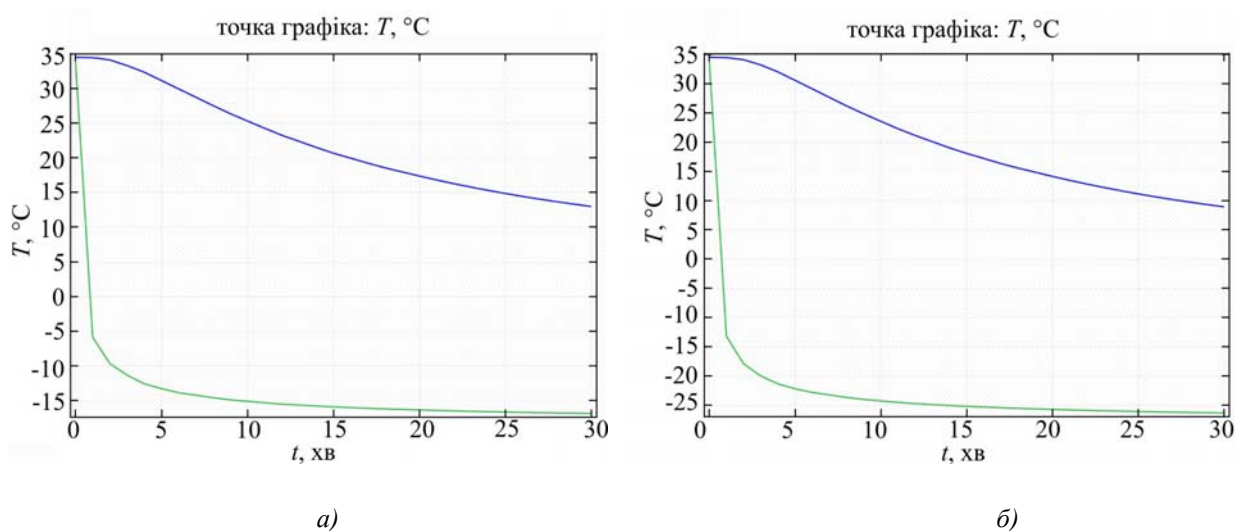


Рис. 7. Розподіл температури на межі епідермісу і дермісу (а) та на межі дермісу і жирової клітковини при температурах крововливу $T = -20^\circ\text{C}$ (а) та $T = -30^\circ\text{C}$ (б)

Таким чином, отримані результати комп'ютерного моделювання дають можливість підвищити точність прогнозування впливу холоду на шкіру людини та отримати позитивний результат лікування захворювань шкіри і уникнути небажаних травм при цьому.

Висновки

1. За допомогою комп'ютерного моделювання визначено оптимальні часові функції керування струмом живлення термоелектричного модуля у приладі для лікування захворювань шкіри, якими забезпечуються задані часові залежності температури охолодження на поверхні шкіри.
2. Встановлено, що знайдені функції використовуються для конструювання та автокалібрування спеціального електронного регулятора, що забезпечує роботу системи автоматичного керування процесом нестационарного охолодження у приладі для лікування захворювань шкіри.

3. Шляхом комп'ютерного моделювання визначено розподіли температури у різних шарах шкіри людини при температурах охолоджуючого елемента $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ при експозиції 30 секунд.

Література

1. Дерматология, венерология. Учебник / Под редакцией. Степаненко В.И. Киев. 2012. 904 с.
2. Ахтямов С.Н. Практическая дерматокосметология. / Ахтямов С.Н., Бутов Ю.С. Учебное пособие. Москва. – 2003. – 394 с.
3. Буренина И.А. Современные методики криотерапии в клинической практике. / Буренина И.А. Вестник современной клинической медицины. 2014 Том 7. приложение 1. – 57 – 61 с.
4. Histological Comparison of Two Cryopeeling Methods for Photodamaged Skin. / Deonizio J., Werner B., Fabiane A. Mulinari-Brenner. // Hindawi Publishing Corporation. – 2014. – p. 1 – 5.
5. Mourot L. Jacques regnard hyperbaric gaseous cryotherapy: effects on skin temperature and systemic vasoconstriction. archives of physical medicine and rehabilitation. / Mourot L., Cluzeau C. November 2007. – 1339 – 1343 p.
6. Земсков В.С. Низкие температуры в медицине / Земсков В.С. Гасанов Л.И. К.: Наукова думка. – 1988. – 278 с.
7. Практическая криомедицина. / Грищенко В.И., Сандомирский Б.П., Колонтай Ю.Ю. К.: Здоровье. – 1987. – 248 с
8. Пономаренко Г. Н. Физиотерапия в косметологии. / Пономаренко Г. Н. СПб.: ВМедА, – 2002. – 356 с.
9. Задорожный Б.А. Криотерапия в дерматологии (Библиотека практического врача). / Задорожный Б.А. К.: Здоров'я. – 1985. – 72 с.
10. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. / Анатичук Л.И. К.: Наук. думка. – 1979. – 768 с.
11. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. / Коленко Е.А. Л.: Наука, 1967. – 283с.
12. Анатичук Л.І. Комп'ютерне моделювання локального теплового впливу на шкіру людини. / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. // Термоелектрика. – 2017. – № 1. – С. 66 – 75.
13. Кобилянський Р.Р. Про перспективи використання термоелектрики для лікування захворювань шкіри холодом. / Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. Т. 5, Вип. 1. Чернівці: Чернівецький національний університет. – 2016. – С. 67 – 72.
14. Сучасні методи кріовпливу у дерматологічній практиці. / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я., Перепічка М.П. // Клінічна та експериментальна патологія. – 2017. – Том XVI. – №1(59). – С. 150 – 156.
15. Про використання термоелектричного охолодження в дерматології та косметології. / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. // Термоелектрика. – 2015. – № 3. – С. 57 – 71.
16. Оптимальне керування часовою залежністю температури охолодження в термоелектричних пристроях. / Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. // Термоелектрика. – 2016. – № 5.
17. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . / Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. М: Наука, – 1972. – 320 с.

18. Пат. 107922 Україна, МПК H01L 35/00. Спосіб комплексного лікування рожевих вугрів (розацеа) / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобылянський Р.Р., Каденюк Т.Я.; Інститут термоелектрики. – № u201512940; заявл. 28.12.2015; опубл. 24.06.2016, Бюл. № 12.
19. Пат. 108563 Україна, МПК H01L 35/00. Спосіб комплексного лікування вугрів звичайних (акне) / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобылянський Р.Р., Каденюк Т.Я.; Інститут термоелектрики – № u201512941; заявл. 28.12.2015; опубл. 25.07.2016, Бюл. № 14.
20. Пат. 108581 Україна, МПК H01L 35/00. Спосіб комплексного лікування пруріго / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобылянський Р.Р., Каденюк Т.Я.; Інститут термоелектрики. № u201600037; заявл. 04.01.2016; опубл. 25.07.2016, Бюл. № 14.
21. Пат. 108582 Україна, МПК H01L 35/00. Спосіб комплексного лікування верукозних форм червоного плоского лишая / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобылянський Р.Р., Каденюк Т.Я.; Інститут термоелектрики. – № u201600039; заявл. 04.01.2016; опубл. 25.07.2016, Бюл. № 14.
22. Bause H. Kryotherapie lokalisierter klassischer Hämangiome // Monatschrift Kinderheilkunde. Volume 152, Issue 1, 2004, pp. 16-22 (<https://doi.org/10.1007/s00112-003-0867-y>).
23. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. 2010. 804 p.
24. Pennes H.H. Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm / Pennes H.H. // J. Appl. Physiol. – 1948. – Vol. 1. – no. 2. – P. 93 – 122.
25. Gordon G. R. Mathematical model of the human temperature regulatory system. Transient cold exposure response. / Gordon G. R., Roemer R.B., Horvath S.M. // IEEE Trans. Biomed. Eng. – 1976. – Vol. 23. – №5. – P. 434 – 444.
26. Jiang S.C. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries / Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. // Burns. – 28. – 2002. – p. 713 – 717.
27. Cetingul M.P. Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique / Cetingul M.P., Herman C. // IEEE. – 2008. – p. 1219 – 1222.
28. Ciesielski M. Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer / Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. // Science. – 2011. – 1(10). – p. 11 – 20.

Надійшла до редакції 20.05.2017

Анатичук Л.І.^{1,2} *ак. НАН України*, **Вихор Л.М.**¹ *доктор фіз.-мат. наук*,
Кобылянський Р.Р.^{1,2} *канд. фіз.-мат. наук*, **Каденюк Т.Я.**¹

¹Інститут термоелектричності, ул. Науки, 1, Черновці, 58029, Україна;
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Черновицький національний університет ім. Ю.Федьковича,
ул. Коцюбинського, 2, Черновці, 58000, Україна
e-mail: anatysh@gmail.com

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ І ОПТИМІЗАЦІЯ
ДИНАМІЧЕСКИХ РЕЖИМІВ РАБОТИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕСЬКОГО
ПРИБОРА ДЛЯ ЛЕЧЕННЯ ЗАБОЛЕВАНЬ КОЖИ**

В работе приведены результаты компьютерного моделирования оптимальных динамических режимов работы термоэлектрического прибора для лечения заболеваний кожи. Используя пакет прикладных программ COMSOL Multiphysics выполнено компьютерное моделирование и получены распределения температуры в коже человека под влиянием охлаждения. Определены оптимальные временные функции управления током питания термоэлектрического модуля в приборе для лечения заболеваний кожи, которыми обеспечиваются заданные временные зависимости температуры охлаждения на поверхности кожи. Ббл. 28, рис. 7, табл. 1.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, оптимальный динамический режим, нестационарное термоэлектрическое охлаждение, прибор для лечения заболеваний кожи.

L.I. Anatyshuk^{1,2} *acad. National Academy of Sciences of Ukraine,*
L.M. Vikhor¹ *doctor fiz.-mat. Science,*
R.R. Kobylanskyi^{1,2} *Candidate fiz.-mat. Science,* **T.Ya. Kadenyuk**¹

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES Ukraine,
Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
e-mail: anatysh@gmail.com;

Yu.Fedkovich Chernivtsi National University,
²Kotsyubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine
e-mail: anatysh@gmail.com;

COMPUTER SIMULATION AND OPTIMIZATION OF THE DYNAMIC OPERATING MODES OF THERMOELECTRIC DEVICE FOR TREATMENT OF SKIN DISEASES

The paper presents the results of computer simulation of optimal dynamic operating modes of thermoelectric device for treatment of skin diseases. With the aid of COMSOL Multiphysics software package, computer simulation was performed and temperature distributions in human skin due to cooling effect were obtained. Optimal time control functions of thermoelectric module supply current in the device for treatment of skin diseases were determined which ensure given time dependences of cooling temperature on the skin surface. Bibl. 28, Fig. 7, Table 1.

Key words: computer simulation, optimal dynamic mode, non-steady state thermoelectric cooling, device for treatment of skin diseases.

References

1. *Dermatologiya, venerologiya. Uchebnik [Dermatology, venerology. Textbook].* Stepanenko V.I. (Ed). (2012). Kyiv: KIM [in Ukrainian].
2. Akhtiamov S.N., Butov Yu.S. (2003). *Prakticheskaya dermatokosmetologiya. Uchebnoye posobiye. [Practical dermacosmetology. Manual].* Moscow: Meditsina [in Russian].
3. Burenina I.A. (2014). *Sovremennyye metodiki krioterapii v klinicheskoi praktike [Modern cryotherapy methods in clinical practice]. Vestnik sovremennoi klinicheskoi meditsiny – Bulletin of Modern Clinical Medicine, 7, 1, 57 – 61 [in Russian]*
4. Deonizio J., Werner B., Fabiane A. Mulinari-Brenner. (2014). *Histological comparison of two cryopeeling methods for photodamaged skin.* Hindawi Publishing Corporation, 2014, 1–5.

5. Mourot L., Cluzeau C., Regnard J. (2007). Hyperbaric gaseous cryotherapy: effects on skin temperature and systemic vasoconstriction. *Archives of physical medicine and rehabilitation*, November 2007, 1339 – 1343.
6. Zemskov V.S., Gasanov L.I. (1988). *Nizkiiye temperatury v meditsine [Low temperatures in medicine]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
7. Hryshchenko V.I., Sandomyrskyi B.P., Kolontai Yu.Yu. (1987). *Prakticheskaiia kriomeditsina [Practical cryomedicine]*. Kyiv: Zdorovie [in Russian].
8. Ponomarenko G.N. (2002). *Fizioterapiia v kosmetologii [Physiotherapy in cosmetology]*. St.Petersburg: Voienno-Meditsinskaia Akademia [in Russian].
9. Zadorozhnyi B.A. (1985). *Krioterapiia v dermatologii (Biblioteka prakticheskogo vracha). [Cryotherapy in dermatology (Library of practicing physician)]*. Kyiv: Zdorovie [in Russian].
10. Anatyshchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva [Thermoelements and thermo- electric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
11. Kolenko E.A. (1967). *Termoelektricheskie okhlazhdaiushchiie pribory [Thermoelectric cooling devices]*. Leningrad: Nauka [in Russian].
12. Anatyshchuk L.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2017). Komp'ютерне моделювання локального теплового впливу на шкіру людини [Computer simulation of local thermal effect on human skin]. *Termoelektryka-Thermoelectricity*, 1, 66 – 75 [in Ukrainian].
13. Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2016). Pro perspektyvy vykorystannia termoelektryky dlia likuvannia zakhvoriuvan shkiry kholodom [On the prospects of using thermoelectricity for treatment of skin diseases with cold]. *Naukovy visnyk Chernivetskogo universitetu: zbirnyk naukovykh prats. Fyzyka. Elektronika - Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Collection of Scientific Papers. Physics. Electronics*, 5, 1, 67 – 72 [in Ukrainian].
14. Anatyshchuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya., Perepichka M.P. (2017). Suchasni metody kriovpluvu u dermatologichnii practytsi [Modern cryotherapy methods in dermatology practice]. *Klinichna ta eksperymentalna patologia – Clinical and Experimental Pathology*, XVI, 1(59), 150 –156 [in Ukrainian].
15. Anatyshchuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2015). Pro vykorystannia termoelektrychnoho okholodzhennia v dermatologii ta kosmetologii [On the use of thermoelectric cooling in dermatology and cosmetology]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 3, 57 – 71 [in Ukrainian].
16. Anatyshchuk L.I., Vikhor L.M., Kotsur M.P., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2016). Optymalne keruvannia chasovoiiu zalezhnistiu temperatury okholodzhennia v termoelektrychnykh prystroiakh [Optimal control of time dependence of cooling temperature in thermoelectric devices]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 5 [in Ukrainian].
17. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskie materialy na osnove Bi2Te3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi2Te3]*. Moscow: Nauka [in Russian].
18. *Patent of Ukraine №107922*. (2016). Anatyshchuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of acne rosacea [in Ukrainian].
19. *Patent of Ukraine №108563*. (2016). Anatyshchuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of acne vulgaris [in Ukrainian].
20. *Patent of Ukraine №108581*. (2016). Anatyshchuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of prurigo [in Ukrainian].

21. *Patent of Ukraine № 108582*. Anatyebuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya. Method for complex treatment of verrucose forms of lichen ruber planus [in Ukrainian]. .
22. Bause H. Kryotherapie lokalisierter klassischer Hämangiome // *Monatsschrift Kinderheilkunde*. Volume 152, Issue 1, 2004, pp. 16-22 (<https://doi.org/10.1007/s00112-003-0867-y>).
23. *COMSOL Multiphysics User's Guide* (2010). COMSOLAB.
24. Pennes H.H. (1948). Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm *J. Appl. Physiol.*, 1(2), 93 – 122.
25. Gordon G. R., Roemer R.B., Horvath S.M. (1976). Mathematical model of the human temperature regulatory system. Transient cold exposure response. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 23(5), 434 – 444.
26. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. (2002). Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries *Burns*, 28, 713 – 717.
27. Cetingul M.P., Herman C. (2008). Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique *IEEE*, 1219 – 1222.
28. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. (2011). Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science*, 1(10), 11 – 20.

Submitted 20.05.2017

Анатичук Л.І.^{1,2} *ак. НАН України*, **Разіньков В.В.¹** *канд. фіз.-мат. наук,*
Бухарасва Н.Р.¹, **Кобилянський Р.Р.^{1,2}** *канд. фіз.-мат. наук.*

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatysh@gmail.com;*

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: anatysh@gmail.com

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ БРАСЛЕТ

У роботі досліджено можливість використання тепла тіла людини для живлення малопотужної медичної апаратури на прикладі термоелектричного браслету, встановлюваного на руці людини. Виконано проектування та розробку термоелектричного мікрогенератора для такого браслета. Наведено конструкцію, технічні характеристики та результати експериментальних випробувань розробленого термоелектричного браслета. Бібл. 26, рис. 13, табл. 3.

Ключові слова: термоелектричний браслет, термоелектричний мікрогенератор, тепло тіла людини, малопотужна медична апаратура.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. У даний час виникає дедалі більший інтерес до мініатюрної і переносної медичної апаратури діагностичного та лікувального призначення [1 – 6]. Винятково важливими є розробки мініатюрних приладів, які носяться на руці з метою безперервного вимірювання пульсу, артеріального тиску тощо [7]. Відомо, що близько 20 % летальних випадків пов'язані з гіпертонічними кризами, тому своєчасне їх виявлення та вжиття відповідних заходів є перспективним для збільшення тривалості та збереження життя людини. У світі досліджуються можливості створення мініатюрних наручних електрокардіографів, безпроводних автономних пульсометрів, наручних оксиметрів та іншої портативної діагностичної апаратури [8 – 15]. Однак створені до цього часу наручні пристрої хоч і мають необхідні енергетичні характеристики, проте у них наявні істотна маса та габарити, які перешкоджають задоволенню потреб споживачів [16 – 19].

Усі вказані вище прилади потребують для своєї роботи забезпечення електричною енергією. Використання гальванічних батарей хоча і вирішує це завдання, робить такий підхід недостатньо екологічно чистим, оскільки гальванічні батареї доводиться часто замінювати, а їх утилізація, як правило, не здійснюється. Крім того, за станом джерел живлення необхідно постійно стежити, їх необхідно систематично або заряджати, або замінювати, що створює додаткові незручності. До того ж це дороге, що також є недоліком такого електрозабезпечення [20].

Тому *метою даної роботи* є визначення можливості використання тепла тіла людини для живлення малопотужної медичної апаратури на прикладі термоелектричного браслета, встановлюваного на руці людини.

Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним мікрогенератором

Для проектування термоелектричного мікрогенератора для браслета необхідно створити фізичну модель і за допомогою комп'ютерного моделювання визначити розподіли температури в об'ємі біологічної тканини тіла людини та термоелектричному мікрогенераторі.

У відповідності з фізичною моделлю (рис. 1) ділянка біологічної тканини тіла людини являє собою структуру із трьох шарів шкіри (епідерміс 1, дерміс 2, підшкірний шар 3) і внутрішньої тканини 4 та характеризується теплопровідністю κ_i , питомою теплоємністю C_i , густиною ρ_i , швидкістю перфузії крові ω_i , густиною крові ρ_{kp} , теплоємністю крові C_{kp} і питомим тепловиділенням q_{met} внаслідок процесів метаболізму (табл. 1). Відповідні шари біологічної тканини 1 – 4 розглядаються як об'ємні джерела тепла q_i , де:

$$q_i = q_{met} + \rho_{kp} \cdot C_{kp} \cdot \omega_i \cdot (T_{kp} - T), \quad i = 1 \dots 4. \quad (1)$$

Геометричні розміри кожного такого шару складають a_i , b_i , l_i . Температури на границях відповідних шарів біологічної тканини складають T_4 , T_5 , T_6 , T_7 .

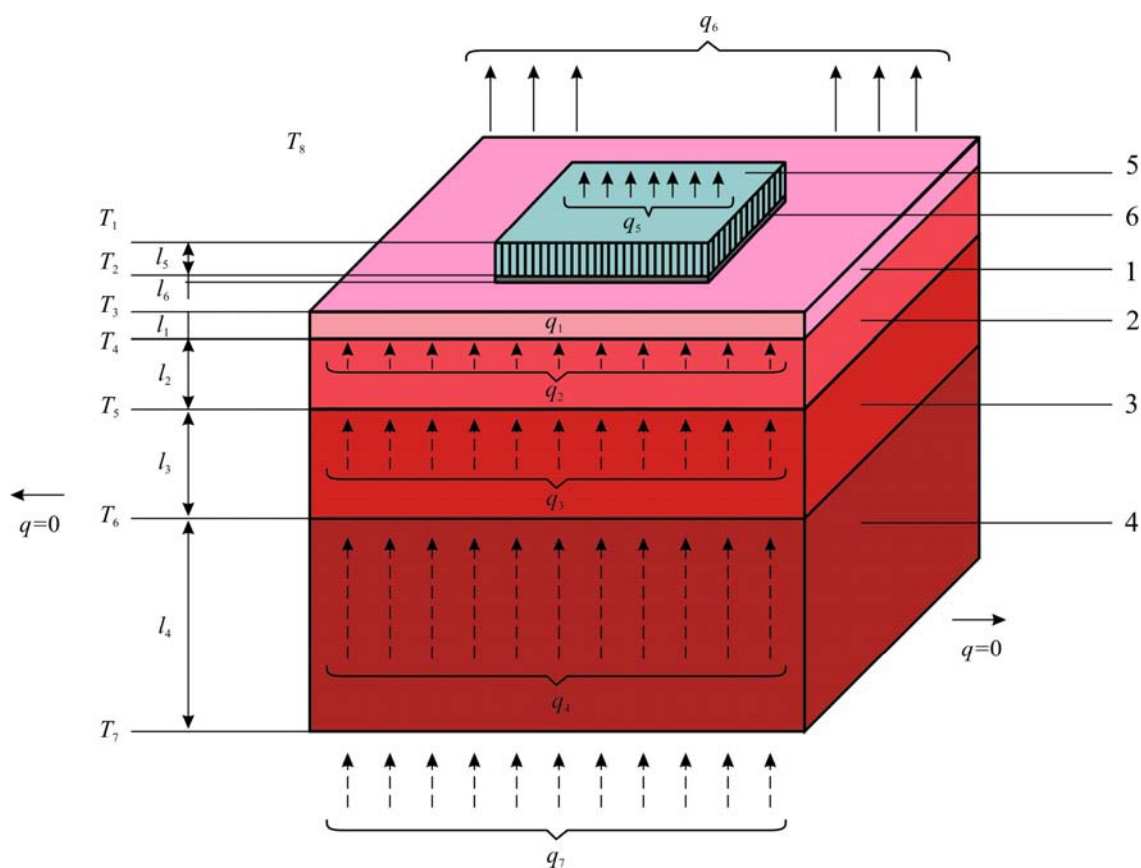


Рис. 1. Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним мікрогенератором:
1 – епідерміс, 2 – дерміс, 3 – підшкірний шар, 4 – внутрішня тканина, 5 – термоелектричний мікрогенератор, 6 – додатковий шар, що характеризує тепловий опір контакту термоелектричного мікрогенератора із поверхневим шаром шкіри (епідермісом).

Термоелектричний мікрогенератор 5 представляє собою прямокутний брусок з геометричними розмірами a_5 , b_5 , l_5 , що характеризується коефіцієнтом теплопровідності κ та питомою теплоємністю C .

Таблиця 1

Теплофізичні властивості біологічної тканини тіла людини [21-25]

Шари біологічної тканини	Товщина (мм)	Питома теплоємність (Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹)	Швидкість перфузії крові тканини (с ⁻¹)	Теплопровідність (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	Густина (кг·м ⁻³)
Епідерміс	0.08	3590	0	0.24	1200
Дерміс	2	3300	0.00125	0.45	1200
Підшкірний шар	10	2500	0.00125	0.19	1000
Внутрішня тканина	30	4000	0.00125	0.5	1000

Густина крові $\rho_{кр} = 1060$ (кг·м⁻³), теплоємність крові $C_{кр} = 3770$ (Дж·кг⁻¹·К⁻¹).

Поверхневий шар ділянки шкіри (епідерміс 1) з температурою T_3 перебуває в стані теплообміну з термоелектричним мікрогенератором 5 з температурою на поверхні контакту T_2 , а також з навколишнім середовищем з температурою T_8 , що враховано коефіцієнтом теплообміну α_1 та коефіцієнтом випромінювання ε_1 . Теплообмін шкіри шляхом потовиділення не враховується. Тепловий опір контакту термоелектричного мікрогенератора 5 із шаром епідермісу 1 враховано додатковим шаром 6 з геометричними розмірами a_6, b_6, l_6 та тепловим опором R_m . Вільна поверхня мікрогенератора 5 з температурою T_1 перебуває в стані теплообміну з навколишнім середовищем з температурою T_8 , що враховано коефіцієнтом теплообміну α_2 та коефіцієнтом випромінювання ε_2 . Питомий тепловий потік з поверхні термоелектричного мікрогенератора в навколишнє середовище складає q_5 , з вільної поверхні верхнього шару шкіри (епідермісу 1) – q_6 , а питомий тепловий потік внутрішніх органів людини – q_7 .

Оскільки фізична модель описує ділянку біологічної тканини із чотирьох шарів, причому в інших сусідніх шарах відбуваються однакові біохімічні процеси, то можемо вважати, що перетікання тепла вздовж шкіри не відбувається ($q = 0$).

Математичний опис і комп'ютерна модель

Для визначення параметрів термоелектричного мікрогенератора було виконано комп'ютерне моделювання шляхом використання пакета прикладних програм Comsol Multiphysics [26], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічних тканинах з врахуванням кровообігу та метаболізму. Рівняння теплообміну в біологічній тканині має наступний вигляд [21-25]:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_b \cdot (T_b - T) + q_{мет}, \quad (2)$$

де ρ_b – густина крові (кг/м³),
 C_b – питома теплоємність крові (Дж/кг·К),
 ω_b – швидкість кровообігу (1/с),
 T_b – температура крові людини (К), причому $T_b = 310.15$ К,
 $q_{мет}$ – кількість тепла від метаболізму (Вт/м³).

Доданок у лівій частині рівняння (2) представляє собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у правій частині цього рівняння являють собою відповідно швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності, перфузії та тепла метаболізму. Для даної фізичної моделі (рис. 1), тепло метаболізму приймається рівним нулю у порівнянні з іншими тепловими потоками цієї ділянки.

Рівняння теплообміну в біологічній тканині (2) розв'язувалося з відповідними граничними умовами (3) методом скінчених елементів, що використовується в комп'ютерній програмі Comsol Multiphysics (рис. 2):

$$\begin{cases} q|_{x=0} = 0, \\ q|_{x=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} q|_{y=0} = 0, \\ q|_{y=b} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} T|_{z=0} = 310.15 \text{ K}, \\ q_6|_{z=c} = \alpha_1 \cdot (T_0 - T) + \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot (T_0^4 - T^4), \\ q_5|_{z=c+l_s} = \alpha_2 \cdot (T_0 - T) + \varepsilon_2 \cdot \sigma \cdot (T_0^4 - T^4), \end{cases} \quad (3)$$

де q – густина теплового потоку, T – абсолютна температура, T_0 – температура оточуючого середовища, α – коефіцієнт теплообміну, ε – коефіцієнт випромінювання, σ – стала Больцмана.

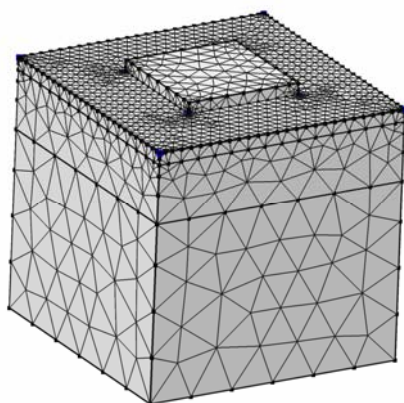


Рис. 2. Сітка методу скінчених елементів

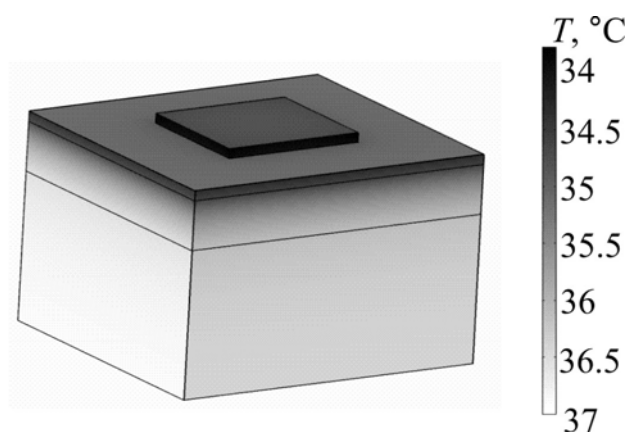


Рис. 3. Розподіл температури в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір.

Таким чином, шляхом комп'ютерного моделювання було отримано розподіли температури в об'ємі біологічної тканини тіла людини та термоелектричному мікрогенераторі

(рис. 3), а також побудовано ізотермічні поверхні та лінії густини теплового потоку в біологічній тканині (рис. 4).

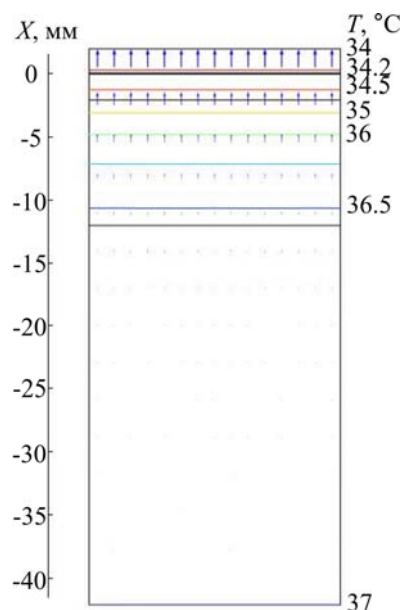


Рис. 4. Ізотермічні поверхні та лінії густини теплового потоку в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний мікрогенератор.

Проектування термоелектричного мікрогенератора для браслета

Виходячи з відомих конструкцій наручних браслетів, загальний об'єм термоелектричного мікрогенератора браслета повинен становити $150 \times 20 \times 3.6 \text{ мм}^3$. У даному випадку основна частина об'єму заповнюється термоелектричними модулями. При використанні модулів квадратної форми їх розміри складатимуть $20 \times 20 \times 3.6 \text{ мм}^3$ (рис. 5).

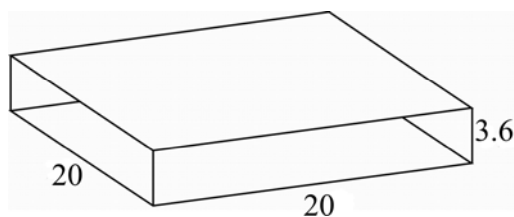


Рис. 5. Геометрія модулів для термоелектричного мікрогенератора.

Кількість модулів, відповідно, за цих умов буде становити 7 шт., що дасть загальну довжину 140 мм. Решта 10 мм будуть використані для створення проміжку між ними розміром близько 1.6 мм (рис. 6).

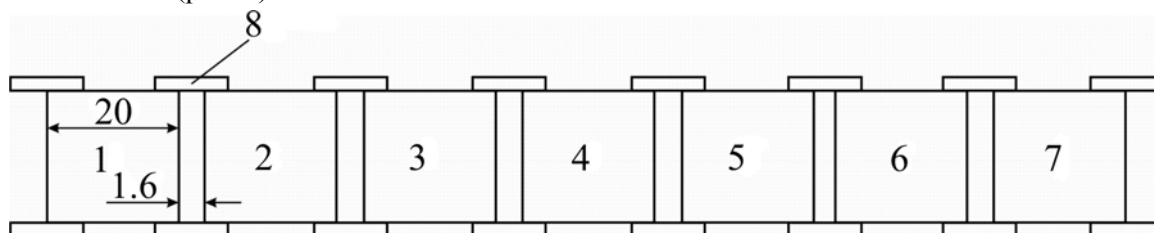


Рис. 6. Схема наручного термоелектричного браслету в розгорнутому вигляді:
1-7 – термоелектричні модулі, 8 – гнучке з'єднання модулів, що утворюють браслет.

Розглянемо вимоги до термоелектричних модулів. Конструкція кожного з таких модулів наведена на рис. 7.

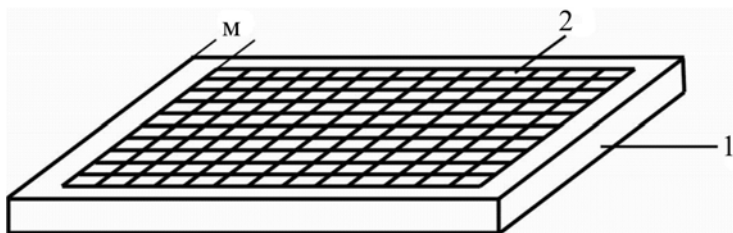


Рис. 7. Конструкція термоелектричного модуля для мікрогенератора:
1 – каркас, 2 – вітки із термоелектричного матеріалу.

При товщині каркасу 0.5 мм робоча поверхня модуля становить 19×19 мм². Кількість віток у термоелектричному модулі визначається наступним співвідношенням:

$$N = \frac{2 \cdot U}{\Delta T \cdot \alpha \cdot A}, \quad (4)$$

де U – ЕРС термоелектричного модуля, T – перепад температури на модулі, α – коефіцієнт термоЕРС матеріалу, A – кількість модулів у термоелектричному мікрогенераторі. За $U = 1.8$ В, $\Delta T = 0.4$ °С, $\alpha = 200 \cdot 10^{-6}$ В/К, $A = 7$ шт. отримуємо $N = 6400$. Таким чином, кількість віток 80×80 шт. Тут T отримано за допомогою комп'ютерного моделювання, α – коефіцієнт термоЕРС матеріалу на основі *Bi-Te*. Співвідношення (4) справедливе для напруги на узгодженому навантаженні. Розміри віток при цьому складають $0.23 \times 0.23 \times 3$ мм³, що відповідає технологічним можливостям відповідно до патентів UA № 93217 та UA №117719.

Внутрішній опір такого термоелектричного модуля визначається наступним чином:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{N \cdot l}{S_0}, \quad (5)$$

де σ – електропровідність матеріалу, l – довжина вітки 3 мм при площі поперечного перерізу $S_0 = 0.23 \times 0.23$ мм². Звідси $R = 3700$ Ом. Відповідно електричний опір мікрогенератора становитиме 26кОм.

Визначимо електричну потужність, що розвиває термоелектричний мікрогенератор:

$$W = \frac{U^2}{R} = 124, \quad (6)$$

що задовольняє технічним вимогам для живлення малопотужної медичної апаратури.

Для перевірки отриманих результатів був виготовлений експериментальний термоелектричний модуль розмірами $15 \times 15 \times 3$ мм³ з кількістю віток 3600 шт. і розмірами віток $0.23 \times 0.23 \times 3$ мм³. Внутрішній опір такого модуля становив 26 кОм.

Встановлений на руці людини такий термоелектричний модуль при температурі навколишнього середовища 20°С генерував електрорушійну силу 0.29 В і напругу на узгодженому навантаженні 0.145 В. Площа експериментального модуля становить 1/14 частину від проєктованого термоелектричного мікрогенератора. Таким чином, очікувана напруга мікрогенератора складає $0.145 \times 14 = 2.03$ В. Електрична потужність експериментального модуля дорівнює 8мкВт, тому відповідно очікувана потужність термоелектричного мікрогенератора буде складати $8 \text{ мкВт} \times 14 = 112$ мкВт, що відповідає технічним вимогам для живлення малопотужної електронної медичної апаратури.

Опис конструкції термоелектричного браслета

Результати експериментальних досліджень процесу знімання тепла з зап'ястя руки людини при використанні термоелектричних модулів розміром 20×20 мм (разом із захисною рамкою) показали, що зазначені розміри модулів вимагають певного коректування. Для більш щільного прилягання браслета до зап'ястя і досягнення хорошого теплового контакту гарячої сторони модулів до шкіри необхідно використовувати термоелектричні модулі розміром 13×26.5 мм. Приведений вище розрахунок зроблений для ідеальних умов, однак з врахуванням анатомічних особливостей руки людини загальну кількість термоелектричних модулів у браслеті необхідно збільшити з 7 до 12 шт.

Зовнішній вигляд відкоригованої конструкції термоелектричного модуля наведено на рис.8, де 1 – багатоелементна термоелектрична мікробатарея, 2 – захисна рамка з пластику із низькою теплопровідністю.

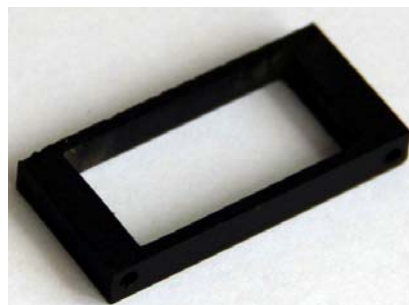
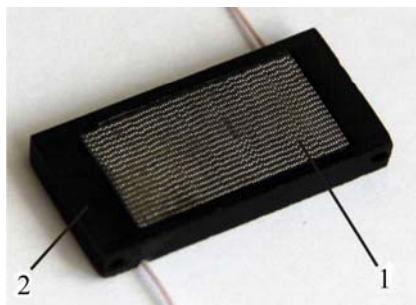


Рис. 8. Зовнішній вигляд відкоригованої конструкції термоелектричного модуля:
1 – багатоелементна мікробатарея, 2 – захисна рамка з пластику із низькою теплопровідністю.

Рис.9. Зовнішній вигляд захисної рамки.

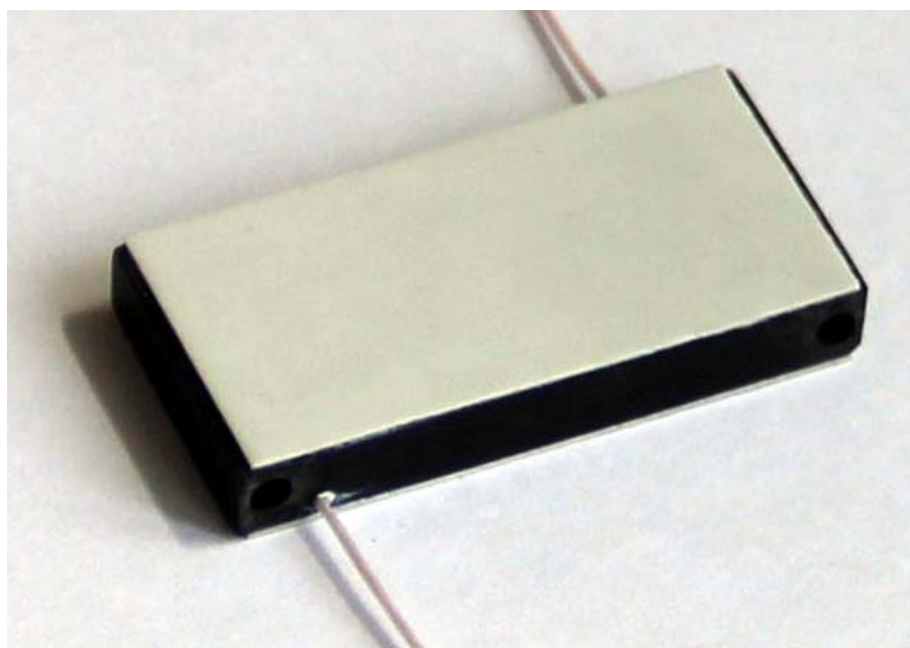


Рис. 10. Зовнішній вигляд зібраного термоелектричного генераторного мікро модуля.

Зовнішній вигляд захисної рамки наведено на рис. 9. На рис.10 показано зовнішній вигляд зібраного термоелектричного генераторного мікромодуля. Мікробатареї модуля зібрана з термоелектричних віток з поперечним перерізом $0.22 \times 0.22 \text{ мм}^2$ і висотою 3.5 мм (збільшення висоти віток від 3.0 до 3.5мм пов'язано з необхідністю збільшити тепловий опір мікрогенераторного модуля). Кількість віток у мікробатареї становить 3200шт. Габаритні розміри термобатареї складають $9.2 \times 19.5 \times 3.6 \text{ мм}^3$. Опір електричного струму окремого мікрогенераторного модуля при температурі $+27 \text{ }^\circ\text{C}$ становить $2.45 \text{ кОм} \pm 5 \%$. Загальний опір змінному струму браслета становить 29.01 кОм . В якості електроізолюючого теплопереходу використана керамічна пластина товщиною 0.25 мм. Матеріалом пластини є кераміка білого кольору Rubalit 708S з теплопровідністю $24 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Водопоглинання кераміки становить 0 %. Кераміка не є алергеном для людини. Габаритні розміри мікрогенераторного модуля з керамічними теплопереходами складають $27 \times 13 \times 4.2 \text{ мм}^3$.

Браслет сформований з 12 мікрогенераторних модулів. Для забезпечення щільного прилягання до зап'ястя руки мікрогенераторні модулі з'єднуються за допомогою 2-х ниток з високоміцної гуми діаметром 1.5 мм. Зазначені нитки пропускаються через отвори в захисній рамці. Щоб електричні виводи мікрогенераторних модулів не пошкоджувались, на гумових нитках між сусідніми мікрогенераторними модулями вставлені проміжні дерев'яні намистинки товщиною 2.8 мм. Електрична напруга з браслета виводиться на виводи довжиною (разом з лудженою частиною) 15 мм. Кембриком червоного кольору позначений плюсовий вивід, чорного кольору – мінусовий. Для установки браслета на зап'ястя його необхідно розтягнути і пропустити через нього долоню. Браслет повинен щільно облягати зап'ястя, тобто всі 12 шт. мікрогенераторних батарей повинні прилягати до поверхні шкіри зап'ястя. Якщо кисть руки тонка, то браслет слід встановити вище на передпліччя. Зовнішній вигляд термоелектричного браслета наведено на рис.11.



Рис. 11. Зовнішній вигляд термоелектричного браслета.

Результати експериментальних випробувань термоелектричного браслета

Експериментальні випробування термоелектричного браслета були проведені при температурі оточуючого середовища $+20 \text{ }^\circ\text{C}$, атмосферному тиску 736 мм рт. ст. та вологості

повітря 74 %. Випробування проводилися у спеціалізованій лабораторії, захищеній від переміщення потоків повітря. Браслет був одягнений на зап'ястя лівої руки молодого чоловіка. Випробування проводилися у 2-х положеннях передпліччя: вертикальному і горизонтальному. Вертикальне положення – коли лікоть спирався на поверхню столу, горизонтальне – коли передпліччя перебувало над поверхнею столу. При цьому відстань між поверхнею столу і нижньою частиною браслета становила близько 3 см. Під час проведення випробувань рука була нерухомою. Вихід на стаціонарні значення ЕРС термоелектричного браслета досягався через 3 хвилини з моменту його одягання на зап'ястя. На рис.12 наведено залежність вихідної напруги браслета від опору навантаження при горизонтальному і вертикальному положенні передпліччя. На рис.13 наведено залежності вихідної потужності браслета від величини опору навантаження (навантажувальні характеристики), зняті при зазначених вище умовах. Кожна наступна точка навантажувальної характеристики знімалася за умови встановлення стаціонарних значень електричного струму і напруги після зміни величини навантажувального опору.

Інша частина експериментальних випробувань проводилася у випадку, коли браслет знаходиться на зап'ясті опущеної руки. Проводилися дослідження впливу на величину максимальної вихідної потужності екранування зовнішньої площі браслета тканиною одягу, а також вплив руху руки при ходьбі та бігу. Результати випробувань, проведених при температурі оточуючого середовища $+20^{\circ}\text{C}$, наведені в табл. 2. З результатів випробувань видно, що екранування браслета одним шаром бавовняної тканини знижує його вихідну потужність на 13.2 %. Екранування двома шарами бавовняної тканини знижує його максимальну вихідну потужність на 50 %. Зазначені результати відповідають випадку, коли рука нерухома. Для рухів руки, характерних для ходьби і бігу, вихідна потужність різко збільшується.

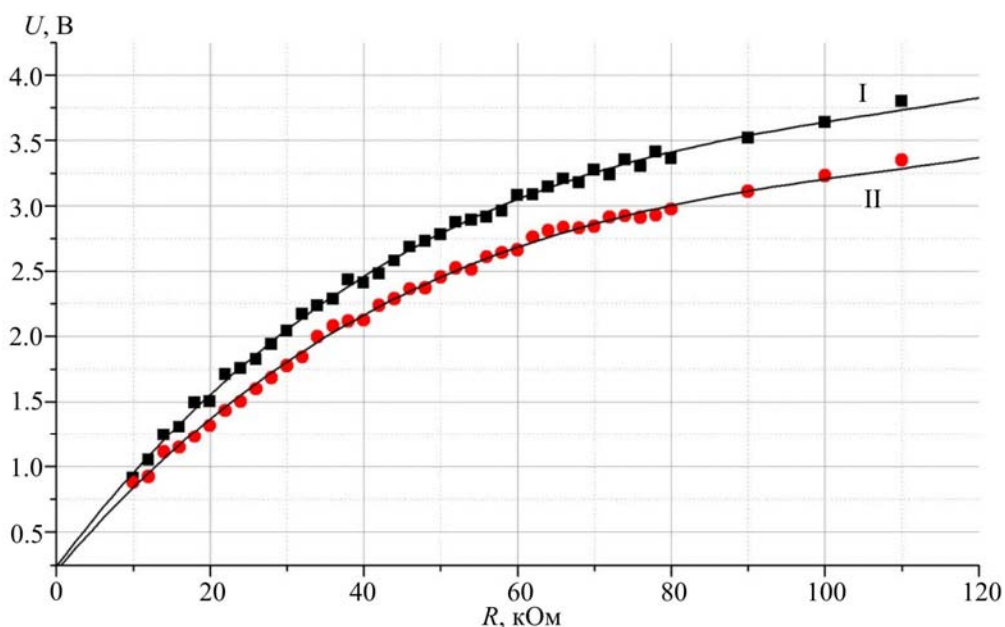


Рис. 12. Залежність вихідної напруги U браслета від опору навантаження R :
Крива I – передпліччя з браслетом розміщено вертикально;
Крива II – передпліччя з браслетом розміщено горизонтально.

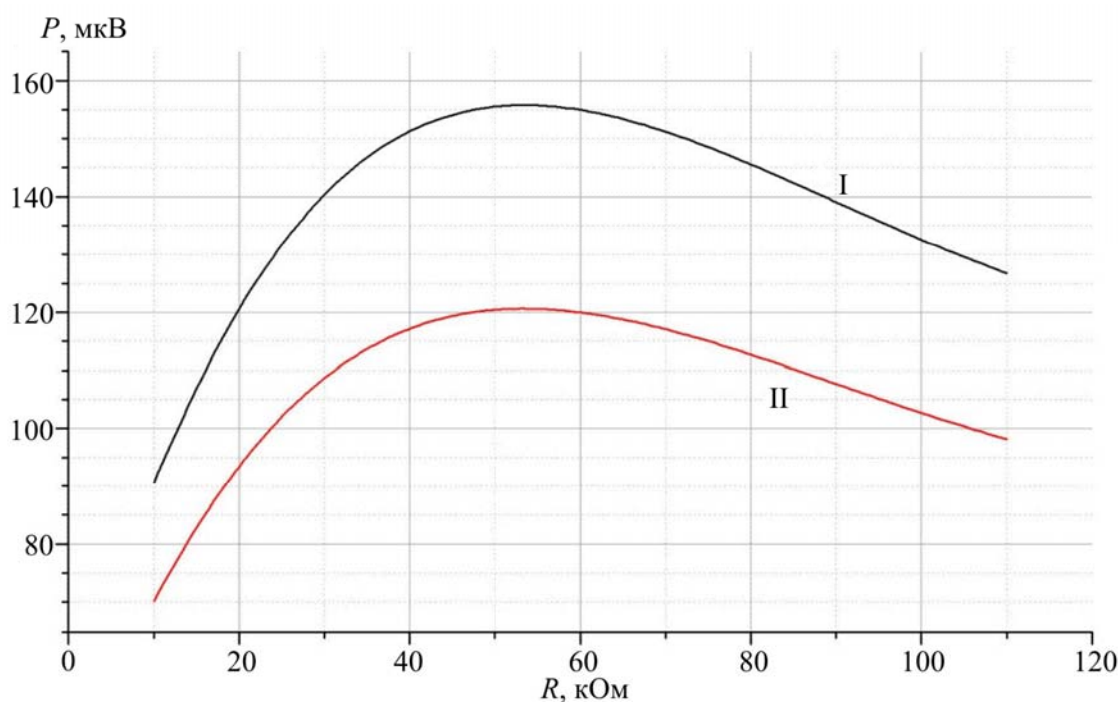


Рис. 13. Навантажувальні характеристики термоелектричного браслета:
Крива I – передпліччя з браслетом розміщено вертикально;
Крива II – передпліччя з браслетом розміщено горизонтально.

Таблиця 2

Результати експериментальних випробувань термоелектричного браслета

Умови випробувань	U_{\max} , В	W_{\max} , мкВт
Рука опущена вниз, браслет на зап'ясті нічим не екранується	2.45	120
Рука опущена вниз, браслет прикритий одношаровою тканиною рукава:		
- рука без руху	2.30	106
- рука повільно рухається вперед / назад (як при ходьбі)	2.90	168
- рука прискорено рухається вперед / назад (як при бігу)	3.90	304
Рука опущена вниз, браслет прикритий двошаровою тканиною рукава (манжет):		
- рука без руху	2.00	80
- рука повільно рухається вперед / назад (як при ходьбі)	2.40	115
- рука прискорено рухається вперед / назад (як при бігу)	3.30	218

У табл. 3 наведено результати експериментальних випробувань термоелектричного браслета.

Таблиця 3

Результати експериментальних випробувань термоелектричного браслета

№	Параметр	Експериментальні дані
1.	Робоча температура гарячої сторони мікрогенератора	34.6°C
2.	Генерована електрична напруга	2.5 ÷ 2.75 В
3.	Генерована електрична потужність	0.08 ÷ 0.15 мВт

Висновки

1. Досліджено можливість використання тепла тіла людини для живлення малопотужної електронної медичної апаратури на прикладі термоелектричного браслета, встановлюваного на руці людини. Встановлено, що розроблений термоелектричний браслет дає можливість генерувати 2.5 ÷ 2.75 В електричної енергії та 0.08 ÷ 0.15 мВт електричної потужності, що цілком достатньо для живлення портативної, зокрема наручної, медичної та іншої апаратури (пульсометрів, крокомірів, вимірювачів артеріального тиску, електрокардіографів, слухових апаратів, електронних медичних термометрів, наручних годинників, наручних оксиметрів, безпроводних електроенцефалографів тощо).
2. Розроблено конструкцію та виготовлено термоелектричний браслет, що за своїми енергетичними характеристиками не поступається кращим світовим аналогам, однак є істотно легшим та меншим за розмірами.
3. Проведено експериментальні випробування розробленого термоелектричного браслета. Встановлено, що електрична напруга і потужність такого браслета при ходьбі та бігу зростають у 1.7 і 2.8 разів відповідно у порівнянні зі станом спокою.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Анатичук Л.И. Термоэлектричество. Т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии. Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
3. Струтинская Л.Т. Термоэлектрические микрогенераторы. Современное состояние и перспективы использования // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2008. – №4. – с. 5-13.
4. V. Leonov and R. J. M. Vullers, "Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective", Journal of Renewable and Sustainable Energy 1, 062701 (2009).
5. M. Lossec, B. Multon, H. Ben Ahmed, and C. Goupil, "Thermoelectric generator placed on the human body: system modeling and energy conversion improvements", Eur. Phys. J. Appl. Phys. 52, 11103 (2010).
6. Y. Yang, J. Liu, "Evaluation of the power-generation capacity of wearable thermoelectric power generator", Front. Energy Power Eng. China 2010, 4(3): 346–357.

7. Заявка на корисну модель № u201315451 від 30.12.13. Пульсометр з термоелектричним джерелом живлення // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. – 2013.
8. Pat. 4106279 USA. Wrist watch incorporating a thermoelectric generator // J. Martin and C. Piguet. – 1978.
9. Pat. 6222114 USA. Portable Wrist Device // Mitamura Gen. – 2001.
10. Paradiso J., Starner T. Human Generated Power for Mobile Electronics // Low Power Electronics Design, CRC Press, Fall 2004.
11. Paradiso J. Energy Scavenging for Mobile Computing // Responsive Environments Group. MIT Media Lab. <http://www.media.mit.edu/resenv>.
12. Paradiso J., Starner T. Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics // IEEE CS. – №5. – 2005. – p. 18-27.
13. Snyder G.J. Small Thermoelectric Generators // The Electrochemical Society Interface. – Fall 2008. – p. 54 56.
14. K. Matsuzawa and M. Saka. Seiko human powered quartz watch. In M. Rose, editor, Prospector IX: Human-Powered Systems Technologies, pages 359–384, Auburn, AL, November 1997. Space Power Institute, Auburn Univ.
15. Leonov and Ruud J. M. Vullers. Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective. // Journal Of Renewable And Sustainable Energy. – 1, 2009.
16. Julien Penders, Bert Gyselinckx, Ruud Vullers Human: from technology to emerging health monitoring concepts// Holst Centre / IMEC-NL.
17. Vladimir Leonov, Tom Torfs, Ruud J.M. Vullers and Chris Van Hoof. Hybrid Thermoelectric–Photovoltaic Generators in Wireless Electroencephalography Diadem and Electrocardiography Shirt // Journal of Electronic Materials, Vol. 39, No. 9, 2010.
18. Vladimir Leonov and Ruud J. M. Vullers. Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective. // Journal Of Renewable And Sustainable Energy. – 1, 2009.
19. Vladimir Leonov, Tom Torfs, Chris Van Hoof and Ruud J. M. Vullers. Smart Wireless Sensors Integrated in Clothing: an Electrocardiography System in a Shirt Powered Using Human Body Heat// Sensors & Transducers Journal, Vol. 107, Issue 8, August 2009, pp. 165-176.
20. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Термоелектричне джерело живлення для електронного медичного термометра // ТКЭА. – №2. – 2014.
21. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries // Burns. – 28. – 2002. – p. 713-717.
22. Cetingul M.P., Herman C. Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique // IEEE. – 2008. – p. 1219-1222.
23. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose // Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science, 1(10) 2011, p. 11-20.
24. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan, Iulia Maria Carstea. Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue // Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements. – 2010. – p. 53-59.
25. Daniela Carstea, Ion Carstea, Iulia Maria Carstea. Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies // WSEAS Transactions on Systems and Control. – V.6. – №4. – 2011. – p. 115-124.
26. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.

Надійшла до редакції 20.05.2017

Анатичук Л.І.^{1,2} ак. НАН України, Разиньков В.В.¹ канд. физ.-мат. наук,
Бухараєва Н.Р.¹, Кобилянський Р.Р.^{1,2} канд. физ.-мат. наук

¹ Інститут термоелектричності НАН і МОН України,
ул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com;

² Чернівецький національний університет, ім. Юрія Федьковича,
ул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕСКИЙ БРАСЛЕТ

В работе исследована возможность использования тепла тела человека для питания малоомощной медицинской аппаратуры на примере термоэлектрического браслета, устанавливаемого на руке человека. Выполнено проектирование и разработку термоэлектрического микрогенератора для такого браслета. Приведена конструкция, технические характеристики и результаты экспериментальных испытаний разработанного термоэлектрического браслета. Библи. 26, рис. 13, табл. 3.

Ключевые слова: термоэлектрический браслет, термоэлектрический микрогенератор, тепло тела человека, малоомощная медицинская аппаратура.

L.I. Anatyshuk^{1,2} acad. National Academy of Sciences of Ukraine,
V.V. Razinkov¹ Candidate fiz.-mat. Science, N.R. Bukharaieva¹,
R.R. Kobylanskyi^{1,2} Candidate fiz.-mat. Science

¹ Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine, e-mail: anatysh@gmail.com;

² Yu. Fedkovich Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: anatysh@gmail.com;

THERMOELECTRIC BRACELET

This paper studies the possibility of using human heat for power supply to low-power medical equipment through the example of a wrist-wearable thermoelectric bracelet. A thermoelectric microgenerator for such a bracelet was designed and developed. The design, technical characteristics and results of experimental test of the developed thermoelectric bracelet are presented. Bibl. 26, Fig. 13, Table 3.

Key words: thermoelectric bracelet, thermoelectric microgenerator, human body heat, low-power medical equipment.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva: Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

2. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T.2. Termoelektricheskiie preobrazovateli energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
3. Strutinskaya L.T. (2008). Termoelektricheskiie mikrogeneratory. Sovremennoie sostoianie i perspektivy ispolzovaniia [Thermoelectric microgenerators. The state of the art and the prospects of use]. *Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, №4, 5-13 [in Russian].
4. Leonov V., Vullers R. J. M. (2009). Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 1, 062701.
5. Lossec M, Multon B., Ben Ahmed H., Goupil C. (2010). Thermoelectric generator placed on the human body: system modeling and energy conversion improvements. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 52, 11103.
6. Yang Y., Liu J. (2010). Evaluation of the power-generation capacity of wearable thermoelectric power generator. *Front. Energy Power Eng. China*, 4(3), 346–357.
7. *Application for utility model № u201315451* (2013). Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R. Pulse meter with a thermoelectric power supply [in Ukrainian].
8. *Patent of USA № 4106279* (1978). Martin J. and Piguet C. Wrist watch incorporating a thermoelectric generator.
9. *Patent of USA № 6222114*. (2001). Mitamura Gen. Portable wrist device.
10. Paradiso J., Starner T. (2004). Human generated power for mobile electronics. *Low Power Electronics Design*. Boca Raton: CRC Press.
11. Paradiso J. Energy scavenging for mobile computing. Responsive Environments Group. *MIT Media Lab*. Retrieved from <http://www.media.mit.edu/resenv>.
12. Paradiso J., Starner T. (2005). Energy scavenging for mobile and wireless electronics. *IEEE CS*, 5, 18-27.
13. Snyder G.J. (2008). Small thermoelectric generators . *The Electrochemical Society Interface*, 54 56.
14. Matsuzawa K. and Saka M. (1997). Seiko human powered quartz watch. M. Rose (Ed.). *Prospector IX: Human-powered systems technologies*. Auburn, AL: Space Power Institute, Auburn Univ.
15. Leonov V., Vullers Ruud J. M. (2009). Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 1, 062701.
16. Penders Julien, Gyselinckx Bert, Vullers Ruud. *Human: from technology to emerging health monitoring concepts*. Eindhoven: Holst Centre / IMEC-NL.
17. Leonov Vladimir, Torfs Tom, Vullers Ruud J.M., Van Hoof Chris (2010). Hybrid thermoelectric–photovoltaic generators in wireless electroencephalography diadem and electrocardiography shirt. *Journal of Electronic Materials*, 39, 9.
18. Leonov Vladimir and Vullers Ruud J. M. (2009). Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 1.
19. Leonov Vladimir, Torfs Tom, Van Hoof Chris, Vullers Ruud J. M. (2009). Smart wireless sensors integrated in clothing: an electrocardiography system in a shirt powered using human body heat. *Sensors & Transducers Journal*, 107 (8), 165-176.

20. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantinovich I.A. (2014). Thermoelectric power supply for electronic medical thermometer. *Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 2.
21. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. (2002). Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries. *Burns*, 28, 713-717.
22. Cetingul M.P., Herman C.(2008). Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique. *IEEE*, 1219-1222.
23. Ciesielski M., Mochnecki B., Szopa R. (2011). Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science*, 1(10), 11-20.
24. Filipoiu Florin, Bogdan Andrei Ioan, Carstea Iulia Maria (2010). Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue. *Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements*. (Bucharest, Romania, April 20-22, 2010) (pp. 53-59).
25. Carstea Daniela, Carstea Ion, Carstea Iulia Maria (2011). Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies. *WSEAS Transactions on Systems and Control*, 6, 4, 115-124.
26. *COMSOL Multiphysics User's Guide*. (2010). COMSOLAB.

Submitted 20.05.2017

**Анатичук Л.І. акад. НАН України,
Мочернюк Р.М., Гаврилюк М.В., Андрусяк І.С.**

Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна, e-mail: *anatysh@gmail.com*

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ГЕНЕРАТОР, ЩО ВИКОРИСТОВУЄ ТЕПЛО НАГРІТИХ ПОВЕРХОНЬ

Наведено результати проектування та дослідження термоелектричного генератора, що працює від тепла нагрітих поверхонь номінальною потужністю 10 Вт. Розглянуто фізичну та комп'ютерну модель генератора, описано конкретну конструкцію, яка реалізує запропоновану модель. Представлено основні характеристики розробленого термогенератора. Показано принцип роботи та будову електронного блоку стабілізації вихідної напруги генератора. Бібл. 6, рис. 12.

Ключові слова: термоелектричний генератор, фізична модель, комп'ютерне проектування, електронний блок.

Вступ

На сьогоднішній день для автономної роботи різноманітної малопотужної побутової апаратури в місцях, де відсутнє енергопостачання або при знеструмленні електромереж зазвичай використовують хімічні джерела струму (ХДС). Однак, незважаючи на неперервне зростання якості хімічних джерел електричної енергії, вони все ж мають принципові недоліки: наявність саморозряду, малий ресурс роботи, обмежений термін зберігання та експлуатації за умов низьких температур. Відпрацьовані батарейки та акумулятори становлять серйозну небезпеку для навколишнього середовища, оскільки їх утилізація наразі є економічно невиправданою та малоефективною [1].

Тому актуальним є пошук нових джерел електричної енергії, у яких недоліки ХДС були б відсутніми. В цьому відношенні особливо перспективними стають термоелектричні джерела живлення, що працюють на органічному паливі. Такі термогенератори (ТЕГ) мають високий ресурс роботи, є надійними при використанні в екстремальних умовах і можуть працювати тривалий час без обслуговування [2].

Основний недолік відомих на даний час ТЕГ полягає в тому, що вони спроектовані під конкретний вид палива та тип пальника. Це робить їхню конструкцію непридатною для використання в інших джерелах тепла. В цій ситуації, особливо важливим з точки зору широкого практичного впровадження ТЕГ є створення універсального термоелектричного генератора, який працював би однаково ефективно на твердому, рідкому чи газоподібному паливі.

Означена проблема вирішується використанням в якості джерела тепла для термогенератора поверхні, яка нагрівається в результаті спалювання як дизеля, бензину, так і метану, пропан-бутану, дров'яних брикетів і т.п. В цьому випадку повністю відпадає необхідність розробляти індивідуальну для кожного пальника систему підводу тепла до генератора, що водночас зробить його конструкцію простішою та надійнішою. Оскільки ТЕГ розміщується на нагрітій поверхні, це дає можливість комбінувати в одну конструкцію генератора декілька однакових блок-секцій

невеликої потужності. Причому необхідний рівень електричної потужності генератора досягається шляхом використання відповідної кількості таких елементарних блоків.

Незважаючи на наведені переваги, аналіз літератури показує, що генератори даного типу представлені на світовому ринку лише кількома моделями. Зокрема російською компанією «Кріотерм» створено термоелектричні блоки електричною потужністю 2Вт та 25Вт, які призначені для встановлення на плоску поверхню твердопаливних печей [3]. Аналогами російських термоелектричних генераторів є розробки китайської фірми «Thermonamic Electronics (Jiangxi) Corp., Ltd.» потужністю 15Вт та 30Вт [4].

Тому метою даної роботи є розробка та дослідження термоелектричного генераторного блоку потужністю 10Вт, що використовує тепло нагрітих поверхонь.

Фізична модель та її математичний опис

На рис. 1 наведено фізичну модель термоелектричного генераторного блоку, яка містить термоелектричну батарею, теплообмінники для підведення і відведення тепла від батареї, вентилятор для інтенсифікації процесу відводу тепла і джерело тепла – рівномірно нагріту плоскопаралельну пластину.

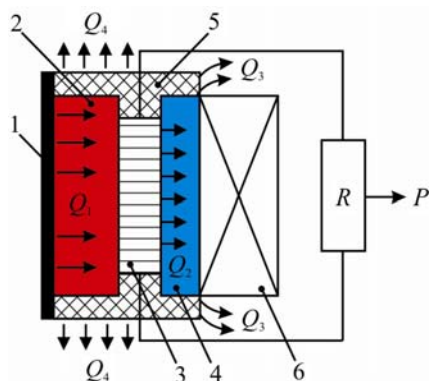


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного генераторного блоку: 1 – нагріта поверхня; 2 – гарячий теплообмінник; 3 – термоелектрична батарея; 4 – холодний теплообмінник; 5 – теплоізоляція; 6 – вентилятор.

Оскільки генератор встановлений на нагріту поверхню, у фізичній моделі не розглядаються процеси теплопереносу від реального джерела горіння палива до цієї поверхні. Крім того вважається, що температура нагрітої поверхні дорівнює температурі гарячого теплообмінника ТЕГ.

Таким чином, підведення тепла від нагрітої поверхні до гарячої сторони термобатареї та відведення тепла від холодних спайів ТЕБ до холодного теплообмінника здійснюється за рахунок теплопровідності та описується рівняннями:

$$Q_1 = \frac{\lambda_T S_T}{l_T} (T_T - T_G), \quad (1)$$

$$Q_2 = \frac{\lambda_m S_m}{l_m} (T_X - T_m), \quad (2)$$

де λ_T, λ_m – теплопровідність матеріалу гарячого і холодного теплообмінників; l_T, l_m, S_T, S_m – товщина та площа гарячого і холодного теплообмінників; T_T, T_m – температури гарячого і холодного теплообмінників; T_G, T_X – температура гарячої та холодної сторони ТЕБ відповідно.

Теплова потужність Q_3 відводиться від холодного теплообмінника шляхом примусової конвекції повітря у навколишнє середовище:

$$Q_3 = \alpha (T_m - T_0) S_m, \quad (3)$$

де α – коефіцієнт конвективного теплообміну між холодним радіатором і навколишнім середовищем, залежний від швидкості руху повітря; T_0 – температура навколишнього середовища.

Електрична потужність, яка генерується термобатареєю пропорційна Q_1 та ККД термобатареї η :

$$P_{ТЕБ} = Q_1 \eta, \quad (4)$$

Оскільки живлення вентилятора здійснюватиметься термоелектричною батареєю, вихідна потужність термоелектричного генератора:

$$P = P_{ТЕБ} - P_{ВЕНТ}, \quad (5)$$

де $P_{ВЕНТ}$ – споживана потужність вентилятора.

Основні втрати тепла Q_4 відбуваються на термобатареї через теплову ізоляцію:

$$Q_4 = \frac{\lambda S_T}{L} (T_B - T_0), \quad (6)$$

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

Таким чином, рівняння теплового балансу для обраної моделі термоелектричного генератора можна записати у вигляді:

$$\begin{cases} Q_1 = P + Q_2 + Q_4, \\ Q_2 = Q_3 + Q_4 \end{cases} \quad (7)$$

Розв'язок системи рівнянь теплового балансу (7) дає змогу визначити основні енергетичні та конструктивні параметри термоелектричного генераторного блоку.

Комп'ютерна модель та результати проектування

Проектування проводилось з використанням програмного середовища «Comsol Multiphysics» [5] чисельним методом скінченних елементів.

В якості термоелектричної батареї запропоновано використати розроблені в Інституті термоелектрики термоелектричні генераторні модулі «Алтек-1061» [6], які при надходженні необхідної кількості тепла до гарячої сторони і досягненні оптимальних робочих температур забезпечують генерування заданої електричної потужності. На рис.2 наведено тривимірне графічне зображення залежності електричної потужності P' та коефіцієнта корисної дії (ККД) η' від температури гарячої T_H і холодної T_C сторін термоелектричного модуля «Алтек-1061».

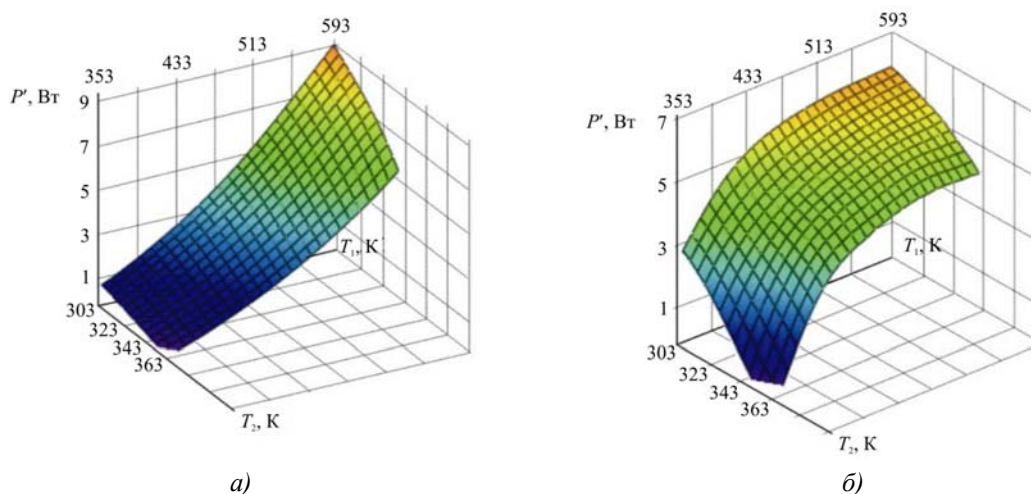


Рис. 2. Залежність електричної потужності P (а) і ККД η (б) від температури гарячої T_H і холодної T_C сторін термоелектричного модуля «Алтек-1061» [7].

З аналізу представлених на рис. 2 даних випливає, що для забезпечення вихідної електричної потужності термогенератора на рівні 10Вт (з урахуванням потужності вентилятора) необхідно 2 модулі «Алтек-1061». При цьому температура гарячої сторони модулів повинна становити 300-330°C, холодної – 60-70°C.

На рис. 3 наведено модель термоелектричного генераторного блоку, яка використовувалась для комп'ютерного проектування.

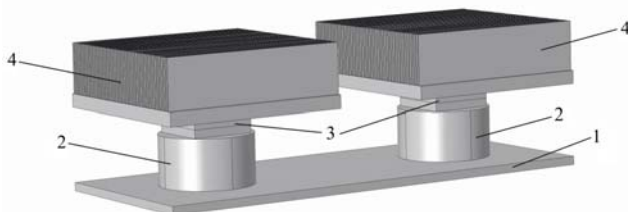


Рис. 3. Комп'ютерна модель термоелектричного генераторного блоку: 1 – тепловирівнююча пластина, 2 – гарячі теплообмінники, 3 – термоелектричні модулі, 4 – холодні повітряні теплообмінники.

Єдина відмінність між фізичною та вибраною комп'ютерною моделлю полягає в наявності пластини 1, яка призначена для вирівнювання температури на гарячих теплообмінниках, що є важливим у випадку, коли поверхня, на яку встановлюється ТЕГ є нерівномірно нагрітою.

В процесі комп'ютерного проектування у якості вхідних даних використовувались наступні величини:

- температура тепловирівнюючої пластини $T_G = 400$ °C;
- теплопровідність матеріалу та товщина пластини $\lambda_{пл} = 50$ Вт/м·К, $l_{пл} = 5$ мм;
- теплопровідність матеріалу гарячого та холодного теплообмінників $\lambda_T, \lambda_m = 140$ Вт/м·К;
- тепловий опір термоелектричного модуля $\kappa_m = 0.7$ м·К/Вт.
- температура навколишнього середовища $T_0 = 25$ °C.

При цьому вважали, що стоки тепла знаходяться у місцях розташування модулів, а на всіх інших границях накладені умови теплової адіабатичної ізоляції.

В результаті моделювання отримано розрахунковий розподіл температур у термоелектричному генераторному блоці (рис.4). З використанням цього розподілу визначались основні конструктивні характеристики термоелектричного генераторного блоку.

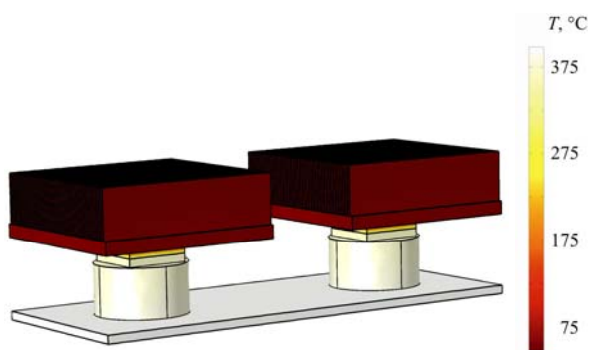


Рис. 4. Розподіл температур в комп'ютерній моделі ТЕГ.

На рис. 5 наведено знайдені залежності температури гарячої сторони модуля T_T від висоти гарячого теплообмінника.

З представлених на рис. 5 даних видно, що оптимальна висота гарячого теплообмінника, при якій досягається температура на гарячій стороні модуля 330 °C знаходиться в межах 25-30 мм. В цьому випадку для забезпечення температури холодної сторони модулів на рівні 60 – 70 °C необхідно щоб швидкість повітря, яким обдувається холодний теплообмінник становила ~ 2.5 м/с (рис. 6).

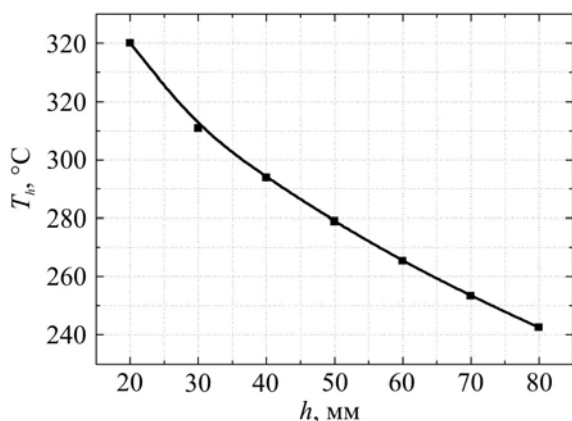


Рис. 5. Залежність температури гарячої сторони модуля T_G від висоти гарячого теплообмінника.

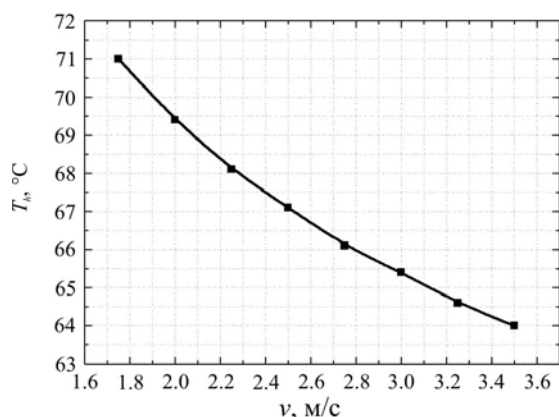


Рис. 6. Залежність температури холодної сторони модуля T_X від швидкості обдуву холодного теплообмінника.

Будова та принцип роботи термоелектричного генератора

На основі фізичної моделі та комп'ютерних розрахунків створено конструкцію термоелектричного генераторного блоку вихідною електричною потужністю 10 Вт, що використовує тепло нагрітих поверхонь.

Схематичне зображення та зовнішній вигляд термоелектричного генераторного блоку наведено на рис. 7.

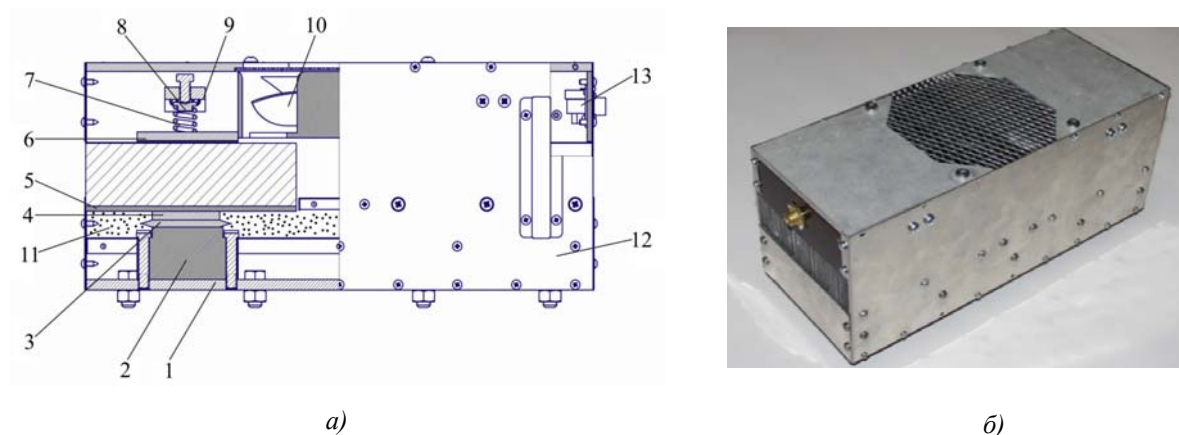


Рис. 7. Схема (а) та зовнішній вигляд (б) термоелектричного генераторного блоку:

- 1 – основа – тепловирівнююча пластина; 2 – гарячий теплообмінник; 3 – термоелектричний модуль; 4 – постамент холодного теплообмінника; 5 – холодний теплообмінник;
 6 – прижимна пластина; 7 – пружина; 8 – центруючий постамент; 9 – фіксуєча планка;
 10 – вентилятор; 11 – ізоляція; 12 – корпус; 13 – електронний блок стабілізації напруги вентилятора.

Через основу 1 термоелектричний генератор контактує з нагрітою поверхнею. До основи прикріплено гарячий теплообмінник 2, через який тепло від поверхні передається на гарячу сторону термоелектричного модуля 3. З холодної сторони модуля, через постамент 4, тепло розсіюється холодним ребреним теплообмінником 5. Інтенсифікація процесу відводу тепла з холодного теплообмінника в навколишнє середовище здійснюється за допомогою вентилятора 10. Внаслідок різниці температур між гарячою та холодною сторонами термоелектричний модуль генерує

електричний струм. Для зменшення втрат тепла термоперетворювач вміщено у шар ізолятора 11. Всі конструктивні елементи генератора об'єднано в одному металевому корпусі 12.

Надійний тепловий контакт термоелектричного модуля з холодним та гарячим теплообмінниками забезпечується притискним механізмом, що включає притискну пластину 6, пружину 7, центруючий постамент 8 та фіксуючу планку 9. Для визначення оптимальної притискаючої сили виконано ряд досліджень, результати яких наведено на рис. 8.

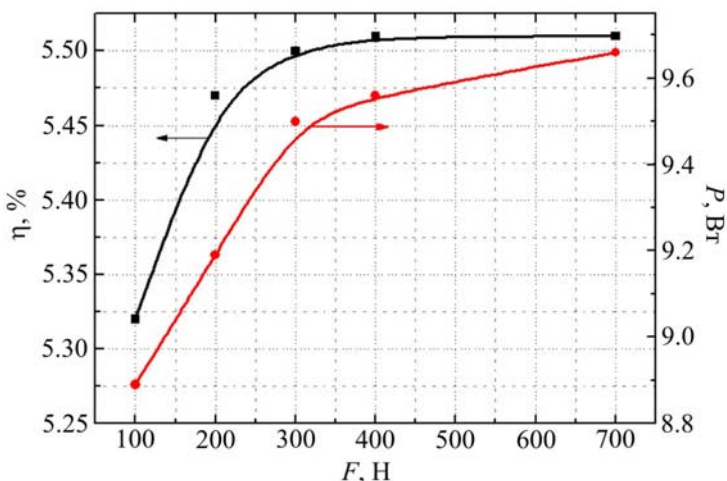


Рис. 8. Залежність електричної потужності P та ККД η термоелектричного модуля від сили прижиму.

З наведених даних слідує, що притискаюча сила в 300 Н (еквівалентно ~ 30 кГ) дозволяє підвищити потужність модуля з 8.9 Вт до 9.5 Вт. При цьому ефективність модуля зростає з 5.2 % до 5.45 %. Подальше збільшення величини притискаючої сили не веде до суттєвого покращення його характеристик.

Проте основна перевага такого притискного механізму полягає в здатності амортизувати вплив зовнішніх механічних навантажень, ударів та вібрацій на термоелектричну батарею, що дозволяє збільшити ресурс роботи та підвищити надійність термоелектричних генераторних блоків в цілому.

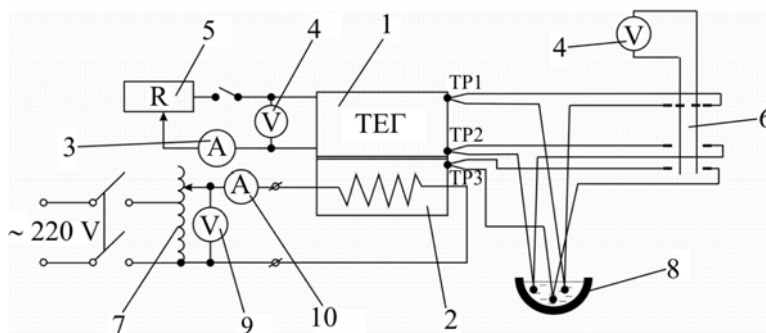
Електронний блок 13 призначено для стабілізації напруги живлення вентилятора та її захисту від перевантаження кола зовнішнім споживачем.

Експериментальні дослідження термоелектричного генератора

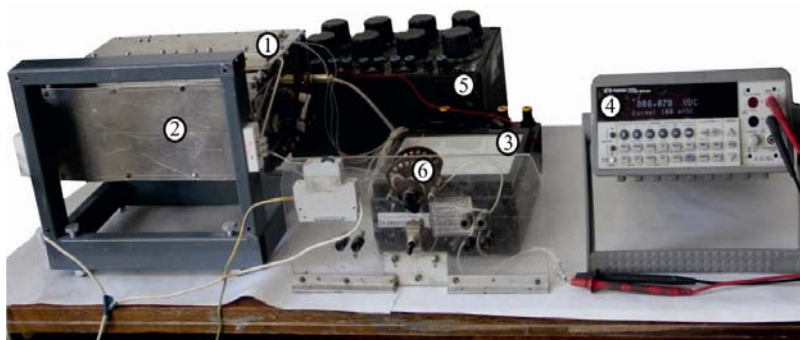
На рис 9 наведено схему та зовнішній вигляд експериментального стенду для дослідження роботи термоелектричного генератора, що використовує тепло нагрітих поверхонь.

В якості джерела тепла 2 використовувався резистивний нагрівник, живлення якого здійснювалося за допомогою автотрансформатора 7. Потужність нагрівника визначалась вольтметром 9 та амперметром змінного струму 10. Термопарами ТП1 та ТП2 вимірювались температури на холодному та гарячому теплообмінниках генераторного блоку. Термопарою ТП3 контролювалась температура імітатора. Нульові кінці термопар вмішувались у посудину Дьюара 8 з льодом. Значення показів термопар фіксувались вольтметром 4 (перший канал). Для зручності термопари підключались до галетного перемикача 6. Електричну напругу та силу струму, що вироблявся термоелектричним генераторним блоком, визначали вольтметром 4 (другий канал) і амперметром 3. Зовнішнє навантаження задавали за допомогою магазину опорів 5.

На рис. 10 наведено залежність температури на нагрівнику (T_n), гарячому (T_2) і холодному (T_x) теплообмінниках генераторного блоку від часу його роботи на імітаторі тепла.



а)



б)

Рис. 9. Схема (а) та зовнішній вигляд (б) експериментального стенду для дослідження термоелектричного генератора: 1 – термоелектричний генератор; 2 – джерело тепла; 3, 10 – амперметри; 4, 9 – вольтметри; 5 – магазин опорів; 6 – галетник; 7 – автотрансформатор; 8 – дюар з льодом.

З рис. 10 видно, що за такої потужності імітатора максимальна температура на його поверхні, де закріплено генераторний блок, становить $\sim 420^\circ\text{C}$. При цьому температура на гарячому теплообміннику термоелектричного генераторного блоку складає $\sim 330^\circ\text{C}$. Стабільна температура холодного теплообмінника на рівні 60°C забезпечується вентилятором.

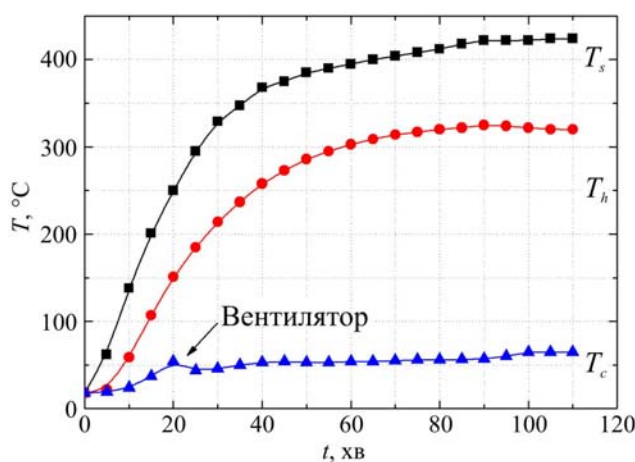


Рис. 10. Залежність температури на нагрівнику (T_n), гарячому (T_g) і холодному (T_x) теплообмінниках генераторного блоку від часу його роботи на імітаторі тепла. Потужність імітатора 800 Вт.

Отримані в таких умовах залежності електричної потужності, напруги та сили струму термоелектричного генераторного блоку від опору навантаження наведено на рис. 11.

З наведених даних випливає, що за перепаду температур на теплообмінниках генераторного блоку $\Delta T = 270\text{ }^\circ\text{C}$ його максимальна потужність знаходиться на рівні 12 Вт і досягається при опорі зовнішнього навантаження в 2 Ом.

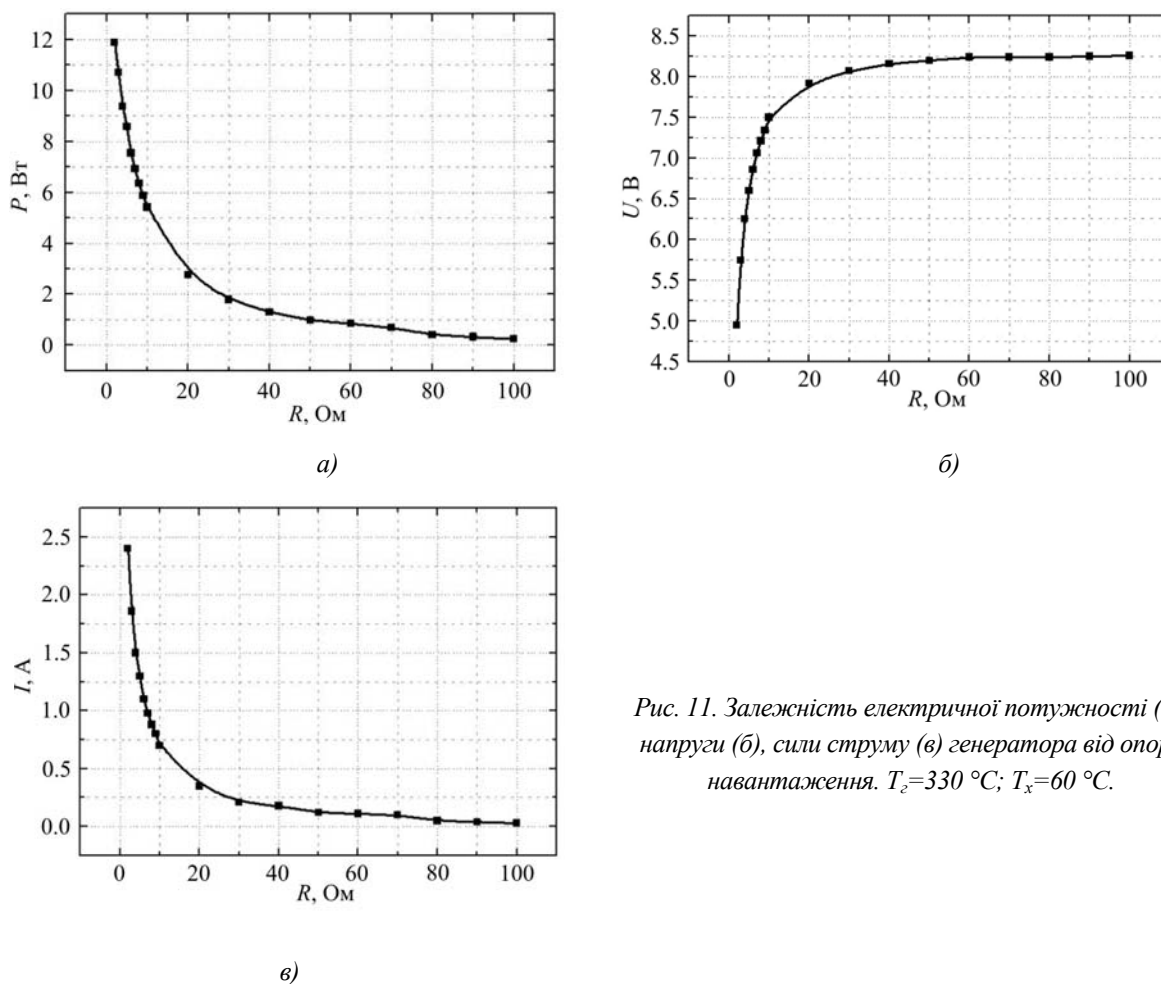


Рис. 11. Залежність електричної потужності (а), напруги (б), сили струму (в) генератора від опору навантаження. $T_g = 330\text{ }^\circ\text{C}$; $T_x = 60\text{ }^\circ\text{C}$.

При цьому вихідна електрична напруга та сила струму складають 5 В та 2.3 А відповідно. На роботу вентилятора затрачається ~ 3 Вт потужності генераторного блоку.

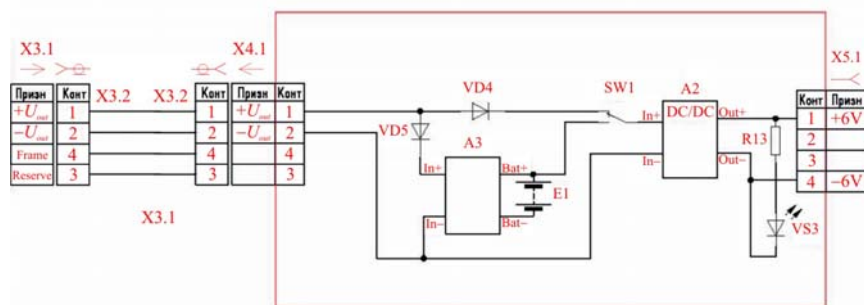
Блок стабілізації вихідної напруги

Крім блоку стабілізації напруги вентилятора генератор комплектується ще одним блоком стабілізації напруги, який винесений за межі термоелектричного генератора, виконаний в окремому корпусі і з'єднаний з генератором за допомогою електропроводу.

Електрична схема та зовнішній вигляд електронного блоку стабілізації напруги генератора наведено на рис. 12.

Блок розроблений на основі стандартного знижувально-підвищувального DC/DC перетворювача і призначений для стабілізації вихідної напруги з термоелектричного генераторного блоку, яка в залежності від температурного режиму джерела тепла може як змінюватись від 3.5 В до 10 В, так і бути повністю вимкненою.

В блок стабілізатора напруги додатково введений акумуляторний елемент (номінальна ємність 3400 мА·год) з контролером заряджання та керування вихідним струмом – для випадків, коли необхідність в електричній енергії не збігається в часі з роботою термоелектричного генераторного блоку. У процесі роботі генератора його потужність частково витрачається на заряджання акумулятора. За допомогою перемикача вихідний стабілізатор переводиться на живлення або безпосередньо від термоелектричного генераторного блоку, або від зарядженого акумулятора.



а)



б)

Рис. 12. Блок стабілізації вихідної напруги генераторного блоку:
 а). електрична схема; б). зовнішній вигляд: X3.1-X3.2 – з'єднувальний кабель;
 X4.1 – вхідне гніздо стабілізатора; X5.1 – вихідне гніздо стабілізатора;
 SW1 – перемикач; E1 – літій-іонний акумулятор; A3 – контролер заряду;
 A2 – понижуючо-підвищуючий DC/DC перетворювач.

Висновки

1. Встановлено, що вихідна електрична потужність розробленого термоелектричного генераторного блоку становить 2 – 10Вт за температур гарячого та холодного теплообмінників 300 – 330°C та 60 – 70°C відповідно.
2. Визначено, що режим максимальної потужності термоелектричного генераторного блоку за температури нагрітої поверхні на рівні 400°C досягається за висоти гарячого теплообмінника 25 – 30мм та швидкості обдуву холодного теплообмінника ~ 2.5 м/с.
3. Показано, що максимальна потужність термоелектричного генераторного блоку знаходиться на рівні 12Вт і досягається при перепаді температур на теплообмінниках $\Delta T = 270^\circ\text{C}$ та опорі зовнішнього навантаження в 2Ом. При цьому вихідна електрична напруга та сила струму

складають 5В та 2.3А відповідно. На роботу вентилятора витрачається ~3Вт потужності термоелектричного генераторного блоку.

Література

1. Бубнов Ю.И., Орлов С.Б. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации. Санкт-Петербург: Химиздат. 2005.
2. Анатичук Л.І. Михайловський В. Я. Розвиток досліджень і розробок термогенераторів на органічному паливі. *Термоелектрика*. Чернівці: Рута. 2004. №4. с 5 – 38.
3. Kryotherm «Термоэлектрические модули Пельтье и комплексные системы охлаждения» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://kryothermtec.com/ru> (дата обращения: 02.10.2017). – Название с экрана.
4. Thermanamic electronic (Jiangxi) Corp. Ltd. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.thermonamic.com> (дата обращения: 06.10.2017). – Название с экрана.
5. Comsol «Program» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.comsol.com (дата обращения: 04.10.2017). – Название с экрана.
6. Журнал Термоэлектричества [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.inst.cv.ua> (дата обращения: 09.10.2017). – Название с экрана.

Надійшла до редакції 11.05.2017

**Анатычук Л. И. акад НАН Украины,
Мочернюк Р. Н., Гаврилюк Н. В., Андрусак И. С.**

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatyuch@gmail.com

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР, ИСПОЛЬЗУЮЩИЙ ТЕПЛО НАГРЕТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Приведены результаты проектирования и исследования термоэлектрического генератора, работающего от тепла нагретых поверхностей номинальной мощностью 10 Вт. Рассмотрено физическую и компьютерную модель генератора, описано конкретную конструкцию, которая реализует предложенную модель. Представлены основные характеристики разработанного термогенератора. Показано принцип работы и устройство электронного блока стабилизации выходного напряжения генератора. Библ. 6, рис. 12.

Ключевые слова: термоэлектрический генератор, физическая модель, компьютерное проектирование, электронный блок.

**L. I. Anatyчук acad. National Academy of Sciences of Ukraine,
R. M. Mocherniuk, M. V. Havryliuk, I. S. Andrusiak**

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky Str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, e-mail: anatyuch@gmail.com;

ТHERMOELECTRIC GENERATOR USING THE HEAT OF HEATED SURFACES

The results of design and research on a thermoelectric generator of rated power 10 W using the heat of heated surfaces are presented. The physical and computer model of the generator is considered, the specific construction that implements the proposed model is described. The basic characteristics of the developed thermogenerator are presented. The operating principle and structure of the generator electronic voltage stabilizer is shown. Bibl. 6, Fig. 12.

Key words: thermoelectric generator, physical model, computer design, electronic unit.

References

1. Bubnov Yu. I., Orlov S. B. (2005). *Germetichnye khimicheskie istochniki toka: elementy i akkumulyatory. Oborudovanie dlia ispytaniy i ekspluatatsii. Spravochnik [Sealed chemical sources of current: elements and accumulators. Equipment for testing and operation. Reference book].* Saint-Petersburg: Khimizdat [in Russian].
2. Anatychuk L. I., Mykhailovsky V. Ya. (2004). Rozvytok doslidzhen i rozrobok termoheneratoriv na orhanichnomu palyvi [Progress in research and developments of fossil-fuel thermal generators]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 4, p. 5 – 38 [in Ukrainian].
3. <http://kryothermtec.com/ru>
4. <http://www.thermonamic.com>
5. www.comsol.com
6. <http://www.inst.cv.ua>

Submitted 11.05.2017

УДК 53.082.62

Стадник Б.І. докт. техн. наук,
Яцишин С.П. докт. техн. наук,
Микийчук М.М докт. техн. наук

Національний університет "Львівська політехніка",
вул. Бандери 12, Львів, 79013 Україна, e-mail: slav.yat@gmail.com

КВАНТОВИЙ ЕТАЛОН ТЕМПЕРАТУРИ ТА МОЖЛИВІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НА ЙОГО ОСНОВІ

У статті досліджено можливість створення еталону температури, побудованого на основі кванту температури. Останній визначено через відношення фундаментальних фізичних сталих – сталої Планка та сталої Больцмана. Як наслідок, формується потужний фізичний інструмент для вивчення фізичних ефектів, включаючи термоелектричні явища, й уточнення їх феноменології з позицій термодинаміки незворотних процесів. Бібл. 29, Рис. 3.

Ключові слова: еталон температури, зведена квантова одиниця температури, нанотермодинаміка, термоЕРС

Вступ

Сучасні тенденції розвитку науки і техніки передбачають оновлення еталонів фізичних величин шляхом формування еталонів, побудованих з використанням фундаментальних фізичних сталих. Таким чином на даний момент сформовано еталони практично всіх одиниць системи СІ, за винятком одиниці температури, тобто кельвіна.

Актуальний стан справ.

Потребу у відтворюваному квантовому еталоні температури продемонстрували праці, представлені на 13-му Міжнародному Симпозіумі ТЕМРМЕКО-2016, діяльність якого стосувалась кардинальної проблеми термометрії: CODATA з'ясувала потребу перевизначення поняття "Температура" [1]; запропоновано замінити температурні вимірювання енергетичними і цим уникнути методичної похибки, зумовленої калібруванням засобів вимірювання температури в потрійній точці води T_{TPW} [2]. Низкою провідних метрологічних центрів (Великобританія, Німеччина тощо) випрацьовано [2-3] нове визначення одиниці температури: Кельвін, К, є одиницею термодинамічної температури; його розмір встановлюється шляхом фіксації чисельного значення сталої Больцмана, що дорівнює $1.380\ 65 \dots \cdot 10^{-23}$. У результаті, величина кельвіна стає незалежною від термометричного матеріалу і визначається за зміною термодинамічної температури, що призводить до зміни теплової енергії на kT , тобто $1.380\ 65 \dots \cdot 10^{-23}$ Дж. Тоді залишається попередньо визначити якомога з вищою точністю сталу Больцмана, що реалізується у працях [4 – 5].

Недоліки

1. Стала Больцмана k є незалежною від інших фундаментальних сталих [6];
2. При залученні пропонованого методу, як базового, в отримувані результати вноситься додатко-

- ва похибка, оскільки вимірювання стає непрямим і менш точним порівняно з безпосереднім вимірюванням. Його похибка δT замінюється в непрямому методі сумою 2-х похибок: $\delta E + \delta k$;
3. Заміна температурних вимірювань енергетичними неминує породжує низку труднощів в області низькоенергетичних вимірювань, пов'язаних з чутливістю приладів, недостатньою теплоізоляцією [7–8] і, найголовніше, з установленням мінімального розміру енергії (кванта енергії), у той час, як всі решта еталонів фізичних величин системи СІ вже стали квантовими.

Теоретичні та експериментальні дослідження.

Квант температури та установка для його впровадження

Вдруге після М. Планка, який ввів температуру T_P , тобто квант температури в системі одиниць Планка, що виступає в ролі визначальної одиниці температурної шкали Планка: $0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K} = 1.9279 \cdot 10^{-30} T_P$, [9], нами доведено існування кванта температури, а також виявлено можливість його використання у квантовому еталоні температури [10]. Останній реалізується на основі чинних квантових еталонів електричного опору R на базі обернено-пропорційного значення кванта провідності ($R = 1/\sigma_Q$) [11] та еталона напруги U на базі масиву переходів Джозефсона [12].

Можливість квантування температури та фіксування її квантів. Тут при низько-середніх температурах через матеріал з ефектом Клітцинга (надпровідну карбонову нанотрубку [14], графен [13] або іншу речовину, де фіксується квантовий ефект Хола) пропускають малі струми. Використовують конструкцію CNTFET польового транзистора (англ. мовою – FET) із вбудованою, як база, карбоною нанотрубкою (англ. мовою – CNT) (рис. 1) [14].

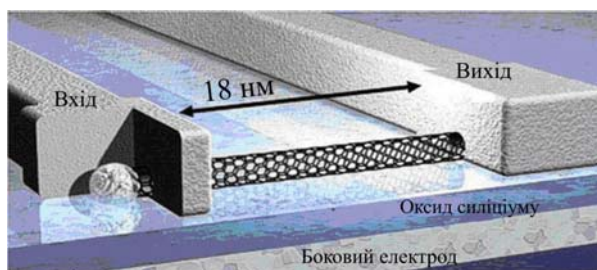


Рис. 1. CNTFET з шириною каналу 18 нм, при діаметрі нанотрубки ~ 1 нм (на напругу живлення 0.4 В, струмі від 15 мкА) – дослідження від Infineon 22.11.2004.

Коли нанотрубка є надпровідною, то такий транзистор характеризується електричним опором 25812.807557 ± 0.0040 Ом [11], зумовленим резистивними властивостями винятково підвідних контактів. При струмі I через нанотрубку на такому опорі можна отримати стрибок температури ΔT :

$$\Delta T = \frac{2hI}{3ke} = \frac{2hN}{3k\Delta t}, \text{ K} \quad (1)$$

або при фіксуванні кількості електронів N в одиницю часу він визначається за умови дисипації одного електрона за секунду через співвідношення сталих Планка та Больцмана:

$$\Delta T \Big|_{\substack{\Delta t \rightarrow 1\text{s} \\ N \rightarrow 1}} = 2h / 3k [K / s] \cdot 1 [s] = 3.19949342 \cdot 10^{-11} \quad (2)$$

Отриману універсальна величина, названа *приведеною квантовою одиницею температури* (ПКОТ) не залежить від факторів впливу та виду речовини. Значення ПКОТ, будучи вимірним щодо одиниць системи СІ, характеризується невизначеністю, що визначається сумою 2-х

невизначеностей: сталої Планка h і сталої Больцмана k [15], які разом формують його сумарну відносну непевність $-59.2 \cdot 10^{-8}$.

За змін температури $\sim 10^{-11}$ К, зумовлених одноелектронною релаксацією, ми повинні отримати вимірювані величини, достатні для фіксування змін температури. Це означає, що, по-перше, слід збільшити струм через карбонову нанотрубку/напівпровідник з квантовим ефектом Холла. У цьому напрямку дослідження, викладені у [16], встановили наступне. Обрив електричного кола внаслідок перегорання карбонової нанотрубки може трапитись при зростанні температури нанотрубки на декілька сотень градусів і зумовлюватись ефектом саморозігрівання. Останній є не таким вираженим у напівпровідникових нанотрубок порівняно з трубками із металевим характером провідності завдяки різним механізмам тепловідведення. По-друге, для ресстрації слабого температурного сигналу слід використати електронні явища з яскраво вираженим інтеграційним ефектом. Передусім, це – ефект термоЕРС, в основі якого елементарні вихрові струми [17], що відповідають кооперативним рухам груп електронів.

Прикладні засади реалізації еталона температури на основі кванта температури. Створення квантового еталона температури на основі кванта температури стало можливим за наявності унікальних еталонів фізичних одиниць, зокрема: еталона електричного опору (на основі інверсії кванта провідності) і еталона електричної напруги (на основі масиву переходів Джозефсона) у поєднанні з Еталоном частоти (часу). При живленні від еталона електричної напруги з'являється змога пропустити певну кількість електронів через Еталон електричного опору з номіналом, що дорівнює сталій фон Клітцинга $R = h/e^2 = 25812.807 \dots \text{Ом}$.

Сам чутливий елемент еталона температури створено на основі польового транзистора CNTFET [14], витік і стік якого виготовлено, до прикладу, із нікелю та міді, що разом формують термопару через карбонову нанотрубку, що виконує функції гарячого квазіспаю (3-є проміжне тіло в колі за основними законами термоелектрики) довжиною ~ 0.02 мкм (інтегральна термоЕРС термопари – відома, або її попередньо визначають).

У результаті, отримуємо змогу виміряти термоелектричним методом стрибок температури на чутливому елементі еталона з мінімальною можливою методичною похибкою (або з максимальною достовірністю в підході невизначеності) при одночасно вимірюваному струмі, що проходить через контакти нанотрубки. При цьому, режим роботи установки є імпульсним. Оскільки пристрій живиться послідовністю нетривалих ($\sim 10^{-2}$ с) імпульсів, то на 1-му етапі на нього подається струм і створюється стрибок температури, а на 2-му етапі (за відсутності струму) за допомогою термопари вимірюється приріст температури. Конкретно, при $I = 10^8 \text{e/c} \approx 6.24 \cdot 10^{-10} \text{А}$ формується стрибок температури $3.2 \cdot 10^{-3} \text{К}$, що підлягає вимірюванню. Для хромель-копелевої термопари ($\alpha \sim 43 \text{ мкВ/К}$) вимірюване значення становить 0.14 мкВ , а для напівпровідникової термопари досягає 1.4 мкВ . Попередньо встановлена невизначеність $-59.2 \cdot 10^{-8}$ – дає змогу стверджувати, що стрибок температури визначається з абсолютною невизначеністю $\sim 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ К}$.

Для забезпечення достовірності температурних вимірювань, у даному випадку, нанорозмірних зон гарячого квазіспаю термопари слід застосувати додаткові методи вимірювання температури. Одним із таких вважається метод Раманівської термометрії як метод безконтактного вимірювання температури мікро- і нанорозмірних об'єктів у діапазоні $30 - 250^\circ\text{C}$. Більше того, карбонові нанотрубки можна вважати еталонними зразками, придатними для тестування і градування нанотехнологічних температурних засобів Раманівським методом [18].

Подальша передача заданого значення температурного стрибка від еталона до зразкової термопари 1-го розряду здійснюється при розташуванні гарячого спаю останньої впритул до карбонової квазіспаю еталону температури. В разі розбіжності їх показів, що може бути

зумовлене тепловтратами та іншими незворотними процесами, слід вводити коефіцієнт корекції. Останній може виявитися особливо придатним для вивчення термодинамічних процесів, що відбуваються у еталоні. Але даний коефіцієнт може використовуватись не лише для вивчення вказаних процесів за допомогою вбудованої термопар, а й для уточнення термодинамічних основ термоелектрики.

Макро- та нановластивості, що стосуються квантування температури, як основної фізичної величини системи СІ.

Підстава появи у формулі (2) сталої Больцмана полягає у врахуванні енергетичних аспектів розсіювання електронів при зіткненнях з атомами. Разом з тим, процес набуття енергії електронами описується іншою фундаментальною фізичною сталою – сталою Планка. Розгляд 2-х сторін процесу сприяє формуванню збалансованого фізичного підходу до проблеми означення кванту температури, як прояву виділення теплової енергії, попередньо набутої електронами провідності у процесі їх взаємодії з атомами. Інакше, зв'язуємо квантування температури з проявом властивостей макророзмірної субстанції за наявності електрон-фононої взаємодії, тобто взаємодії на нанорівні. Для фіксування вказаного квантування логічно скористатись явищем термоелектрики, де наноефекти у вигляді низки елементарних вихрових струмів причетні до формування макрохарактеристики – інтегральної термоЕРС [16]. Завдяки цьому можна експериментально зафіксувати достатньо малі зміни температури з мінімальними методичними похибками.

Термоелектрика, термодинаміка та Квантовий еталон температури

Класичні термодинаміка та термоелектрика за лордом Кельвіном.

Відповідно до другого закону термодинаміки (середина 19-го ст.), тепло Пельтьє перетворюється у електричну енергію з максимальною можливою, в межах термодинамічної теорії Томсона, ефективністю циклу Карно. Звідси, виходить перше термоелектричне співвідношення Томсона ($\pi = \alpha T$), що пов'язує коефіцієнти 2-х термоелектричних явищ: Пельтьє та Зеєбека. Друге термоелектричне співвідношення Томсона ($\tau_A - \tau_B = T da/dT$), що базується на розгляді балансу теплової енергії в термоелектричному колі, обґрунтувало появу коефіцієнтів Томсона кожного з двох термоелектродів (τ_A, τ_B) розглядуваного термоелектричного кола. Так виявився перший теоретично передбачений термоелектричний ефект, на відміну від експериментально засвідчених ефектів Пельтьє та Зеєбека. У 1853р. Томсон здійснив перевірку свого власного передбачення, що стосувалось його ж термодинамічної теорії термоелектрики, зафіксувавши тепло Томсона за допомогою термометрів. У 1867 Ф. Ле Руа повторив вказаний експеримент, замінивши термометри термопарами, і підтвердив результати Томсона [19].

Маючи у розпорядженні квантовий еталон температури, подібні дослідження слід повторити ще раз, тим паче, що вони стосуються нанорозмірних ефектів, оскільки проводяться на нанооб'єктах (нанотрубка). Оскільки Томсон свідомо реалізовував власне відкриття термоелектричного ефекту в межах класичної термодинаміки – за відсутності незворотних ефектів, а дрейф градууювальних характеристик термопар зумовлюється незворотними чинниками впливу в наближенні термодинаміки незворотних процесів, то представляє інтерес проведення досліджень з використанням даного еталона.

У випадку, коли планується вивчати коефіцієнти Пельтьє та Томсона на нанорівні, за наявності Квантового еталону напруги довільної полярності можна запропонувати структуру CNTFET, де стік та витік виготовлені з різних матеріалів A і B . Тоді з'являється можливість,

попередньо проградувавши термопару A/B , при виконанні експериментів покладатись на значення її інтегральної термоЕРС.

Дещо змінивши структуру CNTFET і виготовивши стік та витік транзистора з однакового матеріалу, можна вивчати термоЕРС захоплення. Адже вона виникає згідно з [20] при дуже малих діаметрах (1.0 ... 10 нм, що відповідає діаметру CNT) провідного матеріалу в зоні його контакту з іншим, більш масивним матеріалом. Дана термоЕРС визначається електрон-фононою релаксацією та захопленням електронів фононами, особливо інтенсивним за низьких температур.

Проте, особливий інтерес становлять дослідження відхилень приросту температури квантового еталона, вимірюваної термоелектричним методом, від розрахункових значень. Інакше, їх залежність від низки факторів впливу сприяє виявленню особливостей формування не тільки термоЕРС на мікро- та нанорівні, але й уточненню неоднозначного статистично-термодинамічного трактування температури у нанотехнологіях.

Термодинаміка необоротних процесів та термоелектрична термометрія

Основні засади термодинамічного методу в феноменологічному розумінні створені у 50-і роки минулого століття на базі класичної термодинаміки і описані у термодинаміці незворотних процесів [21]. Статистична термодинаміка нерівноважних процесів ширша за обсягом. Її дві частини: термодинамічна й електронна, утворюють єдине вчення про властивості матеріальних об'єктів, що виявляються за їх взаємодій між собою.

У лінійній термодинаміці, коли система не дуже віддалена від стану рівноваги, термодинамічні потоки J і сили X зв'язані співвідношеннями взаємності Онзагера: $J_i = \sum_j \beta_{ij} X_j \dots (i, j = 1 \dots l)$, де $\beta_{ij} = \beta_{ji} \dots (i, j = 1 \dots l)$, які отримані з використанням розкладу складної функції $J = (X_1; X_2; \dots X_6)$ у ряд Тейлора в околі точки $(X_1; X_2 \dots X_1) \rightarrow 0$:

$$J_i(X_1, \dots, X_6) = J_i(0) + \sum_j \left. \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right|_{(0)} (X_j - 0) + \sum_j \sum_n \left. \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_n} \right|_{(0)} (X_j - 0)(X_n - 0) + \dots \quad (3)$$

Основою для розгляду процесів перенесення у лінійному наближенні за умови $J_i(0) \rightarrow 0$ при $(X_1; X_2 \dots X_1) \rightarrow 0$:

$$J_i(X_1, \dots, X_6) = J_i(0) + \sum_j \left. \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right|_{(0)} (X_j - 0) = \sum_j \beta_{ij} X_j \dots (i, j = 1 \dots l) \quad (4)$$

слугують результати дослідження термометричної субстанції [22], де експериментально визначено $gradT = 10^4$ К/мм, вище якого зв'язок термодинамічних сил і потоків стає нелінійним. Настільки значний градієнт у промислових умовах досягнути практично неможливо.

Термоелектричні явища виникають за наявності теплопровідності та електропровідності в термодинамічній системі. Тобто, в досить довгому й тонкому провідникові, що перебуває у температурно-розподіленому середовищі, як наслідок, виникає термоЕРС або величина її еквівалентна, що описується у зв'язку з нею. Відповідні 2 складові рівняння, які стосуються потоків тепла I_h і заряду I_q , визначені, як:

$$\begin{aligned} I_e &= k_1 [q^2 E_i - eT \nabla(\mu/T)] - e / Tk_2 \nabla T \\ I_T &= k_2 [qE_i - T \nabla(\mu/T)] - 1 / Tk_3 \nabla T, \end{aligned} \quad (5)$$

тут E_i – напруженість електричного поля; k_1 ; k_2 ; k_3 – кінетичні коефіцієнти. Звідси можемо визначити термоЕРС. Як відомо, ефект Зеєбека полягає у виникненні різниці потенціалів між розі-

мкнутими ($I_e = 0$) термоелектродами в холодній зоні:

$$k_1 \left[q^2 E_l - eT \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] - \frac{e}{T} k_2 \nabla T = 0; \quad (6)$$

$$E_l = \frac{k_2 - k_1 \mu}{ek_1 T} \nabla T = \alpha \nabla T,$$

де α – коефіцієнт термоЕРС матеріалу. При цьому, термоелектроди вважаються однорідними, без градієнту хімічного потенціалу ($\nabla \mu = 0$) по довжині, на якій створено градієнт температури ∇T . Інтегруванням по довжині термопари, розміщеної в зоні градієнта температури, отримуємо інтегральну термоЕРС термопари:

$$U = \int_x E_l dx = \int_x \alpha_{th} \nabla T dx = \int_T \alpha_{th}(T) dT. \quad (7)$$

Тут α_{th} – коефіцієнт термоЕРС термопари. Інтеграл, визначений по границях T_1 ; T_2 , які відповідають відповідно температурам холодного й гарячого спаїв, дає змогу прийти до основних законів термоелектричних кіл.

Раніше нами опрацьовано основи термодинамічного підходу для оцінювання дрейфу термоЕРС термопар. Розглядаються термодинамічні сили й потоки, в тому числі за наявності деформації – там, де в силу технологічних факторів виготовлення чутливих елементів термоелектричних перетворювачів чи самого термоелектричного матеріалу, вона значна. За умови пружного континууму з дислокаціями, коли $dU_{in}/dt \rightarrow 0$, складову pdV/dt можна замінити добутком тензорів деформацій $\hat{\varepsilon}$ та напружень $\hat{\sigma}$:

$$pdV / dt = \hat{\sigma} d\hat{\varepsilon} / dt \quad (8)$$

У результаті феноменологічного розгляду [18] напруженого термоелектричного матеріалу встановлено збільшення енергії Гіббса, а в основному рівнянні термодинаміки з'являється додаткова термодинамічна сила, зумовлена цією енергією, $X_J = \nabla (\sigma^2/2E_U) = \sigma^2/E_U \nabla_x \sigma$, де $\nabla_x \sigma$ – градієнт механічних напружень по довжині x тонкого циліндричного термоелектрода. Енергія, нагромаджена при деформуванні, суттєво впливає на функцію перетворення термоелектричного перетворювача шляхом формування механічної функції впливу (рис. 2).

За умов перенесення електричного потоку у деформованій термоелектричній субстанції термоелектрода за достатньо низьких температур з практично відсутнім дифузійним масоперенесенням та при розімкнутих термоелектродах термопари, коли $I_e \rightarrow 0$:

$$I_e = k_1 [e^2 E_l - e\sigma / mE_U \nabla \sigma] - e / Tk_2 \nabla T = 0, \quad (9)$$

можна достатньо просто визначити функцію перетворення U_0 у вигляді її номінального значення і механічну функцію впливу ΔU_M (абсолютне значення):

$$U(T, \dots) = U_0(T) + \Delta U_M = \int_x \alpha [T(x)] \nabla_x T dx + \frac{1}{em} \int_x \frac{1}{E_U} \sigma \nabla_x \sigma [T(x)] dx, \quad (10)$$

де E_U – модуль пружності ТМ.

Наноструктуровані матеріали за даними [23] завдяки пружним напругам можуть володіти значними можливостями для керування їх фізичними та хімічними властивостями шляхом зміни поля розподілених 6-вимірних пружних деформацій. Те саме стосується термоелектричних матеріалів. Адже у термоелектричній термометрії традиційно розглядаються практично всі задачі у одновимірному наближенні, що, правда, зумовлено використанням довгих і тонких циліндричних термоелектродів.

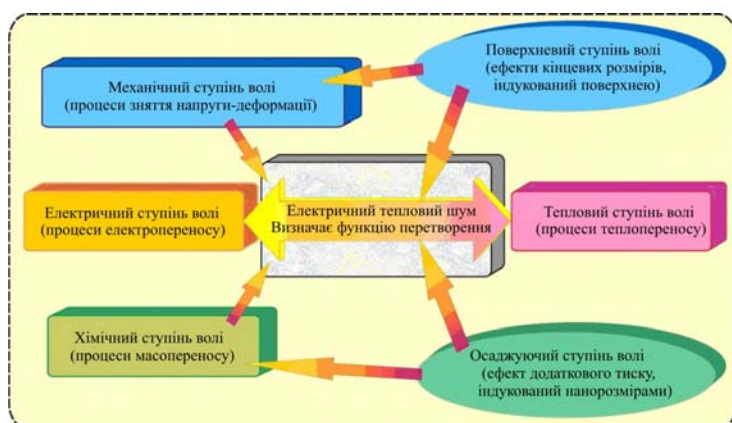


Рис. 2. Функції перетворення (процеси перенесення, зв'язані з електричним + хімічним і тепловим ступенями вільності, що формують коефіцієнт термоЕРС) та впливу (процеси перенесення, зв'язані з механічним ступенем, що відповідають за дрейф термоЕРС реальних термоелектродів).

Для прикладу, у термоелектричній енергетиці, де вимагається висока термоелектрична ефективність, розглядаються задачі у 3-4-мірному просторі. Поява ж функціонально-градієнтних термопар [24] додає ще одну-дві розмірності до задач термоелектричної термометрії. Функціонально-градієнтні термопари реалізуються на основі термоелектричних матеріалів з плавним розподіленими властивостями (або з градієнтом хімічного потенціалу вздовж електродів), на які у процесі експлуатації накладається градієнт температури. Таким чином, функція перетворення термоелектричного перетворювача стає значно точнішою. Подібний стан справ із функціонально-градієнтними матеріалами у термоелектричній енергетиці, де винайдено спіралеподібні форми термопар, термопари зі спрямованою поруватістю [24], тощо. Нагадаємо, що сучасні технології інтенсивно освоюють багатовимірність матеріалознавства: науковим досягненням 2016 р. вважається 5D запис інформації на скляному диску за допомогою фемтосекундного лазера [25] (на диску 10 мм здатні записати до 300 Тбіт інформації).

Подібні поля пружних деформацій, за [26], формують основу методу використання наноматеріалів, як еталонів для високороздільної електронної мікроскопії на просвіті.

Розвиток нанотермодинаміки, як обов'язкова умова розвитку прикладної термоелектрики на базі квантового еталона температури

Не менш важливими є дослідження, що викликають значний інтерес і стосуються коректності поширення макроскопічної термодинаміки та статистичної фізики на нанорозмірні об'єкти, складені із настільки малої кількості атомів, що не можуть бути описані термодинамічно. В першу чергу, це стосується поняття «температура» [27].

Для перенесення положень термодинаміки на наномасштаби, слід добре розуміти унікальні властивості наносистем.

Розгляд дії сил поверхневого натягу

Зберігаючи розуміння метрологічних підходів до сутності процесів всередині термочутливої субстанції, ми розширили спектр термометричних методів досліджень ролі градієнта поверхневого натягу, як основної термодинамічної сили в нанотермодинаміці. Зокрема, провели дослідження твердо- та рідкофазних чутливих елементів при зменшенні їх розмірів у мікро- і нанообласть.

У макросвіті покази (висота стовпа рідини Δh) рідинного термометра, внутрішній діаметр d трубки якого значний, описуються з температурою T рівнянням: $\Delta h = cd\Delta T$, мм (c – стала). Як видно, чутливість термометра знижується зі зменшенням діаметра трубки. Ефект дії поверхневих сил натягу проявляється вигинанням меніска, що призводить до похибки зчитування. У рідинному

нанотермометрі переважають процеси перенесення, зв'язані з поверхневим ступенем вільності, оскільки поведінка рідини у тонкому капілярі визначається ефектом змочування. Температурна залежність поверхневого натягу відображається для різних рідин так, що дані вкладаються на криву: $\sigma V^{2/3} = k(T_c - 6 - T)$. Тут $k = 2.1 \times 10^{-7}$ Дж/К·моль^{-2/3} – константа Етвеша. Рівняння градуовальної характеристики рідинного нанотермометра – наступне: $\Delta h^3 = b(T_c - 6 - T)/d$ (b – стала). Воно отримано на основі розгляду системи рівнянь перенесення для термочутливої субстанції з механічним, та поверхневим ступенями вільності [18], оскільки дані термометри вимірюють температуру в областях, де градієнт температури є неістотним:

$$\begin{cases} I_m = -L_{11} \nabla V - L_{12} \nabla M \\ I_n = -L_{21} \nabla V - L_{22} \nabla M \end{cases} \quad (11)$$

де I_e ; I_h – відповідно потоки перенесення рідини внаслідок зміни об'єму, поверхневого натягу й температури; L_{ij} – коефіцієнти перенесення. Перше рівняння (10) описує механічний потік, як потік зміщення стовпчика рідини під дією термодинамічних сил, зумовлених градієнтом її об'єму та градієнтом її площі поверхні. Друге рівняння стосується потоку перенесення поверхневого ступеню вільності – потік зменшення/збільшення розмірів стовпчика рідини під дією описаних термодинамічних сил.

Оцінювання дії питомої енергії при формуванні передвиділень 2-ї фази в матриці

Нанотермодинаміка [28] передбачає введення додаткового ступеню вільності в основне рівняння термодинаміки. Це γdV (V – об'єм передвиділень), зумовлений втратами питомої енергії γ при формуванні передвиділень другої фази в матриці вихідної субстанції. Дослідження, проведені шляхом контактного переохолодження тонкого шару матеріалу, відбувались на стадії остаточного спікання спресованого порошку при взаємодії зерен через прошарок рідкої фази. Інформативною характеристикою пересиченого стану фази стало контактне переохолодження, яке визначали, як різницю температури рівноваги рідкої фази заданого складу з твердою фазою при планарній межі поділу і температури рівноваги кристалу з заданою кривиною поверхні з тією ж самою рідкою фазою. Виявлено переохолодження (до 10 К) низки матеріалів, унаслідок чого виникав істотний (~10 К/см) градієнт температури [29].

Розгляд ефекту когерентності, як додаткового механізму виникнення вихрових струмів

У класичній теорії теплопровідності вважається, що єдиною причиною виникнення теплового потоку в твердих тілах є відмінний від нуля градієнт температури. Проте, теплова деформація ϵ тіла в разі інтенсивного потоку тепла призводить до так званого ефекту когерентності, що полягає у взаємодії деформаційних і температурних полів. Чисельне оцінення впливу ефекту виконано на скляних і сталевих зразках, яким притаманні приблизно однакові значення температуропровідності a_T . Скла характеризуються параметром когерентності $\epsilon' / a_T T' = 400$; аналогічний показник для сталі набагато менший і становить 20. Це означає, що для керамік (наноструктурованих матеріалів) незначні зміни температури призводять до істотних наслідків деформаційного впливу.

Подальший розвиток засад формування вихрових термоелектричних струмів в граничних випадках:

- за відсутності градієнта температури, прикладеного до матеріалу

Одним з реальних випадків застосування термоелектричного матеріалу можна вважати відсутність вираженого градієнта температури, накладеного на нього. Незважаючи на це, можуть

виникати та діяти вихрові термоелектричні струми, оскільки відповідно до флуктуаційно-дисипативних засад термодинаміки в речовині існують флуктуації термодинамічних параметрів, включаючи температуру. Такі коливання неминуче виявляються вихровими термоелектричними струмами. Останні призводять до появи на поверхні флуктуацій заряду, які можуть бути ідентифіковані шляхом пасивної шумової спектроскопії.

- **за значної швидкості зміни температури термоелектричного матеріалу**

У речовині, відпаленій при одній температурі і переміщеній в середовище із вищою температурою, внаслідок утворення дислокаційних ансамблів виникають механічні напруження, здатні нагромаджувати внутрішню енергію. Це призводить до зміни характеристик шумів, що пояснюється залученням механізму нагромадження-розсіювання енергії на локальних квазідефектах розтягу вакансійного походження при їх взаємодії з фононами. При пропусканні струму або без нього генеруються фонони, що нагромаджуються в квазідефектах, а потім релаксують зворотним або зворотним чином, в результаті чого виникає відповідно $1/f$ або тепловий шум. Як наслідок, можуть виникати локальні вихрові термоелектричні струми.

Раманівський метод дає змогу вивчати електрон-фононну взаємодію. Хвильове число оптичного фонуна Стоксівської компоненти суттєво залежить від температури. Наприклад, для монокристалічного кремнію ця залежність в інтервалі температур 300 ... 400 К є лінійною: $\nu_{\alpha}(\text{см}^{-1}) = 0.025\Delta T$, де ΔT – зміна температури монокристалу. З підвищенням температури довжина хвилі розсіяного світла наближається до довжини хвилі лазера. Це відбувається внаслідок усунення розтягувальної дії мікронапружень у досліджуваній речовині через підвищення рухомості вакансій. Тому за температур, близьких до температури плавлення, вплив домішок на термоЕРС вирівнюється, про що свідчить поведінка абсолютної термоЕРС телуру, легованого цинком і галієм при плавленні, а саме за температур понад 400 °С (рис. 3).

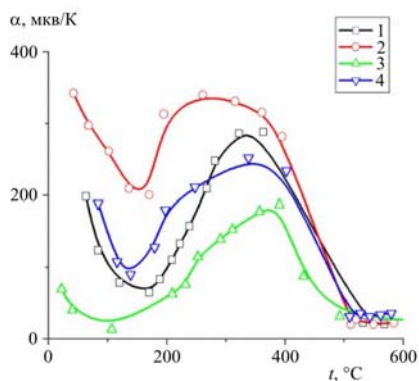


Рис. 3. Коефіцієнт термоЕРС телуру, легованого 1.1 % (1), 1.5 % (2) цинку та 1.1 % (3), 1.5 % (4) галію.

Висновок

1. Прогрес у термоелектричній термометрії й енергетиці може прискоритись завдяки квантовому еталону температури, причому не тільки як засобу забезпечення точності температурних вимірювань, але і як інструменту для дослідження спектра термоелектричних явищ, оскільки в еталоні використовується нанорозмірна термопара, як чутливий елемент.
2. Прискіпливо оцінюючи досягнення В.Томсона в галузі термоелектрики, побудованої на класичній термодинаміці, за умови залучення високоточного і чутливого водночас квантового еталона температури, що дає змогу працювати в межах термодинаміки незворотних процесів, можна детальніше вивчити резерви термоелектрики й уточнити достовірність основних законів термоелектрики для наносвіту.
3. На основі залучення нанотермодинаміки, зокрема в результаті включення в основне рівняння термодинаміки ступенів вільності, зумовлених дією сил поверхневого натягу та дією механіч-

них напружень, появляється змога модифікувати термоелектричні властивості матеріалів шляхом формування багатовимірних розподілених полів пружних напружень.

4. Не можна виключати появу, дослідження та наступне використання у термоелектриці специфічних механізмів формування вихрових термоелектричних струмів завдяки ефекту когерентності, що зв'язує флуктуації термодинамічних параметрів, включаючи температуру, з деформаційною післядією, а відтак зі змінами макрохарактеристик, зокрема інтегральної термоЕРС.
5. У подальшому слід розвивати фундаментальні засади формування вихрових термоелектричних струмів за відсутності та за наявності істотного градієнта температури, накладеного на матеріал. Дані струми існують у термоелектричній субстанції у будь-якому випадку відповідно флуктуаційно-дисипативних засад термодинаміки.

Автори висловлюють глибоку вдячність Академіку АН України, Президенту Міжнародної Термоелектричної Академії Лук'яну Івановичу Анатичукові та представникам очолюваної ним наукової школи термоелектрики за глибоку зацікавленість та значний науковий інтерес і допомогу.

Література

1. Fischer J. International temperature scale and new definition of kelvin. / Fischer J. Meeting on Fundamental Physical Constants. Eltville. – 2015. – 4 Feb.
2. The New SI: units and fundamental constants. / Mills Ia., Quinn T., Mohr P., Taylor B., Williams E. Royal Society Discussing Meeting. Jan. 2011.
3. M. de Podesta. The definition of the Kelvin in the New SI: its rationale, implementation and implications, Abstracts of XIII International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science. / M. de Podesta TEMPMECO 2016. Zakopane. Polska. 26.06-01.07.2016. p.12.
4. An Electronic Measurement of the Boltzmann Constant. / Benz S. P., Pollarolo A., Qu J., Rogalla H., Urano C., Tew W. L., Dresselhaus P. D., White D. R. Metrologia. – 2011. – 48 142. – 23 p.
5. Determination of the Boltzmann constant from the speed of sound in helium gas at the triple point of water. / Pitre L., Risegari L., Sparasci F., Plimmer M. D., Giuliano P. Albo. Metrologia. Focus on the Boltzmann Constant. Vol.52. 5 (BIPM & IOP Publishing, 19 Aug. 2015).
6. Lipinsky L. A. Proposals for new definition of the kelvin. / Lipinsky L., Szmyrka-Grzebyk A. // Metrol. Meas. Syst. – 2008. – Volume 15(2/2008) – С. 227 – 234.
7. Hohmann M. Calibration of heat flux sensors with small heat fluxes. / Hohmann M., Breikreutz P., Schalles M., Fröhlich T. in Proceedings of the 58 Internationales Wissenschaftliches Kolloquium: “In Shaping the future by engineering”, p. 29 (Technische Universität, Ilmenau, Germany, 08-12 Sept. 2014).
8. Lindeman M. Microcalorimetry and transition-edge senso. / Lindeman M. Thesis UCRL-LR-142199 (US Department of Energy, Laurence Liverpool National laboratory, April 2000).
9. Томилин К.А. Планковские величины. 100 лет квантовой теории. История. Физика. Философия, Труды международной конференции. / Томилин К.А. Москва 2002, с. 105 – 113.
10. Cyber-Physical Systems, Metrological Issues, Editors S.Yatsyshyn, B. Stadnyk, *IFSA Publishing*, Barcelona, Spane, 2016.
11. Quantum resistance metrology in graphene. / Giesbers A. J., Rietveld G., Houtzager E. et al. // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – pp.222109-1 ... 3.
12. A Practical Josephson Voltage Standard at One Volt.
13. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. / Novoselov K. S. et al. Science. 2007. Mar. 9. 315. (5817). P. 1379.
14. Sahoo R., Mishra R. Simulations of Carbon Nanotube Field Effect Transistors. / Sahoo R., Mishra R. //

- Internat. Journ. of Electronic Engineering Research. 2009. 1. 2. p. 117 – 125.
15. The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty, CODATA Internationally Recommended 2014 Values on Fundamental Physical Constants,
 16. Ouyang, Yijian. Heat dissipation in carbon nanotube transistors. / Ouyang, Yijian, Guo, Jing. Applied Physics Letters. 89 (18), 2006 : 183122. Bibcode: 2006ApPhL..89r3122O.
 17. Luste O. J. Computer control of Eddy thermoelectric current. / Luste O. J., Kuz' R.V.. // Thermoelectricity. – 2004. – № 2. – p.11 – 19.
 18. Yatsyshyn S. B. Handbook of Thermometry and Nanothermometry. / Yatsyshyn S. B., Lutsyk L., Buniak Ya. IFSA Publishing. Barcelona, Spaine, 2015.
 19. Anatyshuk L. Chapt. 13 William Thomson (Lord Kelvin) and thermoelectricity. In Kelvin, Thermodynamics and the Natural World, edited by: M.W. Collins, R.C. Dougal, C. Koenig, I.S. Ruddock. WITPress. 2015. p. 337 – 362.
 20. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. Boukai A. I, Bunimovich Y., Tahir-Kheli J. Nature, 2008. <http://www.nature.com/nature/journal/v451/n7175/abs/nature.06458.html>
 21. Glansdorf P. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. / Glansdorf P., Prigogine I. Wiley. New York. 1971.
 22. Ternan J.G. Thermal Drift of Thermocouples Due to Inhomogeneous Changes in Composition. / Ternan J.G. // Journ. Appl. Physics. – Jan.1984. – Vol. 55 (1). – pp. 199 – 209.
 23. Elastic Strain Engineering for Unprecedented Materials Properties, Ju Li, Zhinwei Shan, Evan Ma, Guest Editors. MRS Bulletin. February 2014. – Vol. – 39. – No. 2. – 56 p.
 24. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity, Vol.2, Thermoelectric convertors of energy, Institute of thermoelectricity. Kyiv-Chernivtsi, 2003.
 25. Bricchi E. Extraordinary stability of anisotropic femtosecond direct-written structures embedded in silica glass. / Bricchi E., Kazansky P. // Appl. Phys. Let. – 2006. – 88. – 111119.
 26. Strain study of gold nanomaterials as HR-TEM calibration standard. Elsevier, Micron. / Penga X.Y., Zhoua L.Q., Lib X., Taob X.F., Xua G.F. – 2015 December. – Volume 79. – p.46 – 52.
 27. Technische Temperaturmessung. Physikalische und meßtechnische Grundlagen, Sensoren und Meßverfahren, Meßfehler und Kalibrierung. Editors: Dr. Ing. F. Bernhard. VDI-Buch. 2004.
 28. Hofmann H. Advanced nanomaterials. Course support. / Hofmann H. Powder Technology Laboratory. IMX, EPF. Version 1, September 2009.
 29. Ivanova A. G. Evolution of the Inner Liquid – Solid Interface During Metal Freezing. / Ivanova A. G. M.Fuksov V. Gerasimov S.F. Pohodun A.I. // International Journal of Thermophysics. – Feb. 201738 (2).

Надійшла до редакції 10.04.2017

Стадник Б. І. докт. техн. наук,
Яцишин С. П. докт. техн. наук,
Микийчук М. докт. техн. наук

Национальный университет «Львовская политехника»,
ул. Бандеры 12, Львов, 79013, Украина, e-mail: slav.yat@gmail.com

КВАНТОВЫЙ ЭТАЛОН ТЕМПЕРАТУРЫ И ВОЗМОЖНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

В статье исследована возможность создания эталона температуры, построенного на основе кванта температуры. Последний определено через отношение фундаментальных физических

постоянных – постоянной Планка и постоянной Больцмана. Как следствие, формируется мощный физический инструмент для изучения физических эффектов, включая термоэлектрические явления, и уточнения их феноменологии из позиций термодинамики необратимых процессов. Библ. 29, Рис. 3.

Ключевые слова: эталон температуры, приведенная квантовая единица температуры, нанотермодинамика, термоЭДС.

S. Yatsyshyn Doctor of Technical Sciences,
B. Stadnyk Doctor of Technical Sciences,
M. Mykyichuk Doctor of Technical Sciences

Lviv Polytechnic National University, str. Bandery 12,
Lviv, 79013, Ukraine e-mail: slav.yat@gmail.com

QUANTUM TEMPERATURE STANDARD AND POSSIBLE THERMOELECTRIC RESEARCH ON ITS BASIS

This paper studies the possibility of creating a temperature standard built on the basis of a temperature quantum. The latter is determined through the ratio between the fundamental physical constants – Planck's constant and Boltzmann's constant. As a result, a powerful physical tool is formed for the study of physical effects, including thermoelectric phenomena, and their phenomenology is clarified from the standpoint of the thermodynamics of irreversible processes. Bibl. 29, Fig. 3.

Key words: temperature standard, reduced quantum unit of temperature, nanothermodynamics, thermoEMF.

References

1. Fischer J. International temperature scale and new definition of the kelvin. In: *Meeting on Fundamental Physical Constants*. (Eltville, February 4, 2015).
2. Mills Ia., Quin T., Mohr P., Taylor B., Williams E. The new SI: units and fundamental constants. In: *Royal Society Discussing Meeting*. (January, 2011).
3. Podesta M. de. The definition of the kelvin in the new SI: its rationale, implementation and implications. In: *Abstracts of XIII International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, TEMPMECO 2016*. (Zakopane, June 26 – July 07, 2016).
4. Benz S. P., Pollarolo A., Qu J., Rogalla H., Urano C., Tew W. L., et al. (2013) An electronic measurement of the Boltzmann constant. *Metrologia*, 48, p. 42.
5. Pitre L., Risegari L., Sparasci F., Plimmer M.D., Himbert M.E., Giuliano Albo P. Determination of the Boltzmann constant from the speed of sound in helium gas at the triple point of water. *Metrologia*, August 19, 2015, BIPM & IOP Publishing.
6. Lipinsky L., Szymrka-Grzebyk A. Proposals for new definition of the Kelvin. *Metrol. Meas. Syst.*, 15(2), p. 227 – 234.
7. Hohmann M., Breitzkreutz P., Schalles M., Fröhlich T. Calibration of heat flux sensors with small heat fluxes. In: *Proc. of the 58 Internationales Wissenschaftliches Kolloquium: "In Shaping the Future by Engineering"*. (Ilmenau, September 08 – 12, 2014).
8. Lindeman M. *Microcalorimetry and transition-edge sensor*. Thesis UCRL-LR-142199. US Department of Energy, Lawrence Liverpool National laboratory.

11. Tomilin K. A. Plankovskie velichiny. "Sto let kvantovoi teorii. Istorija. Fizika. Filosofija" – Trudy mezhdunarodnoi konferentsii [Planck values. In: *Proc. of International Conference "One Hundred Years of Quantum Theory. History. Physics. Philosophy"*]. Moscow, Russia.
12. Cyber-physical systems, metrological issues. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk (Eds.) (2016). Barcelona, Spain, *IFSA Publishing*.
13. Giesbers A. J., Rietveld G., Houtzager E. et al. (2008). Quantum resistance metrology in graphene. *Applied Physics Letters*, 93, 222109 – 1 – 3.
14. A practical Josephson voltage standard at one volt.
15. Novoselov K. S. et al. (2007). Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315 (5817), p. 1379.
16. Sahoo R., Mishra R. Simulations of carbon nanotube field effect transistors. *Internat. Journ. of Electronic Engineering Research*, 1(2), p. 117 – 125.
17. *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty*. CODATA internationally recommended
18. 2014 values on fundamental physical constants.
19. Ouyang, Yijian; Guo, Jing. Heat dissipation in carbon nanotube transistors. *Applied Physics Letters*, 89(18), 183122.
20. Luste O. J., Kuz R. V. Kompiuternyi control vikhrevykh termoelektricheskikh tokov [Computer control of eddy thermoelectric currents]. *Termoelektryka- J. Thermoelectricity*, 2, 11 – 19 [in Ukrainian].
21. Yatsyshyn S., Stadnyk B., Lutsyk Ya., Buniak L. (2015). *Handbook of Thermometry and Nanothermometry*. Barcelona, Spain, IFSA Publishing.
22. Anatyshuk L. (2015). Chapt. 13 William Thomson (Lord Kelvin) and thermoelectricity. In: *Kelvin, thermodynamics and the natural world*. M. W. Collins, R. C. Dougal, C. Koenig, I. S. Ruddock (Eds). Southampton: WIT Press.
23. Boukai Al., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J. (2008). Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*. <http://www.nature.com/nature/journal/v451/n7175/abs/nature06458.html>
24. Glansdorf P., Prigogine I. (1971). *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. New York: Wiley.
25. Ternan J. G. (1984). Thermal drift of thermocouples due to inhomogeneous changes in composition. *Journ. Appl. Physics*, 55 (1), 199 – 209.
26. Elastic strain engineering for unprecedented materials properties (2014). Ju Li, Zhinwei Shan, Evan Ma Eds). *MRS Bulletin*, 39 (2), 56 www.mrs.org/bulletin.
27. Anatyshuk L. I. (2003). *Thermoelectricity, Vol.2, Thermoelectric Power Converters*. Kyiv- Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
28. Bricchi E., Kazansky P. (2006). Extraordinary stability of anisotropic femtosecond direct-written structures embedded in silica glass. *Appl. Phys. Lett.*, 88, p. 111 – 119.
29. Penga, X. Y., Zhou, L. Q., Lieb, Taob X. F., Xua G. F. (2015). Strain study of gold nanomaterials as HR-TEM calibration standard. *Elsevier, Micron*, 79, 46 – 52.
30. Technische Temperaturmessung, Physikalische und meßtechnische Grundlagen, Sensoren und Meßverfahren, Meßfehler und Kalibrierung. Bernhard F. (Ed). (2004). *VDI-Buch*.
31. Hofmann H. (2009). Advanced nanomaterials, Course Support. *Powder Technology Laboratory*,
32. *IMX, EPF*, Version 1.
33. Ivanova A. G., Fuksov V. M., Gerasimov S. F., Pohodun A. I. (2017). Evolution of the inner liquid–solid interface during metal freezing. *International Journal of Thermophysics*, 38(2), Feb. 2017.

Submitted 10.04.2017

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

До опублікування у фаховому журналі приймаються наукові праці, які ніколи не друкувалися раніше. Стаття має бути написана на актуальну тему, містити результати глибокого наукового дослідження, новизну та обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання).

Матеріали, що публікуються в журналі, підлягають внутрішньому та зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редакційної колегії та міжнародної редакційної ради журналу або фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно, У разі негативної рецензії чи наявності суттєвих зауважень стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання. У випадку, коли автор (автори) не погоджується(ються) з думкою рецензента, за рішення редакційної колегії може бути проведене додаткове незалежне рецензування. Після внесення автором змін відповідно до зауважень рецензента статті підписується до друку.

Редакційна колегія має право на відмову у публікації рукописів, що містять опубліковані раніше дані, а також матеріалів, які не відповідають профілю журналу або матеріалів досліджень, що були проведені з порушенням етичних норм (наприклад, конфлікти між авторами чи між авторами і організацією, плагіат і т. ін.). Редакційна колегія журналу залишає за собою право редагувати та скорочувати рукописи без порушення авторського змісту. Відхилені рукописи авторам не повертаються.

Подання рукопису до журналу

Рукопис статті подається до редакції журналу в паперовому варіанті у двох примірниках та в електронному вигляді на електронному носії (диск, флешка). Електронний варіант статті повинен повністю відповідати паперовому варіанту. Рукопис має бути підписаний всіма співавторами або відповідальним представником.

В окремих випадках допускається замість електронного носія (диск, флешка) направляти статтю електронною поштою.

Рукописи подаються англійською мовою для англомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів - англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 15 (разом з літературою та розширеними анотаціями). За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

До рукопису додається:

- 1.Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.
2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – Договір.pdf). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згодні з умовами договору.
3. Відомості про кожного з авторів – прізвище, ім'я, по-батькові повністю, посада, місце роботи, вчене звання, вчена ступінь, контактна інформація (телефон, адреса електронної пошти), код ORCID (за наявності). Відомості про авторів подаються:
авторами з України трьома мовами – українською, російською та англійською;
авторами з країн СНД двома мовами – російською та англійською;
авторами з далекого зарубіжжя – англійською мовою.
4. Носій інформації з текстом статті, рисунками, таблицями, відомостями про авторів в електронному вигляді.
5. Кольорова фотографія автора(ів). Чорно-білі фотографії редакція журналу не приймає. При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться.

Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

- *Вступ*. Містить постановку проблеми, актуальність обраної теми, аналіз останніх досліджень і публікацій, мета і завдання.

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

- *Висновки*, де підведені підсумки роботи і перспективи подальших досліджень у цьому напрямі.

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

1. у верхньому лівому куті – індекс УДК (для авторів з України та країн СНД);
2. прізвище(а) та ініціали, вчена ступінь та вчене звання автора(ів);
3. назва установи, де працює автор(и); поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти автора(ів);
4. назва статті;
5. анотація до статті – не більше 1 800 знаків. Анотація повинна відображати послідовну логіку опису результатів та описувати основні цілі дослідження, підсумовувати найбільш значимі результати;
6. ключові слова – не більше 8-ми слів.

Текст статті друкується шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 на папері формату А4, вирівнювання по ширині. У статті не повинно бути переносів слів.

Параметри сторінки: «дзеркальні поля» верхнє поле – 2.5 см, нижнє поле – 2.0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього та 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.

Рисунки друкуються на окремих сторінках. Текст на рисунках повинен бути виконаний шрифтом 10 пт. На графіках одиниці виміру вказуються через кому. Рисунки нумеруються в порядку їх розташування в тексті, частини рисунків нумеруються літерами – а, б, .. На звороті рисунка олівцем пишеться назва статті, автор(автори), номер рисунка. Скановані рисунки і графіки вставляти не допускається.

Таблиці подаються на окремих сторінках та повинні бути виконані з використанням табличного редактора MSWord. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць недопустиме.

Формули необхідно набирати у редакторах формул Equation або MatType. Статті з формулами, вписаними від руки, до друку не приймаються. Необхідно давати визначення (дефініцію) величин, які вперше вживаються у тексті, а далі користуватись відповідним терміном.

Підписи до рисунків і таблиць друкуються в рукописі після списку літератури.

Список використаних літературних джерел наводиться у кінці статті. Посилання на літературні джерела нумеруються послідовно в порядку їх цитування у тексті статті. Посилання на неопубліковані та незавершені роботи недопустимі.

Увага! У зв'язку із включенням журналу до міжнародних бібліографічно-реферативних баз даних, список літератури має складатися з двох блоків: ЛІТЕРАТУРА і REFERENCES (ця вимога діє і для англomовних статей):

ЛІТЕРАТУРА – джерела мовою оригіналу, оформлені відповідно до українського стандарту бібліографічного опису ДСТУ 8302:2015. За допомогою VAK.in.ua (<http://vak.in.ua>) Ви можете

автоматично, швидко і легко оформити Ваш «Список використаних джерел» відповідно до вимог Державної атестаційної комісії (ДАК) України та оформити посилання на наукові джерела в Україні зрозуміло та уніфіковано. У цьому порталі полегшено процедури оформлення наукових джерел при написанні Ваших публікацій, дисертацій та інших наукових робіт.

REFERENCES – той же список літератури, транслітерований в романському алфавіті (рекомендації за міжнародним бібліографічним стандартом APA-2010, правила до оформлення транслітерованого списку літератури References на сайті <http://www.dse.org.ua>, розділ для авторів).

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів;
- науковий ступінь, учене звання;

з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна), електронна адреса авторів;

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 напівжирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретною і по можливості короткою;

- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині українською чи російською (для україномовних та російськомовних авторів відповідно) 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, використовувані символи повинні бути пояснені;

• рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними; осі графіків - паралельними до країв листка, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні; рисунки у журнал подаються кольоровими, чорно-білі - редакція журналу не приймає;

• 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.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

Статті в журналах

Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Максимук М.В., Андрусак І.С. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. *Термоелектрика*. 2016. №4. С.84–94.

Книги

Анатичук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник*. Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.

Патенти

Патент України № 85293. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Ніцович О.В. Термоелемент

Матеріали конференцій

Лисько В.В. *Современное состояние и ожидаемый прогресс в метрологии термоэлектрических материалов*. Матеріали XVII Міжнародного форуму по термоелектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновці, 2017. 64 с.

Автореферати дисертацій

Кобилянський Р.Р. *Термоелектричні прилади для лікування захворювань шкіри.*: автореф. дис. фіз.-мат. наук. Чернівці, 2011. 20 с.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

Gorskiy P.V. (2015). Ob usloviakh vysokoi dobrotnosti i metodika poiska perpektivny sverhreshetochny termoelektricheskikh materialov [On the conditions of high figure of merit and methods of search for promising superlattice thermoelectric materials]. *Termoelektrichestvo - J.Thermoelectricity*, 3, 5 – 14 [in Russian].

Книги

Anatychuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.

Патенти

Patent of Ukraine № 85293. Anatychuk L. I., Luste O.Ya., Nitzovych O.V. Thermoelemens [In Ukrainian].

Матеріали конференцій

Rifert V.G.. Intensification of heat exchange at condensation and evaporation of liquid in 5 flowing-down films. In: *Proc. of the 9th International Conference Heat Transfer*. May 20-25, 1990, Israel.

Автореферати дисертацій

Mashukov A.O. *Efficiency hospital state of rehabilitation of patients with color cancer*. Phd (Med.) Odesa, 2011 [In Ukrainian].