

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

---

№ 3

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](mailto:jt@inst.cv.ua)

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

---

Підписано до друку: 25.07.2017 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**

- Горський П.В. Вплив дефектів структури на ґраткову теплопровідність термоелектричних матеріалів на основі  $Zn-Cd-Sb$  5
- Маник О. М., Маник Т. О., Білинський-Слотило В. Р. Моделі хімічного зв'язку  $Bi_2Te_3$  13

### **Матеріалознавство**

- Йоші Х., Раї Д. П., Делігоз Е., Озісік Х. Б., Тхана Р. К. Новий тетрагональний термоелектричний матеріал  $HfSiSb$  типу  $D^2/D^0$ , напівгеїслерова сполука: метод повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль 23
- Мамедов Н.Т. Локалізаційні ефекти в тонких плівках термоелектричної сполуки  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  32

### **Конструювання**

- Максимук М.В. Дослідження термоелементів з матеріалів на основі  $n-PbTe$  і  $p-TAGS$  термоелектричного генераторного каскадного модуля 38
- Анатичук Л.І., Прибила А.В., Розвер Ю.Ю. Експериментальне дослідження термоелектричного теплового насоса рідина-рідина 47

### **Термоелектричні вироби**

- Анатичук Л.І., Юрик О.Є., Кобилянський Р.Р., Рой І.В., Фіщенко Я.В., Слободянюк Н.П., Юрик Н.Є., Дуда Б.С. Термоелектричний прилад для діагностики запальних процесів та неврологічних проявів остеохондрозу хребта людини 54
- Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я., Зварич О.В. Комп'ютерне моделювання та оптимізація динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для рефлексотерапії 68

### **Метрологія і стандартизація**

- Стадник Б. І., Яцишин С. П., Подальший розвиток підходів Кельвіна у створенні абсолютної шкали температур 79



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: anatysh@gmail.com

---

## ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ СТРУКТУРИ НА ГРАТКОВУ ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Zn-Cd-Sb

---

*Розглянуто вплив дефектів кристалічної структури, таких, як гвинтові та крайові дислокації, дефекти впакування й межі зерен на ґраткову теплопровідність системи Zn-Cd-Sb. У процесі розрахунків враховано розсіювання фононів одного на одному, обумовлене як нормальними процесами, так і процесами перекидання, а також розсіювання фононів на зазначених дефектах. Враховані як анізотропія швидкості звуку, так і анізотропія тензору Грюнайзена. Для розрахунків часу релаксації фононів використовується наближення, у якому цей час хоча й анізотропно, але залежить від частоти фонона в цілому, а не від складових його квазіімпульсу окремо. Результати розрахунків свідчать про те, що за досяжних щільностей відчутний вплив на ґраткову теплопровідність монокристалічних термоелектричних матеріалів на основі Zn-Cd-Sb в актуальній для практичного застосування області температур можуть справляти лише гвинтові й крайові дислокації. При цьому встановлено, що за зростанням ефективності розсіювання фононів, і, отже, ступеня впливу на ґраткову теплопровідність, згадані вище дефекти розташовуються в наступному порядку: межі зерен, гвинтові дислокації, дефекти впакування, крайові дислокації. Бібл. 11, Рис. 2.*

**Ключові слова:** ґраткова теплопровідність, розсіювання фононів, нормальні процеси, процеси перекидання, дефекти кристалічної структури, щільність дефектів, межі зерен, гвинтові дислокації, дефекти впакування, крайові дислокації.

### Вступ

Зниження ґраткової складової теплопровідності термоелектричних матеріалів є важливим резервом підвищення їх термоелектричної добротності. Цей резерв істотний навіть для відносно низькоомних матеріалів, таких, як теллурид вісмуту та сплави на його основі [1]. Він ще більш істотний для високоомних матеріалів, зокрема сплавів на основі Zn-Cd-Sb. З метою його використання робляться численні спроби керування дефектністю структури цих матеріалів для того, щоб підвищити інтенсивність розсіювання фононів. Зокрема, замість монокристалічних матеріалів використовуються полікристалічні. Крім того, розглядаються можливості створення аморфних або аморфізованих матеріалів, а також матеріалів, які були б «фононним склом», і при цьому «електронними кристалами» [2]. У той же час для виготовлення як термопарних, так, особливо, анізотропних термоелементів застосовуються також монокристалічні матеріали на основі Zn-Cd-Sb. Тому має певний сенс аналіз впливу різних дефектів кристалічної структури на ґраткову теплопровідність цих матеріалів. Такий аналіз і становить мету даної статті.

### Аналітичний розрахунок граткової теплопровідності ромбічних кристалів з дефектами структури та обговорення його результатів

Згаданий аналіз проведемо на прикладі компоненти  $\kappa_{11}$  цієї теплопровідності. З урахуванням впливу дефектів кристалічної структури аналітичний вираз для неї має такий вигляд:

$$\kappa_{11} = \frac{\rho h}{64\gamma_{11}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[ \frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 + \mu_{11} x + \Delta_{11dl}} + \frac{2(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{11}) + \Delta_{11dt}} \right]. \quad (1)$$

У цих формулах  $\rho$  – щільність монокристалічного матеріалу,  $v_1, v_2, v_3$ , – швидкості звуку уздовж головних кристалографічних напрямків,  $\gamma_{11}$  – компонента тензора Грюнайзена,  $\mu_{11}$  – компонента тензора коефіцієнтів перекидання,  $T_D$  – калорична температура Дебая,  $\theta = T/T_D$ ,  $\Delta_{11dl}$  і  $\Delta_{11dt}$  – відносні внески в імовірності розсіювання фононів на дефектах структури,  $k_B$  – константа Больцмана,  $h$  – константа Планка. Індeksi  $l, t$  стосуються до поздовжніх і поперечних гілок, компоненти тензорів параметра Грюнайзена й коефіцієнтів перекидання вважаються незалежними від поляризації фононів.

Визначимо тепер величини  $\Delta_{dl}$  й  $\Delta_{dt}$  для різних видів дефектів, беручи до уваги модельний вираз [3] для часу релаксації при нормальних процесах розсіювання фононів одного на одному, а також модельні вирази [4] для інтенсивності розсіювання фононів на деяких основних дефектах кристалічної структури. При цьому, оскільки згадані вирази наведено для випадку простої кубічної гратки з одним атомом в елементарній комірці, узагальнимо їх, умовно замінивши реальні комірки антимонідів цинку й кадмію, так само, як і потрійних сплавів системи *Zn-Cd-Sb*, рівновеликими кубами. Виконуючи зазначену заміну, знехтуємо малою відмінністю дійсних кутів елементарної комірки від прямих кутів.

Наприклад, за умови розсіюванні фононів на межах зерен  $\Delta_{11dl}$  і  $\Delta_{11dt}$  визначаються в такий спосіб:

$$\Delta_{11dl} = \frac{9 \cdot 10^{-2} \rho (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^2 h^4 L}{256 \pi^3 k_B T (k_B T_D)^4 \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}}, \quad (2)$$

$$\Delta_{11dt} = \frac{9 \cdot 10^{-2} \rho (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^2 h^4 L}{256 \pi^3 k_B T (k_B T_D)^4 \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}}. \quad (3)$$

При цьому  $a_1, a_2, a_3$ , – постійні гратки,  $L$  – безрозмірний параметр, що характеризує щільність границь зерен:

$$L = N_{gb} \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}, \quad (4)$$

де  $N_{gb}$  – число меж зерен, що припадає на одиницю довжини.

При розсіюванні фононів на гвинтових дислокаціях величини  $\Delta_{11dl}$  й  $\Delta_{11dt}$  визначаються в такий спосіб:

$$\Delta_{11dl} = \frac{9 \cdot 10^{-2} \rho h^3 (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^{5/3} L}{64 \pi^2 k_B T (k_B T_D)^3} x, \quad (5)$$

$$\Delta_{11dt} = \frac{9 \cdot 10^{-2} \rho h^3 (v_{1l} v_{2l} v_{3l})^{5/3} L}{64 \pi^2 k_B T (k_B T_D)^3} x. \quad (6)$$

У цьому випадку безрозмірний параметр  $L$ , що характеризує щільність дислокацій, визначається в такий спосіб:

$$L = N_{scr} b^2, \quad (7)$$

де  $N_{scr}$  – кількість гвинтових дислокацій, що припадає на одиницю площі,  $b$  – вектор Бюргерса.

При розсіюванні фононів на дефектах упакування величини  $\Delta_{11dl}$  й  $\Delta_{11dt}$  визначаються в такий спосіб:

$$\Delta_{11dl} = \frac{0.21\rho h^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{4/3} \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3} L}{64\pi k_B T (k_B T_D)^2} x^2, \quad (8)$$

$$\Delta_{11dt} = \frac{0.21\rho h^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{4/3} \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3} L}{64\pi k_B T (k_B T_D)^2} x^2. \quad (9)$$

У цьому випадку безрозмірний параметр  $L$ , що характеризує щільність дефектів упакування, визначається в такий спосіб:

$$L = N_{sf} \sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}, \quad (10)$$

де  $N_{sf}$  – кількість дефектів упакування, що припадає на одиницю довжини.

При розсіюванні фононів на крайових дислокаціях величини  $\Delta_{11dl}$  й  $\Delta_{11dt}$  визначаються в такий спосіб:

$$\Delta_{11dl} = \frac{3\rho h v_{1l} v_{2l} v_{3l} (a_1 a_2 a_3)^{2/3} L}{32\gamma_{11}^2 k_B^2 T T_D} x^3, \quad (12)$$

$$\Delta_{11dt} = \frac{3\rho h v_{1l} v_{2l} v_{3l} (a_1 a_2 a_3)^{2/3} L}{32\gamma_{11}^2 k_B^2 T T_D} x^3. \quad (13)$$

У цьому випадку безрозмірний параметр  $L$ , що характеризує щільність крайових дислокацій, визначається в такий спосіб:

$$L = N_{ed} (a_1 a_2 a_3)^{2/3}, \quad (14)$$

де  $N_{ed}$  – щільність крайових дислокацій на одиницю площі.

Залежності компоненти  $\kappa_{11}$  від параметра  $L$  для різних видів дефектів у кристалах  $ZnSb$  за 293 К,  $CdSb$  за 293 К та  $Zn_{0.125}Cd_{0.875}Sb$  за 300 К зображені на рис. 1, 2, 3 відповідно.

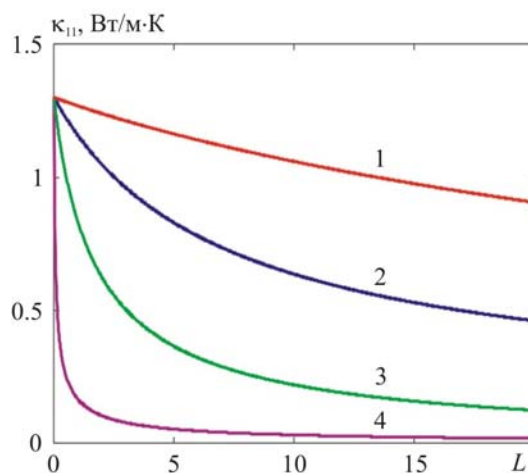


Рис. 1. Залежність ґраткової теплопровідності  $ZnSb$  за 293 К від параметра  $L$  при розсіюванні фононів: 1) на межах зерен; 2) на гвинтових дислокаціях; 3) на дефектах упакування; 4) на крайових дислокаціях

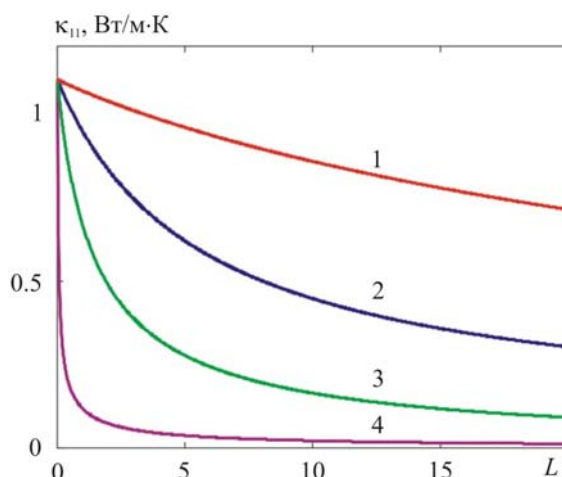


Рис. 2. Залежність ґраткової теплопровідності  $Zn_{0.125}Cd_{0.875}Sb$  при 300 К від параметра  $L$  при розсіюванні фононів: 1) на межах зерен; 2) на гвинтових дислокаціях; 3) на дефектах упакування; 4) на крайових дислокаціях

Числові дані для розрахунків узяті з [5–8]. З рисунків видно, що у всіх випадках найменш ефективно знижує ґраткову теплопровідність термоелектричних матеріалів системи  $Zn-Cd-Sb$  розсіювання фононів на межах зерен, а найбільш ефективно – на крайових дислокаціях. Але для того, щоб це зниження було значимим за кімнатної або більш високих температур, щільності дефектів повинні бути досить високими. Так, наприклад, для зниження ґраткової теплопровідності вдвічі в порівнянні з досконалим монокристалом за рахунок розсіювання на межах зерен необхідно, щоб їх щільність перевищувала  $6.63 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$ . Але настільки висока щільність границь зерен неможлива навіть у полікристалічному матеріалі із зернами, розміри яких вимірюються нанометрами. Проте, у таких матеріалах ефективне зниження ґраткової теплопровідності здійснюється внаслідок співставності довжин вільного пробігу фононів з розмірами зерен.

Для зниження ґраткової теплопровідності вдвічі за рахунок додаткового розсіювання фононів на гвинтових дислокаціях необхідно, щоб за їх щільності, рівної, припустимо,  $10^{15} \text{ м}^{-2}$ , відповідний вектор Бюргерса дорівнював приблизно 135 сталим ґратки кристалу. Такий вектор Бюргерса реалізується, якщо взяти до уваги, що відношення границь пружності сплавів системи  $Zn-Cd-Sb$  до їх модулів зсуву значно менше за  $1/135$  [9]. Таким чином, розсіювання фононів на гвинтових дислокаціях може бути дієвим механізмом зниження ґраткової теплопровідності антимонідів кадмію та цинку.

Для зниження ґраткової теплопровідності вдвічі за рахунок додаткового розсіювання фононів на дефектах упакування необхідно, щоб їх щільність перевищувала  $2.51 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$ . Тому ефективне зниження ґраткової теплопровідності термоелектричних матеріалів за рахунок додаткового розсіювання фононів на дефектах упакування неможливе з тих самих причин, що й за рахунок їх розсіювання на межах зерен (якщо не враховувати розмірних ефектів).

Нарешті, для зниження ґраткової теплопровідності вдвічі за рахунок додаткового розсіювання на крайових дислокаціях необхідно, щоб їх щільність за найменшого можливого значення вектора Бюргерса, яке в рамках використовуваного підходу дорівнює  $\sqrt[3]{a_1 a_2 a_3}$ , перевищувала  $1.44 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ . З одного боку, найбільша спостережувана за допомогою електронного мікроскопа щільність дислокацій становить приблизно  $10^{16} \text{ м}^{-2}$  [9]. З іншого боку, величина вектора Бюргерса може істотно перевищувати й, як правило, перевищує його



найменше можливе значення. А необхідна для ефективного зниження ґраткової теплопровідності щільність крайових дислокацій, за інших рівних умов, спадає обернено пропорційно до квадрату довжини вектора Бюргерса, і, отже, цілком досяжна. Таким чином, додаткове розсіювання фононів на крайових дислокаціях також може слугувати ефективним механізмом зниження ґраткової теплопровідності термоелектричних матеріалів на основі *Zn-Cd-Sb*.

Слід, однак, відзначити, що якби зміна ґраткової теплопровідності сплавів  $Zn_xCd_{1-x}Sb$  при зміні їх складу пояснювалася лише нагромадженням або «заліковуванням» дефектів структури, то ця теплопровідність повинна була б бути монотонною функцією  $x$ , змінюючись від теплопровідності *CdSb* за  $x = 0$  до теплопровідності *ZnSb* за  $x = 1$ . Однак експериментальні дані [10, 11] свідчать про те, що така монотонність не має місця. Так, наприклад, у праці [10] показано, що найменшу теплопровідність за кімнатної температури мають сплави, для яких величини  $x$  рівні 0.35 і 0.45 (теплопровідності цих сплавів відповідно дорівнюють 1 та 1.2 Вт/(м·К)). При цьому електропровідності зазначених сплавів аж ніяк не є найменшими можливими. Тому вирішальну роль у формуванні залежності між теплопровідністю та складом цих сплавів відіграє ґраткова складова теплопровідності, і, особливо, та її частина, яка обумовлена розсіюванням фононів одного на одному з перекиданням. Дані праці [10] певною мірою підтверджуються даними праці [11]. У цій праці показано, що найменшу теплопровідність серед досліджених п'яти сплавів мають сплави складу  $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Sb$  і  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}Sb$ . Їх теплопровідності однакові, і приблизно дорівнюють 0.712 Вт/(м·К), що на 28 % нижче, ніж в антимонідів цинку й кадмію. Таким чином, зміна теплопровідності сплавів  $Zn_xCd_{1-x}Sb$  при зміні їх складу головним чином обумовлена зміною структури елементарної комірки кристалічної ґратки, що веде до зміни величин компонент тензора коефіцієнтів перекидання. Розбіжності між даними праць [10] і [11] можуть бути пояснені тим, що в першому випадку досліджені матеріали являли собою полікристалічні речовини, отримані методом лиття в земляну опоку, а в другому – монокристали, вирощені методом зонного плавлення із застосуванням зонного вирівнювання. У першому випадку внаслідок більшої концентрації носіїв заряду електропровідність, і, отже, повна теплопровідність сплавів виявилася більшою, а частка ґраткової складової у ній – меншою. Тому у другому випадку більш явно виявилася симетрія значень компонент тензора коефіцієнтів перекидання відносно складу  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$ .

## Висновки

1. Отримано аналітичні вирази, що описують вплив дефектів структури на ґраткову теплопровідність сплавів системи *Zn-Cd-Sb*.
2. Встановлено, що за досяжних щільностей структурними дефектами, які можуть суттєво знижувати ґраткову теплопровідність сплавів системи *Zn-Cd-Sb*, є крайові та гвинтові дислокації. У той же час, ефективне зниження ґраткової теплопровідності при переході від монокристалів до полікристалічних термоелектричних матеріалів можливе головним чином внаслідок розмірних ефектів, викликаних співставністю розмірів кристалітів з довжинами вільного пробігу фононів у монокристалі.
3. Показане, що характер зміни теплопровідності монокристалічних матеріалів системи *Zn-Cd-Sb* залежно від складу в актуальному для застосування інтервалі температур обумовлений не нагромадженням або «заліковуванням» структурних дефектів, а

перебудовою кристалічних ґраток, що веде до істотних змін значень компонент тензора коефіцієнтів перекидання.

## 1. Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . – / Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов А.И. М. Наука. – 1972. – 320 с.
2. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / Дмитриев А.В., Звягин И.П. // УФН. – 2010. – Т.180. – С. 821.
3. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / Горский П.В., Михальченко В.П. // Термоэлектричество. – 2013. – №1. – С. 19-27.
4. Klemens P.D. Thermal conductivity and lattice vibration modes// In book: Solid state physics. Advances in research and applications. Vol.7. New York: Academic press. Inc., publishers. – / Klemens P.D. 1958. – P. 1-98.
5. Бокий Г.Б. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ / Г.Б. Бокий, И. П. Воронина, Г.Г. Дворянкина // М.: Изд-во стандартов. – 1973. – 208с.
6. Полупроводниковые соединения  $A^IVB^V$ . – / Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. М.: Наука, 1978. – 256 с.
7. Михальченко В.П. Рентген-дифрактометрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах. – Дисс. д.ф.-м.н. – Черновцы-1976. -314с.
8. Анізотропія пружності і мікротвердості монокристалів твердих розчинів системи  $CdSb-ZnSb$  / Балазюк В.Н., Грицюк Б.М., Драпак Л.С., Лотоцький В.Б. [і інш.] // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2001. – Вип.112. Фізика. Електроніка. – С. 71-74.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – / Киттель Ч. М.: Наука. – 1978. – 792с.
10. Шмелев Г.И. Материалы для термоэлементов на основе трехкомпонентных интерметаллических соединений / Шмелев Г.И. // В сб.: Физика твердого тела. – Ч.1. – С. 63-75. – Изд. АН СССР. – М. –Л.:1959.
11. О некоторых свойствах системы  $CdSb-ZnSb$  / Пилат И.М., Бородинец Г.С., Косяченко Л.А., Майко Г.И. // ФТТ. – 1960. – Т.П. – Вып.7. – С. 1522-1525.

Надійшла до редакції 17.07.2017

**Горский П. В.,** *докт. физ.-мат. наук*

Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина,  
*e-mail: anatysh@gmail.com*

## **ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА РЕШЕТОЧНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Zn-Cd-Sb$**

*Рассмотрено влияние дефектов кристаллической структуры, таких как винтовые и*

краевые дислокации, дефекты упаковки и границы зерен на решеточную теплопроводность системы Zn-Cd-Sb. В процессе расчетов учтено рассеяние фононов друг на друге, обусловленное как нормальными процессами, так и процессами переброса, а также рассеяние фононов на указанных дефектах. Учтены как анизотропия скорости звука, так и анизотропия тензора Грюнайзена. Для расчета времени релаксации фононов используется приближение, в котором это время хотя и анизотропно, но зависит от частоты фонона в целом, а не от составляющих его квазимпульса по отдельности. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при достижимых плотностях ощутимое влияние на решеточную теплопроводность монокристаллических термоэлектрических материалов на основе Zn-Cd-Sb в актуальной для практического применения области температур могут оказать только винтовые и краевые дислокации. При этом установлено, что по возрастанию эффективности рассеяния фононов, и, следовательно, степени влияния на решеточную теплопроводность, упомянутые выше дефекты располагаются в следующем порядке: границы зерен, винтовые дислокации, дефекты упаковки, краевые дислокации. Библиограф. 11, Рис. 2.

**Ключевые слова:** решеточная теплопроводность, рассеяние фононов, нормальные процессы, процессы переброса, дефекты кристаллической структуры, плотность дефектов, границы зерен, винтовые дислокации, дефекты упаковки, краевые дислокации, плотность дефектов.

**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: anatyach@gmail.com*

## **EFFECT OF STRUCTURE DEFECTS ON THE LATTICE THERMAL CONDUCTIVITY OF Zn-Cd-Sb THERMOELECTRIC MATERIALS**

*The paper is concerned with the effect of crystal structure defects, such as screw and edge dislocations, packing defects and grain boundaries on the lattice thermal conductivity of Zn-Cd-Sb system. Calculations are performed with regard to phonon-phonon scattering due to normal and umklapp processes, as well as phonon scattering by the above defects. Both sound velocity anisotropy and the Gruneisen tensor anisotropy are taken into account. To calculate phonon relaxation time, an approximation is used wherein this time, though anisotropic, depends on phonon frequency as a whole, rather than on its quasi-momentum components taken separately. The results of calculations show that at attainable densities, only screw and edge dislocations can have a tangible effect on the lattice thermal conductivity of single-crystal thermoelectric materials based on Zn-Cd-Sb in the temperature range of relevance for practical applications. In so doing, it was established that according to increase in phonon scattering efficiency, and, hence, the degree of its effect on the lattice thermal conductivity, the above defects are arranged in the following order: grain boundaries, screw dislocations, packing defects, edge dislocations. Bibl. 11, Fig. 2.*

**Key words:** lattice thermal conductivity, phonon scattering, normal processes, umklapp processes, crystal structure defects, defect density, grain boundaries, screw dislocations, packing defects, edge dislocations.

**References**

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov A.I. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektrycheskiie materialy na osnove  $Bi_2Te_3$*  [Semiconductor thermoelectric materials based on  $Bi_2Te_3$ ]. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Dmitriiev A.V., Zviagin I.P. (2010). Sovremennyye tendentsii razvitiia fiziki termoelektricheskikh materialov [Modern trends in the development of physics of thermoelectric materials]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances in Physical Sciences*, 180, 821 [in Russian].
3. Gorskyi P.V., Mikhalchenko V.P. (2013). Snizhenie reshetochnoi teploprovodnosti termoelektricheskogo materiala putem optimizatsii formoobrazuiushchego elementa [Reduction of thermoelectric material lattice thermal conductivity using shape-forming element optimization]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 1, 19-27 [in Russian].
4. Klemens P.D. (1958). Thermal conductivity and lattice vibrational modes. In: *Solid state physics. Advances in research and applications. Vol. 7*. New York: Academic press.
5. Bokii G.B., Voronina I.P., Dvoriankina G.G. (1973). *Kristallokhimicheskiie, fiziko-khimicheskiie i fizicheskiie svoistva poluprovodnikovyykh veshchestv* [Crystal-chemical, physico-chemical and physical properties of semiconductor substances]. Moscow: Izdatelstvo standartov [in Russian].
6. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyye soedineniia  $A^{II}B^V$*  [Semiconductor compounds  $A^{II}B^V$ ]. Moscow: Nauka [in Russian].
7. Mikhalchenko V.P. (1976). Rentgen-difraktoметрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах [X-ray diffractometric and acoustic studies of some anharmonic effects in crystals]. *Doctor's thesis*. Chernivtsi [in Russian].
8. Balaziuk V.N., Hrytsiuk B.M., Drapak L.S., Lototskyi V.B., Novikov S.M., Rarenko A.I. (2001). Anizotropiia pruzhnosti i microtverdosti monokystaliv tverdykh rozchyniv systemy  $CdSb-ZnSb$  [Elasticity and microhardness anisotropy of single crystals of  $CdSb-ZnSb$  solid solutions]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universitetu. Fizyka. Elektronika – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics. Electronics*, 112, 71-74 [in Ukrainian].
9. Kittel Ch. (1978). *Vvedeniie v fiziku tverdogo tela* [Introduction to Solid State Physics]. Moscow: Nauka [in Russian].
10. Shmelyov G.I. (1959). Materialy dlia termoelementov na osnove trekhkomponentnykh intermetallicheskiikh soedinenii [Materials for thermoelements based on three-component intermetallic compounds]. In: *Physics of the Solid State. Part 1*. Moscow-Leningrad: AN SSSR Publ. [in Russian].
11. Pilat I.M., Borodinets G.S., Kosiachenko L.A., Maiko G.I. (1960). O nekotorykh svoistvakh sistemy  $CdSb-ZnSb$  [On some properties of  $CdSb-ZnSb$  system]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, II, 7, 1522-1525 [in Russian].

Submitted 17.07.2017

**Маник О. М.** канд. фіз.-мат. наук,<sup>1,2</sup>  
**Маник Т. О.** канд. фіз.-мат. наук,<sup>1,2</sup>  
**Білінський-Слотило В. Р.** канд. фіз.-мат. наук<sup>1,2</sup>

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

### МОДЕЛІ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ $Bi_2Te_3$

*Розроблено комплексний підхід для розрахунків параметрів електронної будови гібридних орбіталей, що відповідають нееквівалентним міжатомним відстаням у низькосиметричних кристалах телуридів вісмуту. На основі квантовомеханічного й квантостатистичного підходів проведені розрахунки енергії Фермі, ефективних зарядів, ефективних радіусів, а також перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО). Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів одержання нових матеріалів на основі телуридів вісмуту, що володіють високою чутливістю, стабільністю та ідентичністю характеристик, особливо необхідних для термоперетворювачів метрологічного призначення. Бібл. 11, Рис. 3, Табл. 1.*

**Ключові слова:** хімічний зв'язок, силові й енергетичні характеристики, енергія Фермі, ефективні заряди, ефективні радіуси, енергія дисоціації, нееквівалентні гібридні орбіталі.

#### Вступ

Телурид вісмуту серед термоелектричних матеріалів вважається найбільш вивченим.

У нього високі термоелектричні параметри; шляхом легування його можна одержати як *n*-, так і *p*-типу провідності. Окрім того, телурид вісмуту найпростіше приготувати у вигляді достатньо досконалих монокристалів. Однак, незважаючи на багаторічне вивчення його фізико-хімічних властивостей низка істотних питань до кінця не з'ясована. Відкритими залишаються питання хімічного зв'язку, а теоретичне осмислення численних емпіричних залежностей пов'язане з переглядом системи усталених поглядів на проблему міжатомної взаємодії, тобто з появою якісно нових, нестандартних уявлень, які не завжди є результатом розвитку існуючих теорій, а найчастіше заперечують деякі з них [1].

У зв'язку із цим прогнозування фізико-хімічних властивостей матеріалів на основі вісмуту й телуру шляхом теоретичного аналізу їх електронної будови є актуальним завданням термоелектричного матеріалознавства.

Необхідність проведення комплексних досліджень викликана тим, що різні феноменологічні підходи ґрунтуються на пристосуванні певної інтерпретаційної моделі до результатів експериментальних досліджень і не дозволяють поєднати численні емпіричні

залежності з метою пошуку технологічних режимів одержання матеріалів із прогнозованими властивостями.

Тому в даній роботі було поставлено завдання: на основі квантовомеханічного й квантостатистичного підходів розробити комплексний метод розрахунку параметрів електронної будови досліджуваних матеріалів з метою подальшого застосування отриманих результатів при розв'язанні технологічних завдань.

### Квантостатистичні моделі електронної будови $Bi$ і $Te$

Для розв'язання поставленої задачі необхідно в першу чергу встановити взаємозв'язок енергетичних параметрів вихідних компонентів (вісмуту й телуру) з енергією утворення (руйнування) хімічних зв'язків у кристалах телуридів вісмуту. Для цього в наближенні моделі електронного газу в металі необхідно було знайти максимальну енергію  $E_F$  електрона, коли розглянутий електронний газ перебуває в основному стані.

В основу цієї моделі покладено дві ідеї: одна запозичена із квантової механіки, інша – з квантової статистики.

Ми почнемо із квантовомеханічної частини нашої задачі. Відомо, що значення енергії електронів у зразку металу, що має форму куба, об'єм якого рівний  $L^3$ , у відповідності зі стандартними вихідними положеннями квантової механіки визначаються формулою [2]:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (1)$$

де  $n_1, n_2, n_3$ , – натуральні числа.

Оскільки в розглянутому зразку металу ми повинні розподілити дуже велику кількість електронів, необхідно скористатися методами квантової статистики. Позначимо через  $n$  відстань від початку координат до розглянутої точки, тоді

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = n^2, \quad (2)$$

і можна написати, що число точок першого октанта з цілочисельними координатами, які вміщуються між сферами, радіуса  $n$  та  $n+dn$ , дорівнює:

$$\frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \frac{\pi}{2} n^2 dn. \quad (3)$$

«Вміщуючи» у кожному із цих точок по два електрони із протилежною орієнтацією спинів (внаслідок принципу Паулі), одержуємо, що між  $n$  та  $n+dn$  є  $\pi n^2 dn$  електронів. Враховуючи, що енергія (1) залежить тільки від  $n$  можна записати:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2, \quad dE = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} n dn. \quad (4)$$

Число електронів, енергії яких знаходяться між значеннями  $E$  та  $E+dE$ , знаходимо по формулі:

$$dN = \pi n^2 dn = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE. \quad (5)$$

Максимальна енергія електрона, коли електронний газ перебуває в основному стані, визначається повним числом електронів  $N$ :

$$N = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE. \quad (6)$$

Якщо ввести щільність станів на одиницю об'єму

$$W = \frac{N}{L^3} \quad (7)$$

то одержимо формули, у які не входить об'єм розглянутого металу:

$$W = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (8)$$

або

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 W)^{2/3} \quad (9)$$

Оскільки  $W = \rho / m$ , де  $m$  – маса атома розглянутого металу, то формула (8) дає чисельні значення максимальної енергії електрона, яку називають енергією Фермі електронного газу.

За допомогою (8) були розраховані енергії Фермі вісмуту й телуру,

$$E_F^{Bi} = 2.71241 \text{ eV}, \quad (10)$$

$$E_F^{Te} = 3.47835 \text{ eV}, \quad (11)$$

які надалі використовувалися при розгляді процесів формування хімічних зв'язків у кристалах телуридів вісмуту, аналізу діаграм стану, фазових переходів і поліморфних перетворень.

### Квантово-хімічні моделі електронної будови $Bi_2Te_3$

Дана робота є продовженням початих у праці [3] досліджень квантово-хімічних моделей і застосування їх до розв'язку задач, пов'язаних з формуванням міжатомної взаємодії в кристалах  $A^V B^{VI}$ . Згідно [4], найбільш корисними при пошуках розв'язку задачі про зв'язок ефективних радіусів  $R_u$  із числом електронів  $n$  на орбіталях атомів виявилися залежності  $tg\alpha = \Delta \lg r_u / \Delta n$ . Взаємозв'язок тангенса кута нахилу прямолінійних залежностей логарифма  $R_u$  від  $n$  виключає можливість довільної зміни величин, що співставляються. Добре узгодження комплексу експериментальних даних дає система рівнянь [4]:

$$\lg R_{uA}^x = \lg R_{uA}^0 - x tg\alpha_A, \quad (12)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^0 + x tg\alpha_B, \quad (13)$$

$$\alpha_1 = R_{uA}^x + R_{uB}^{-x} \quad (14)$$

де  $R_{uA(B)}^0$  – радіус атома в незбудженому стані, а  $x$  – валентність. Систему рівнянь (12 – 14) записано у припущенні, що абсолютні значення зарядів взаємодіючих атомів рівні. При цьому складний процес перебудови електронних оболонок взаємодіючих атомів зводиться до передачі електронів з орбіталей одного на орбіталі іншого. Тому необхідні додаткові критерії, що дозволяють кристалохімічну систему рівнянь (12 – 14) перекласти на мову квантової хімії. Згідно [3] для цього необхідно проаналізувати залежність міжатомних відстаней від ефективних зарядів:  $d_1 = f(z_{ef})$ . Зміна значень  $z_{ef}$  атомів повинна здійснюватися так, щоб забезпечувалася рівність щільностей станів на межах відповідних іонів; видалення електронів ( $+\Delta q$ ) або їх локалізація ( $-\Delta q$ ) на даному напрямку зв'язку однаково змінює значення зарядів, які мала дана пара атомів при  $d_1 = d_{min}$ :  $z_{efA(B)} = z_{minA(B)} + \Delta q/2$ .

При такому підході система (12 – 14) набуває вигляду:

$$d_1 = R_{uA}^{zA} + R_{uB}^{zB} \quad (15)$$

$$\lg R_{uA}^{zA} = \lg R_{uA}^0 - \left( z_{\min A} + \frac{\Delta q}{2} \right) \operatorname{tg} \alpha_A \quad (16)$$

$$\lg R_{uB}^{zB} = \lg R_{uB}^0 - \left( z_{\min B} + \frac{\Delta q}{2} \right) \operatorname{tg} \alpha_B \quad (17)$$

Слід зазначити, що функція  $d_1 = f(z_{ef})$  у наближенні ( $x_a = -x_b$ ) коректна лише за  $d_1 = d_{\min}$ , але цього досить щоб система (15 – 17) мала розв'язок за відомого  $d_1$ . На цьому ґрунтується використання нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) для опису міжатомної взаємодії у даній праці.

### Квантовомеханічні моделі міжатомної взаємодії та енергії дисоціації НГО

Виведення напівемпіричних залежностей, які можна використовувати для обчислення енергій зв'язків між однорідними атомами в розмірних молекулярних і кристалічних угрупованнях є однією з важливих задач теорії матеріалознавства. Використання НГО для вивчення взаємодії в сполуках, що відрізняються за стехіометрією, структурою, типом хімічного зв'язку та фізико-хімічними властивостями, дозволяє перейти до розв'язання завдань прогнозування в матеріалознавстві. З врахуванням наведених вище зауважень у даній роботі стало можливим описати залежність енергії зв'язку НГО від міжатомних віддалей і електронних конфігурацій взаємодіючих атомів одним загальним виразом:

$$D_{A-B}^{(i)} = \frac{C_1(R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(\operatorname{tg} \alpha_A + \operatorname{tg} \alpha_B)} \left( \frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{uA}^{(i)} R_{uB}^{(i)}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (18)$$

де  $R_{uA}^0$ ,  $d_i$ ,  $\operatorname{tg} \alpha_{A,B}$  – коефіцієнти рівнянь (12 – 14);  $C_1$  – коефіцієнт, що відбиває взаємозв'язок розмірних та енергетичних характеристик і має розмірність енергії (еВ);  $C_2$  – відбиває тип кристалічної структури та кількісний взаємозв'язок між коефіцієнтами  $\operatorname{tg} \alpha_{Bi}$ ,  $\operatorname{tg} \alpha_{Te}$  та величинами ( $R_{uBi}/R_{uTe}$ ). На відміну від робіт [3] і [4] у даній роботі побудова формули (18) виконана з врахуванням того, що числа подібності повинні бути безрозмірними величинами. Тому коефіцієнт  $C_2$  у формулі (18) є безрозмірною величиною й при розв'язку самоузгодженої варіаційної задачі у першому наближенні вибирається рівним одиниці.

### Ефективні заряди й ефективні радіуси атомів нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах $Bi_2Te_3$

Питання хімічного зв'язку  $Bi_2Te_3$  досить широко дискутувалися в літературі [1]. Але незважаючи на це дотепер його характер не можна вважати остаточно встановленим.

Кристаліграфічні дані про сполуку  $Bi_2Te_3$  уперше були опубліковані Ланге [5]. Він описував структуру  $Bi_2Te_3$  як ромбоєдричну із просторовою групою  $D_{3d}^{53}$  ( $R_{3m}$ ) і параметрами  $a_r = 10,43 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = 24^\circ 08'$ .

Більш точні вимірювання на добре відпалених порошках стехіометричного складу наведені у праці [6]. При цьому слід зазначити працю [7], де було показано, що в невідпалених порошках інтенсивність ряду рефлексів послаблюється, причому деякі з них навіть пропадають. Для одержання надійних даних необхідний відпал при  $T \approx 550 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Слід також звернути увагу на діаграму стану  $Bi-Te$  [8]. Це типова діаграма систем, що утворюють хімічну сполуку. Лінії ліквідусу й солідусу перетинаються в точці максимуму (конгруентна точка, у якій склади розплаву й твердої фази збігаються). Діаграми цього типу мають дві особливості, що мають важливе значення для технології.

Одна з них полягає в тому, що в хімічній сполуці можуть розчинятися вихідні компоненти, а іншою особливістю розглянутих діаграм є зсув максимуму нижче ліквідусу відносно стехіометричної сполуки. У цьому випадку при кристалізації стехіометричного розплаву тверда фаза збагачується компонентом, в бік якого зміщується максимум. Тверду фазу стехіометричної сполуки можна одержати кристалізацією в рівноважних умовах розплаву з надлишком іншого компоненту або ж швидким охолодженням стехіометричного розплаву з наступним гомогенізуючим відпалом.

Як пояснити той факт, що в хімічній сполуці можуть розчинятися вихідні компоненти і яка роль відпалу в технологічних процесах з позицій наявних відомостей про хімічний зв'язок?

Згідно наявних відомостей [1] структуру  $Bi_2Te_3$  можна уявити у вигляді набору складних шарів – квінтетів, перпендикулярних до осі симетрії третього порядку. Через наявність шаруватої структури  $Bi_2Te_3$  легко сколюється по площинах (0001) у гексагональній комірці. Атоми  $Te$  у ґратці  $Bi_2Te_3$  мають дві суттєво різні позиції  $Te^{(1)}$  і  $Te^{(2)}$ .  $Bi$ , відповідно має три сусіди  $Te^{(2)}$  і три  $Te^{(1)}$ . Довжини зв'язків між ними наведені в таблиці.

На жаль, дотепер немає яких-небудь експериментальних даних щодо розподілу електронів по зв'язках усередині квінтету.

Для розв'язання поставленої задачі необхідно було спочатку визначити максимальну енергію електронного газу в основному стані (енергію Фермі) та провести порівняння її з енергією теплового руху ( $kT = 0.048$  eВ при 500 К). Тому теплове збудження може лише незначно змінити розподіл електронів по енергіях.

Таблиця

Ефективні заряди, ефективні радіуси й енергії  
 дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей у кристалах  $Bi_2Te_3$

$R_u, \Delta q, D_j$ \ $\varphi_j$	$\varphi_1 (Te_1-te_2)$	$\varphi_2 (Bi-Bi)$	$\varphi_3 (Bi-Te_1)$	$\varphi_4 (Bi-Te_2)$	$\varphi_5 (Bi-Bi)$	$\varphi_6 (Te_1-te_1)$
$d_j^{експ} (\text{Å})$	–	–	3.12	3.22	–	3.57
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.88	3.1	3.12	3.22	3.5	3.57
$R_U^{Bi} (\text{Å})$	–	1.55	1.847	1.906	1.75	–
$R_U^{Te} (\text{Å})$	1.439	–	1.273	1.314	–	1.785
$R_U^{Bi} / R_U^{Te}$	–	–	1.4509	1.4505	–	–
$\Delta q$ зв'язку $\varphi_j$	0.49	0.32	0.2	0.05	-0.45	-0.625
$D_j$ (eВ)	2.393	2.577	2.27	2.198	2.283	1.929

У той же час воно може суттєво вплинути на форму руху окремих НГО: з підвищенням температури відбувається збільшення амплітуди коливань атомів уздовж НГО, а це у свою чергу приводить до появи прецесійно-оберткового руху окремих НГО як цілого й призводить як до поліморфних перетворень так і до фазових переходів.

У зв'язку із цим наступним етапом досліджень у даній роботі були розрахунки міжатомних відстаней в  $Bi_2Te_3$  для найближчих сусідів. Використовуючи методику розроблену в [9–10] і застосовану в роботі [11] у даній роботі були проведені розрахунки міжатомних відстаней  $d^{(1)}(Te^{(1)} - Te^{(1)})$ ,  $d^{(2)}(Bi - Bi)$ ,  $d^{(3)}(Bi - Te^{(1)})$ ,  $d^{(4)}(Bi - Te^{(2)})$ ,  $d^{(5)}(Bi - Bi)$ ,  $d^{(6)}(Te^{(1)} - Te^{(1)})$ .

Результати розрахунків також наведені в таблиці (поряд з експериментальними даними [1]).

Для встановлення залежності ефективних зарядів від міжатомних відстаней необхідно було записати систему рівнянь (15–17) для кожної НГО, а потім шляхом розв'язання зворотної задачі по вже відомих міжатомних відстанях  $d_i (1 \leq i \leq 6)$  знаходити  $R_{UBi}$ ,  $R_{UTe}$ ,  $\Delta q$ .

Результати розрахунків наведені в таблиці. Необхідні для складання систем рівнянь (15–17)  $R_x$ ,  $\text{tg}\alpha_{Bi}$  і  $\text{tg}\alpha_{Te}$  були знайдені за методикою [4]. У результаті проведених розрахунків були отримані чисельні значення:  $R_{Bi}^o = 1.63\text{\AA}$ ;  $R_{Te}^o = 1.57\text{\AA}$ ;  $\text{tg}\alpha_{Bi} = 0.068$ ;  $\text{tg}\alpha_{Te} = 0.076$ .

З метою коректного використання формалізму методу НГО в чисельних розрахунках у даній роботі була побудована діаграма  $d_i = f(x)$ . На рис. 1 наведено залежність міжатомних відстаней  $d_i$  зв'язків  $\phi_i(Bi_x-Te_x)$  (в ангстремах) від ефективних зарядів  $x$  у діапазоні  $-4 \leq x \leq 4$ . Як випливає з наведених результатів, мінімум на цій залежності реалізується за  $d_{\min} = 3.2\text{\AA}$ , що перевищує реальні міжатомні відстані  $d_1$ ;  $d_2$ ;  $d_3$ , наведені в таблиці. Усе це призвело до необхідності провести перерахунок ефективних зарядів  $\Delta q$  для кожного зв'язку.

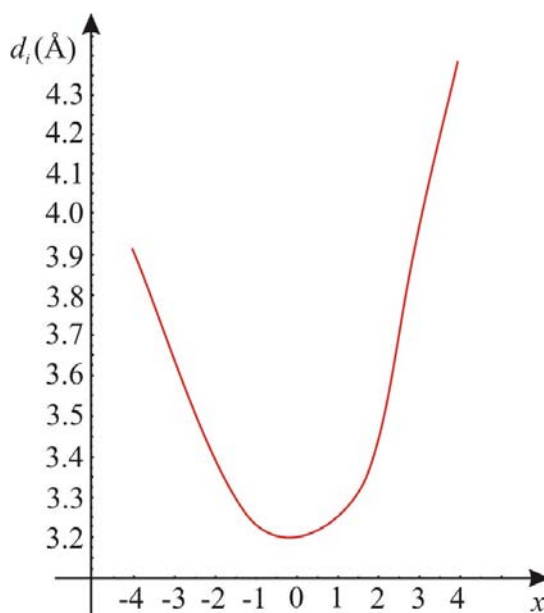


Рис. 1. Залежність міжатомних відстаней  $d_i$  від ефективних зарядів  $x$   $Bi-Te$  зв'язки  $\phi_i(Bi_x-Te_x)$

Далі з урахуванням вищевказаних зауважень були розраховані  $R_U^{Bi}$ ,  $R_U^{Te}$  і  $\Delta q$  для нееквівалентних гібридних орбіталей  $1 \leq i \leq 6$ .

У такий спосіб внаслідок врахування квантово-механічної й квантово-статичної інтерпретації емпіричного матеріалу в єдиному кількісному методі розрахунків параметрів електронної будови в даній роботі стало можливим описати залежність енергій зв'язку НГО від довжин та електронних конфігурацій атомів  $Bi_2Te_3$  одним загальним виразом. У результаті проведених розрахунків, згідно (18) були отримані чисельні значення енергії зв'язків НГО в кристалах  $Bi_2Te_3$ .

Результати розрахунків ефективних радіусів  $R_U^{Bi}$ ,  $R_U^{Te}$ , перерозподілу електронної щільності  $\Delta q_i$ , енергії дисоціації  $d_i$  наведені в таблиці. З метою розширення можливостей застосування формули (18) для розв'язання задач поліморфних перетворень, фазових переходів, умов термічної обробки одержуваних матеріалів у даній роботі наведено залежності енергій дисоціації від атомних енергетичних характеристик (відображених у коефіцієнті  $C_1$ ) рис. 2 і параметрів чисел подібності (відображених у коефіцієнті  $C_2$ ) рис. 3.

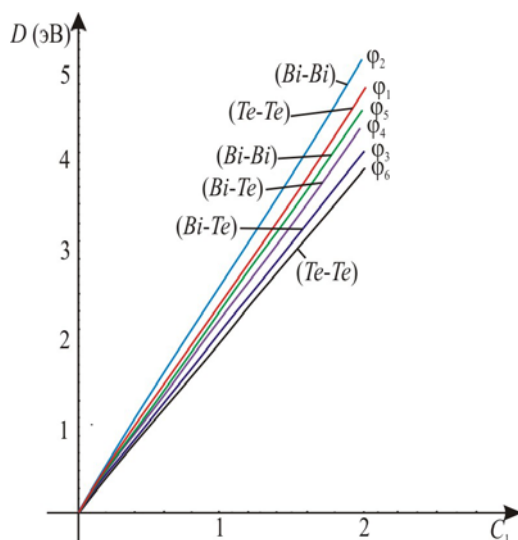


Рис. 2. Залежність енергії дисоціації НГО від атомних енергетичних характеристик  $C_1$

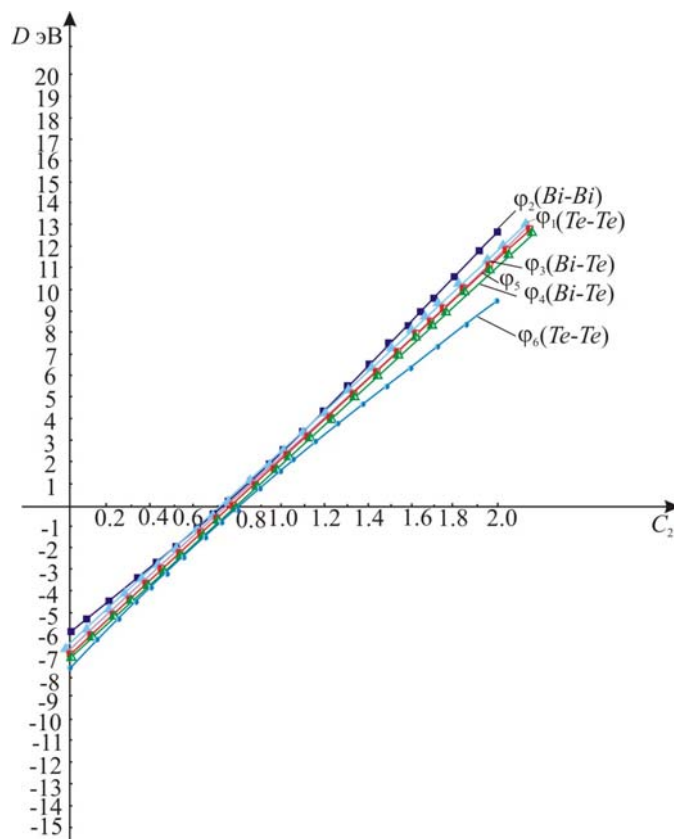


Рис. 3. Залежність енергії дисоціації НГО від параметрів чисел подібності  $C_2$

Аналіз цих залежностей дозволяє встановити взаємозв'язок фізико-хімічних властивостей отриманого матеріалу з вибором вихідних компонентів і технологічних прийомів синтезу нових термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту.

### Обговорення результатів

Аналіз отриманих результатів показав, що приведені в роботі залежності можуть бути використані не лише для розрахунків енергії зв'язку окремих НГО в кристалах  $Bi_2Te_3$ , але й для розробки технологічних режимів отримання нових матеріалів системи  $Bi-Te$  з прогнозованим набором властивостей. Отримані в роботі результати узгоджуються з приведеними в [1] результатами досліджень діаграм стану стабільної та метастабільної рівноваги, уточнюють можливості фазових переходів та поліморфних перетворень при формуванні фізико-хімічних властивостей отримуваних матеріалів.

### Висновки

1. На основі комплексного підходу розроблено методику застосування формалізму нееквівалентних гібридних орбіталей для розрахунків міжатомної взаємодії в кристалах  $Bi_2Te_3$ .
2. Проведені розрахунки перерозподілу електронної щільності на НГО, що супроводжується відходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто вона стає донорною ( $+Δq$ ) або акцепторною ( $-Δq$ ).
3. З врахуванням квантовомеханічної та кванвостатистичної інтерпретації емпіричного матеріалу розроблена методика й проведені розрахунки енергії розриву нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах  $Bi_2Te_3$ .
4. Отримані в роботі результати узгоджуються з особливостями діаграми станів  $Bi-Te$  і можуть бути використані при розробці технологічних режимів синтезу нових матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$ .

### Література

1. Гольцман Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$  / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов. 1972. – 320 с. – (М. «Наука»).
2. Флюгге З. Задачи по квантовой механике / З. Флюгге., 1974. – 317 с. – (т.2).
3. Маник О. Н. Особенности электронного строения гибридных орбиталей и межатомного взаимодействия в кристаллах антимонид кадмия. / О. Н. Маник, Т. О. Маник, В. Р. Билинский-Слотыло. // Термоэлектричество. – 2016. – №5. – С. 63–71.
4. Приходько Э. В. О взаимосвязи термодинамических характеристик ионов с параметрами их электронного строения / Э. В. Приходько. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1991. – №2 – С. 1–4.
5. Lange P. W. Naturwiss / P. Lange., 1939. – 133 с. – (27).
6. M.H. Francombe. Brit. J. Appl. Phys. 9, 415 (1958).
7. R. Sato, J. Phys. Soc. (Japan) 18, 1344 (1963).
8. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина ЖНХ 3, 659 (1958).
9. Молекулярная модель и химическая связь теллура. / А. А.Ашеулов, О. Н. Маник, Т. О. Маник, В. Р. Билинский-Слотыло. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – №5-6 – С. 46–50. – (т.89)

10. Особливості хімічного зв'язку телуру / А. А.Ащеулов, О. Н. Маник, Т. О. Маник, Т. О. Білінський-Слотило. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – №2 – С. 389–394. – (т.12)
11. А.А. Ащеулов, О.Н. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Білінський-Слотило. Процес отримання монокристалів телуру. // Пат. 60529 Україна, МПК СЗОВ 11/00, СЗОВ 29/30; заявник і власник патенту ЧНУ. – №4201013451; заяв. 12.11.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. №12.

Надійшла до редакції 19.07.2017

**Маник О. Н.** канд. физ.-мат. наук,  
**Маник Т. О.** канд. физ.-мат. наук,  
**Билинский-Слотыло В. Р.** канд. физ.-мат. наук

<sup>1</sup>Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: [anatykh@gmail.com](mailto:anatykh@gmail.com);

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,  
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина  
e-mail: [anatykh@gmail.com](mailto:anatykh@gmail.com)

### МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ $Bi_2Te_3$

*Разработан комплексный подход для расчетов параметров электронного строения гибридных орбиталей, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в низкосимметричных кристаллах теллуридов висмута. На основе квантовомеханического и квантостатистического подходов проведены расчеты энергии Ферми, эффективных зарядов, эффективных радиусов, а также перераспределения электронной плотности и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО). Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов получения новых материалов на основе теллуридов висмута, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и идентичностью характеристик, особенно необходимых для термопреобразователей метрологического назначения. Библ. 11, Рис. 3, Табл. 1*

**Ключевые слова:** химическая связь, силовые и энергетические характеристики, энергия Ферми, эффективный заряд, эффективные радиусы, энергия диссоциации, неэквивалентные гибридные орбитали.

**O.M. Manik**, Candidate Phys.-math. Sciences  
**T.O. Manyk**, Candidate Phys.-math. Sciences  
**V.R. Bilinsky-Slotylo**, Candidate Phys.-math. Sciences

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: [anatykh@gmail.com](mailto:anatykh@gmail.com)

<sup>2</sup>Yurii Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskiyi str.,  
Chernivtsi, 58012, Ukraine; e-mail: [anatykh@gmail.com](mailto:anatykh@gmail.com)

## MODELS OF CHEMICAL BONDING IN $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

*A complex approach has been developed for calculating the electronic structure parameters of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in low-symmetry bismuth telluride crystals. On the basis of quantum mechanical and quantum statistical approaches, calculations of the Fermi energy, effective charges, effective radii, as well as redistribution of electron density and dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHO) are performed. The obtained results can be used in the development of technological modes for the production of new materials based on bismuth tellurides, which have high sensitivity, stability, and characteristics identity, especially necessary for thermal converters of metrological application. Bibl. 11, Fig. 3, Table 1.*

**Key words:** chemical bond, force and energy characteristics, Fermi energy, effective charges, effective radii, dissociation energy, nonequivalent hybrid orbitals.

### References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov V.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  [Semiconductor thermoelectric materials based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ]. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Z.Flugge (1974). *Zadachi po kvantovoi mekhanike, T.2* [Problems on quantum mechanics Vol.2]. Moscow: Mir.
3. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2016). Osobennosti elektronnoy stroeniya gibridnykh orbitalei i mezhatomnogo vzaimodeystviya v kristallakh antimonida kadmiya [Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals]. *Termoelektrichestvo – J. Thermoelectricity*, 5, 63 – 71 [in Russian].
4. Prikhodko E.V. (1991). O vzaimosvyazi termodinamicheskikh kharakteristik ionov s parametrami ikh elektronnoy stroeniya [On the relationship between thermodynamic properties of ions and parameters of their electronic structure]. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya – Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2, 1–4 [in Russian].
5. Lange P.W. (1939) *Naturwiss.*, 27, 133.
6. Francombe M.H. (1958). *Brit. J. Appl. Phys.*, 9, 415.
7. Sato R. (1963). *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1344.
8. Abrikosov N.Kh., Bankina V.F. (1958). *Zhurnal neorganicheskoi khimii - Russian J. of Inorganic Chemistry*, 3, 659 [in Russian].
9. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2010). Molekuliarnaya model i khimicheskaya svyaz tellura [Molecular model and chemical bond of tellurium]. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 89 (5-6), 46 – 50 [in Russian].
10. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2011). Osoblyvosti khimichnogo zvyazku teluru [Peculiarities of chemical bonding in tellurium]. *Fizyka i khimiya tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 12(2), 389 – 394 [in Ukrainian].
11. Patent of UA 60529. Process of preparation of tellurium single crystals. A.A.Ashcheulov, O.N.Manik, T.O.Manik, V.R.Bilinsky-Slotylo.

Submitted 19.07.17

Йоші Х.<sup>1</sup>, Раі Д. П.<sup>2</sup> канд. наук.,  
Делігоз Е. канд. наук.<sup>3</sup>, Озісік Х. Б. канд. наук.<sup>3</sup>,  
Тхапа Р. К. канд. наук.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кафедра фізики, Університет Мізорам,  
Айзавль, Індія-796004

<sup>2</sup>Кафедра фізики, Університетський коледж Пачхунга,  
Айзавль, Індія-796001.

<sup>3</sup>Кафедра фізики, Університет Аксарай, Аксарай, Туреччина  
e-mail: dibyaprakashrai@gmail.com

**НОВИЙ ТЕТРАГОНАЛЬНИЙ  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ  $HfSiSb$   
ТИПУ  $D^2/D^0$ , НАПІВГЕЙСЛЕРОВА СПОЛУКА: МЕТОД  
ПОВНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЛІНЕАРИЗОВАНИХ  
ПРИЄДНАНИХ ПЛОСКИХ ХВИЛЬ**

*Нами досліджені з перших принципів електронні й термоелектричні властивості  $HfSiSb$  в рамках теорії функціоналу густини за допомогою методу повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль. Електронна структура є ключем до визначення термоелектричних властивостей. При розрахунку переносу електронів використовується найпоширеніша апроксимація узагальненого градієнта. Розраховано термоелектричні характеристики, такі, як коефіцієнт Зеебека, електронна теплопровідність і електрична провідність. Крім того, для одержання загальної теплопровідності ми включили теплопровідність ґратки. Знання загальної теплопровідності дає нам точне розуміння термодинаміки матеріалу і його ефективності ( $ZT$ ).  $HfSiSb$  має тетрагональну структуру, термоелектричні параметри розраховані в перпендикулярному й паралельному напрямках. Низьке значення ґраткової теплопровідності (нижче  $10 \text{ Вт/К}\cdot\text{м}$ ) і різка зміна  $ZT$  у діапазоні  $(300 - 400) \text{ К}$  означає, що ця система може бути потенціальним термоелектричним матеріалом за кімнатної температури. Бібл. 15, Рис. 5, Табл. 1.*

**Ключові слова:** апроксимація узагальненого градієнта, зонна структура, коефіцієнт Зеебека, теплопровідність.

## **Вступ**

Термоелектричні матеріали можуть перетворювати відпрацьоване тепло в електроенергію, і тому привертають велику увагу, оскільки це може сприяти стабілізації енергопостачання [1]. В останні роки було вивчено кілька сполук у пошуках ефективних термоелектричних матеріалів. Серед них активно досліджувалися сполуки Гейслера, похідні сполуки класу  $HN$ , скуттерудити, сполуки Цинтля,  $Sa_3Co_4O_9$ , і т.д. [2–5]. Встановлено, що кращими матеріалами для термоелектричних пристроїв є сплави вісмуту, сурми й телуру [6]. Однак ефективність термоелектричних матеріалів для практичних застосувань, як і раніше обмежена. Отже, пошук

ефективних термоелектричних матеріалів є актуальним. Ефективність термоелектричного матеріалу визначається його добротністю  $ZT$ , яка виражається як  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ , де  $S$  – коефіцієнт Зеєбека,  $\sigma$  – електрична провідність, а  $\kappa$  – теплопровідність. Відомо, що  $\kappa$  складається із двох частин,  $\kappa = \kappa_e + \kappa_p$ , де  $\kappa_e$  і  $\kappa_p$  – електронна й фононна частина теплопровідності, відповідно.

У даній роботі ми досліджували електронні й термоелектричні властивості потрійного антимоніду  $HfSiSb$  на предмет його потенційного застосування як термоелектричного матеріалу. Дашджав і Клайнке досліджували кристалічну структуру й електронні властивості потрійного антимоніду  $HfGeSb$  на основі  $Ge$  і знайшли, що це термоелектричний матеріал з тетрагональною структурою [8].  $HfSiSb$  є гіпотетичною сполукою, і передбачається, що ця сполука має ту ж структуру, що й сполука на основі  $Ge$ . Недавні структурні дослідження  $HfSiSb$  показали його механічну стійкість [9]. Про систематичні дослідження електронних і термоелектричних властивостей  $HfSiSb$  дотепер не повідомлялося, тому ми провели докладне дослідження цих властивостей. Уперше докладно розглянуті густина станів, електронна зонна структура й термоелектрична добротність  $ZT$  даної сполуки.

### Кристалічна структура й обчислювальний метод

Кристалічна структура.

$HfSiSb$  – гіпотетична сполука, і передбачається, що вона кристалізується в структуру типу  $ZrSiS$ .  $HfSiSb$  має тетрагональну структуру із просторовою групою  $P4/nmm$ . Його елементарна ґратка складається із шести атомів, що займають три двократні положення:  $Hf$  на  $2c$  ( $1/4, 1/4, z1$ ),  $Si$  на  $2a$  ( $3/4, 1/4, 0$ ) і  $Sb$  на  $2c$  ( $1/4, 1/4, z2$ ) [9]. На наступному рисунку показана кристалічна структура потрійного антимоніду  $HfSiSb$ , а його атомне положення наведено в таблиця.

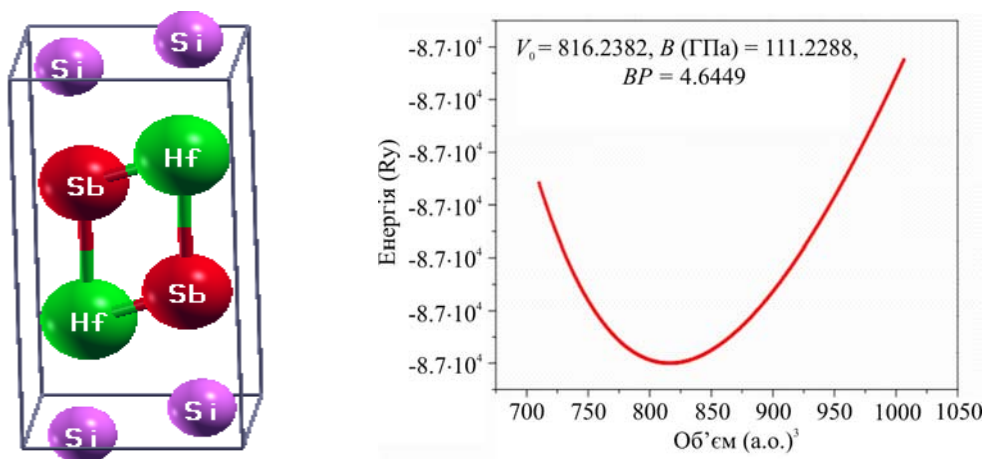


Рис. 1. Кристалічна структура потрійного антимоніду  $HfSiSb$ .

Методи та дані для обчислень.

Ми провели розрахунки з перших принципів у рамках теорії функціоналу густини з використанням коду WIEN2k [10]. Загальна енергія була розрахована за допомогою апроксимації узагальненого градієнта [11] і методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль [12]. Електронні й термоелектричні властивості були розраховані за допомогою методу повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) [13], як реалізовано в коді WIEN2k. Гранична енергія для визначення валентності й поділу стану ядра була обрана як  $-6$  Ry. Ми



встановили, що  $R_{MT} \times K_{\max} = 7$  й використовували 10.000  $k$  точок з сіткою  $28 \times 28 \times 12$   $k$ -точок у першій зоні Бріллюена, що привело до генерування 1893 плоских хвиль у незвідній частині зони Бріллюена. Для самоузгодженого розрахунку критерій збіжності для заряду був встановлений на рівні  $10^{-3}e$ , а для енергії – на рівні  $10^{-5}$  Ry. Напів'ядерні стани оброблялися без врахування спіно-орбітального зв'язку, тобто напіврелятивістськи.

Щоб розрахувати транспортні властивості, ми використовували програмний код Boltztrap [14], виходячи з напівкласичного рівняння переносу Больцмана. Енергія Фермі за нульової температури ( $T = 0$  K) була прийнята як хімічний потенціал ( $\mu$ ) при розрахунках транспорту носіїв заряду.

## Результати

Параметр ґратки, узятий з попереднього теоретичного дослідження, наведеного в роботі [9], був використаний для проведення оптимізації об'єму. Щоб визначити рівноважний параметр ґратки, об'ємний модуль, його похідну по тискові, і т.д., загальну енергію залежно від зміни об'єму було підібрано за допомогою рівняння стану Мурнагана [15]. На рис. 2 представлено криву оптимізації об'єму, а порівняння обчисленого параметра ґратки, об'ємного пружного модуля, і т. д. з доступними теоретичними даними – у таблиці. Відмінність параметрів позначено через  $\Delta$ . Обчислене нами значення об'ємного пружного модуля становить 111.2288 ГПа, його похідна по тискові - 4.6449, а оптимізовані параметри ґратки  $a = 3.746$  Å і  $c = 8.618$  Å.

### Таблиця

*Обчислені рівноважні параметри ґратки, об'ємний пружний модуль ( $B$ ) і його похідна по тискові ( $B'$ ) поряд з доступними теоретичними даними*

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$B$ (ГПа)	$B'$
Наш результат	3.746	8.618	111.23	4.645
Робота [9]	3.740	8.603	114.07	4.389
Різниця ( $\Delta$ )	0.006	0.015	2.84	0.256

## Густина станів (DOS).

Для вивчення електронних властивостей було використано оптимальні параметри кристалічної ґратки  $a = b = 3.746$  Å і  $c = 8.618$  Å. На рис. 3 представлено загальний графік густини станів HfSiSb. Тут показано, що максимальний внесок у загальну густину станів вносять атоми Hf ( $\sim 4.2eB^{-1}$ ), тоді як внесок атомів Si і Sb дуже невеликий, менший за  $1 eB^{-1}$ . Найбільший внесок вносить Hf, тому гострі піки в DOS викликані головним чином електроном  $d$ -стану в напів'ядерній і валентній зоні (рис. 4a). При більш уважному розгляді рис.4б і 4в видно, що Si вносить найменший

вклад у загальну густини станів, який рівний  $\sim 0.6 \text{ eV}^{-1}$ , тоді як внесок  $Sb$  становить  $\sim 0.7 \text{ eV}^{-1}$ . Внесок  $Si$  і  $Sb$  обумовлений електроном  $p$ -стану у валентній зоні.

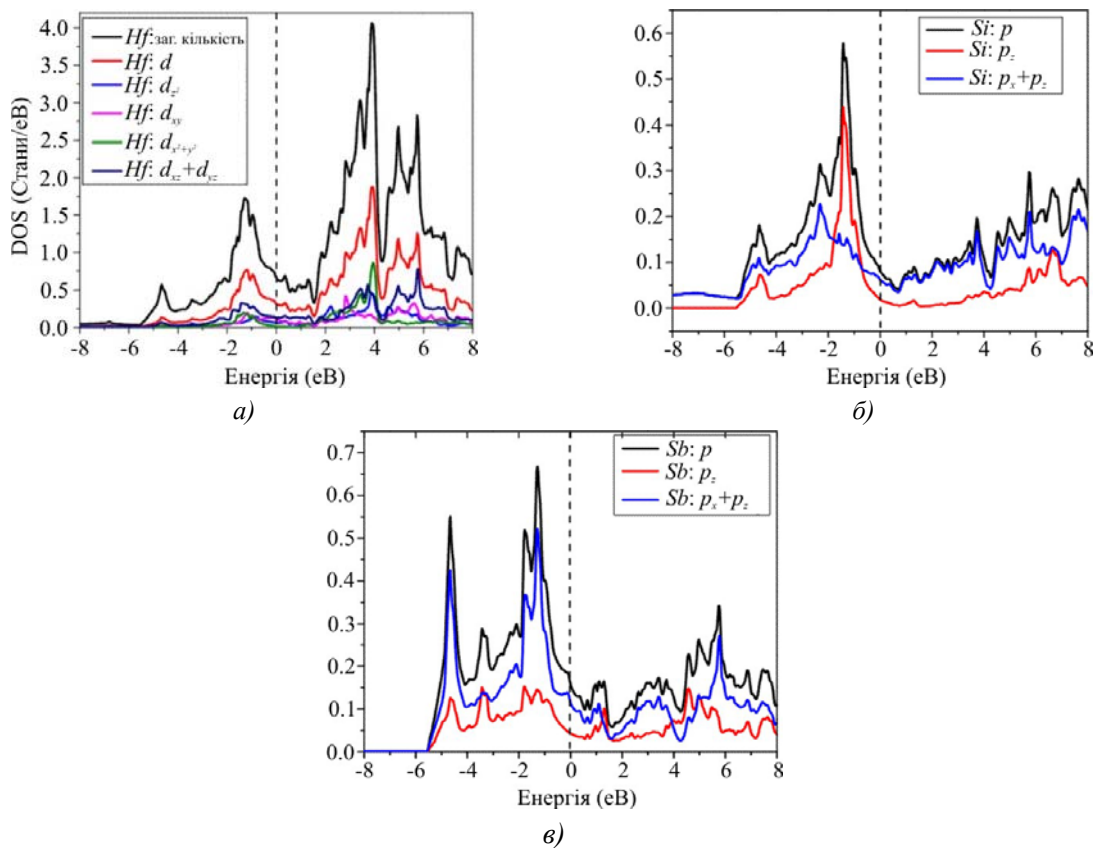


Рис. 2. Парціальна DOS Hf (а) парціальна DOS Si (б) парціальна DOS Sb (в).

### Зонна структура.

На рис. 5 наведена зонна структура  $HfSiSb$ . Зонна структура показує металевий характер  $HfSiSb$ , з більш щільними смугами в зоні провідності, ніж у валентній зоні.

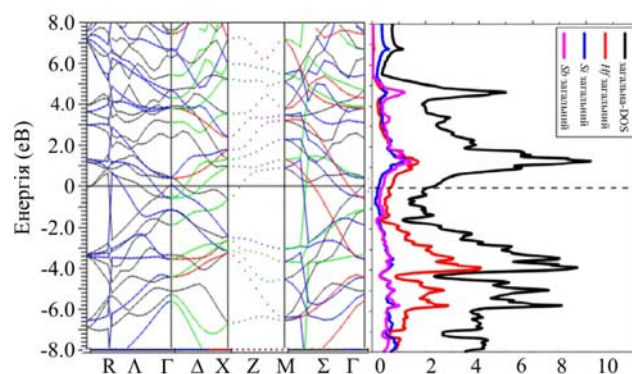
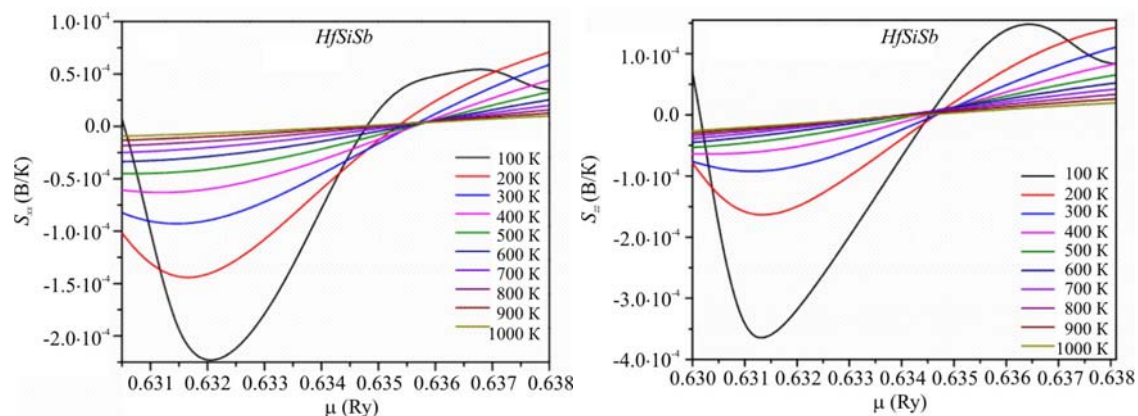


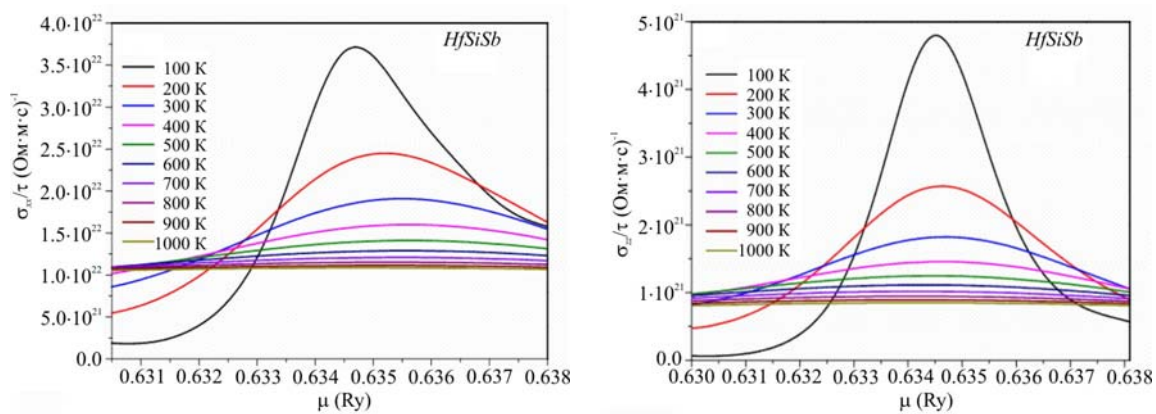
Рис. 3. Зонна структура  $HfSiSb$ .

Більше число смуг у зоні провідності обумовлене  $3-d$  станом атомів  $Hf$ . У валентній області також спостерігаються щільні смуги, які також обумовлені  $3-d$  станом атомів  $Hf$ . З порівняння з результатами розрахунку густини станів видно, що у валентній області смуги нижче  $-1 \text{ eV}$  складаються в основному з електронів  $p$ -стану  $Si$  і  $Sb$ .

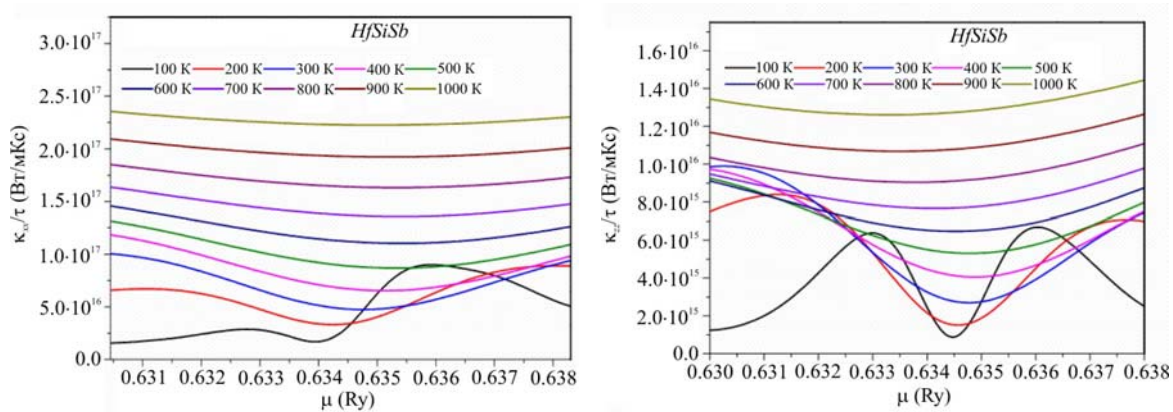
### Термоелектричні властивості



a)



б)



в)

Рис. 4. Термоелектричні параметри як функція хімічного потенціалу ( $\mu$ ) уздовж напрямків X і Z при різних температурах: коефіцієнт Зеебека(а) електропровідність(б) і електронна теплопровідність(в).

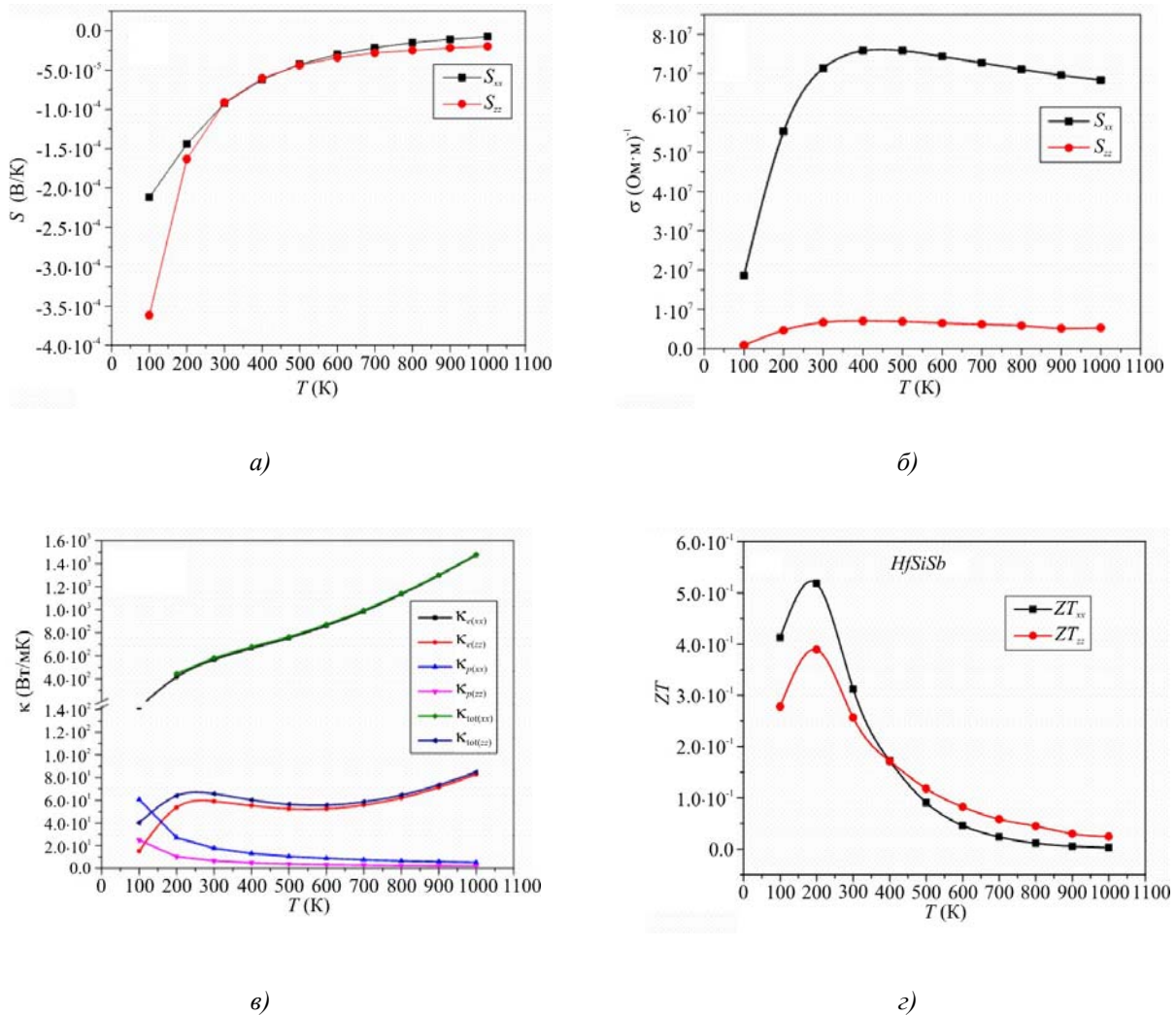


Рис. 5. Термоелектричні параметри як функція температури коефіцієнт Зеєбека(а) електропровідність (б) часткова й повна теплопровідність(в) термоелектрична добротність ( $ZT$ ) (г).

## Висновки

Потрійний антимонід на основі  $Ge$  виявився добрим термоелектричним матеріалом, тоді як з потрійним антимонідом на основі  $Si$  інша справа. Найбільше розраховане значення  $ZT$  склало 0.52 і 0.39, відповідно, для напрямку  $XX$  і  $ZZ$  при 200 К. Це значення не настільки низьке, щоб вважати  $HfSiSb$  поганим термоелектричним матеріалом, але становить половину контрольного значення 1. Такі значення  $ZT$  обумовлені лише щільними смугами навколо рівня Фермі в зонній структурі  $HfSiSb$ . Низькі значення коефіцієнта Зеєбека й високі значення теплопровідності обумовлені відсутністю вузької забороненої зони в зонній структурі. Якщо, проте, ми зможемо проводити легування за допомогою елементів, що змінюють DOS поблизу енергії Фермі, тоді  $HfSiSb$  зможе продемонструвати властивості напівпровідника, що ведуть до високого значення  $ZT$ . Наноструктурування або зовнішній тиск може змінити значення  $ZT$ .

Р. К. Тхапа й Х. Йоші виражають вдячність департаменту науки й техніки – Науково-технічній дослідницькій раді за грант проекту.

## Література

1. T.M Tritt and M.A. Subramanian, *Thermoelectric materials, phenomenon, and application: A bird's eye view*, Mater. Res. Bull. 31 (2006), pp. 188-198.
2. J. Schmit, Z.M. Gibbs, G.J. Snyder and C.Felser *Mater. Horiz.* 2 (2015), pp. 68-75.
3. R.A. Downie, D.A. Maclaren, R. I. Smith and J.W.G. Bos *Chem. Commun* 49 (2013) pp. 4184-4186.
4. D.K. Misra, A. Bardwaj and S. Singh *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) pp. 11913-11921.
5. D.P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M.P. Ghimire, R. Khenata and R.K. Thapa *RSC Adv.* 5 (2015) pp. 95353-95359.
6. T. Thonhauser *Solid State Commun.* 129 (2004) pp. 249-253.
7. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus *Phys. Rev. B* 47 (1993), pp.16631-16634
8. E. Dashjav and H. Kleinke *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002), pp. 1122-1127.
9. U. F. Ozyar, E. Deligoz and E. Colakoglu *Solid State Sci.* 40 (2015), pp. 92-100.
10. P. Blaha, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (Vienna, Austria) 2008.
11. Perdew J, Burke K P and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* 77 3865
12. Hyberstsen M, Schluter M S and Christensen N E 1989 *Phys. Rev. B* 399028
13. Wimmer E, Krasauer H, Wienert M and Freeman A J 1981 *Phys. Rev. B* 24864
14. Madsen G K H and Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* 17567
15. Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 5390

Надійшла до редакції 19.07.2017

Йоши Х.<sup>1</sup>, Рай Д. П. канд. наук.<sup>2</sup>,  
Делигоз Е. канд. наук.<sup>3</sup>, Озисик Х. Б. канд. наук.<sup>3</sup>  
Тхапа Р. К. канд. наук.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кафедра фізики, Університет Мизорам, Айзавль, Індія-796004;

<sup>2</sup>Кафедра фізики, Університетський коледж Пачхунга,  
Айзавль, Індія-796001;

<sup>3</sup>Кафедра фізики, Університет Аксарай, Аксарай, Турція  
*e-mail: dibyaprakashrai@gmail.com*

## НОВЫЙ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ $HfSiSb$ ТИПА $D^2/D^0$ , ПОЛУГЕЙСЛЕРОВО СОЕДИНЕНИЕ: МЕТОД ПОЛНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛИНЕАРИЗОВАННЫХ ПРИСОЕДИНЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН

*Нами досліджено з перших принципів електронні та термоелектричні властивості  $HfSiSb$  в рамках функціональної теорії щільності з допомогою методу повного потенціалу лінеаризованих присоединених плоских волн. Електронна структура є ключем до визначення термоелектричних властивостей. Найбільш розповсюджена апроксимація обобщеного градієнта приймається во увазі для обміну електронами. Розраховано термоелектричні характеристики, такі як коефіцієнт*

Зеебека, електронна теплопровідність і електрична провідність. Крім того, для отримання загальної теплопровідності ми включили теплопровідність решітки ( $\kappa_p$ ). Наявність загальної теплопровідності дає нам точне розуміння термодинаміки матеріалу і його ефективності (ZT). HfSiSb має тетрагональну структуру, термоелектричні параметри розраховані в перпендикулярному і паралельному напрямках. Низьке значення решіткової теплопровідності (нижче 10 Вт/Км) і різке змінювання ZT в діапазоні (300–400) К передбачає, що ця система є потенційним термоелектричним матеріалом при кімнатній температурі. Бібл. 15, Рис. 5, Табл. 1.

**Ключові слова:** апроксимація узагальненого градієнта, зонна структура, коефіцієнт Зеебека, теплопровідність.

**H. Joshi<sup>1</sup>, D. P. Rai PhD<sup>2</sup>,  
E. Deligoz PhD<sup>3</sup>, H. B. Ozisik PhD<sup>3</sup>,  
R. K. Thapa PhD<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Department of Physics, Mizoram University, Aizawl, India-796004;

<sup>2</sup>Department of Physics, Pachhunga University College, Aizawl, India-796001;

<sup>3</sup>Department of Physics, Aksaray University, Aksaray, Turkey

*e-mail: dibyaprakashrai@gmail.com*

## **A NEW $D^2/D^0$ TYPE TETRAGONAL THERMOELECTRIC MATERIAL HFSISB, A HALF-HEUSLER COMPOUND: A FP-LAPW METHOD**

*We have studied the electronic and thermoelectric properties of HfSiSb using first principle Density Functional Theory (DFT) within a Full Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW). The electronic structure is a key in determining the thermoelectric properties. A most common generalized gradient approximation (GGA) is taken into consideration for electron exchange. The thermoelectric properties like Seebeck coefficient, electronic thermal conductivity and electrical conductivity are calculated. In addition, we have also included a lattice thermal conductivity ( $\kappa_p$ ) to obtain the total thermal conductivity. The presence of total thermal conductivity gives us an exact understanding of materials thermodynamics and its efficiency (ZT). HfSiSb possesses a tetragonal structure, the thermoelectric parameters are calculated along perpendicular and parallel direction. The low value to lattice thermal conductivity below 10 (w/Km) and sharp variation of ZT in the range (300–400) K predicts that this system is a potential thermoelectric material at room temperature. Bibl. 15, Fig. 5, Table 1.*

**Key words:** GGA, band structure, Seebeck coefficient, Thermal conductivity.

### **References**

1. T.M Tritt and M.A. Subramanian, Thermoelectric materials, phenomenon, and application: A bird's eye view, Mater. Res. Bull. 31,188-198 (2006).
2. J. Schmit, Z.M. Gibbs, G.J. Snyder, and C.Felser, Mater. Horiz. 2, 68-75 (2015).
3. R.A. Downie, D.A. MacLaren, R. I. Smith, and J.W.G. Bos, Chem. Commun 49, 4184-4186 (2013).
4. D.K. Misra, A. Bardwaj, and S. Singh, J. Mater. Chem. A 2, 11913-11921 (2014).

5. D.P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M.P. Ghimire, R. Khenata, and R.K. Thapa, RSC Adv. 5, 95353-95359 (2015).
6. T. Thonhauser, Solid State Commun. 129, 249-253(2004).
7. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47,16631-16634(1993)
8. E. Dashjav and H. Kleinke, Z. Anorg. Allg. Chem. 628, 1122-1127(2002).
9. U. F. Ozyar, E. Deligoz, and E. Colakoglu, Solid State Sci. 40, 92-100(2015).
10. P. Blaha, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (Vienna, Austria, 2008).
11. J.Perdew, K.P.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865(1996).
12. M.Hyberstsen, M.S.Schluter, and N.E.Christensen, Phys. Rev. B 399028 (1989)
13. E.Wimmer, H.Krasauer, M.Wieinert, and A.J.Freeman, Phys. Rev. B 24864 (1981).
14. G.K.H.Madsen and D.J.Singh, Comput. Phys. Commun. 17567 (2006)
15. F.D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 5390 (1944)

Submitted 19.07.2017



**Абдуллаєв Н. А.**<sup>1</sup> докт. фіз.-мат. наук, **Алекперов О. З.**<sup>1</sup> канд. фіз.-мат. наук,  
**Алігулієва Х. В.**<sup>1</sup> канд. фіз.-мат. наук, **Зверєв В. Н.**<sup>2</sup> докт. фіз.-мат. наук,  
**Керімова А. М.**<sup>1</sup> канд. фіз.-мат. наук,  
**Мамедов Н. Т.**<sup>1</sup> акад. НАН Азербайджану

<sup>1</sup>Інститут фізики Національної Академії Наук Азербайджану,  
Баку, AZ1143, Азербайджан;

<sup>2</sup>Інститут фізики твердого тіла Російської Академії Наук, Черногловка,  
Московська область, 142432, Росія  
e-mail: abnadir@physics.ab.az

## ЛОКАЛІЗАЦІЙНІ ЕФЕКТИ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ СПОЛУКИ $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$

Термічним випаровуванням у вакуумі методом «гарячої стінки» отримано тонкі плівки термоелектричної сполуки  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ . Висока якість отриманих тонких плівок підтверджується даними досліджень рентгенівської дифракції й раманівського розсіювання. Досліджено транспорт електронів у широкій області температур 1.4 – 300К і магнітних полів аж до 8Тл. У температурній залежності електропровідності за температур нижче 10К спостерігається локалізація електронів, обумовлена електрон-електронною взаємодією у двовимірній границі. Передбачається, що спостережувана слабка антилокалізація в польовій залежності магнітоопору обумовлена домінуючим внеском поверхневих станів топологічного ізолятора. Оцінена довжина збою фази. Бібл. 8, рис. 2.

**Ключові слова:** тонкі плівки, провідність, магнітоопір, локалізація, слабка локалізація, слабка антилокалізація, топологічний ізолятор.

*Thin films of  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  thermoelectric compound were prepared using “hot wall” method by thermal evaporation in vacuum. High quality of the resulting thin films is proved by the data of X-ray diffraction and Raman scattering. Electron transport was investigated in a wide range of temperatures 1.4 – 300K and magnetic fields up to 8T. In the temperature dependence of electric conductivity at temperatures below 10K there is localization of electrons caused by electron-electron interaction in a two-dimensional limit. It is supposed that the observed weak anti-localization in the field dependence of magnetoresistance is caused by the dominant contribution of surface states of a topological insulator. The length of phase failure was estimated.*

**Key words:** thin films, conductivity, magnetoresistance, localization, weak localization, weak anti-localization, topological insulator.

### Вступ

Тонкі плівки термоелектричних матеріалів на основі сполук групи  $A_2^V B_3^{VI}$  становлять інтерес з одного боку тому, що відповідно до сучасних теоретичних уявлень [1], значне збільшення термоелектричної добротності можна отримати в низькорозмірних системах на



основі термоелектричних матеріалів, а з іншого боку тим, що останнім часом сполуки групи  $A_2^V B_3^VI$  позиціонуються як топологічні ізолятори [2].

Крім того, згідно [3], термоелектричні пристрої на основі тонких плівок  $Bi_2Te_3$  і  $Bi_2Se_3$  дозволяють досягти істотного охолодження до 32 К і прокачування теплового потоку до  $700 \text{ Вт/см}^2$ . Локальне охолодження або нагрівання відбувається приблизно в  $2 \cdot 10^4$  раз швидше, ніж в пристроях, створених на основі об'ємних матеріалів. Використання тонких плівок є також більш прийнятним з міркувань мініатюризації приладів на основі цих сполук.

**Метою даної роботи** було з'ясування механізму низькотемпературного транспорту електронів у тонких плівках твердого розчину  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ . Вибір саме такої сполуки для досліджень обумовлений тим, що наявні в літературі дані [4] вказують на те, що в системі твердих розчинів  $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$  найбільшою термоелектричною ефективністю володіє сполука  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ .

### Експеримент і обговорення результатів

Тонкі плівки було отримано методом «гарячої стінки» термічним випаровуванням синтезованої речовини у вакуумі  $10^{-5}$  мм рт. ст. на підкладки з оксидного силікатного скла. Температура підкладки підтримувалась рівною близько  $300^\circ\text{C}$ . Термічний відпал отриманих плівок проводився у вакуумі при температурі  $200^\circ\text{C}$  на протязі 1 години. Товщина отриманих плівок варіювалася в межах 500 – 600 нм.

З метою характеристики отриманих тонких плівок було проведено вивчення дифракції рентгенівських променів на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 Advance і комбінаційного розсіювання світла на тривимірному конфокальному рамановському мікроспектрометрі Nanofinder 30 (Токуо Instr.), а також дослідження морфології поверхні плівок на атомно-силовому мікроскопі AIST-NT (Токуо Instr.). Дані цих досліджень свідчать про значну кристалізацію плівок у результаті відпалу у вакуумі при температурі  $200^\circ\text{C}$  на протязі 1 години та збільшення розмірів кристалітів.

Ще одним свідченням кристалізації тонких плівок після термічного відпалу у вакуумі є дані дослідження температурної залежності питомого опору, наведені на рис. 1.

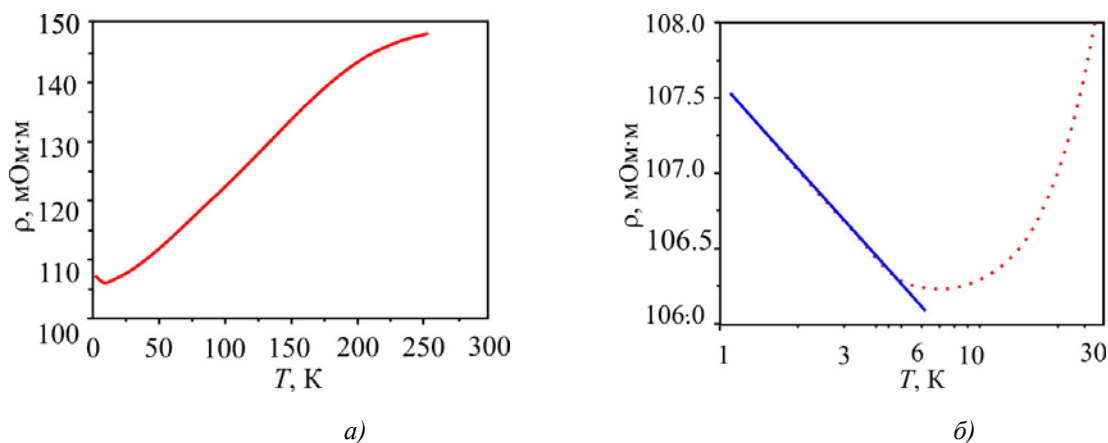


Рис. 1. Температурна залежність питомого опору у відпалених тонких плівках  $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$  (а) за температур  $T < 300 \text{ K}$  і за низьких температур  $T < 30 \text{ K}$  (б).

Температурні залежності опору досліджувалися в широкій області температур 1.4 – 300 К і в магнітних полях аж до 8Тл. Виміри проводилися за стандартною чотирьохзондовою схемою на

змінному струмі частоти 20.5 Гц методом фазового детектування. Точкові контакти наносилися за допомогою срібної пасті. У невідпаленій плівці спостерігається «діелектричний» хід температурної залежності питомого опору, обумовлений неупорядкованістю структури. У цьому випадку спостерігається термоактиваційна стрибкова провідність по локалізованих станах, щодо якої ми повідомляли раніше в [5]. У відпаленій при 200 °С тонкій плівці  $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$  температурна залежність питомого опору має «металевий» хід, як і в об'ємних монокристалах [6].

Цікавою є та обставина, що при низьких температурах (нижче 8К) зі зниженням температури величина питомого опору у відпаленій плівці дещо зростає (рис. 1б). Подібна температурна поведінка питомого опору характерна за умови домінування в області низьких температур квантових інтерференційних поправок до провідності, обумовлених слабкою локалізацією або електрон-електронною взаємодією [7]. Оскільки у випадку слабкої локалізації при накладанні поперечного магнітного поля повинен був би спостерігатися негативний магнітоопір (а в нас, як буде показано нижче, спостерігається позитивний магнітоопір), ми вважаємо, що спостережувана локалізація носіїв заряду обумовлена електрон-електронною взаємодією. Аналіз температурної залежності питомого опору при температурах  $T < 8$  К показав (рис. 1б), що має місце логарифмічна залежність опору від температури  $\rho(T) \sim \ln T$ , характерна для двовимірного випадку [7].

На рис. 2 наведені дані досліджень польової залежності магнітоопору.

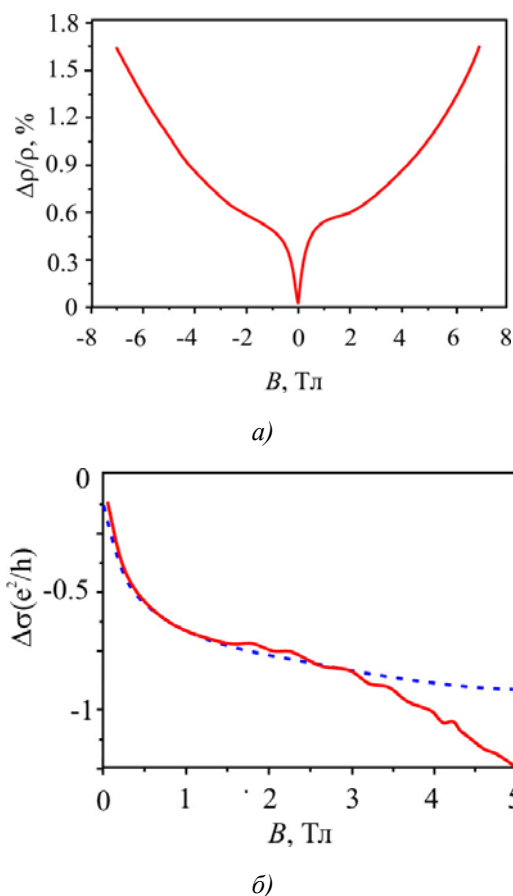


Рис. 2. Польова залежність магнітоопору (а) і провідності (б, пунктирна лінія теоретичний розрахунок) у відпалених тонких плівках  $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$  при температурі  $T = 5$  К.

У слабких магнітних полях (до 1Тл) спостерігається різкий ріст опору з ростом магнітного поля (рис. 1а), а у магнітних полях, більших від 1Тл, спостерігається стандартна, лоренцівська, квадратична залежність, притаманна об'ємним монокристалом. Таке різке зростання опору зі збільшенням магнітного поля у слабких магнітних полях характерне для ефекту слабкої антилокалізації [7]. Спостереження ефекту слабкої антилокалізації (САЛ) не є несподіваним, оскільки для сполук групи  $A_2^VB_3^VI$  характерна наявність сильної спін-орбітальної взаємодії. Однак, необхідно відзначити, що САЛ в об'ємних монокристалах не спостерігається й вона притаманна лише тонким плівкам сполук групи  $A_2^VB_3^VI$ . Тому природно припустити, що спостережувана в тонких плівках САЛ є проявом інтерференційних ефектів в електронних приповерхневих станах топологічного ізолятора (ТІ).

Теоретично залежність провідності від магнітного поля у випадку сильної спін-орбітальної взаємодії ( $\tau_\phi \gg \tau_{so}, \tau_e$ ) у двовимірному наближенні для слабких полів описується формулою Хікамі-Ларкіна-Нагаоки [8]:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_\phi}{B}\right) - \ln\left(\frac{B_\phi}{B}\right) \right] \quad (1)$$

Тут  $\tau_{so}$ ,  $\tau_e$ ,  $\tau_\phi$  – часи спін-орбітальної взаємодії, пружного розсіювання та збою фази відповідно,  $e$  – заряд електрона,  $\hbar$  – приведена постійна Планка, характеристичне поле,  $B_\phi = \hbar / 4el_\phi$ ,  $l_\phi$  – довжина збою фази, решта позначень є загальноприйнятими.

Нами було проведено підгонку експериментальних даних формулою (1) з використанням двох підганяльних параметрів: коефіцієнта  $A$  перед усією формулою й поля  $B_\phi$ . Результати підгонки наведено на рис. 2б. Як видно з рисунка, розрахована з (1) теоретична крива (пунктирна лінія) добре узгоджується з експериментальними даними при значеннях параметрів  $A = 1.1$  і характеристичного поля  $B_\phi = 0.004$  Тл. Оцінена довжина збою фази рівна  $l_\phi = 200$  нм. Незважаючи на те, що ця величина порівнянна з товщиною плівки  $L \sim 500$  нм, необхідно враховувати, що глибина локалізації поверхневих станів ТІ  $a < 10$  нм. Тому умова  $l_\phi \gg a$  виконується досить строго.

## Висновки

Таким чином, у даній статті показано, що термічний відпал у вакуумі за температури 200 °С призводить до значної кристалізації тонких плівок  $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$ , що підтверджується даними рентгенівської дифракції й комбінаційного розсіювання світла. У відпалених тонких плівках  $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$  спостерігається такий же «металевий» хід температурної залежності питомого опору, як і в об'ємних монокристалах, з істотними відмінностями в низькотемпературній області.

Логарифмічне зростання опору зі зниженням температури за низьких температур (нижче 8К), обумовлене домінуючим внеском електрон-електронного розсіювання в процесі низькотемпературного транспорту електронів.

Різке зростання магнетоопору, що спостерігається зі зростанням величини магнітного поля, в слабких полях (до 1 Тл) за низьких температурах ( $T = 5$  К), обумовлений ефектом слабкої антилокалізації, характерним для систем із сильною спін-орбітальною взаємодією. Спостережувана слабка антилокалізація свідчить про домінування топологічних поверхневих станів в електронному транспорті в магнітних полях за низьких температур.

Роботу виконано за фінансової підтримки Фонду розвитку науки при Президентові Азербайджанської республіки – грант № EIF/GAM-3-2014-6(21)-24/01/1.

### Література

1. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 47, 12727 (1993).
2. L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 63, 3230 (1993).
3. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 47, 16631 (1993).
4. В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ, 42, 1985 (2000); Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшеная-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, 43, 1009 (2009).
5. Н.А. Абдуллаев, Н.М. Абдуллаев, Х.В. Алигулиева, А.М. Керимова, К.М. Мустафаева, И.Т. Мамедова, Н.Т. Мамедов, С.А. Немов, П.О. Буланчук. ФТП, 47, 586 (2013).
6. Н.А. Абдуллаев, С.Ш. Кахраманов, Т.Г. Керимова, К.М. Мустафаева, С.А. Немов. ФТП. – 2009 43, 156.
7. А.А. Абрикосов. Основы теории металлов, М: Наука, (1987).
8. S. Hikami, A. I. Larkin, and Y. Nagaoka, *Progress of Theoretical Physics* 63, 707 (1980).

Надійшла до редакції 20.06.2017

**Абдуллаев Н. А.**<sup>1</sup> докт. физ.-мат. наук, **Алекперов О. З.**<sup>1</sup> канд. физ.-мат. наук,  
**Алигулиева Х. В.**<sup>1</sup> канд. физ.-мат. наук, **Зверев В. Н.**<sup>2</sup> докт. физ.-мат. наук,  
**Керимова А. М.**<sup>1</sup> канд. физ.-мат. наук, **Мамедов Н. Т.**<sup>1</sup> акад. НАН Азербайджана

<sup>1</sup> Институт физики Национальной Академии Наук Азербайджана,  
Баку, AZ1143, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт физики твёрдого тела Российской Академии Наук,  
Черноголовка, Московская область, 142432, Россия  
e-mail: abnadir@physics.ab.az

### ЛОКАЛИЗАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$

Термическим испарением в вакууме методом «горячей стенки» получены тонкие плёнки термоэлектрического соединения  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ . Высокое качество полученных тонких плёнок подтверждается данными рентгеновской дифракции и рамановского рассеяния. Исследован транспорт электронов в широкой области температур 1.4 – 300 К и магнитных полей вплоть до 8 Тл. В температурной зависимости электропроводности при температурах ниже 10 К наблюдается локализация электронов, обусловленная электрон-электронным взаимодействием в двумерном пределе. Предполагается, что наблюдаемая слабая антилокализация в полевой зависимости магнитосопротивления обусловлена доминирующим вкладом поверхностных состояний топологического изолятора. Оценена длина сбоя фазы. Библ. 8, рис. 2

**Ключевые слова:** тонкие плёнки, проводимость, магнитосопротивление, локализация, слабая локализация, слабая антилокализация, топологический изолятор.

N. A. Abdullaev<sup>1</sup>, Doctor fiz.-mat. Science,  
O. Z. Alekperov<sup>1</sup> Cand. of Phys.- Math. Sciences,  
Kh. V. Aligulieva<sup>1</sup> Cand. of Phys.- Math. Sciences,  
V. N. Zverev<sup>2</sup> Doctor fiz.-mat. Science,  
A. M. Kerimova<sup>1</sup> Cand. of Phys.- Math. Sciences,  
N. T. Mamedov<sup>1</sup> acad. National Academy of Sciences of Azerbaijan

<sup>1</sup>Institute of Physics Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Baku, AZ1143, Azerbaijan;

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia  
e-mail: abnadir@physics.ab.az

## LOCALIZATION EFFECTS IN THIN FILMS OF $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ THERMOELECTRIC COMPOUND

*Thin films of  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  thermoelectric compound were prepared using “hot wall” method by thermal evaporation in vacuum. High quality of the resulting thin films is proved by the data of X-ray diffraction and Raman scattering. Electron transport was investigated in a wide range of temperatures 1.4 – 300 K and magnetic fields up to 8 T. In the temperature dependence of electric conductivity at temperatures below 10 K there is localization of electrons caused by electron-electron interaction in a two-dimensional limit. It is supposed that the observed weak anti-localization in the field dependence of magnetoresistance is caused by the dominant contribution of surface states of a topological insulator. The length of phase failure was estimated. Bibl. 8, Fig. 2*

**Key words:** thin films, conductivity, magnetoresistance, localization, weak localization, weak anti-localization, topological insulator.

### References

1. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. (1993). *Phys. Rev. B*, 47, 12727.
2. L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus. (1993). *Appl. Phys. Lett.*, 63, 3230.
3. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. (1993). *Phys. Rev. B*, 47, 16631.
4. Kutasov V.A., Lukyanova, L.N., Konstantinov P.P. (2000). *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 42, 1985 [in Russian].
5. Prokofieva L.V., Pshenai-Severin D.A., Konstantinov P.P., Shabaldin A.A.(2009). *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 43, 1009 [in Russian].
6. Abdullaev N.A., Abdullayev N.M., Aligulieva Kh.V., Kerimova A.M., Mustafaeva K.M., Mamedova I.T., et al. (2013). *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 47, 586 [in Russian].
7. Abdullaev N.A., Kakhramanov S.Sh., Kerimova T.G., Mustafaeva K.M., Nemov S.A. (2009). *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 43, 156 [in Russian].
8. Abrikosov A.A. (1987). *Osnovy teorii metallov [Fundamentals of theory of metals]*. Moscow: Nauka [in Russian].
9. Hikami S., Larkin A.I., Nagaoka Y. (1980). *Progress of Theoretical Physics*, 63, 707.

Submitted 20.06.2017

УДК 621.362.2

**Михайловський В.Я.** доктор фіз. мат. наук,  
**Лисько В.В.** канд. фіз. мат наук,  
**Антонюк В.В., Максимук М.В.**

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *n-PbTe* І *p-TAGS* ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРНОГО КАСКАДНОГО МОДУЛЯ

---

*Наведено результати експериментальних досліджень зі створення термоелементів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS* матеріалів для високотемпературного каскаду термоелектричного генераторного двокаскадного модуля, оптимізованого на рівень гарячих температур 500 °С. Описано методику отримання та особливості технології виготовлення зразків термоелементів, представлено їх конструкцію, подано результати вимірювань температурних залежностей параметрів віток, одержаних методом сумісного гарячого пресування. Бібл. 11, Рис. 5.*

**Ключові слова:** каскадні модулі, термоелемент, сумісне гаряче пресування, комутація.

### Вступ

Головним чинником, що обмежує широке практичне застосування термоелектричних генераторів (ТЕГ), є низька ефективність перетворення теплової енергії в електричну, зумовлена використанням в конструкції ТЕГ однокаскадних модулів з низьким значенням безрозмірної добротності термоелектричних матеріалів,  $ZT = 1.0 - 1.6$  [1]. Один із способів підвищення ККД термоелектричного перетворення полягає в розширенні діапазону робочих температур модуля шляхом каскадування конструкції [2]. Для створення генераторних модулів, оптимізованих на рівень робочих температур 30-500 °С раціонально використовувати двокаскадну схему з термоелементами на основі *Bi-Te-Se-Sb* *n*- та *p*- типів провідності в низькотемпературному каскаді і, відповідно, термоелементами на основі *PbTe* *n*-типу провідності та *GeTe-AgSbTe* (TAGS) *p*-типу провідності у високотемпературному каскаді [3].

Технологія створення низькотемпературного каскаду двокаскадного модуля є аналогічною технологіям виготовлення однокаскадного модуля з телуриду вісмуту, які на даний час досконало відпрацьовані і тому особливої уваги не потребують. В цьому випадку вітки термоелементів зазвичай отримують з монокристалічного зразка вирощеного методом Чохральського, методом Бріджмена й різними варіаціями методів зонного плавлення [4]. Комутація віток термоелементів по холодній стороні з комутаційними пластинами здійснюється паянням, по гарячій – комутуючим шаром гальванічно нанесеного нікелю [5].

На відміну від термоелементів низькотемпературного каскаду застосування наведених технологічних операцій для одержання віток високотемпературного каскаду з матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-GeTe-AgSbTe* є малоефективним. Як показують експериментальні

дослідження крихкі монокристали телуриду свинцю при термомеханічному навантаженні зазвичай руйнуються і для створення віток термоелементів є практично непридатними. За температури вище 600 °С *n-PbTe* інтенсивно сублімується і під дією сили притискання пластично деформується. Тому комутація паянням, яка здійснюється на попередньо сформованих вітках, містить багато операцій і стадій, вимагає ретельного підбору флюсів, припоїв, а також повного видалення флюсу після пайки [4]. Окрім того, під час високотемпературного паяння комутації має місце різка термічна дія на термоелектричний матеріал (ТЕМ), оскільки припої володіють високими термічними та електричними опорами. В цих умовах має місце дифузія домішок з припою у напівпровідник, яка суттєво знижує робочу температуру термоелемента та зменшує його ефективність [6].

У зв'язку з цим актуальним є пошук та застосування принципово нових технологічних методів створення термоелементів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS* матеріалів, що дозволяють забезпечити однорідність структури віток, їх стійкість до термічних навантажень та, водночас, надійний контакт між ТЕМ та комутаційними пластинами з мінімальними втратами ККД термоелементів.

Аналіз літератури показує, що поставлене завдання можна розв'язати методами порошкової металургії, зокрема сумісним вакуумним гарячим пресуванням порошків ТЕМ і комутації [7]. Переваги такої технології наступні [8]:

- однорідність і дрібнозернистість структури ТЕМ, яка надає йому міцність і термостійкість;
- збільшення фактичної площі контакту між ТЕМ і контактною пластиною внаслідок взаємного проникнення зерен порошку на межі розділу з комутаційною пластиною;
- підвищена міцність комутаційного переходу порівняно з іншими способами комутації;
- більш високі значення критерію  $ZT$  в порівнянні з монокристалами за рахунок зниження граткової складової теплопровідності, що обумовлено розсіюванням фононів на границях зерен пресованого ТЕМ.

Тому метою даної роботи є дослідження температурних залежностей термоелектричних параметрів віток термоелементів з матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-GeTe-AgSbTe*, виготовлених методом сумісного гарячого пресування у вакуумі, для створення високотемпературного каскаду двокаскадного генераторного модуля.

### Технологічні аспекти

Процес синтезу матеріалів на основі *PbTe* і *TAGS* проводився при температурі 1000 – 1100 °С, на основі *TAGS* при 900–1000 °С у графітізованих та вакуумованих кварцових ампулах в коливальній печі протягом однієї години. За донорну домішку для *PbTe* використовували йод у вигляді сполуки  $CdI_2$ . Для зниження власних акцепторних дефектів (вакансій *Pb*) одночасно з  $CdI_2$  в синтезований *PbTe* вводили надлишок свинцю. Для *TAGS*, в якому концентрація носіїв не регулюється легуючими домішками, необхідні параметри термоелектричного матеріалу досягалися зміною співвідношення *Sb/Ag*, що дозволило отримати оптимальний склад сплаву у вигляді  $(AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85}$ .

Порошки вихідних матеріалів готували шляхом подрібнення синтезованого зливу в середовищі інертного газу з послідовною сепарацією зразків ТЕМ – просіюванням та розділенням на фракції. Для пресування зразків використовували порошки з розміром зерна менше 100 мкм.

Пресування зразків віток з *PbTe* і *TAGS* здійснювали в режимі, оптимальному для компа-

ктування термоелектричного матеріалу. Для телуриду свинцю і TAGS найкращі результати отримані вакуумним гарячим пресуванням при тиску 1700 кг/см<sup>2</sup>. Час прогрівання визначається перерізом зразка для пресування і при діаметрі пресування 6-10 мм повинен складати не менше 15 хв. Внаслідок сильного зростання зерна за рахунок вторинної рекристалізації (перепрессовка) час пресування збільшувати небажано.

Для зменшення механічних навантажень на багатшаровий спресований матеріал *PbTe* і TAGS зразка і мінімізації при цьому появи мікротріщин використано двохстороннє пресування в розбірній оснастці, схема якої наведена на рис. 1. Оснастка містить матрицю 1, в яку засипається порошок термоелектричного матеріалу 2. З двох сторін шихта TEM притискається пуансонами 3. Матрицю з TEM і пуансонами поміщають в нагрівник 4, після чого закривають вакуумним ковпаком 5 і відкачують повітря. Пресування зразка здійснюється дією механічного навантаження на порошок TEM через шток (на рис. не вказано) сильфону 6.

У якості матеріалу для деталей пресформи гарячого вакуумного пресування використано молібден. У контакті термоелектричного матеріалу з молібденом на поверхні утворюється тонка плівка халькогеніду, що перешкоджає подальшій взаємодії і забезпечує інертність молібдену.

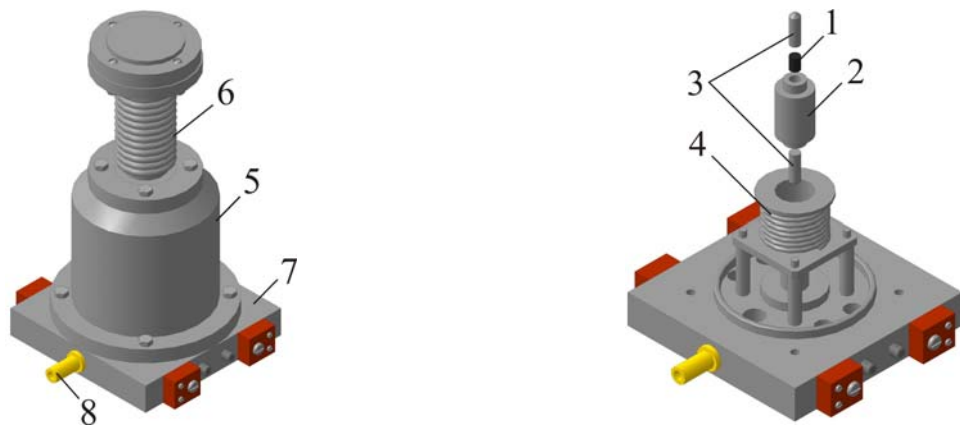
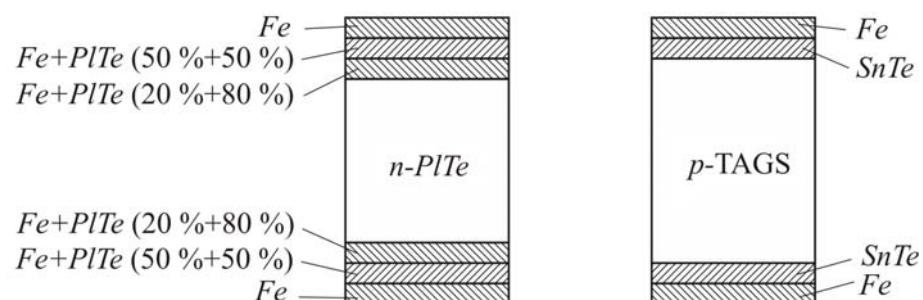


Рис. 1. Схема пристрою для пресування зразків TEM: 1 – матриця; 2 – порошок TEM; 3 – пуансоны; 4 – нагрівник; 5 – вакуумний ковпак; 6 – сильфон; 7 – основа; 8 – штуцер для відкачування повітря;

Утворені халькогеніди молібдену мають властивості твердих мастил, знижуючи тертя під час пресування. Такі властивості молібдену дозволяють легко розбирати матрицю і видаляти зразок після пресування. Залежно від геометрії прес-форма витримує тиск до 30 ÷ 50 МПа при температурах наближених до температури плавлення телурида свинцю.

Структуру зразків віток *n*- і *p*-типів одержаних методом сумісного гарячого пресування наведено на рис. 2.





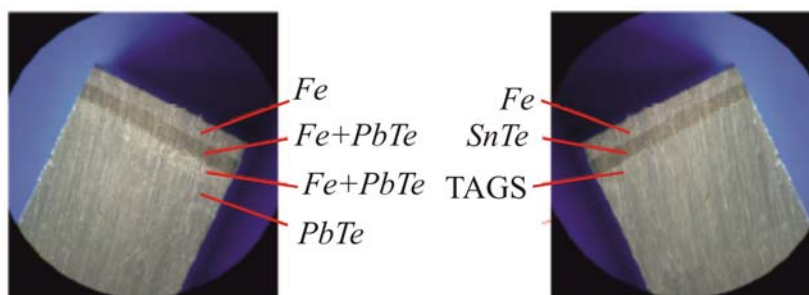


Рис. 2. Вітки термоелементів на основі PbTe і TAGS з припресованими перехідними і комутаційними шарами

Вітка *n*-типу провідності з PbTe складається з 7 шарів, які містять наступні матеріали: PbTe, суміш PbTe з порошком заліза і чисте залізо. В якості антидифузійного шару і контактної пластини використано пресований порошок Fe. Проміжні шари із суміші Fe і PbTe призначені для компенсації різниці коефіцієнтів лінійного розширення між TEM і контактною пластинною із пресованого заліза.

Перший шар, що прилягає до термоелектричного матеріалу містить 20 % Fe і 80 % PbTe, другий, – 50 % Fe і 50 % PbTe. Використанням такої структури шару з суміші Fe і PbTe досягається плавний термічний перехід від термоелектричного матеріалу, який має великий коефіцієнт лінійного розширення, до заліза, що має менший коефіцієнт лінійного розширення.

Таким чином, *n*-вітка складається з двох контактних залізних пластин, двох перехідних шарів з суміші Fe і PbTe і термоелектричного матеріалу. Загальна висота вітки складає 7.1-7.2 мм, діаметр 6 мм.

Вітка *p*-типу провідності містить 5 шарів з пресованих порошоків матеріалів TAGS, SnTe, Fe. У цій вітці за компенсуючий і антидифузійний шар використано SnTe, за контактну пластину – залізо.

Отримані методом пресування зразки матеріалу на основі *n*-PbTe мали нестабільні термоелектричні властивості і суттєві внутрішні напруги. З метою покращення структури зразки PbTe додатково піддавались відпалу при температурі 500 °C в пірексових ампулах в інертній атмосфері аргону.

В подальшому спресовані циліндричні зразки PbTe і TAGS закріплювались в оснастці (рис. 3), що встановлювалась в шліфувальний верстат. Шліфування зразків проводили до розміру 7.0 мм для досягнення плоско-паралельності торців заготовок.

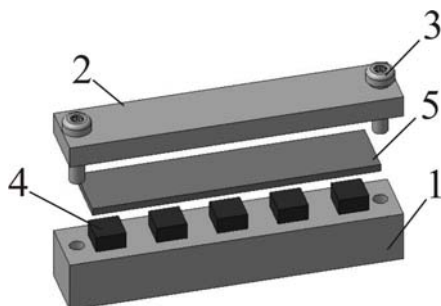


Рис. 3. Оснастка для шліфування термоелементів:  
1 – касета; 2 – прижимна пластина;  
3 – регулятор висоти; 4 – вітки термоелемента;  
5 – еластична прокладка.

Після цього шліфовані зразки вилучали з касети, промивали та встановлювали на верстат струнної різки [9], де зразки PbTe і TAGS розрізали на гілки розміром 4 × 4 × 7 мм.

Процес електрохімічного нанесення проміжних шарів на PbTe і TAGS включав підготовку поверхні зразків та безпосередньо нанесення гальванічного покриття на ці поверхні. Попередньо

знежирені розчином поверхнево-активної речовини вітки *p*-і *n*- типів встановлювали в спеціальну оснастку, схему якої наведено на рис. 4.

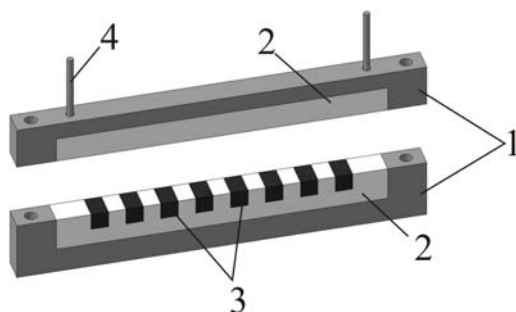


Рис. 4. Оснастка для металізації віток термоелементів: 1 – основа; 2 – силіконова вставка; 3 – вітки термоелемента; 4 – електричний контакт.

Оснастку із зразками пресованого ТЕМ поміщали в електролітичну ванну для нанесення мідного покриття. При цьому вітки термоелементів додатково покривали шаром нікелю, оскільки безпосередньо нанести мідь на поверхню контактного шару заліза неможливо внаслідок виділення механічно нестійкого шару контактної міді з розчину електроліту.

### Результати вимірювань

Експериментальні температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів на основі *n*-PbTe і *p*-TAGS (рис. 5) отримано на автоматизованому обладнанні Алтек-10001, розробленому в Інституті термоелектрики [10].

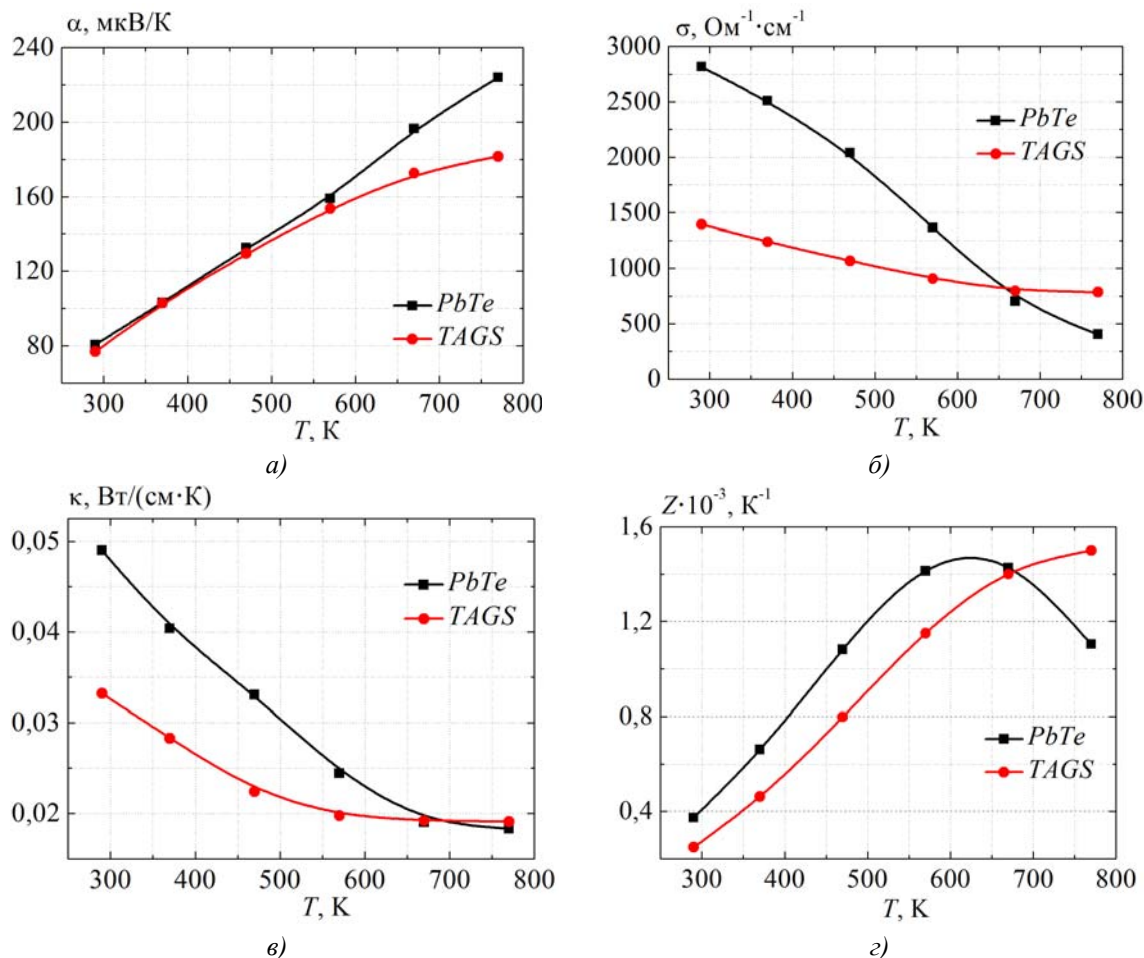


Рис. 5. Температурні залежності термоелектричних матеріалів на основі *n*-PbTe і *p*-TAGS: а) коефіцієнт термоЕРС; б) електропровідність; в) теплопровідність; г) добротність.

З рис. 5 видно, що максимальне значення коефіцієнту термоЕРС  $\alpha$  для *n-PbTe* у робочому діапазоні температур 500 – 770 °К становить 225 мкВ/К, електропровідність  $\sigma$  складає 1360 – 1450 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, теплопровідність  $\kappa$  дорівнює 0.02 – 0.024 Вт/(см·К). Максимальна величина добротності  $Z$  оптимізованого матеріалу *n-PbTe* становить  $1.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , що перевищує добротність відомих матеріалів в 1.1 – 1.2 рази [4, 11].

За робочої температури гарячої сторони на рівні 770°К для *p-TAGS* максимальна величина  $\alpha$  становить 180 мкВ/К;  $\sigma = 800 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; теплопровідність  $\kappa = 0.017 \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$ . Величина термоелектричної добротності досягає значення  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , що достатньо для практичного застосування такого матеріалу.  $Z$  матеріалу додатково можна підвищити до рівня  $(1.7 \div 1.8) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  шляхом збільшення відношення  $Sb/Ag$ , чи зменшенням  $(GeTe)/(AgSbTe_2)$ , проте при цьому зменшується механічна міцність віток, що пресуються.

## Висновки

1. Розроблено технологічну схему одержання віток термоелементів з матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS*, що включає в себе синтез термоелектричного матеріалу, подрібнення і сепарацію синтезованого ТЕМ, сумісне вакуумне гаряче пресування порошків ТЕМ, антидифузійних і комутаційних шарів з послідовним нанесенням на вітки гальванічного покриття.
2. Показано, що максимальна величина термоелектричної добротності віток термоелементів, отриманих методом гарячого пресування, у робочому діапазоні температур 500-770 °К становить  $1.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для матеріалів з *n-PbTe* і, відповідно,  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для матеріалів на основі *p-TAGS* при робочій температурі гарячої сторони на рівні 770 °К.
3. Експериментально підтверджено раціональність використання методів порошкової металургії для створення високотемпературного каскаду з термоелементів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS* матеріалів термоелектричного генераторного двокаскадного модуля, оптимізованого на рівень гарячих температур 500 °С.

## Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлектричество, том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. - / Анатичук Л.И., Вихор Л.Н. Институт термоэлектричества, Черновцы, 2012, 180 с.
2. Вихор Л.М. Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла. / Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М. Фізика і хімія твердого тіла, 2014, Т. 15, № 1, С. 206-213.
3. Михайловський В.Я. Термоелектричні каскадні модулі із матеріалів на основі *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe-TAGS*. / Михайловський В.Я., Білінський-Слотило В.Р. // Термоелектрика, 2012, №4, С. 67-74.
4. Охотин А.С., Ефремов А.А., Охотин В.С., Пушкарьский А.С. Термоэлектрические генераторы; под ред. А.Р. Регеля. - М.: Атомиздат, 1971, 288 с.
5. Анатичук Л.И. Проективання й технологія генераторних модулів із секційних термоелементів на основі *Bi-Te*. / Анатичук Л.И., Вихор Л.М., Лудчак І.Ю., Термена І.С. // Термоелектрика, 2010, №1, С. 58-69.
6. Малыгин Е.А. Исследования термоэлектрических батарей, скоммутированных на основе вакуумных конденсатов кобальта. / Малыгин Е.А., Козорезов М.П., Черников А.М. Гелиотехника, 1973, №3, С. 27-31.

7. Гварцителі І.Г. Розробка низкоомних комутаційних переходів к теллуриду свинця електронного типу провідності. / Гварцителі І.Г., Лалыкин С.П., Баркадзе К.Г. Отчет СФТИ. Инв. №587, 1965, 24с.
8. Лалыкин С.П. Влияние режимов металлокерамической технологии на структуру и термоэлектрические свойства электронного PbTe. Ч.2 Электрофизические исследования. / Лалыкин С.П., Сабо Б.П., Титаренко Ю.Д. ППРВЭЭ, 1981. вып.3 (101), С. 41-44.
9. Нимчук В. В. Высокопроизводительный станок для резания термоэлектрических материалов. / Нимчук В. В., Запаров С. Ф., Сатыго А. В. // Термоэлектричество, 2008, №1, С. 57-60.
10. Анатичук Л.І. Установка для вимірювання властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу. / Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В. // Термоелектрика, 2010, №3, С. 41-49.
11. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Анатичук Л.И. Справочник.- Киев: Наук. думка, 1979 – 768с.

Надійшла до редакції 20.06.2017

**Михайловський В.Я.** доктор физ. мат. наук,

**Лисько В.В.** канд. физ. мат наук,

**Антонюк В.В., Максимук Н.В.**

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

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ n-PbTe И p-TAGS ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРНОГО КАСКАДНОГО МОДУЛЯ**

*Приведены результаты экспериментальных исследований по созданию термоэлементов на основе n-PbTe и p-TAGS материалов для высокотемпературного каскада термоэлектрического генераторного двухкаскадного модуля, оптимизированного на уровень горячих температур 500 °С. Описана методика получения и особенности технологии изготовления образцов термоэлементов, представлена их конструкция и результаты измерений температурных зависимостей параметров ветвей, полученных методом совместного горячего прессования. Библ. 11, Рис. 5.*

**Ключевые слова:** каскадные модули, термоэлемент, совместное горячее прессование, коммутация.

**V. Ya. Mykhailovsky** Doctor Phys.-math. Sciences,

V.V.Lysko, Candidate Phys.-math. Sciences

V.V.Antoniuk, M.V.Maksymuk

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

## RESEARCH ON THERMOELEMENTS BASED ON *n-PbTe* AND *p-TAGS* MATERIALS FOR THERMOELECTRIC GENERATOR CASCADE MODULE

*The results of experimental research on creation of thermoelements based on n-PbTe and p-TAGS materials for the high-temperature stage of thermoelectric generator two-stage module optimized for the hot temperature level 500 °C are presented. The features of manufacturing technology of thermoelement samples are described, their design is presented and the results of measuring the temperature dependences of the parameters of legs obtained by the method of combined hot pressing are given. Bibl. 11, Fig. 5.*

**Key words:** cascade modules, thermoelement, combined hot pressing, interconnects.

### References

1. Anatykhuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Termoelektrichestvo, T.IV. Funktsionalno-gradientnyie termoelektricheskiie materialy [Thermoelectricity, Vol.IV. Functionally-graded thermoelectric materials]*. Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
2. Vikhor L.M., Mykhailovsky V.Ya., Mocherniuk R.M. (2014). Optyimizatsiia materialiv ta otsinka kharakterystyk heneratornykh moduliv dlia rekuperatoriv tepla [Optimization of materials and performance evaluation of generator modules for heat recuperators]. *Fizyka i khimiiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 15, 1, 206 – 213 [in Ukrainian].
3. Mykhailovsky V.Ya., Bilinsky-Slotylo V.R. (2012). Termoelektrychni kaskadni moduli iz materialiv na osnovi *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe-TAGS* [Thermoelectric staged modules of materials based on *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe-TAGS*]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 4, 67 – 74 [in Ukrainian].
4. Okhotin A.S., Yefremov A.A., Okhotin V.S., Pushkarskyi A.S. (1971). *Termoelektricheskiie generatory [Thermoelectric generators]*. A.R.Regel (Ed). Moscow: Atomizdat [in Russian].
5. Anatykhuk L.I., Vikhor L.M., Ludchak I.Yu., Termena I.S. (2010). Proektuvannia i tekhnologiia heneratornykh moduliv iz sektsiinykh termoelementiv na osnovi *Bi-Te* [Design and technology of generator modules of segmented thermoelements based on *Bi-Te*]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 1, 58 – 69 [in Ukrainian].
6. Malygin E.A., Kozorezov M.P., Chernikov A.M. (1973). Issledovaniia termoelektricheskikh batarei, skommutirovannykh na osnove vakuumnykh kondensatov kobalta [Research on thermopiles connected on the basis of vacuum cobalt condensates]. *Geliotekhnika – Applied Solar Energy*, 3, 27 – 31 [in Russian].
7. Gvartsiteli I.G., Lalykin S.P., Barkadze K.G. (1965). Razrabotka nizkoomnykh kommytatsionnykh perekhodov k telluridu svintsia elektronogo tipa provodimosti [Development

- of low-resistance interconnects to n-type lead telluride]. *Otchet SFTI – Report of SIPT*, Inv. № 587 [in Russian].
8. Lalykin S.P., Sabo B.P., Titarenko Yu.D. (1981). Vliianiie rezhimov metallokeramicheskoi tehnologii na strukturu i termoelektricheskiye svoystva elektronnoho PbTe. Ch.2. Eletrofizicheskiye issledovaniia [Influence of cermet technology modes on the structure and thermoelectric properties of electronic PbTe. Part 2. Electrophysical studies]., 3 (101), 41 – 44 [in Russian].
  9. Nimchuk V.V., Zaparov S.F., Satygo A.V. (2008). Vysokoproizvoditelnyi stanok dlia rezaniia termoelektricheskikh materialov [High-performance machine for cutting thermoelectric materials]. *Termoelektrichestvo – J.Thermoelectricity*, 1, 57 – 60 [in Russian].
  10. Anatyshuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2010). Ustanovka dlia vymiriuvannia vlastyvostei napivprovodnykovoho termoelektrychnoho materailu [Installation for measuring the properties of semiconductor thermoelectric material]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 3, 41 – 49 [in Ukrainian].
  11. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

Submitted 20.06.2017

**Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup> ак. НАН України,  
Прибила А.В.<sup>1,2</sup> канд.фіз.-мат. наук, Розвер Ю.Ю.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна  
e-mail: anatyach@gmail.com

## **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСА РІДИНА-РІДИНА**

*На основі спроектованої конструкції термоелектричного теплового насоса рідина-рідина виготовлено його експериментальний зразок та проведено серію випробувань. Здійснено порівняння характеристик досліджуваного термоелектричного теплового насоса із його аналогами та з результатами комп'ютерного проектування.*

**Ключові слова:** термоелектричний тепловий насос, експериментальне дослідження, система регенерації води.

### **Вступ**

*Загальна характеристика проблеми.* Застосування термоелектричних теплових насосів (ТТН) у системах кондиціонування повітря й рідини, випарниках спеціального призначення пов'язане з унікальними перевагами таких насосів [1 – 5].

Прикладом ефективного використання термоелектричних теплових насосів є системи регенерації води з рідких відходів життєдіяльності на борту пілотованих космічних апаратів (урини, конденсату атмосферної вологи, санітарно-гігієнічної води) [4, 5].

У роботах [6, 7] наводяться результати комп'ютерного проектування термоелектричного теплового насоса рідина-рідина. Шляхом багатопараметричної комп'ютерної оптимізації визначено конструктивні параметри термоелектричного теплового насоса, що забезпечують найвищі показники його ефективності. Наступний етап цієї роботи – експериментальне дослідження отриманої конструкції термоелектричного теплового насоса.

*Мета пропонованої роботи* – експериментальне підтвердження основних результатів комп'ютерного проектування термоелектричного теплового насоса в умовах наближених до його реальної експлуатації в якості вискоефективного нагрівника для систем регенерації води космічного призначення.

### **Конструкція та умови експлуатації ТТН**

Виходячи із вимог, які ставляться перед ТТН для системи регенерації води космічного призначення (табл. 1), було проведено його комп'ютерне проектування та визначено конструкцію теплового насоса (рис. 1).

Таблиця 1

Вимоги до ТТН

№	Параметр	Значення
1.	Електрична потужність живлення термоелектричних модулів, Вт	300
2.	Температура теплоносія на вході в гарячий теплообмінний контур, °С	36
3.	Температура теплоносія на вході в холодний теплообмінний контур, °С	31.5
4.	Гідравлічний опір кожного з теплообмінних контурів, атм	0.07
5.	Витрата теплоносія в кожному контурі, мл/с	22
6.	Матеріал для теплообмінників, що контактує з рідиною	титан, нержавіюча сталь AISI 304

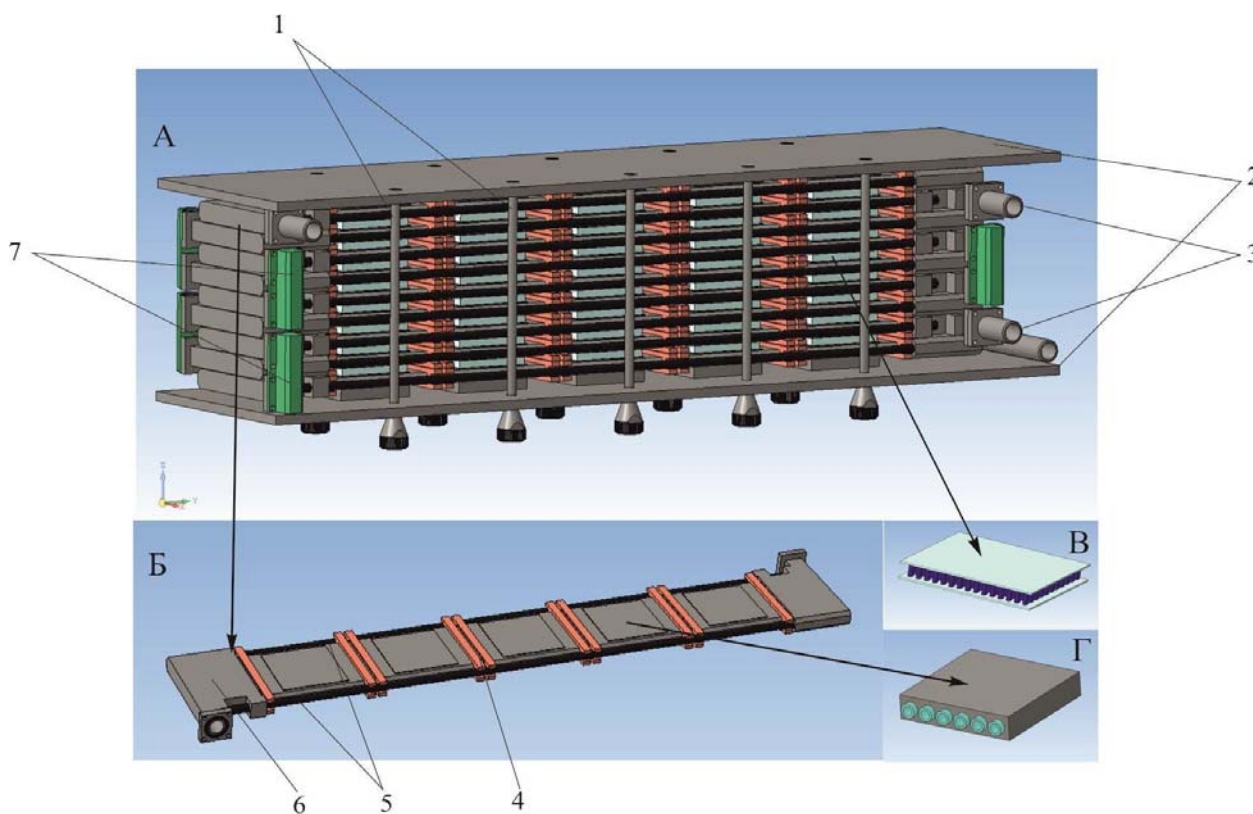


Рис. 1. Конструкція термоелектричного теплового насоса рідина-рідина: А – зовнішній вигляд, Б – схема комутації одного ряду теплообмінників, В – термоелектричний модуль, Г – рідинний теплообмінник; 1 – вертикальні стяжки, 2 – деталі корпусу, 3 – штуцери, 4 – фіксатори з прокладками, 5 – горизонтальні стяжки, 6 – колектори, 7 – перехідники

ТТН складається із двох ідентичних блоків, що містять по 40 термоелектричних модулів і відрізняються лише способом їх електричного живлення. Гідравлічна комутація блоків ТТН здійснюється послідовно. Кожний блок складається із рідинних теплообмінників (Г), що разом із колекторами (6), горизонтальними стяжками (5) та фіксаторами (4) формують ряди теплового насосу (Б). Між рядами теплового насосу знаходяться термоелектричні модулі (В). З'єднання рядів



здійснюється за допомогою вертикальних стяжок (1) та перехідників (7). На входах і виходах гарячого та холодного контурів розташовані штуцери (3).

Зовнішній вигляд блоків ТТН приведено на рис. 2.



Рис. 2. Зовнішній вигляд блоків термоелектричного теплового насоса

### Експериментальне дослідження ТТН

Вимірювання характеристик здійснювалось на спеціально створеному стенді. Схему вимірювального стенду представлено на рис. 3. На схемі 1 та 2 – гарячий та холодний термостати, що забезпечують рух теплоносія відповідної температури по каналах теплового насоса (4, 5). Температури теплоносія на вході і виході з ТТН фіксуються термопарами 3. Живлення модулів першого 4 та другого 5 блоків ТТН здійснюється окремими блоками живлення 6.

Окремо проведені вимірювання гідравлічного тиску в каналах термоелектричного теплового насоса для забезпечення умов експлуатації ТТН.

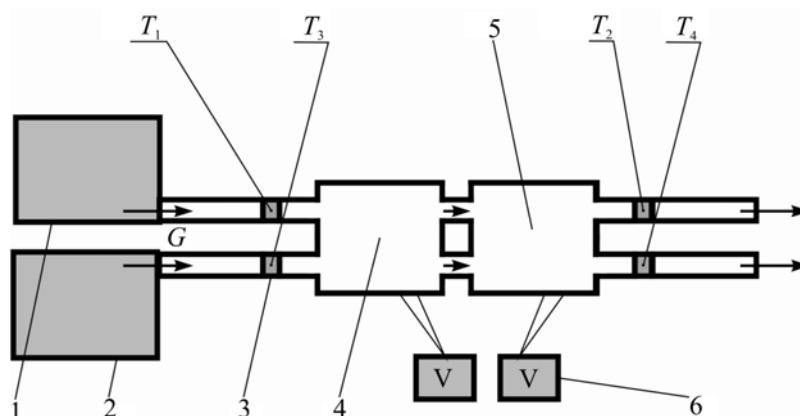


Рис. 3. Схема вимірювального стенду дослідження ТТН:

1 – гарячий термостат, 2 – холодний термостат, 3 – комплект диференційних термопар із реєструючим пристроєм, 4 – 1 блок ТТН, 5 – 2 блок ТТН, 6 – блоки живлення 1 та 2 блоків ТТН,  
 $T_1$  – температура теплоносія на вході в гарячий контур ТТН,  $T_2$  – температура теплоносія на виході з гарячого контура ТТН,  $T_3$  – температура теплоносія на вході в холодний контур ТТН,  
 $T_4$  – температура теплоносія на виході з холодного контура ТТН.

Тепловий потік, що передається термоелектричними модулями у гарячий контур ТТН, визначався формулою:

$$Q_{\Gamma} = C \cdot G \cdot \Delta T_1, \quad (1)$$

де  $Q_{\Gamma}$  - теплопродуктивність,  $C$  – теплоємність теплоносія,  $G$  – витрата теплоносія,  $\Delta T_1 = T_2 - T_1$  - різниця температур між входом і виходом в гарячий контур.

Опалювальний коефіцієнт, в такому випадку, визначається за формулою:

$$\mu = Q_{\Gamma} / W, \quad (2)$$

де  $W$  – електрична потужність живлення ТТН.

Для контролю балансу теплот в ТТН здійснено також вимірювання холодопродуктивності та холодильного коефіцієнту ТТН в його холодному контурі за аналогічною методикою:

$$Q_X = C \cdot G \cdot \Delta T_2, \quad (3)$$

де  $Q_X$  - холодопродуктивність,  $C$  – теплоємність теплоносія,  $G$  – витрата теплоносія,  $\Delta T_2 = T_3 - T_4$  - різниця температур між виходом і входом в холодний контур.

Охолоджувальний коефіцієнт в такому випадку визначається за формулою:

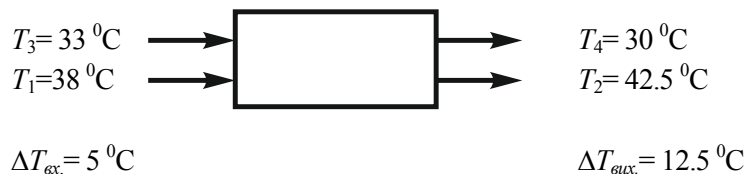
$$\varepsilon = Q_X / W, \quad (4)$$

де  $W$  – електрична потужність живлення ТТН.

### Результати вимірювання характеристик ТТН

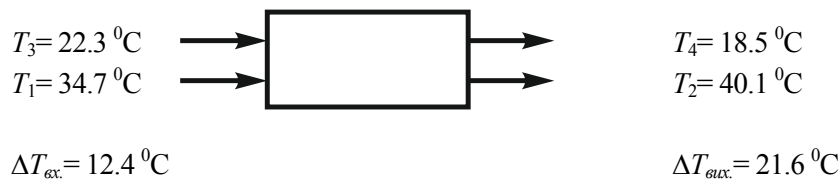
Проведені дослідження характеристик кожного з блоків ТТН, а також для випадку двох блоків, що гідравлічно підключені послідовно, проте мають індивідуальне живлення.

#### Результати вимірювання 1 блоку:



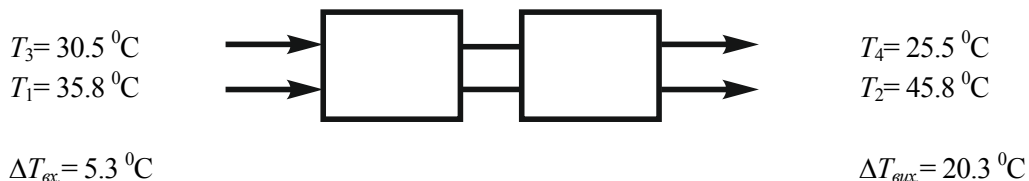
За наступних умов живлення термоелектричних модулів –  $U = 28 \text{ В}$ ,  $I = 4.6 \text{ А}$ ,  $W = 129 \text{ Вт}$ , при витраті теплоносія  $G = 22.7 \text{ мл/с}$  і гідравлічному опорі  $\Delta p = 0.025 \text{ атм}$  теплопродуктивність першого блоку ТТН складає  $Q_2 = 429 \text{ Вт}$ , а опалювальний коефіцієнт  $\mu = 3.3$ .

#### Результати вимірювання 2 блоку:



За наступних умов живлення термоелектричних модулів –  $U = 27.9 \text{ В}$ ,  $I = 6.7 \text{ А}$ ,  $W = 186.9 \text{ Вт}$ , при витраті теплоносія  $G = 22.2 \text{ мл/с}$  і гідравлічному опорі  $\Delta p = 0.025 \text{ атм}$  теплопродуктивність другого блоку ТТН складає  $Q_2 = 503.5 \text{ Вт}$ , а опалювальний коефіцієнт  $\mu = 2.7$ .

### Результати вимірювання двох блоків ТТН:



За наступних умов живлення термоелектричних модулів –  $U = 27.9\text{ В}$ ,  $I = 11.1\text{ А}$ ,  $W = 309\text{ Вт}$ , при витраті теплоносія  $G = 21\text{ мл/с}$  і гідравлічному опорі  $\Delta p = 0.05\text{ атм}$  теплопродуктивність ТТН складає  $Q_e = 882\text{ Вт}$ , а опалювальний коефіцієнт  $\mu = 2.85$ .

З результатів вимірювання видно, що перший блок працює при нижчому перепаді температур на вході ( $\Delta T_{\text{вх.}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), що зумовлює вище значення опалювального коефіцієнта  $\mu = 3.3$ . Другий блок працює при перепаді температур на вході ( $\Delta T_{\text{вх.}} = 12.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), що зумовлює значення опалювального коефіцієнта  $\mu = 2.7$ . Оптимізацію блоків ТТН було здійснено саме на ці конкретні інтервали температур, що дозволило отримати кінцевий опалювальний коефіцієнт  $\mu = 2.85$ . Порівняння отриманих результатів із характеристиками ТТН, розроблених раніше [4, 5], свідчать про переваги розробленої конструкції ТТН на 10 – 15 %.

Крім того, здійснено оцінку розбіжності між результатами комп'ютерного моделювання виконаних в роботах [6, 7] та результатами експериментальних досліджень виконаних в даній роботі. Виявлено, що за опалювальним коефіцієнтом результати експериментальних досліджень є нижчими приблизно на 7 %.

### **Висновки**

1. Проведено експериментальне дослідження характеристик ТТН та визначено його теплопродуктивність  $Q_e = 882\text{ Вт}$  і опалювальний коефіцієнт  $\mu = 2.85$  в умовах наближених до його реальної експлуатації в якості високоефективного нагрівника для систем регенерації води космічного призначення
2. Здійснено оцінку розбіжності між результатами комп'ютерного моделювання виконаних в роботах [6, 7] та результатами експериментальних досліджень, що становить  $\sim 7\%$ .
3. Порівняння отриманих результатів із характеристиками ТТН, розроблених раніше [4, 5], свідчать про переваги розробленої конструкції ТТН за опалювальним коефіцієнтом на 10 – 15 %.

### **Література**

1. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів / Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика. – № 2. – 2003. – с. 52 – 56.
2. Анатичук Л.І. Исследование характеристик термоэлектрического охладителя потоков жидкости или газа / Л.І. Анатичук, Л.Н. Вихор, Ю.Ю. Розвер // Термоэлектричество. – № 1. – 2004. – с. 73 – 80.
3. Анатичук Л.І. Термоелектричний кондиціонер для приміщень / Л.І. Анатичук, Н. Сузукі, Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика. – № 3. – 2005. – с. 53 – 56.
4. Разработка и испытание системы регенерации воды из жидких отходов жизнедеятельности на борту пилотируемых космических аппаратов с использованием термоэлектрического теплового насоса / В.Г. Риферт, В.И. Усенко, П.А. Барабаш [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 2. – С. 63 – 74.

5. Термоелектрический тепловой насос, как средство повышения эффективности систем очистки воды при космических полетах / Анатичук Л.И., Барабаш П.А., Риферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.И., Черкез Р.Г. // Термоэлектричество. – 2013. – № 6. – С. 78 – 83.
6. Анатичук Л.И., Прибыла А.В. Оптимизация тепловой коммутации в термоэлектрических тепловых насосах жидкость – жидкость для приборов очистки воды космического назначения. // Термоэлектричество. – 2015. – № 4. – С. 45 – 51.
7. Анатичук Л.І., Прибыла А.В. Оптимізація системи живлення термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2015. – № 6. – С. 53 – 58.

Надійшла до редакції 20.07.2017

**Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup> ак. НАН України,  
Прибыла А.В.<sup>1,2</sup> канд. физ.-мат. наук, Розвер Ю.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут термоелектричества НАН и МОН України,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина; *e-mail: anatykh@gmail.com*;

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58000, Украина *e-mail: anatykh@gmail.com*

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСА ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ**

*На основе спроектированной конструкции термоэлектрического теплового насоса жидкость-жидкость изготовлен его экспериментальный образец и проведена серия испытаний. Осуществлено сравнения характеристик исследуемого термоэлектрического теплового насоса с его аналогами и с результатами компьютерного проектирования.*

**Ключевые слова:** термоэлектрический тепловой насос, экспериментальное исследование, система регенерации воды.

**L.I. Anatykh<sup>1,2</sup> acad. National Academy of Sciences of Ukraine,  
A.V. Prybyla<sup>1,2</sup> Candidate Phys.-math. Sciences,  
Yu.Yu. Rozver<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine *e-mail: anatykh@gmail.com*;

<sup>2</sup>Yu.Fedkovich Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine  
*e-mail: anatykh@gmail.com*

## EXPERIMENTAL STUDY OF THERMOELECTRIC LIQUID-LIQUID HEAT PUMP

*Based on the elaborated design of thermoelectric liquid-liquid heat pump, its experimental prototype was manufactured and a series of tests was performed. The characteristics of thermoelectric heat pump under study were compared to its analogs and the results of computer design.*

**Key words:** thermoelectric heat pump, experimental study, water recovery system.

### References

1. Rozver Yu.Yu. (2003). Termoelektrychnyi kondytsioner dlia transportnykh zasobiv [Thermoelectric air-conditioner for vehicles]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 2, 52 – 56 [In Ukrainian].
2. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Rozver Yu.Yu. (2004). Issledovaniie kharakteristik termoelektricheskogo okhladitel'ia potokov zhidkosti ili gaza [Investigation on performance of thermoelectric cooler of liquid or gas flows]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 1, 73 – 80 [in Russian].
3. Anatyshuk L.I., Sudzuki N., Rozver Yu.Yu. (2005). Termoelektrychnyi kondytsioner dlia prymyshchen [Indoor thermoelectric air-conditioner]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 3, 53 – 56 [in Ukrainian].
4. Rifert V.G., Usenko V.I., Barabash P.A., et al. (2011). Razrabotka i ispytaniie sistemy regeneratsii vody iz zhidkikh otkhodov zhiznedeiatelnosti na bortu pilotiruiemykh kosmicheskikh apparatov s ispolzovaniem termoelektricheskogo teplovogo nasosa [Development and test of water regeneration system from liquid biowaste on board of manned spacecrafts with the use of thermoelectric heat pump]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 2, 63 – 74 [in Russian].
5. Anatyshuk L.I., Barabash P.A., Rifert V.G., Rozver Yu.Yu., Usenko V.I., Cherkez R.G. (2013). Termoelektricheskii teplovoi nasos kak sredstvo povysheniia effektivnosti system ochistki vody pri kosmicheskikh polyotakh [Thermoelectric heat pump as a means of improving efficiency of water purification systems on space missions]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 6, 78 – 83 [in Russian].
6. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2015). Optimizatsiia teplovoi kommutatsii v termoelektricheskikh teplovykh nasosakh zhidkost-zhidkost dlia priborov ochistki vody kosmicheskogo naznacheniiia [Optimization of thermal connections in liquid-liquid thermoelectric heat pumps for water purification devices of space application]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 4, 45 – 51 [in Russian].
7. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2015). Optyimizatsiia systemy zhyvlenniia termoelektrychnoho teplovoho nasosa ridyna- ridyna [Optimization of power supply system of thermoelectric liquid-liquid heat pump]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 6, 53 – 58 [in Ukrainian].

Submitted 20.07.2017

**Анатичук Л.І.**<sup>1,2</sup> *ак. НАН України,*  
**Юрик О.Є.**<sup>3</sup> *док. мед. наук,*  
**Кобилянський Р.Р.**<sup>1,2</sup> *канд. фіз.-мат. наук,*  
**Рой І.В.**<sup>3</sup> *док. мед. наук, Фіщенко Я.В.<sup>3</sup> *канд. мед. наук,*  
**Слободянюк Н.П.**<sup>3</sup>, **Юрик Н.Є.**<sup>3</sup>, **Дуда Б.С.**<sup>3</sup>*

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

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

<sup>3</sup>ДУ «Інститут травматології та ортопедії НАМН України»,  
вул. Бульварно-Кудрявська, 27, Київ, 01601, Україна  
*e-mail: info@into.gov.ua*

## **ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПРИЛАД ДЛЯ ДІАГНОСТИКИ ЗАПАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ТА НЕВРОЛОГІЧНИХ ПРОЯВІВ ОСТЕОХОНДРОЗУ ХРЕБТА ЛЮДИНИ**

*У роботі наведено результати розробки термоелектричного приладу, що призначений для одночасного вимірювання температури і густини теплових потоків поверхні тіла людини контактним способом. Розроблено спеціалізовану комп'ютерну програму "TermoMonitor" для обробки результатів вимірювань, їх накопичення і відтворення у заданому вигляді на персональному комп'ютері, що дає можливість здійснювати моніторинг температурного та теплового стану людини у реальному часі. Наведено особливості конструкції приладу, його технічні характеристики та результати попередніх клінічних випробувань. Бібл. 28, рис. 3, табл. 2.*

**Ключові слова:** термоелектричний сенсор, густина теплового потоку, температура, запальні процеси організму людини, остеохондроз хребта.

### **Вступ**

*Загальна характеристика проблеми.* Остеохондроз хребта та його неврологічні прояви є однією із актуальних проблем сучасної медицини. Це зумовлено широкою розповсюдженістю патології в активному працездатному віці, частою схильністю захворювання до стійкого та затяжного перебігу, невпинним прогресуванням кількості таких хворих з віком. Вагоме місце в цьому переліку займають неврологічні прояви остеохондрозу поперекового відділу хребта, що складають 60 – 70 % серед усіх захворювань периферійної нервової системи та є причиною більш ніж 70 % випадків тимчасової втрати працездатності. Поширеність цієї патології в Україні на сьогоднішній день складає 10 тис. осіб на 100 тис. населення. Слід зазначити, що багато аспектів цієї патології досі не вивчено, потребують подальшого вдосконалення сучасних методів діагностики та лікування цього захворювання [1 – 5].

В останні роки, особливо в ДУ "Інститут травматології та ортопедії НАМН України" почали широко застосовувати методику епідурального адгезіолізу [6 – 9]. Метою даного виду лікування є зняття запалення та мінімізація механічної дії на нервові структури. Цю методику проводиться за допомогою катетера — тонкої трубки, що проводиться в середину каналу хребта. Процедура здійснюється під флюороскопічним контролем. Спочатку через розщелину крижової кістки біля місця прикріплення куприка робиться прокол більш товстою голкою. Все це робиться під місцевим знеболенням. В середині голки проводиться тонка трубка (катетер) з металевою дротиною, яку видно на рентгенівському знімку. Лікар контролює положення трубки з допомогою рентген-апарата. Після того, як кінець катетера встановлений в потрібне місце, металева дротина витягується і всередині хребта залишається тільки м'яка пластикова трубка, в кінці якої є отвори. Через неї один або кілька разів вводяться ліки, як правило, кортикостероїди продовженої дії та гіпертонічний розчин, що прискорюють розсмоктування кили та зменшують больові відчуття.

Цей метод застосовується як альтернатива хірургічному втручанню. Він не замінює традиційні операції, проте в значній частці пацієнтів дозволяє сильно зменшити болі та обійтися без подальших хірургічних втручань. Також цей метод рекомендується, щоб зменшити болі в хворих, які відмовляються від операції або тих, кому операцію неможливо провести через стан здоров'я. Для оцінки ефективності проведеного лікування нещодавно почали застосовувати вдосконалені методи оцінки зміни тепловиділення та температурних реакцій організму у відповідь на проведену процедуру [10 – 13].

Відомо, що перспективними для дослідження локальних тепловиділень людини є напівпровідникові термоелектричні сенсори теплового потоку [14 – 24], які поєднують в собі мініатюрність, високу чутливість, стабільність параметрів у широкому інтервалі робочих температур і узгоджуються із сучасною реєструючою апаратурою [25 – 28]. Використання таких сенсорів дозволяє досягати високої локальності та точності теплометричних вимірювань. Це, в свою чергу, дає можливість отримувати інформацію про характеристики досліджуваних об'єктів і детально їх аналізувати з метою виявлення на ранніх стадіях запальних процесів організму людини.

Важливим також є контроль тепловиділення на ділянках тіла людини, де мало місце операційне втручання. При нормальному загоєнні ран тепловиділення хоч і збільшене, однак знаходиться у відповідних межах. Однак, якщо загоєння супроводжується істотними запальними процесами (наприклад від порушення стерильності ран), то про такі процеси, в першу чергу, може інформувати термоелектричний сенсор шляхом реєстрації локальних теплових аномалій. Таким чином, моніторинг тепловиділення організму людини є надзвичайно важливим, оскільки може дати інформацію як про протікання загострення хвороби, так і, навпаки, про процеси реабілітації.

Тому *метою роботи* є розробка термоелектричного приладу для діагностики запальних процесів та больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта.

### **Конструкція і технічні характеристики приладу**

В Інституті термоелектрики НАН та МОН України було розроблено двоканальний термоелектричний прилад для вимірювання температури і теплових потоків (рис. 1). Технічні характеристики приладу наведено у табл. 1.

Прилад призначений для вимірювання температури і густини теплового потоку поверхні тіла людини контактним способом, що дозволяє виявляти на ранніх стадіях запальні процеси людського організму, різноманітні захворювання та проводити експрес-діагностику під час масового огляду пацієнтів. У даній роботі прилад використано для визначення запальних процесів та больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта.

Прилад містить блок керування 1 та термоелектричні сенсори температури і теплового потоку 2. Вимірювання температури та густини теплового потоку відбувається одночасно 2-ма термоелектричними сенсорами із записом результатів вимірювання на карту пам'яті MicroSD та комп'ютерним відображенням на ПК (з операційною системою Windows 7-10). Запис даних здійснюється у форматі "Comma-separated values" (csv), що дозволяє відкривати файли запису результатів вимірювання без будь-якого додаткового конвертування у більшості програм для роботи з електронними таблицями, таких як "Microsoft Excel", "Open office" та ін., а також у спеціалізованій програмі приладу "TermoMonitor" для побудови графіків вимірювань.

Принцип роботи приладу полягає у перетворенні теплового потоку і температури тіла людини за допомогою двох термоелектричних сенсорів густини теплового потоку і температури в еквівалентні за величиною електричні сигнали, які виводяться на цифровий дисплей блоку керування в одиницях густини теплового потоку ( $\text{mВт/см}^2$ ) і температури ( $^{\circ}\text{C}$ ).



Рис. 1. Термоелектричний прилад для вимірювання температури і теплових потоків: 1 – блок керування, 2 – термоелектричний сенсор температури і теплового потоку.



Таблиця 1

Технічні характеристики приладу

№	Технічні характеристики приладу	Значення параметрів
1.	Діапазон робочих температур термоелектричного сенсора	$(0 \div +50) \text{ }^\circ\text{C}$
2.	Точність вимірювання температури	$\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$
3.	Діапазон вимірювання густини теплового потоку	$(1 \div 100) \text{ мВт/см}^2$
4.	Максимальна похибка вимірювання густини теплового потоку	5 %
5.	Кількість термоелектричних сенсорів	2
6.	Габаритні розміри термоелектричного сенсора	$(14 \times 14 \times 3) \text{ мм}$
7.	Габаритні розміри блоку керування	$(90 \times 55 \times 25) \text{ мм}$
8.	Вага термоелектричного сенсора	20 г
9.	Вага приладу	150 г
10.	Час неперервної роботи приладу	48 год

На верхній стінці приладу вмонтовано два роз'єми для підключення термоелектричних сенсорів температури і теплового потоку та кнопка вмикання. На правій боковій стінці розміщено роз'єм для карти пам'яті microSD та miniUSB-роз'єм для підключення приладу до персонального комп'ютера. Також через miniUSB-роз'єм здійснюється живлення батареї приладу.

На передній стінці корпусу вмонтовано рідкокристалічний дисплей, на якому у вигляді графіків відображаються значення густини теплових потоків відповідних ділянок тіла людини та значення температури. Таким чином, отримані результати вимірювань можна аналізувати безпосередньо з графіків, що відображаються на дисплеї. Наявність у приладі одночасно двох термоелектричних сенсорів дає змогу порівнювати результати вимірювань хворої та здорової ділянки поверхні тіла людини.

Крім того, на передній стінці приладу розміщено 6 кнопок для керування роботою приладу – "ВЛІВО", "ВПРАВО", "ВВЕРХ", "ВНИЗ", "ОК", "МЕНЮ". Призначення пунктів «МЕНЮ» приладу наступне:

- "ПОЧАТИ ЗАПИС" / "ЗУПИНИТИ ЗАПИС" – прилад починає запис результатів вимірювань у новий файл, зупиняє відповідний запис і зберігає інформацію на карту пам'яті;
- "ВИБІР РЕЖИМУ" – викликає суб-меню вибору одного з 9 режимів відображення інформації у вигляді графіків у реальному часі;
- "ПЕРІОД ЗАПИСУ" – призначений для вибору періоду часу, через який результати вимірювань будуть записуватись у файл на карту пам'яті та відображатись на дисплеї приладу;
- "ЧАС/ДАТА" – перехід в режим налаштування часу і дати;
- "АКУМУЛЯТОР" – відображає напругу на батареї живлення приладу;
- "ДОВІДКА" – відображає інформацію про прилад.

Структурна схема приладу (рис. 2) складається з наступних функціональних вузлів: термоелектричний сенсор теплового потоку з вбудованим давачем температури, аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) для перетворення аналогових сигналів сенсора у цифрові, мультиплексор для комутування цифрових сигналів з АЦП та почергової передачі їх на

мікроконтролер, за допомогою якого відбувається обробка цифрових сигналів, їх збереження на карту пам'яті, графічна візуалізація інформації на дисплеї та персональному комп'ютері.

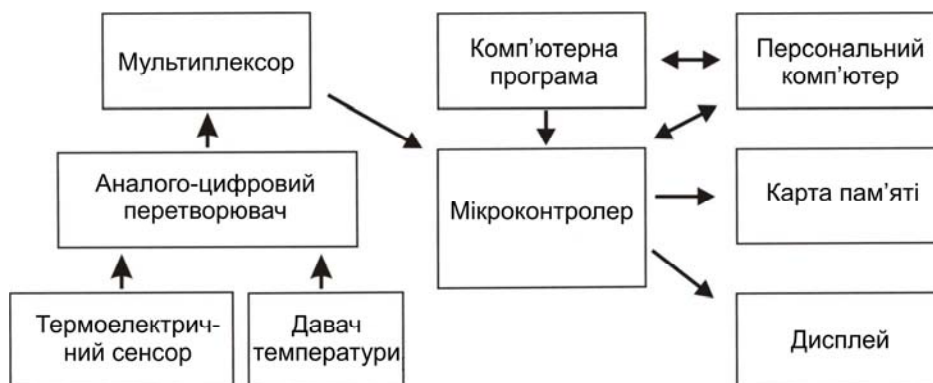


Рис. 2. Структурна схема термоелектричного приладу для вимірювання температури і теплових потоків.

Основним функціональним вузлом блоку керування є мікроконтролер, що працює на частоті до 20 МГц та забезпечує високу швидкість обробки сигналів термоелектричного сенсора температури і теплового потоку. За допомогою персонального комп'ютера здійснюється програмування мікроконтролера, який, у свою чергу, керує роботою інших функціональних вузлів приладу.

Прилад містить власне джерело живлення для того, щоб забезпечити можливість його використання разом з пацієнтом в автономному режимі. Це, у свою чергу, дозволяє розширити функціональні можливості приладу. Живлення приладу відбувається за допомогою літій-іонної батареї ємністю 1200 мА·год, що забезпечує 48 годин неперервної роботи приладу.

### Опис комп'ютерної програми приладу

Комп'ютерна програма приладу (рис. 3) написана на мові програмування Delphi.

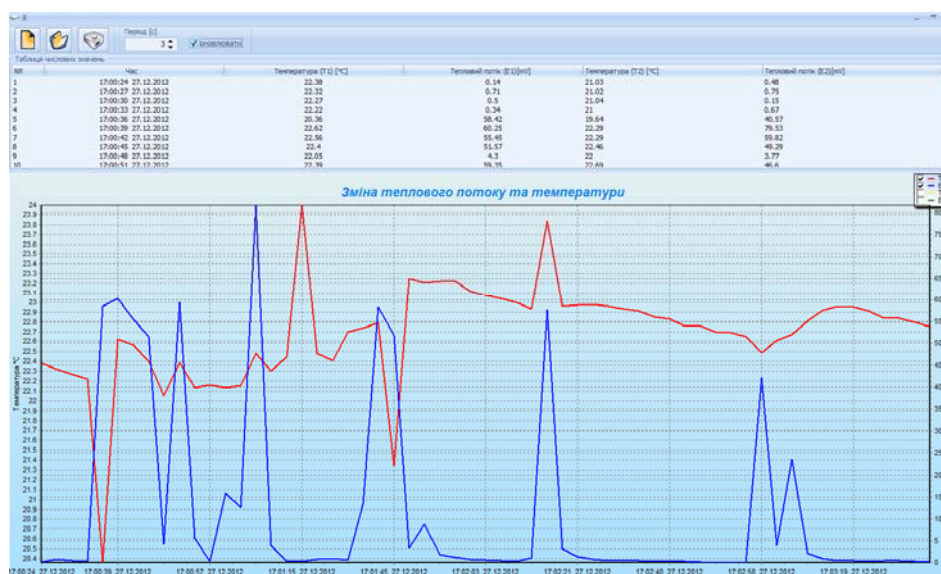


Рис. 3. Інтерфейс комп'ютерної програми "ТермоМонитор" для обробки результатів вимірювань, їх накопичення і відтворення у заданому вигляді на персональному комп'ютері (відображається зміна температури і теплового потоку 1-го термоелектричного сенсора).

Програма дозволяє обмінюватись даними з блоком керування через USB-інтерфейс. Обмін даними здійснюється по HID-протоколу (Human Device Interface), що дає можливість підключати прилад до персонального комп'ютера без встановлення додаткових драйверів.

При виборі в комп'ютерній програмі опції "ОНОВЛЮВАТИ ДАНІ" запускається цикл, який відправляє запити на передачу даних з блоку керування. Блок керування на такі запити відправляє пакет даних про температуру і тепловий потік термоелектричних сенсорів із заданим інтервалом часу. Отриманий пакет даних обробляється, після чого інформація відображається на персональному комп'ютері у вигляді таблиць та графіків.

При натисненні кнопки "ЗБЕРЕГТИ" всі дані з таблиці перетворюються в "рядкові" значення (звичайний текст), розділяються крапкою і комою та записуються у файл з розширенням "csv", який можна відкрити будь-якою програмою для роботи з електронними таблицями (Microsoft Excel і т.д.). При відкриванні файлу такою програмою відбувається декодування "csv"-формату в пакет даних з плаваючою крапкою, що дозволяє відображати інформацію у вигляді таблиці та відповідних графіків на персональному комп'ютері.

## **Результати попередніх клінічних досліджень**

Метою попередніх клінічних досліджень було оцінити за допомогою термоелектричного приладу зміни температури і тепловиділення організму людини для визначення ефективності застосування епідурального адгезіолізу в лікуванні больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта. Клінічні дослідження проведено в лабораторії нейроортопедії та проблем болю ДУ «Інститут травматології та ортопедії НАМН України».

Було проведено обстеження основної групи – 11 пацієнтів у віці від 39 до 69 років з ознаками стенозу хребетного каналу на попереково-крижовому рівні, у яких був довготривалим больовий синдром, що змусило лікуючого лікаря провести їм епідуральний адгезіоліз. Чоловіків було проліковано – 4, а жінок – 7. Розподіл за віковими групами був нерівномірним: у молодому віці – 1 особа чоловічої статі, у середньому – 2 чоловіки та 1 жінка, у похилому – 1 чоловік та 6 жінок.

У приміщенні, де проводились обстеження, постійно підтримувалась температура в межах 20-22°C та відносна вологість повітря 50-60 %. Напередодні обстеження пацієнтам відміняли всі фізіотерапевтичні та зігріваючі процедури, а також протизапальні, жарознижуючі, судинорозширюючі або судинозвужуючі медичні препарати. За 3-4 години до обстеження пацієнти повинні були перестати палити цигарки. За 2-3 години до початку обстеження пацієнтам знімали різноманітні мазьові аплікації та знежирювали поверхню шкіри сумішшю 40 %-го етилового спирту та ефіру (в пропорції 4:1). Безпосередньо перед обстеженням пацієнти проходили протягом 15-20 хвилин температурну адаптацію. У цей час вони знаходились у стані спокою, без статичного та динамічного напруження м'язів. Вимірювання теплотричних показників з поверхні шкіри пацієнта проводили у реальному часі протягом 3 хв. за допомогою термоелектричного приладу для вимірювання температури і теплових потоків. Під час вимірювань фіксували час термоадаптації (в секундах) –  $t$  (час від початку обстеження до виходу основних показників приладу на «насичення»), показники температури і густини теплового потоку на «насиченні». Термоелектричні сенсори прикладали в області хребта симетрично з двох сторін паравертебрально на рівні остистих відростків L4-L5- хребців.

Контрольну групу склали 20 осіб у віці від 23 до 62 років. Осіб чоловічої статі було 8, а жі-

ночі – 12. У молодому віці обстежено 7 чоловіків та 5 жінок, у середньому – 1 чоловіка та 6 жінок, у похилому – 1 жінку.

Як показали проведені дослідження, у осіб контрольної групи коливання основних теплотричних показників у паравертебральних ділянках було симетричним і практично не відрізнялось за тестом «зліва/справа». Тепло- та термоадаптація шкірних покривів, що контактують з поверхнею термоелектричних сенсорів, проходила одночасно і мала вигляд пологої кривої з наявністю чітко видимого насичення. При цьому у всіх осіб контрольної групи зберігався повний об'єм рухів в попереково-крижовому відділі хребта, були відсутні больові відчуття остистих відростків та паравертебральних ділянок в попереково-крижовій зоні, не було ознак розладів чутливості, рефлексів у досліджуваних зонах. Слід зазначити, що прослідковувалась тенденція до зміни основних показників у залежності від віку, що наведено в табл. 2.

Як показали попередні дослідження, у осіб контрольної групи із віком збільшується температура шкірних покривів в паравертебральних ділянках в попереково-крижовому відділі хребта і зменшуються час виходу на «насичення» та падає величина густини теплового потоку в цих зонах.

*Таблиця 2*

*Теплотричні показники осіб контрольної групи*

Вікові категорії	Чоловіки			Жінки		
	<i>t</i> (с)	<i>T</i> °C	<i>q</i> (мВт/см <sup>2</sup> )	<i>t</i> (с)	<i>T</i> °C	<i>q</i> (мВт/см <sup>2</sup> )
Молодий вік <i>n</i> = 12 (ч = 7, ж = 5)	45.3±0.3	34.6±0.5	17.1±0.1	41.0±0.2	34.3±0.6	19.1±0.4
Середній вік <i>n</i> = 7 (ч = 1, ж = 6)	28.1±0.3	35.1±0.2	14.8±0.5	36.2±1.2	35.1±0.9	14.7±0.8
Похилий вік <i>n</i> = 1 (ч = 0, ж = 1)	–	–	–	31±0.6	36.2±0.4	11.6±0.3

В осіб, у яких діагностовано стеноз хребетного каналу в попереково-крижовому відділі хребта на фоні дегенеративно-дистрофічних захворювань, спостерігалась наступна тенденція. У чоловіка молодого віку різко зменшився час виходу на «насичення» до 14 с (в нормі – 45.3 ± 0.3 с); знизилась температура шкірних покривів до 30.9°C (в нормі – 34.6 ± 0.5 °C); зросла величина густини теплового потоку до 45.2 мВт/см<sup>2</sup> (проти 17.1 ± 0.1 мВт/см<sup>2</sup> у осіб контрольної групи). Після проведеного епідурального адгезіолізу у нього спостерігалось зменшення всіх вихідних показників: зменшився час виходу на «насичення» до 20 с, значення температури поверхні шкіри до 29.8°C та густини теплового потоку – до 30.9 мВт/см<sup>2</sup>. Це свідчить про те, що довготривалий больовий синдром привів до пригнічення діяльності симпатичного відділу нервової системи і організму потрібен тривалий час на відновлення його адаптаційних можливостей.

У чоловіка середнього віку отримані наступні результати досліджень. У пацієнта до проведення процедури відмічено зменшення часу виходу на насичення до 20 с і 9 с відповідно (у особи контрольної групи – 28.1 с), зниження температури поверхні шкіри в паравертебральних ділянках до 27.5°C та 30.9°C (проти 35.1°C в контролі). На цьому фоні у одного чоловіка зменшилась величина густини теплового потоку до 6.8 мВт/см<sup>2</sup> (в контролі цей показник складав 14.8 мВт/см<sup>2</sup>). Такий феномен можна пояснити вираженими ознаками застою у венозних

сплетіннях епідурального простору. Після проведення епідурального адгезіолізу у цих пацієнтів зростали показники температури на  $6.6^{\circ}\text{C}$  та  $5.1^{\circ}\text{C}$ , зростали величини густини теплового потоку на  $5\text{ мВт/см}^2$  та  $28\text{ мВт/см}^2$ . У одного пацієнта на  $4.4\text{ с}$  зростав час до початку появи «насичення», у іншого – зменшувався на  $2\text{ с}$ , що можна пояснити ступенем збереження терморецепторів всередині епідурального простору внаслідок довготривалого больового синдрому. У жінки середнього віку зберігалась аналогічна тенденція стосовно часу виходу на «насичення» ( $14\text{ с}$  проти  $36.2 \pm 1.2\text{ с}$  у контролі), зменшення показників температури ( $29.0^{\circ}\text{C}$  проти  $35.1 \pm 0.9^{\circ}\text{C}$  в контролі). Аналогічно зменшувалися показники густини теплового потоку:  $10.5\text{ мВт/см}^2$  проти  $14.7\text{ мВт/см}^2$ . Після проведеної маніпуляції у жінки через п'ять днів зафіксована незначна тенденція до зростання показників температури шкірних покривів у паравертебральній ділянці на  $0.4^{\circ}\text{C}$  та значне зростання густини теплового потоку на  $19.7\text{ мВт/см}^2$ ). Зростав час виходу значень на «насичення» до  $38\text{ с}$  після проведеної процедури. Такі зміни можна пояснити особливостями нейроендокринних зрушень у осіб жіночої статі в цьому віці.

У похилому віці осіб чоловічої статі, яким проводився епідуральний адгезіоліз, не було обстежено. У вказаній віковій категорії було обстежено 6 жінок. Отримані наступні результати. У всіх жінок різко зменшувався час від початку обстеження до виходу на «насичення» ( $15.0 \pm 0.3\text{ с}$  проти  $31\text{ с}$  у особи контрольної групи). Зменшувалися температурні показники в цій ділянці ( $31.9 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$  в основній групі проти  $36.2^{\circ}\text{C}$  у особи контрольної групи), зростала величина густини теплового потоку до  $23.4 \pm 2.4\text{ мВт/см}^2$  проти  $11.6\text{ мВт/см}^2$  у жінки в групі контролю. Отримані дані могли засвідчити про те, що у жінок з тривалим больовим синдромом на фоні стенозу хребетного каналу при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта в похилому віці активізується діяльність симпатичного відділу вегетативної нервової системи на фоні пригнічення активності парасимпатичного відділу внаслідок тривалого венозного застою в цій ділянці хребта. Після проведеної маніпуляції (епідуральний адгезіоліз) час виходу на «насичення» теплових показників суттєво не змінювався. Спостерігалась тенденція до нормалізації показників температури в цій віковій групі (температура зростала на  $2.54 \pm 0.9^{\circ}\text{C}$  у порівнянні з першим днем обстеження), а також різке зростання величини густини теплового потоку після проведеної процедури (густина теплового потоку складала  $54.2 \pm 2.4\text{ мВт/см}^2$ ). Це могло свідчити, що у осіб похилого віку, внаслідок тривалого захворювання спостерігається різке пригнічення парасимпатичного відділу вегетативної нервової системи і на його відновлення потрібен більш тривалий час, ніж у осіб більш молодших груп.

Отже, проведені попередні клінічні дослідження дають можливість діагностувати запальні процеси, зокрема, при неврологічних проявах остеохондрозу хребта, та відслідковувати ефективність проведеного консервативного лікування при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта.

Слід зазначити, що автори даної праці є першовідкривачами в нейроортопедії вказаного методу обстеження пацієнтів і для підтвердження достовірності отриманих результатів попередніх клінічних досліджень необхідно набрати більші за чисельністю основну і контрольну групи та провести аналогічні дослідження для більшої кількості пацієнтів, що і буде метою подальших досліджень у цьому напрямку.

## **Висновки**

1. Розроблено двоканальний термоелектричний прилад для вимірювання температури і густини теплових потоків, який має можливість збереження, обробки і візуалізації

- результатів вимірювань на дисплеї приладу та персональному комп'ютері в режимі реального часу.
2. На основі проведених попередніх клінічних досліджень встановлено, що розроблений термоелектричний прилад дає можливість діагностувати запальні процеси, зокрема за наявності неврологічних проявів остеохондрозу хребта, та визначати ефективність застосування епідурального адгезіолізу в лікуванні больового синдрому за наявності дегенеративно-дистрофічних захворювань попереково-крижового відділу хребта.
  3. Запропонований прилад є перспективним для моніторингу температурного та теплового стану людини у реальному часі, що дає можливість виявляти на ранніх стадіях запальні процеси, різноманітні захворювання та проводити експрес-діагностику під час масового огляду пацієнтів.

### **Література**

1. Веселовский В. П. Диагностика синдромов остеохондроза позвоночника / В. П. Веселовский, М. К. Михайлов, О. Ш. Самитов. – Казань : Изд-во Казанского ун-та, 1990. – 288 с.
2. Гиоев П. М. Комплексное лечение заболеваний поясничного отдела позвоночника / П.М. Гиоев. – СПб : ИПТП, 2003. – 248 с.
3. Епифанов В. А. Остеохондроз позвоночника (диагностика, лечение, профилактика) / В. А. Епифанов, И. С. Ролик, А. В. Епифанов. – М., 2000. – 339 с.
4. Жук П. М. Остеохондроз позвоночника. Лечение и профилактика / П. М. Жук, И. Н. Стельмах, А. З. Нычик. – К. : Книга-плюс, 2003. – 140 с.
5. Инвалидность вследствие остеохондроза позвоночника и неиспользованные резервы в ее профилактике / Д.А. Яременко, Е.Г. Шевченко, И.В. Голубева [и др.] //Ортопедия, травматология и протезирование. – 2006. – №4. – С. 63 – 67.
6. Попелянский Я. Ю. Болезни периферической нервной системы (руководство для врачей) / Я. Ю. Попелянский. – М. : Медицина, 1989. – 464 с.
7. Мачерет Є. Л. Остеохондроз поперекового відділу хребта, ускладнений грижами дисків / Є. Л. Мачерет, І. Л. Довгий, О. О. Коркушко. – К. : Три крапки, 2006. – Т. І. – С. 152 – 167.
8. Коган О. Г. Методологические основы диспансеризации при заболеваниях нервной системы / О. Г.Коган, И. Р. Шмидт, А. А. Толстокоров. – Новосибирск, 1983. –198 с.
9. Колосова Т. В. Особенности комплексной терапии вертеброгенных болевых синдромов пояснично-крестцовой области / Т. В. Колосова, Ю. И. Головченко // Міжнародний неврологічний журнал. – 2009. – №3. – С. 89 – 95.
10. Федосеев С.В. Нестабильность позвоночника: современные методы диагностики и лечения, стандартизация диагностических и лечебно-профилактических мероприятий. // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2005. – №1. – С. 98 – 103.
11. Лиєв А.А. Вертеброневрология: становление, проблемы, перспективы / А.А. Лиєв // Міжнародний неврологічний журнал. – 2009. – № 3. – С.12 – 17.
12. Ходарев С. В. Принципы и методы лечения больных с вертеброневрологической патологией: Учеб. пособие / С. В. Ходарев, С. В. Гавришев, В. В. Молчановский [и др.] // – Ростов-на-Дону : Феникс, 2001. – 607 с.
13. Юрик О.Є. Неврологічні прояви остеохондрозу: патогенез, клініка, лікування / О. Є. Юрик. – К. : Здоров'я, 2001. – 344 с.
14. Анатичук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 786 с.

15. Термоелектрический полупроводниковый тепломер / Анатичук Л.И., Лозинский Н.Г., Микитюк П.Д., Розвер Ю.Ю. Приборы и техника эксперимента. – 1983. – № 5. – С. 236.
16. Анатичук Л.И., Булат Л.П., Гуцал Д.Д., Мягкота А.П. Термоелектрический тепломер // Приборы и техника эксперимента. – 1989. – №4. – С. 248.
17. Ладыка Р.Б. Полупроводниковые тепломеры в диагностике и лечении заболеваний суставов / Ладыка Р.Б., Москаль Д.Н., Дидух В.Д. // Медицинская техника. – 1992. – №6. – С. 34 – 35.
18. Применение полупроводниковых тепломеров в диагностике и лечении / Ладыка Р.Б., Дакалюк О.Н., Булат Л.П., Мягкота А.П. // Медицинская техника. – 1996. – №6. – С. 36-37.
19. Демчук Б.М., Кушнерик Л.Я., Рубленик І.М. Термоелектричні датчики для ортопедії // Термоелектрика. – 2002. – №4. – С. 80-85.
20. Пат. 53104 А Україна, МПК Н01L 35/00. Датчик для попередньої діагностики запальних процесів молочних залоз / Ашеулов А.А., Клепиковський А.В., Кушнерик Л.Я., Раренко А.І., Черченко В.І.; Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича. – № u2002031955; заявл. 12.03.2002; опубл. 15.01.2003, Бюл. № 1.
21. Ашеулов А.А. Термоелектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики / Ашеулов А.А., Кушнерик Л.Я. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – №4. – 2004. – С. 38 – 39.
22. Анатичук Л.И., Кобилянський Р.Р. Термоелектрические преобразователи для градиентных тепломеров // Доклады XIII Межгосударственного семинара “Термоелектрики и их применения” 13-14 ноября 2012 г. – Санкт-Петербург, Россия. – с. 440 – 444.
23. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Градування термоелектричних сенсорів теплового потоку // Труды XV Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та електронні технології» 26-30 травня 2014 року. – Т. 2. – Одеса, Україна. – 2014. – С. 30 – 31.
24. Кобилянський Р.Р., Бойчук В.В. Використання термоелектричних тепломірів у медичній діагностиці // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 4, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2015. – С. 90 – 96.
25. Гищук В.С. Електронний реєстратор сигналів сенсорів теплового потоку людини / Гищук В.С // Термоелектрика. – № 4. – 2012. – С. 105 – 108.
26. Гищук В.С. Електронний реєстратор з обробкою сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку / Гищук В.С // Термоелектрика. – № 1. – 2013. – С. 82 – 86.
27. Гищук В.С. Модернізований прилад для вимірювання теплових потоків людини / Гищук В.С // Термоелектрика. – № 2. – 2013. – С. 91 – 95.
28. Термоелектричний прилад для вимірювання температури і густини теплового потоку "АЛТЕК-10008" / Анатичук Л.І., Івашук О.І., Кобилянський Р.Р., Постевка І.Д., Бодяка В.Ю., Гушул І.Я. // Термоелектрика. – № 1. – 2016. – С.76 – 84.

Надійшла до редакції 26.06.2017

**Анатичук Л.І.**<sup>1,2</sup> *ак. НАН України,*  
**Юрик О.Є.**<sup>3</sup> *док. мед. наук,* **Кобылянський Р.Р.**<sup>1,2</sup> *канд. физ.-мат. наук,*  
**Рой І.В.**<sup>3</sup> *док. мед. наук,* **Фищенко Я.В.**<sup>3</sup> *канд. мед. наук,*  
**Слободянюк Н. П.**<sup>3</sup>, **Юрик Н.Є.**<sup>3</sup>, **Дуда Б.С.**<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatyck@gmail.com;*

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна  
*e-mail: anatyck@gmail.com*

<sup>3</sup>ДУ «Інститут травматології і ортопедії НАМН України»,  
ул. Бульварно-Кудрявська, 27, Київ, 01601, Україна  
*e-mail: info@into.gov.ua*

## **ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ И НЕВРОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЯВЛЕНИЙ ОСТЕОХОНДРОЗА ПОЗВОНОЧНИКА ЧЕЛОВЕКА**

*В работе приведены результаты разработки термоэлектрического прибора, который предназначен для одновременного измерения температуры и плотности тепловых потоков поверхности тела человека контактным способом. Разработано специализированную компьютерную программу "Термомонитор" для обработки результатов измерений, их накопления и воспроизведения в заданном виде на персональном компьютере, которая дает возможность осуществлять мониторинг температурного и теплового состояния человека в реальном времени. Приведены особенности конструкции прибора, его технические характеристики и результаты предварительных клинических испытаний.*

**Ключевые слова:** термоэлектрический сенсор, плотность теплового потока, температура, воспалительные процессы организма человека, остеохондроз позвоночника.

**L. I. Anatyckuk**<sup>1,2</sup> *acad. National Academy of Sciences of Ukraine,*  
**O. Ye. Yuryk**<sup>3</sup>, **R. R. Kobylanskyi**<sup>1,2</sup>, *Candidate Phys.-math. Sciences*  
**I. V. Roi**<sup>3</sup>, **Ya. V. Fishchenko**<sup>3</sup>, **N. P. Slobodianiuk**<sup>3</sup>,  
**N. Ye. Yuryk**<sup>3</sup>, **B. S. Duda**<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; *e-mail: anatyck@gmail.com*

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskiyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine, *e-mail: anatyck@gmail.com*

<sup>3</sup>State Institution "Institute of Traumatology and Orthopedics of  
the National Academy of Medical Sciences of Ukraine", Kyiv, Ukraine  
*e-mail: info@into.gov.ua*



## THERMOELECTRIC DEVICE FOR THE DIAGNOSIS OF INFLAMMATORY PROCESSES AND NEUROLOGICAL MANIFESTATIONS OF VERTEBRAL OSTEOCHONDROSIS

*The paper presents the results of development of a thermoelectric device intended for simultaneous measurement of temperature and heat flow density on the surface of the human body by contact method. A specialized computer program "TermoMonitor" was developed for processing measurement results, their accumulation and reproduction in given form on a personal computer which makes it possible to monitor the temperature and thermal state of a person in real time. Structural features of the device, its technical characteristics and the results of preliminary clinical trials are presented. Bibl. 28, Fig. 3, Table 2.*

**Key words:** thermoelectric sensor, heat flow density, temperature, inflammatory processes of the human body, vertebral osteochondrosis.

### REFERENCES

1. Veselovsky V.P., Mikhailov M.K., Samitov O.Sh (1990). *Diagnostika sindromov osteokhondroza pozvonochnika [Diagnostics of vertebral osteochondrosis syndromes]*. Kazan: Izdatelstvo Kazanskoho Universiteta [in Russian].
2. Gioiev P.M. (2003). *Kompleksnoie lecheniie zabolevanii poiasnichnogo otdela pozvonochnika [Comprehensive treatment of lumbar spine diseases]*. St-Petersburg: IPTP [in Russian].
3. Yepifanov V.A., Rolik I.S., Yepifanov A.V. (2000). *Osteokhondroz pozvonochnika (diagnostika, lecheniie, profilaktika) [Vertebral osteochondrosis (diagnostics, therapy, prophylaxis)]*. Moscow (in Russian).
4. Zhuk P.M., Stelmakh I.N., Nychik A.Z. (2003). *Osteokhondroz pozvonochnika. Lecheniie i profilaktika [Vertebral osteochondrosis. Therapy and prophylaxis]*. Kyiv: Kniga-plus [in Russian].
5. Yaremenko D.A., Shevchenko Ye.G., Golubeva I.V., et al (2006). Invalidnost vsledstviie osteokhondroza pozvonochnika i neispozonannyye rezervy v yeio profilaktike [Disability due to vertebral osteochondrosis and unused reserves in its prophylaxis]. *Ortopediia, travmatologiya i protezirovaniie – Orthopaedics, Traumatology and Prosthetics*, 4, 63-67 [in Russian].
6. Popelianskyi Ya.Yu. (1989). *Bolezni periphericheskoi nervnoi sistemy (rukovodstvo dlia vrachei) [Peripheral nervous system disease (manual for physicians)]*. Moscow: Meditsina [in Russian].
7. Macheret Ye.L., Dovhyi I.L., Korkushko O.O. (2006). *Osteokhondroz poperekovoho viddilu khrebt, uskladnenyi hryzhamy dyskiv. T.I [Lumbar spine osteochondrosis complicated by diskal hernias. Vol.I]*. Kyiv: Try krapky [in Ukrainian].
8. Kogan O.G., Shmidt I.R., Tolstikorov A.A. (1983). *Metodologicheskiie osnovy dispanserizatsii pri zabolevaniiah nervnoi sistemy [Methodological basis for prophylactic medical examination in nervous system diseases]*. Novosibirsk [in Russian].
9. Kolosova T.V., Golovchenko Yu.I. (2009). Osobennosti kompleksnoi terapii vertebrogennykh bolevykh sindromov poiasnicno-krestzovoi oblasti [Features of complex therapy of vertebrogenic pain syndromes of the lumbosacral region]. *Mizhnarodnyi nevrologichnyi zhurnal - International Neurological Journal*, 3, 89-95 [in Russian].
10. Fedoseiev S.V. (2005). Nestabilnost pozvonochnika: sovremennyye metody diagnostiki i lecheniia, standartizatsiia diagnosticheskikh i lechebno-profilakticheskikh meropriiatii [Spine instability:

- modern methods of diagnostics and therapy, standardization of diagnostic and therapeutic and prophylactic measures]. *Ortopediia, travmatologiiia i protezirovaniie – Orthopaedics, Traumatology and Prosthetics*, 1, 98-103 [in Russian].
11. Liiev A.A. (2009). Vertebronevrologiia: stanovleniie, problem, perspektivy [Vertebroneurology: generation, problems, prospects]. *Mizhnarodnyi nevrologichnyi zhurnal - International Neurological Journal*, 3, 12-17 [in Russian].
  12. Khodarev S.V., Gavrishchev S.V., Molchanovskii V.V. et al. (2001). *Printsipy i metody lecheniia bolnykh s vertebrovnevrologicheskoi patologiiei: uchebnoie posobie [Principles and methods for treatment of patients with vertebrovneurological pathology: manual]*. Rostov-on-Don: Feniks [in Russian].
  13. Yuryk O.Ye. (2001). *Nevrologichni proiavy osteokhondrozu: patogenez, klinika, likuvannia [Neurological manifestations of osteochondrosis: pathogenesis, clinic, treatment]*. Kyiv: Zdorovia [in Ukrainian].
  14. Anatyshchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva: spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
  15. Anatyshchuk L.I., Lozinsky N.G., Mikityuk P.D., Rozver Yu.Yu. (1983). Termoelektricheskii poluprovodnikovyi teplomer [Thermoelectric semiconductor heat flow meter]. *Pribory i tekhnika eksperimenta – Instruments and Experimental Techniques*, 5, 236 [in Russian].
  16. Anatyshchuk L.I., Bulat L.P., Gutsal D.D., Miagkota A.P. (1989). Termoelektricheskii teplomer [Thermoelectric heat flow meter]. *Pribory i tekhnika eksperimenta – Instruments and Experimental Techniques*, 4, 248. [in Russian].
  17. Ladyka R.B., Moskal D.N., Didukh V.D. (1992). Poluprovodnikovyye teplomery v diagnostike i lechenii zabolvanii sustavov [Semiconductor heat flow meters in diagnostics and treatment of joint diseases]. *Meditsinskaya tekhnika – Biomedical Engineering*, 6, 34-35 [in Russian].
  18. Ladyka R.B., Dakalyuk O.N., Bulat L.P., Miagkota A.P. (1996). Primeneniie poluprovodnikovykh teplomerov v diagnostike i lechenii [The use of semiconductor heat flow meters in diagnostics and therapy]. *Meditsinskaya tekhnika – Biomedical Engineering*, 6, 36-37 [in Russian].
  19. Demchuk B.M., Kushneryk L.Ya., Rublenyk I.M. (2002). Termoelektrychni datchyky dlia ortopedii [Thermoelectric sensors for orthopaedics]. *Termoelektryka- J.Thermoelectricity*, 4, 80-85.
  20. *Patent of Ukraine 53104 A*. (2003). Sensor for preliminary diagnostics of inflammatory processes in mammary glands. Ashcheulov A.A., Klepikovskiy A.V., Kushneryk L.Ya., Rarenko A.I., Cherchenko V.I. [in Ukrainian].
  21. Ashcheulov A.A., Kushneryk L.Ya. (2004). Termoelektricheskii pribor dlia medicobiologicheskoi ekspres-diagnostiki [Thermoelectric device for medico-biological express-diagnosics]. *Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 4, 38-39 [in Russian].
  22. Anatyshchuk L.I., Kobylianskyi R.R. (2012). Termoelektricheskiie preobrazovateli dlia gradientnykh teplomerov [Thermoelectric converters for gradient heat flow meters]. *Reports to XIII Interstate Workshop “Thermoelectrics and their applications”*. (Saint-Petersburg, November 13-14, 2012) (pp.440-444) [in Russian].
  23. Anatyshchuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantinovich I.A. (2014). Hraduiuvannia termoelektrychnykh sensoriv teplovoho potoku [Calibration of thermoelectric heat flow sensors]. *Proc. of XV International scientific and practical conference “Modern information and electronic technologies”*. Vol.2. (Odessa, May 26-30, 2014) (pp.30-31) [in Ukrainian].

24. Kobylianskyi R.R., Boichuk V.V. (2015). Vykorystannia termoelektrychnykh teplomiriv u medychnii diagnostytsi [The use of thermoelectric heat flow meters in medical diagnostics]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universitetu: zbirnyk naukovykh prats. Fizyka.Elektronika – Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Collection of Scientific papers. Physics. Electronics*, 4(1), 90-96. Chernivtsi: Chernivtsi National University.
25. Gischuk V.S. (2012). Eletronnyi registrator sygnaliv sensoriv teplovoho potoku liudyny [Electronic recorder of signals from human heat flux sensors]. *Termoelektryka- J.Thermoelectricity*, 4, 105-108 in Ukrainian].
26. Gischuk V.S. (2013). Elektronnyi registrator z obrobkoiu sygnaliv termoelektrychnoho sensora teplovoho potoku [Electronic recorder with processing signals from heat flux thermoelectric sensor]. *Termoelektryka- J.Thermoelectricity*, 1, 82-86 [in Ukrainian].
27. Gischuk V.S. (2013). Modernizovanyi prylad dlia vymiriuvannia teplovykh potokiv liudyny [Modernized device for human heat flux measurement]. *Termoelektryka- J.Thermoelectricity*, 2, 91-95.
28. Anatychuk L.I., Ivaschuk O.I., Kobylianskyi R.R., Postevka I.D., Bodiaka V.Yu., Guschul I.Ya. (2016). Termoelektrychnyi prylad dlia vymiriuvannia temperatury i hustyny teplovoho potoku "ALTEC-10008" [Thermoelectric device for temperature and heat flux density measurement "ALTEC-10008"]. *Termoelektryka- J.Thermoelectricity*, 1, 76-84.

Submitted 26.06.2017

**Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup> ак. НАН України, Вихор Л.М.<sup>1</sup> докт. фіз.-мат. наук,  
Кобилянський Р.Р.<sup>1,2</sup> канд. фіз.-мат. наук,  
Каденюк Т.Я.<sup>1</sup>, Зварич О.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна, e-mail: anatyach@gmail.com;  
<sup>2</sup>Чернівецький 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 РЕФЛЕКСОТЕРАПІЇ**

*У роботі наведено результати комп'ютерного моделювання оптимальних динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для рефлексотерапії. Визначено оптимальну часову функцію керування струмом живлення термоелектричних мікромодулів у багатоканальному приладі для рефлексотерапії, якою забезпечується заданий циклічний температурний вплив на біоактивні точки тіла людини. Бібл. 28, рис. 7, табл. 1.*

**Ключові слова:** комп'ютерне моделювання, оптимальний динамічний режим, температурний вплив, термоелектричний зонд, прилад для рефлексотерапії.

### **Вступ**

*Загальна характеристика проблеми.* Рефлексотерапія – це комплекс лікувальних і діагностичних методів впливу на біоактивні акупунктурні точки поверхні тіла людини. Для впливу на такі біоактивні точки застосовують різні за силою, характером і тривалістю подразнення. Їх завдають уколами спеціальних голок (голкутерапія), припіканням або охолодженням (терморефлексотерапія або кріорефлексотерапія), електричним струмом за допомогою спеціальних апаратів (електрорефлексотерапія), розрідженим повітрям (вакуумна рефлексотерапія), сталим магнітним полем (магнітопунктура), лазерним імпульсним випромінюванням (лазерна рефлексотерапія), ультразвуковим випромінюванням (ультразвукова рефлексотерапія) та ін. [1 – 4].

Вказані вище методи рефлексотерапії засновані на стимуляції рефлекторних зон нервової системи, в результаті чого виникають імпульси, що передаються до відповідних центрів нервової системи. Нервова система, в свою чергу, спрямовує імпульси до пошкоджених біологічних тканин, які активізують процес самовідновлення. Рефлексотерапія допомагає лікувати захворювання хребта (остеохондроз, радикуліт тощо); грижі міжхребцевих дисків і протрузії; головні болі та запаморочення, що виникають на тлі остеохондрозу шийного відділу; міжреберну невралгію, як наслідок остеохондрозу в грудному відділі хребта, а також бореться з наступними проблемами: безсоння, відновлення після травм, депресія, зайва вага, ослаблення імунітету, слабкість, проблемна шкіра, стрес, невроз тощо [3, 4].

Широкого використання набула терморефлексотерапія – вплив теплом на біологічні точки людського організму, а також кріорефлексотерапія (вплив холодом) [5 – 7]. Холод викликає різке звуження судин, а потім їх розширення. Це дає потужний імпульс системі кровообігу, і як результат – активізацію обмінних процесів. У результаті, в пошкодженій ділянці знижується больова чутливість, покращується венозний і лімфатичний відтік крові, а також стан сполучної та хрящової тканин.

У роботах [8-11] показано, що традиційний спосіб термічного впливу на біологічно активні точки людини має низку недоліків; їх усунення можливе завдяки використанню термоелектричних приладів, робота яких базується на використанні ефекту Пельтьє. Застосування таких приладів дає можливість одержати задану, точно регульовану температуру, виключаючи при цьому механічний вплив на відповідні ділянки тіла людини. Однак, розроблені до цього часу термоелектричні прилади не мають можливості комп'ютерного керування струмом живлення термоелектричних модулів для відтворення необхідних наперед заданих динамічних температурних режимів.

Тому, метою даної роботи є розробка комп'ютерних методів для моделювання та оптимізації динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для рефлексотерапії.

### Конструкція та технічний опис термоелектричного приладу для рефлексотерапії

В Інституті термоелектрики НАН та МОН України розроблено експериментальний зразок термоелектричного приладу для рефлексотерапії «АЛТЕК–7009» (рис. 1), що призначений для лікування різноманітних захворювань людини за допомогою методу рефлексотерапії – термпунктури. Принцип роботи такого приладу базується на циклічній тепловій дії на акупунктурні біоактивні точки тіла людини (нагрівання або охолодження одночасно декількох біоактивних точок). Технічні характеристики приладу наведені у роботі [11].



Рис. 1. Термоелектричний прилад для рефлексотерапії «АЛТЕК–7009»:  
1 – блок живлення та керування приладу, 2 – термоелектричний зонд,  
3 – персональний комп'ютер (ПК).

Прилад дає можливість відтворювати задані оптимальні функції зміни температури термоелектричного зонда в діапазоні  $(-10 \div +50)^{\circ}\text{C}$  та час витримки заданої температури. Перехід від одного значення температури до іншого відбувається автоматично після закінчення встановленого часу витримки. Схемою приладу передбачено можливість плавного встановлення часу витримки вибраного значення температури в інтервалі  $10 \div 250$  секунд. Таким чином, лікар має можливість вибрати необхідний температурний режим та час його дії на біоактивні точки людського організму.

Вказаний прилад складається з двох основних частин – блоку живлення і керування режимом роботи та 20-ти термоелектричних зондів.

Блок живлення і керування термоелектричного приладу «АЛТЕК–7009» складається з наступних функціональних вузлів: програмований мікроконтролер (вузол задання температури та тривалості циклів), терморегулятора (вузол встановлення температури), таймера (вузол встановлення часу), блоку індикації температури і часу, плати з'єднань функціональних вузлів та блоку живлення. Терморегулятор і таймер, у свою чергу, містять вхідний підсилювач, генератор струму, генератор часових імпульсів, два компаратори та вузли захисту термоелектричних мікромодулів від переохолодження та перегріву (у випадку аварійної ситуації). Слід зазначити, що використання програмованого мікроконтролера дозволяє задавати з клавіатури ПК практично будь-які температурні та часові режими роботи приладу. При достатньо відпрацьованій клінічній методиці впливу термоелектричного зонду на біоактивні точки тіла людини у пам'ять приладу можна записати комплект типових динамічних режимів роботи, що істотно прискорює процес підготовки приладу для проведення терапевтичних процедур. Блок-схема приладу наведена у роботі [11].

Термоелектричний зонд містить термоелектричний мікромодуль, який вмонтовано на корпусі радіатора.

Термоелектричний зонд розміщений у корпусі, який закривається сітчастою кришкою. Там же розміщено термоелектричний мікромодуль із вмонтованим давачем температури і вентилятор для охолодження гарячої сторони мікромодуля. Конструкція і габаритні розміри термоелектричного зонда наведені на рис. 2 [8 – 11].

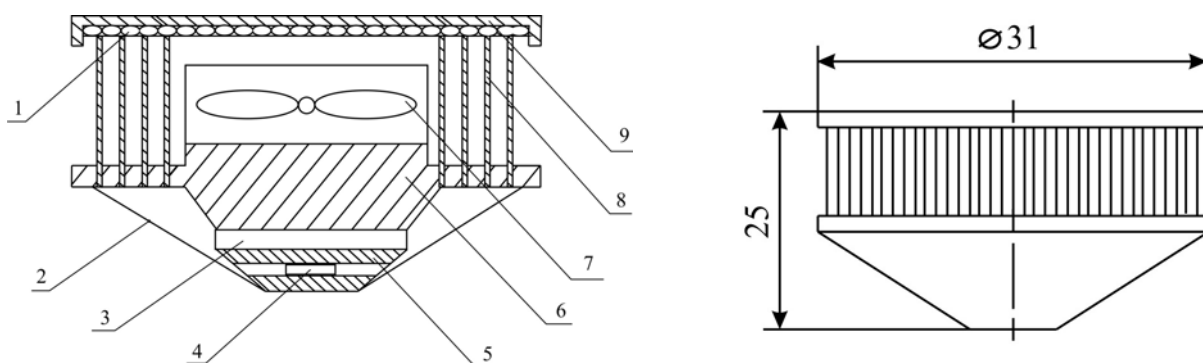


Рис. 2. Конструкція і габаритні розміри термоелектричного зонда:  
1 – захисна сітка, 2 – зовнішній кожух з нержавіючої харчової сталі,  
3 – термоелектричний мікромодуль, 4 – датчик температури, 5 – концентратор,  
6 – корпус (основа) радіатора, 7 – вентилятор, 8 – радіатор, 9 – кришка.

У конструкції приладу використано термоелектричні мікромодулі «АЛТЕК-98А», технічні характеристики яких для режиму максимальної холодопродуктивності мають наступні значення:  $I_{\max} = 1.8$  А;  $U_{\max} = 3.9$  В;  $Q_{\max} = 3.6$  Вт за температури  $T = 300$  К. Керамічні пластини мікромодуля покриті нікелем та золотом, що дає можливість припаяти до гарячої поверхні мікромодуля повітряний радіатор, а до холодної – концентратор, виготовлений з матеріалу високої теплопровідності та призначений для температурного впливу на біоактивну точку або ділянку тіла людини.

Термоелектричні зонди змонтовано з врахуванням оптимального теплового режиму їх роботи та захисту від впливу зовнішніх теплових і механічних факторів. В якості давачів температури використано кремнієві імпульсні діоди, спад напруги на яких має практично

лінійну температурну залежність у робочому діапазоні температур. Для фіксації термоелектричного зонда передбачено спеціальне кріплення, яке має різні розміри залежно від розміщення зонда на тілі людини. Захисний кожух термоелектричного зонда виготовлений з неіржавіючої харчової сталі, оскільки перебуває в контакті з шкірою людини.

На підставі існуючих методик при проведенні лікувальних сеансів термовпливу на біоактивні точки традиційним способом [1–4] і результатів, отриманих при проведенні попередніх клінічних випробувань, встановлено оптимальний температурний та часовий інтервал кріотермічного впливу на біоактивні точки тіла людини [8–11]. Графік повного циклу роботи приладу у режимі максимального значення часу витримки встановленої температури в інтервалі  $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \div +50\text{ }^{\circ}\text{C}$  наведено на рис. 3.

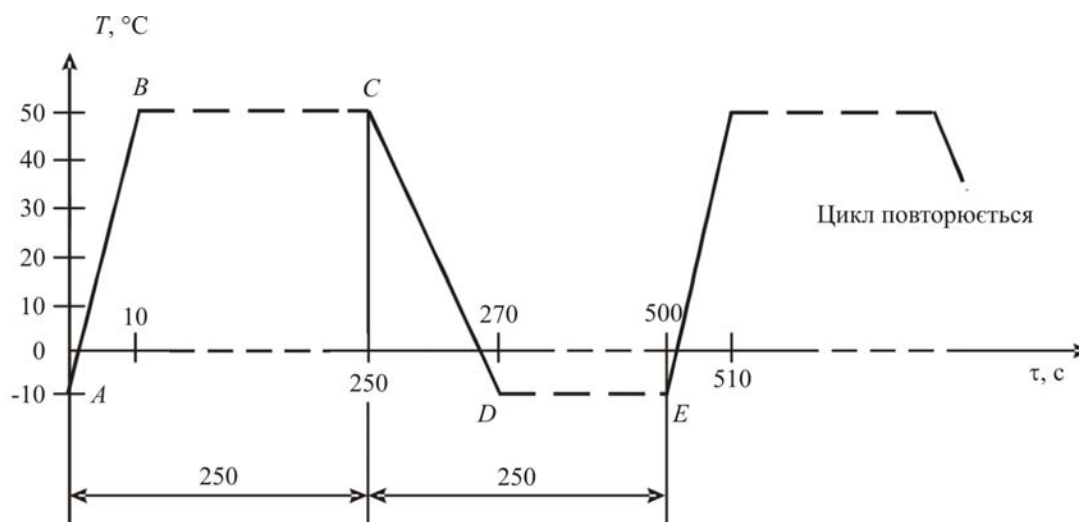


Рис. 3. Графік повного циклу роботи термоелектричного приладу для рефлексотерапії:  
 $AB$  – режим нагрівання – 10 с;  $BC$  – стаціонарний режим – 240 с;  $ABC=AB+BC=250$  с;  
 $CD$  – режим охолодження – 20 с;  $DE$  – стаціонарний режим – 230 с;  $CDE=CD+DE=250$  с.

Як видно з рис. 3, перехід від встановленого значення температури  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  відбувається за 10 секунд, перехід від температури  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  – за 20 секунд і, таким чином, максимальний час витримки стаціонарного режиму у випадку нагрівання становить 240 секунд, а у випадку охолодження – 230 секунд. Швидкість зміни температури у режимі нагрівання складає  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  за секунду, а в режимі охолодження –  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  за секунду.

Отже, завдяки встановленню правильного циклічного теплового впливу на акупунктурні точки тіла людини можна лікувати різноманітні захворювання та попереджати їх виникнення.

З метою визначення оптимальних часових функцій 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 рефлексотерапії

Задача комп'ютерного моделювання нестационарного режиму роботи пристрою для рефлексотерапії полягає у визначенні часової функції керування струмом живлення

термоелементів  $I(t)$ , яка забезпечує задану залежність температури робочої поверхні приладу від часу  $T_c(t)$ .

Задача розв'язувалася із застосуванням наступних наближень в моделі приладу. Вважається, що всі термоелементи модуля, який використовується в пристрої, є ідентичними і перебувають в однакових умовах. Гілки термоелементів 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  $c_{n,p}$  вважаються константами внаслідок їх несуттєвої залежності від температури в термоелектричних матеріалах для охолоджувачів. Припускається, що тепловиділяюча поверхня термоелементів підтримується при фіксованій температурі  $T_h$ , бокові поверхні гілок є адіабатично ізольованими. На робочих спаях термоелементів враховуються поглинання або виділення (в залежності від напрямку струму) теплоти Пельтьє та виділення тепла Джоуля на контактах спаю з контактним опором  $r_c$ . Враховується сумарна об'ємна теплоємність  $g$  комутаційних та ізоляційної пластин модуля та мідного конусоподібного зонда приладу у розрахунку на один термоелемент. Приймається до уваги теплове навантаження потужністю  $q_0$ , що створюється в робочому режимі на холодні спаї термоелементів тепловиділенням організму людини.

Для такої моделі розподіл температури у гілках термоелементів 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

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

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

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

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

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

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

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 в [12]. Для сформульованої задачі розв'язок отримується у вигляді наступного інтегрального рівняння:



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

де

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

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

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

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

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

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 функції керування струмом, яка б забезпечувала задану часову залежність робочої температури (рис. 3), проводилося для застосованого в приладі для рефлексотерапії термоелектричного модуля Алтек-98А, який містить 62 гілки висотою  $l = 0.093$  см, площею перерізу  $s = 0.058 \times 0.058$  см<sup>2</sup>, з величиною контактного опору  $r_c = 5 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>. Гілки виконані з матеріалів на основі *Bi-Te n*- та *p*-типів провідності із стандартними термоелектричними характеристиками  $\alpha_{n,p}$ ,  $\rho_{n,p}$ ,  $\kappa_{n,p}$ ,  $c_{n,p}$  [13]. Характеристики модуля, а саме залежності холодопродуктивності і напруги від перепаду температури для різних струмів живлення показані на рис. 4.

Сумарна об'ємна теплоємність комутаційних та ізоляційних пластин модуля і мідного зонда у розрахунку на одну гілку дорівнювала  $g = 0.0064$  Дж/К. Тепловиділення тіла людини приймалося рівним 5 мВт/см<sup>2</sup>, що створює теплове навантаження на термоелектричну гілку приладу  $q_0 = 0.017$  мВт.

У відповідності до медичних вимог у робочому режимі прилад для рефлексотерапії повинен забезпечувати періодичну часову залежність температури на поверхні шкіри  $T_c(t)$ , показану на рис.5.

Робочий режим починається з температури охолодження  $-10^\circ\text{C}$ . Початковий стаціонарний розподіл температур в термоелементах, за якого на охолоджувальній поверхні приладу в режимі без теплового навантаження встановлюється температура  $-10^\circ\text{C}$ , забезпечується шляхом живлення модуля сталим струмом  $I_0$ . Величина  $I_0$  визначається на основі характеристик модуля Алтек-98А (рис.4а) і становить  $I_0 = 0.45$  А. У робочому режимі

(рис.5) за 10 секунд зонд приладу повинен прогрітися від  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ , утримувати цю температуру на протязі 240 секунд з подальшим охолодження до  $-10^{\circ}\text{C}$  за 20 секунд.

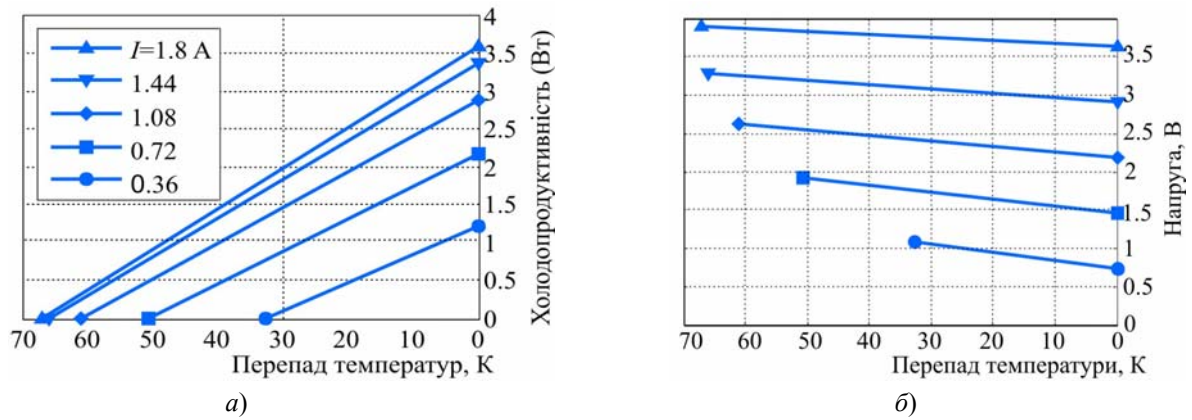


Рис. 4. Характеристики термоелектричного мікромодуля Алтек-98А:  
 а) залежності холодопродуктивності від перепаду температур на модулі для різних струмів живлення, б) залежності напруги від перепаду температур.

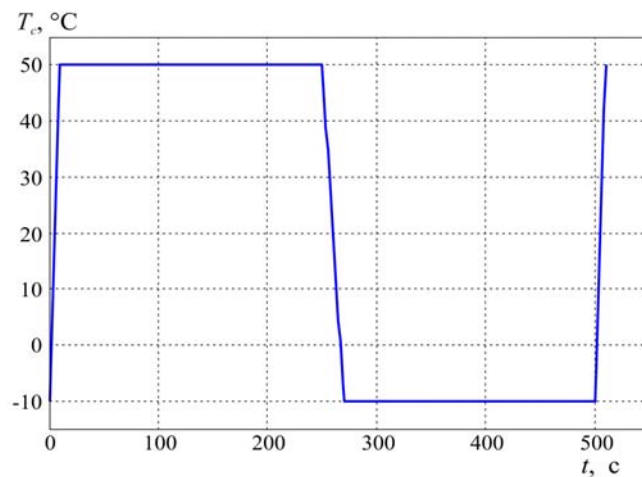


Рис. 5. Задана часова залежність робочої температури  $T_c(t)$  термоелектричного приладу для рефлексотерапії.

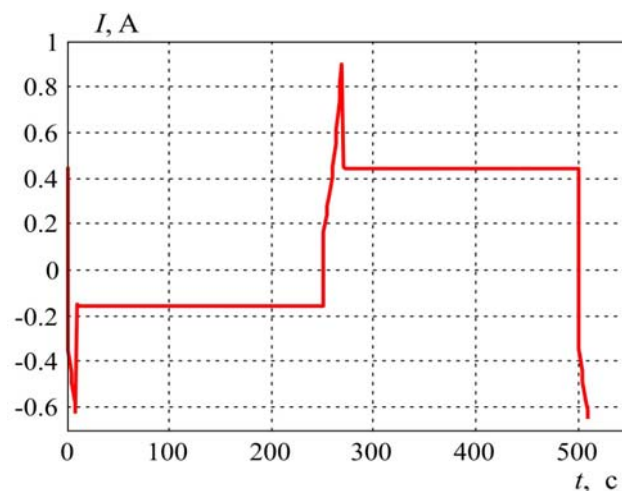


Рис. 6. Розрахована функція керування струмом живлення  $I(t)$  термоелектричного модуля.

На рис. 6 показана розрахована функція керування струмом  $I(t)$  живлення термоелектричного модуля, яка забезпечує задану часову залежність робочої температури приладу (рис. 5). Очевидно, що ця функція має періодичний характер. Напрямок струму, що забезпечує нагрів робочої поверхні вважається від'ємним, а охолодження – додатнім. На протязі 10 секунд струм треба змінити від 0.45А до -0.6А після чого довести його до -0.18А, щоб підтримувати нагрів на рівні 50°C на протязі 240 с. Надалі для охолодження міняють напрямок струму на протилежний, на протязі 20 с підвищують його величину до 0.9 А і зменшують до 0.45А, щоб підтримувати температуру робочої поверхні приладу на рівні -10°C наступні 230 секунд. Цей цикл періодично повторюється.

Таким чином, отримані результати комп'ютерного моделювання дають можливість підвищити точність прогнозування циклічного температурного впливу на біоактивні точки тіла людини та отримати позитивний лікувальний ефект при проведенні терапевтичних процедур.

## **Висновки**

1. За допомогою комп'ютерного моделювання визначено оптимальну часову функцію керування струмом живлення термоелектричних мікромодулів у багатоканальному приладі для рефлексотерапії, якою забезпечується заданий циклічний температурний вплив на біоактивні точки тіла людини.
2. Такого типу функції використовуються для конструювання та автокалібровки спеціального електронного регулятора, що забезпечує роботу системи автоматичного керування робочою температурою термоелектричного приладу для рефлексотерапії.

## **Література**

1. Вогралик В. Г. Слово о китайской медицине. / Вогралик В. Г. – Горьковское кн. изд-во, 1959. – 176 с.
2. Вогралик В. Г. Иглорефлексотерапия. Пунктуационная рефлексотерапия. / Вогралик В. Г., Вогралик М. В. – Горький: Волго-Вятское кн. изд-во, 1978. – 296 с.
3. Мачерет Е. Л. Руководство по рефлексотерапии. / Мачерет Е. Л., Самосюк И. З. – К.: Вища школа, 1982. – 304 с.
4. Лихтенштейн В. А. Температурный анализатор, терморегуляция и некоторые вопросы термотерапии / Лихтенштейн В. А. Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной терапии. – 1989. – №5. – С. 50–53.
5. Коленко Е. А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. / Коленко Е. А. Изд. 2-е. – Л.: Наука, 1967. – 283 с.
6. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Анатычук Л. И. Справочник. – К.: Наук. думка, 1979. – 766 с.
7. Лапковский А. Я. Термоэлектрический охладитель “Криозонд” / Лапковский А. Я. // Холодильная техника. – 1983. – №11. – С. 32-35.
8. Патент UA 8405. Пристрій для терморефлексотерапії // Анатичук Л.І., Кушнерик Л.Я., Середюк О.І. – 2005.
9. Кушнерик Л.Я. Термоелектричний прилад для термопунктури / Кушнерик Л.Я., Цуканов В.Н. // Термоелектрика. – 2001. – №1. – С. 67-71.
10. Кушнерик Л. Я. Термоэлектрические устройства для термо-рефлексотерапии / Кушнерик Л. Я., Демчук Б. Н., Середюк А. И. Технология и конструирование в

- электронной аппаратуре. – 2005. – №1. – С. 22 – 25.
11. Анатичук Л.І. Термоелектричний прилад для рефлексотерапії “АЛТЕК–7009” / Анатичук Л.І., Бобошко Г.І., Кобылянський Р.Р. // Термоелектрика. – 2007. – № 4. – С. 89 – 94.
  12. Оптимальне керування часовою залежністю температури охолодження в термоелектричних пристроях / Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Кобылянський Р.Р., Каденюк Т.Я. // Термоелектрика. – № 5. – 2016. – С. 5 – 11.
  13. 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.

Надійшла до редакції 18.07.2017

**Анатичук Л.І.**<sup>1,2</sup> *ак. НАН України*, **Вихор Л.М.**<sup>1</sup> *докт. физ.-мат. наук*,  
**Кобылянський Р.Р.**<sup>1,2</sup> *канд. физ.-мат. наук*,  
**Каденюк Т.Я.**<sup>1</sup>, **Зварич О.В.**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектричества, ул. Науки, 1, Черновці, 58029, Україна;  
*e-mail: anatysh@gmail.com;*

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

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРИБОРА ДЛЯ РЕФЛЕКСОТЕРАПИИ

*В работе приведены результаты компьютерного моделирования оптимальных динамических режимов работы термоэлектрического прибора для рефлексотерапии. Определено оптимальную временную функцию управления током питания термоэлектрических микромодулей в многоканальном приборе для рефлексотерапии, которой обеспечивается заданное циклическое температурное влияние на биоактивные точки тела человека.*

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, оптимальный динамический режим, температурное влияние, термоэлектрический зонд, прибор для рефлексотерапии

**L.I.Anatyshuk**<sup>1,2</sup> *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*,  
**L.M.Vikhor**<sup>1</sup>, *Doctor of fis.-math. Sciences*,  
**R.R.Kobylianskyi**<sup>1,2</sup>, *Candidate fis.-math. Sciences*  
**T.Ya.Kadeniuk**<sup>1</sup>, **O.V.Zvarych**<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine  
e-mail: anatysh@gmail.com

## COMPUTER SIMULATION AND OPTIMIZATION OF THE DYNAMIC OPERATING MODES OF THERMOELECTRIC REFLEXOTHERAPY DEVICE

*The paper presents the results of computer simulation of optimal dynamic operating modes of thermoelectric reflexotherapy device. Optimal time function of control of power supply current to thermoelectric micromodules in the multichannel reflexotherapy device was determined which ensures given cyclic temperature influence on the bioactive points of the human body.*

**Key words:** computer simulation, optimal dynamic mode, temperature influence, thermoelectric probe, reflexotherapy device.

### References

1. Vogralik V.G. (1959). *Slovo o kitaiskoi meditsine [A word on Chinese medicine]*. Gorkii: Gorkovskoie knizhnoie izdatelstvo [in Russian].
2. Vogralik V.G., Vogralik M.V. (1978). *Iglorefleksoterapiia. Punktuatsionnaia refleksoterapiia [Acupuncture. Punctuation reflexotherapy]*. Gorkii: Volgo-Viatskoie knizhnoie izdatelstvo [in Russian].
3. Macheret Ye.L., Samosiuk I.Z. (1982). *Rukovodstvo po refleksoterapii [Manual on reflexotherapy]*. Kyiv: Vyshcha shkola [in Russian].
4. Likhtenshtein V.A. (1989). Temperaturnyi analizator, termoreguliatsiia i nekotoryie voprosy termoterapii [Temperature analyzer, thermal control and some problems of thermotherapy]. *Voprosy kurortologii, fizioterapii i lechebnoi terapii - Problems of Balneology and Physical Therapy*, 5, 50–53 [in Russian].
5. Kolenko Ye.A. (1967). *Termoelektricheskie okhlazhdaiushchie pribory [Thermoelectric cooling devices]*. (2<sup>nd</sup> ed). Leningrad: Nauka [in Russian].
6. Anatyshuk L. I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroistva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
7. Lapkovskii A.Ya. (1983). Termoelektricheskii okhladitel "Kriozond" [Thermoelectric cooler "Cryozond"]. *Kholodilnaya tekhnika - Refrigeration Engineering*, 1, 32-35 [in Russian].
8. *Patent of Ukraine 8405*. (2005). Thermoreflexotherapy device. Anatyshuk L.I., Kushneryk L.Ya., Serediuk O.O. [in Ukrainian].
9. Kushneryk L.Ya., Tsukanov V.N. (2001). Termoelektrychnyi prylad dlia termopunktury [Thermoelectric thermopuncture device]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 1, 67-71 [in Ukrainian].
10. Kushneryk L.Ya., Demchuk B.N., Serediuk A.I. (2005). Termoelektricheskie ustroistva dlia termoreflexoterapii [Thermoelectric thermoreflexotherapy devices]. *Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 1, 22-25 [in Russian].

11. Anatyshuk L.I., Boboshko G.I., Kobylianskyi R.R. (2007). Termoelektrychnyi prylad dlia refleksoterapii "ALTEC-7009" [Thermoelectric reflexotherapy device "ALTEC-7009"]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 4, 89-94 [in Ukrainian].
12. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kotsur M.P., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2016). Optymalne keruvannya chasovoiu zalezhnistiu temperatury okholodzhennia v termoelektrychnykh prystroiakh [Optimal control of time dependence of cooling temperature in thermoelectric devices]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 5, 5-11.
13. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiie materialy na osnove Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>]. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 18.07.2017

УДК 53.082.62



Стадник Б.І.

**Стадник Б.І.,** докт. техн. наук,  
**Яцишин С.П.,** докт. техн. наук

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



Яцишин С.П.

## ПОДАЛЬШИЙ РОЗВИТОК ПІДХОДІВ КЕЛЬВІНА У СТВОРЕННІ АБСОЛЮТНОЇ ШКАЛИ ТЕМПЕРАТУР

На основі аналізу наукових здобутків лорда Кельвіна, зокрема у галузі термодинаміки й термоелектрики, та керуючись досягненнями нанотехнологій, показано можливість квантування температури й обмірковано підстави для створення квантового еталону температури. Для прикладної реалізації еталону, окрім квантових еталонів електричного опору та електричної напруги, запропоновано використати термоелектричний метод, оскільки термоЕРС, у концепції Чернівецької школи термоелектрики, інтегрує дію елементарних вихрових струмів, зумовлених протіканням окремих електронів крізь струмо-температурний конвертувальний елемент еталону. У результаті, внаслідок створення квантового еталону температури можна досягнути підвищення точності відтворення Міжнародної практичної температурної шкали, вперше запропонованої в її сучасному вигляді саме лордом Кельвіном. Бібл. 21, рис. 4.

**Ключові слова:** квантовий еталон температури, температурна шкала, приведена квантова одиниця температури, система СІ

### 1. Історія виникнення та сучасний стан справ у реалізації температурних шкал

#### 1.1 Ранні температурні шкали

Температурні шкали змінювались протягом розвитку технічної думки. У більш-менш сучасному вигляді, тобто шкалу із двома фіксованими точками (початку і кінця шкали), запропонував француз Рене А. Реомюр в 1730 р. (зараз градуси Реомюра повністю вийшли з ужитку). Її нулем стала точка замерзання води, а один градус ( $^{\circ}\text{R}$ ) відповідав зміні об'єму спирту міцністю  $96^{\circ}$  на  $1/1000$ . З огляду на те, що при зміні температури від  $0^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$  об'єм спирту змінюється на 8%, температура кипіння води визначена як  $80^{\circ}\text{R}$ . Звичні для нас градуси Цельсія, які насправді не градуси Цельсія, а просто градуси «стоградусної шкали» з'явилися не відразу. У 1742 р. шведський астроном А. Цельсій запропонував «зворотню» шкалу: в ній вода кипіла при нулі градусів, а замерзала – при ста. Вже по його смерті в 1744 р. шкалу «перевернув» М. Штремер (за  $0^{\circ}\text{C}$  стали приймати температуру топлення льоду, а за  $+100^{\circ}\text{C}$  – температуру кипіння води). У такому вигляді шкала використовується дотепер.

Прообразом «абсолютної» шкали температури стали так звані лейденські градуси ( $^{\circ}\text{L}$ ), що використовувались на початку ХХ століття лабораторією Камерлінг-Оннеса у Лейдені. У цій шкалі за нуль прийнято температуру кипіння рідкого водню ( $-253^{\circ}\text{C}$ ), що складався із 75 % ортоводню і 25 % параводню. Інша реперна точка – температура кипіння рідкого кисню ( $-193^{\circ}\text{C}$ ). Зрештою, з'явилися дві використовувані сьогодні абсолютні шкали температур –

Кельвіна і Ранкіна. Нуль обох збігається з абсолютним нулем температури, а один градус відповідає зміні на 1 °C (шкала Кельвіна) або на 1 °F (шкала Ранкіна – США) (рис. 1).

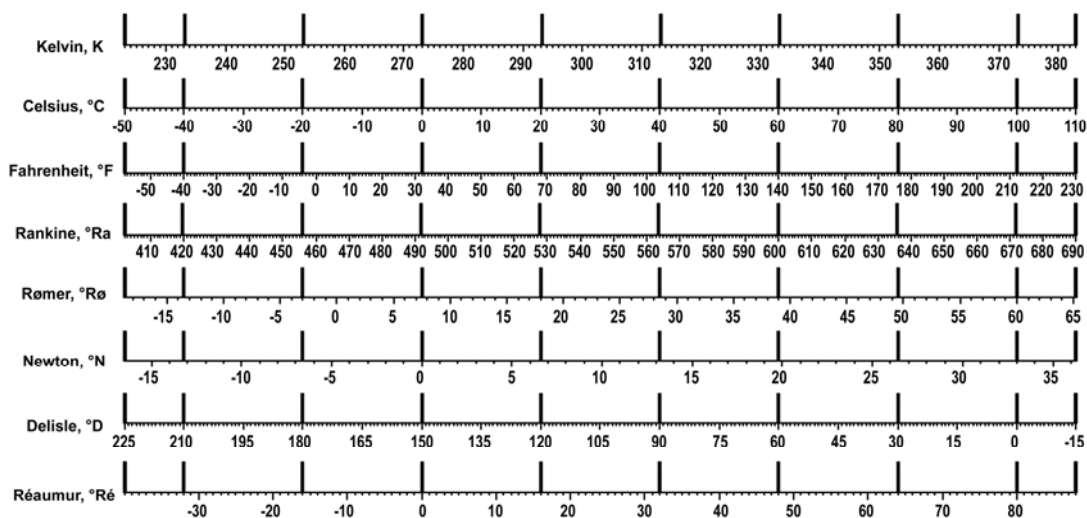


Рис. 1. Відомі температурні шкали та співвідношення показів термометрів при їх одночасному використанні для вимірювання однакових температур (вертикальна лінія); зліва приведені назви термометричних шкал

**Кельвін (К)**, до 1968 року – градус Кельвіна (°К), одиниця системи СІ. Названий на честь ірландця Вільяма Томпсона (1824 – 1907), який народився в Шотландії і став великим англійським вченим, удостоєним за свої наукові заслуги титулу лорда Кельвіна – за назвою річки, що протікає через територію Університету в Глазго. 0 К відповідає  $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$  і, навпаки,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  дорівнює 273.15 К. На даний момент «кельвін» – це назва термодинамічної температурної шкали і водночас розмірність одиниці температури цієї ж шкали. Означення даної шкали подано за матеріалами 10-ї Генеральної конференції з мір та ваг у 1954 р., яка прийняла, що головною реперною точкою шкали служить температура потрійної точки води – 273.16 К. Окрім того, кельвін – це інтервал МТ(кельвінівської) ТШ.

Оскільки лорд Кельвін обґрунтував вищевказану шкалу, а також другий закон термодинаміки, його вважають одним з трьох засновників термоелектрики. Наприклад, первинна еталонна термопара – це термопара, що має конкретну залежність інтегральної термоЕРС від температури, визначену відповідно до методів реалізації Міжнародної практичної температурної шкали Кельвіна.

## 1.2 Температурна шкала та інші наукові досягнення лорда Кельвіна

Окрім таланту до математики, лорд Кельвін (Вільям Томсон) був здібним щодо розв’язання прикладних задач. До числа його головних винаходів і відкриттів відносяться:

- абсолютна температурна шкала;

Кельвін розумів, що було б корисно мати змогу точно визначити надзвичайно низькі температури. Він зауважив, що молекули перестають рухатися при абсолютному нулі й у 1848 р. запропонував абсолютну шкалу температур (тепер називається «Шкала Кельвіна»), в якій абсолютний нуль відповідає температурі 0 кельвіна (0 К). Кельвінівське визначення абсолютної температурної шкали особливо важливе в області надпровідності. Це явище було виявлено вже після смерті Кельвіна. І в наші дні, як змія кусає свій власний хвіст,



надпровідна карбонова нанотрубка, що розглядається нижче, є основною ланкою у створенні квантового еталону температури, що може стати головною підпорою модернізованої шкали Кельвіна. Більше того, наступна особливість, втілена у конструкції еталону температури, стосується чергового досягнення лорда Кельвіна – термопарі і термоЕРС.

- другий закон термодинаміки;  
Дослідження природи тепла привело Кельвіна до формулювання другого закону термодинаміки і одночасно до формування основ термоелектрики.
- телеграфні кабелі і дзеркальний гальванометр;  
У 1856 році Кельвін став директором Атлантичної телеграфної компанії, яка працювала, щоб встановити телеграфний кабель по дну через Атлантичний океан. Прокладання першого Атлантичного кабелю в 1857 р. спіткала невдача. У 1858 р. прокладення вдалося при використанні засобу вимірювання, названого дзеркальним гальванометром (винахід Кельвіна) для вимірювання електричного струму, що протікає крізь кабель. Новітні технології, зрештою, не змогли замінити дзеркального гальванометра Кельвіна.
- морське вимірювальне обладнання, в тому числі високоточний годинник;  
Кельвін був захопленим моряком і використовував свої навички для вирішення морських проблем; винайдено декілька інструментів, які покращили навігацію і безпеку на морі. Його винаходи включали: морський компас; машину для подавання звукових сигналів; астрономічний годинник. Талант Кельвіна як фізика, і інтерес до навігації спонукали його створити і запатентувати в 1869 р. власну версію астрономічного годинника. Нижче відзначимо необхідність точного вимірювання часу для забезпечення роботи квантового еталону температури.
- атомарні дослідження;  
У 1860-і роки Кельвін зацікавився структурою атомів. Він спостерігав кільця диму, і припустив, що атоми взаємоструктуруються по спіралі, як вихори один навколо іншого. Його гіпотеза сприймалась з ентузіазмом протягом 20 років, і була спростована пізнішими дослідженнями. На сьогодні, особливості руху атомів ретельно вивчаються вченими Національної фізичної лабораторії Великобританії, яка вважається провідним науково-дослідним центром світу. 18-19 травня 2015 року, близько 50 дослідників в термометрії з усього світу зібралися в Міжнародному центрі Королівського товариства в Chicheley Hall, Бакінгемшир, щоб обговорити хід роботи по імплементації в 2018 р. нового кельвіна перед перевизначенням, як основної одиниці SI. Тоді Майкл де Подеста представив, ймовірно, найточніші вимірювання температури в людській історії, що базуються на спостереженнях за рухом атомів.
- тетракаїдекаедрон (геометричне тіло з мінімально можливою площею поверхні, обмежене 14-ма площинами);  
Кельвін змоделивав геометричну фігуру (поліедрон), сформовану 14-ма гранями – тривимірну форму з найменшою площею поверхні. Ніхто не зміг покращити цю модель до 1993 р., коли з'явилась модель Weaire-Phelan з площею поверхні лише на 0.3 % меншою, ніж у моделі Кельвіна. Так, можна дійти висновку, що Кельвін причетний до створення енергоефективного типу будови. Не виключаємо, що подальше дослідження інтенсивності тепловідведення від зони нагріву квантового еталону температури дасть змогу застосувати рішення Кельвіна з метою мінімізації втрат тепла і покращення точності передачі розміру одиниці температури до зразкової термопарі 1-го розряду.

## 2. Покращення температурної шкали і переведення температурного еталона на квантову фізичну базу

### 2.1. Вступ.

Наприкінці 20-го століття внаслідок інтенсивних науково-дослідних досліджень у сфері нанотехнологій шість (м, А, кг, с, моль, кд) із семи основних одиниць системи СІ, окрім одиниці температури, К, були виражені через фундаментальні фізичні сталі [1]. Подібний результат отримано щодо низки додаткових величин системи СІ. Отримані еталони вважаються «внутрішніми», оскільки визначені на основі згаданих сталей, а не побудовані з використанням незмінності матеріальних артефактів, як-от платино-іридієвий дріт у еталоні одиниці довжини. Їх робота ґрунтується на визначенні дискретного значення конкретної фізичної величини або її фіксованого розміру (кванту), що дає змогу побудувати шкалу даної величини.

### 2.2 Формування нового покоління еталону температури на базі фундаментальних фізичних сталей

Стан на 2015-2016 рр. найкраще представлено у [2]. Чинне визначення одиниці термодинамічної температури, кельвіна, базується на матеріальному артефакті, а саме на температурі потрійної точки води. Остання залежить від її ізотопного складу, чистоти тощо і тому характеризується істотною невизначеністю. Потребу в вимірюваному і відтворюваному квантовому еталоні температури продемонстрували праці науковців, представлені на 13-му міжнародному симпозіумі TEMPMEKO-2016, діяльність котрого стосувалась зазначеної кардинальної проблеми термометрії: CODATA з'ясувала потребу перевизначення поняття "Температура" [3], оскільки температура – фізична величина, що характеризує внутрішню енергію тіл, в наші дні не вимірюється безпосередньо. Всі засоби вимірювання перетворюють температуру в будь-яку іншу фізичну величину, яка може бути зафіксована експериментально. Приймаючи до уваги, що температура зв'язана з енергією через сталу Больцмана, запропоновано замінити температурні вимірювання енергетичними і цим уникнути методичної похибки, зумовленої калібруванням засобів вимірювання температури в потрійній точці води  $T_{TRW}$  [4]. Низкою провідних метрологічних центрів (США, Великобританія тощо) запропоновано [2-3] нове визначення одиниці температури: Кельвін, К, є одиницею термодинамічної температури; його розмір встановлюється шляхом фіксації чисельного значення сталої Больцмана, що дорівнює  $1.38065 \dots \cdot 10^{-23}$  і вираженої в одиницях  $\text{с}^{-2}\text{м}^2\text{кг}\text{К}^{-1}$ , що еквівалентні Дж/К. Результат впровадження запропонованого визначення є наступним: 1 К визначатиметься за зміною термодинамічної температури, що призводить до зміни теплової енергії на  $1.380\ 65 \dots 10^{-23}$  Дж. Вигоди від такої заміни є очевидними: розмір кельвіна, за новим визначенням стає незалежним від матеріалу; стає непотрібною фіксована реперна точка (температура потрійної точки води), оскільки похибка її визначення складає близько 0.01 К.

Це сприяє точнішому визначенню і передачі розміру одиниці термодинамічної температури безпосередньо методами первинної термометрії, зокрема, за дуже високих або низьких температур (первинна термометрія передбачає, що конкретний вимірювальний інструмент стосується певного межеранду ( $T$ ), який може бути визначений шляхом безпосереднього обчислення отриманих результатів без використання будь-яких інших невідомих величин, а лише застосовуючи фундаментальні фізичні сталі, як коефіцієнти пропорційності). У такому разі залишається попередньо визначити з якомога вищою точністю значення сталої Больцмана, чому і присвячена низка досконалих праць, що ґрунтуються на різноманітних фізичних засадах.

Чинне, рекомендоване CODATA, значення  $k$  визначається за результатами акустичної термометрії газів [4 – 5].

На жаль, односторонній підхід, заснований на заміні прямого визначення температури опосередкованим (з використанням виразу  $E=kT$  здійснюються енергетичні вимірювання за відомої сталої Больцмана) формує нові труднощі. Заміна температурних вимірювань енергетичними неминує породжує низку труднощів у області наднизькоенергетичних вимірювань, які можуть бути пов'язані з чутливістю приладів, встановленням мінімального розміру енергії або одиниці енергії, недостатньою теплоізоляцією та відведенням тепла, особливо інтенсивним в області низьких температур [6 – 7]. Більше того, при залученні пропонованого методу, як базового, в отримуваних результатах вносять додаткову похибку, оскільки за засадами метрології [8] непряме вимірювання є менш точним порівняно з безпосереднім вимірюванням: похибка  $\delta T$  замінюється в непрямому методі сумою двох похибок:  $\delta E + \delta k$ . Отож, пропонувалось залучати лише одну фундаментальну фізичну сталу, а саме сталу Больцмана. Сам же квант температури, як і квант енергії, не виділявся.

**Стан на 2017 р.** змінився у зв'язку з досягненнями Львівської школи термометрії [9]. Вдруге після М. Планка, який ввів температуру  $T_P$  (квант температури в системі одиниць Планка) що може виступати як визначальна одиниця температурної шкали:  $0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K} = 1.9279 \cdot 10^{-30} T_P$ , [10], доведено існування квантової одиниці виміру температури [11]. Більше того, показано (див. нижче) можливість його реалізації [12] на основі існуючих квантових еталонів: електричного опору [13] і напруги  $U$  [14] та обмірковано проект установки для отримання контрольованого і наперед визначеного приросту температури з використанням термоелектричного пристрою.

### 2.3. Дослідження й визначення кванту температури

**Макро- та нановластивості, виражені через фундаментальні фізичні сталі у випадку температури, як основної фізичної величини системи СИ.** Урахування при розгляді лише сталої Больцмана, пов'язаної з енергією розсіювання електронів при зіткненнях з атомами, може бути неповним і тому не цілком коректним. При ігноруванні процесів набуття енергії електронами, де можуть бути залучені інші фундаментальні фізичні сталі, до прикладу стала Планка, розглядувану модель не можна вважати досконалою. Врахування обох сторін процесу сприяє збалансованості підходу до вирішення проблеми визначення кванту температури, як прояву виділення теплової енергії (в разі пропускання електричного струму) електронами провідності при їх взаємодії з атомами.

Існує ефективний шлях вивчення макровластивостей матеріалів через їх нановластивості. Він чітко показаний на прикладі дослідження квантового ефекту Холла [13]: виявлено зв'язок між макрохарактеристикою (стала фон Клітцинга, що має розмірність опору  $R_{KH} = h/e^2$ ), вираженою у квантованому значенні вимірюваного електричного опору  $25812.807\ 557 \pm 0.0040$  Ом, з нанорозмірними характеристиками речовини (заряд електрона  $e$  і стала Планка  $h$ ). Схоже стосується зв'язку електричної напруги із зазначеними фундаментальними фізичними сталими [15].

**Можливість квантування температури та існування кванта температури.** Доведемо можливість існування кванта температури, як прояву властивостей макророзмірної субстанції при електрон-фононній взаємодії, тобто взаємодії на нанорівні. Розглянемо проходження малих струмів через матеріал з ефектом Клітцинга. Ним може бути

напівпровідниковий матеріал або один з видів карбонових матеріалів (графен [17] або нанотрубки [18]). Конкретно, процес відбувається при низько-середніх температурах [17] на контактах надпровідної карбонової нанотрубки, на графені або іншій речовині, де фіксується квантовий ефект Холла, з провідниковим/напівпровідниковим матеріалом (для карбонових нанотрубок діаметром декілька нанометрів електрон провідності проявляє головним чином хвильові властивості). Крізь такі нанотрубки електрони проходять так само, як світлові хвилі проходять по світловодах. Таким чином, електрика в наносвіті перетворюється на оптику, а джоулеве тепло розсіюється тільки на границі наносвіту, де нанотрубка з'єднується із звичайним дротиком, тобто на контактах з підвідними дротами. Виведемо формулу:  $R_{KI} = h/e^2$ , що зв'язує квант опору з фундаментальними фізичними сталими. Нехай між вказаними контактами нанотрубки прикладено напругу  $U$ , а сила струму в ній становить  $I$ . Оскільки енергія не розсіюється, то її зміна між перерізами  $A$  і  $B$  становить  $\Delta E = eU$ . Це відбувається у проміжок часу  $\Delta t$ , рівний часові прольоту між контактами. Співвідношення невизначеності Гейзенберга накладає обмеження на зміни  $\Delta E$ ;  $\Delta t$ , звідки випливає, що  $U \geq h/e\Delta t$ . Оцінимо струм у нанотрубці, як одномірній квантовій структурі. У ній, як в атомі гелію, можуть співіснувати тільки два електрони з різними спінами. Це означає, що струм  $I$  між контактами дорівнює  $I = 2e/\Delta t$ . Звідси, легко вивести формулу для шуканого опору:  $R_{KI} = U/I = h/e^2$ . Так як нанотрубки не гріються, вони здатні пропускати струми величезної густини – понад  $10^7$  А/см<sup>2</sup>. Якщо б у карбонових нанотрубок була звичайна провідність, то за наявності вказаних струмів їх температура зросла б до 20000 К, перевищивши температуру згоряння – 700 К).

Конструктивно пропонується проводити дослідження на одній з поширених конструкцій польових транзисторів (CNTFET), а саме на транзисторі з вбудованою, як затвор, надпровідною карбоновою нанотрубною [18]. Витік і стік виготовлені з різних матеріалів, що разом утворюють квазітермоелемент через нанотрубку, як гарячий спай. Подібна структура характеризується електричним опором  $25812.807\ 557 \pm 0.0040$  Ом, зумовленим резистивними властивостями виключно підвідних контактів.

При вивченні розсіювання електроенергії ( $I^2R = U^2/R$ ) на такому електричному опорі в області вимірювання температури:

$$E = U^2 \Delta t / R_{KI} = I^2 R_{KI} \Delta t = N 3 / 2 kT, \quad (1)$$

відзначимо, що є можливість оцінити зміну температури  $\Delta T$ , зумовлену розсіюванням  $N$  електронів. Замінюючи рівняння на  $I = \Delta Q / \Delta t = Ne / \Delta t$  ( $\Delta t$  – час), приведемо його до:

$$\frac{(Ne)^2 h}{(\Delta t)^2 e^2} \Delta t = N \frac{3}{2} kT, \quad (2)$$

що описує формування електричного струму в одиницю часу  $N$  електронами провідності, які передають власну енергію  $3/2 kT$  атомам. Звідси стрибок температури  $\Delta T$  при струмі  $I$  через надпровідну нанотрубку (охолодження вважається незначним) визначається як:

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

Інакше, приріст температури зумовлюється релаксацією електронів на фононах у зоні контакту затвору транзистора з витоком/стоком. При фіксованій кількості електронів за секунду він визначається через фундаментальні фізичні сталі ( $h$  і  $k$ ) і дорівнює  $2h \cdot 1s/3k = 3.2 \cdot 10^{-11}$  К за умови дисипації 1 е/с. При живленні від масиву контактів Джозефсона з'являється змога пропустити певну контрольовану кількість електронів через елемент із квантовим ефектом Холла. Величина, зведена

до дисипації одного електрона на фононах в одиницю часу або ж до одиничного струму, названа нами, як **приведена квантова одиниця температури** (ПКОТ) і визначена виразом:

$$\Delta T \Big|_{\substack{\Delta t \rightarrow 1s \\ N \rightarrow 1}} = \frac{2h}{3k} \left[ \frac{K}{s} \right] \cdot 1[s], K \quad (4)$$

Її значення не залежить від факторів впливу й виду речовини, а повністю визначається співвідношенням двох фундаментальних фізичних сталих ( $h/k$ ). Розглядувана ПКОТ рекомендована для створення квантового температурного еталону. Робота такого еталону ґрунтується на двох квантових ефектах (ефект Клітцинга і ефект Джозефсона). Значення ПКОТ, будучи вимірним у одиницях СІ, характеризується похібною, що визначається сумою двох невизначеностей: сталої Планка  $h$  і сталої Больцмана  $k$  [19], які разом формують сумарну відносну невизначеність  $59.2 \cdot 10^{-8}$ .

Звертаємо увагу, що невизначеність сталої Планка і сталої Больцмана приведені у таблицях NIST, як середньозважені значення фізичних сталих, визначених декількома релевантними фізичними методами. Наприклад, для вивчення сталої Планка застосовувався метод балансу потужності, методи вивчення: густини кристалу розсіюванням рентгенівських променів; магнітного резонансу, сталої Фарадея, сталої Джозефсона. У результаті, рекомендоване CODATA 2010 середнє значення відносної невизначеності визначення сталої Планка становить  $u_h = 4.4 \cdot 10^{-8}$ . Методи визначення сталої Больцмана є наступні: із рівняння стану ідеального газу; вивчення діелектричної сталої газу; швидкості поширення звуку в ньому; з рівняння Найквіста при вивченні електронних теплових шумів; вимірювання інтенсивності випромінювання абсолютно чорного тіла; вимірювання швидкості звуку в газоподібному гелії, що знаходиться у квазісферичному резонаторі (об'ємом 0,5 л) за температури, близької до температури потрійної точки води (273.16 К) [20]. Крім того, впроваджується лазерний метод вимірювання сталої Больцмана, що дає змогу досягнути невизначеності  $2 \cdot 10^{-4}$  у результаті послідовних 61-годинних вимірювань [21].

#### 2.4 Зв'язки основних одиниць СІ між собою й їх визначення через фундаментальні фізичні сталі

За результатами проведеного дослідження встановлено, що подані в [14] зв'язки основних одиниць СІ між собою (рис. 2) та засади визначення цих одиниць через фундаментальні фізичні сталі (рис. 3) видозмінюються, і це відображено відповідними стрілками.

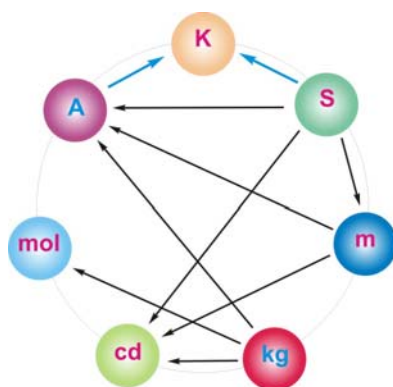


Рис. 2. Взаємозв'язки і взаємовизначення основних одиниць СІ: сині стрілки показують виявлений взаємозв'язок досліджуваної величини  $T$  з величиною  $I$ ,  $A$  (через величини  $V$  і  $R$ ) і з величиною  $t$ ,  $s$ .

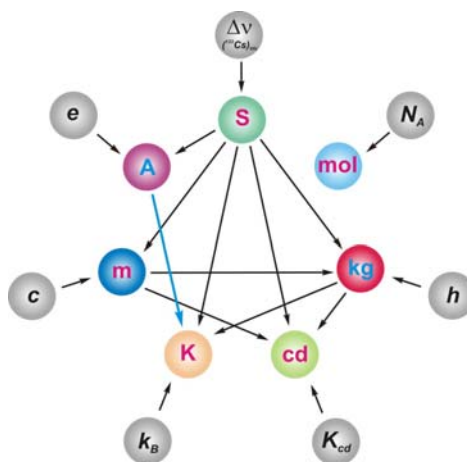


Рис. 3. Засади вивчення одиниць системи СІ через фундаментальні фізичні сталі: усунення взаємозв'язку між одиницями  $m$  і  $T$  (чорна стрілка), як і поява (синя стрілка) взаємозв'язку між одиницями  $I$ ,  $A$  і  $T$ ,  $K$ .

### 3. Метрологічна концепція кванта температури і можливість її реалізації

Отримана ПКОТ визначається через відомі із [19] значення сталих  $h$  та  $k$  і становить  $3.199\,493\,42 \cdot 10^{-11}$  К з відносною стандартною невизначеністю  $59.2 \cdot 10^{-8}$ . Зауважимо, що даний розгляд носить чисто феноменологічний характер, оскільки автори розуміють спрощеність вищенаведених міркувань щодо розсіювання **одиночного електрона** та передавання ним всієї набутої енергії фононам. В дійсності, за мінімальних, важко зауважуваних змін температури  $\sim 10^{-11}$  К, зумовлених одноелектронною релаксацією, ми не спроможні фіксувати настільки малі стрибки температури, а отже повинні працювати зі **значно більшими струмами**, до яких уже можна застосовувати статистичну термодинаміку.

Це значить, що теоретично і практично слід: а) збільшити струм через нанотрубку /напівпровідник з квантовим ефектом Холла; б) використати для реєстрації слабого температурного сигналу електронні явища з яскраво вираженим інтеграційним ефектом. Передусім, це – ефект термоЕРС, в основі якого елементарні вихрові струми, що відповідають кооперативним рухам груп електронів. Оскільки 1А визначається, як  $6.2415093 \cdot 10^{18}$  електронів, що проходять через переріз провідника за 1 с, то за умови, що електронний насос спроможний відлічити  $10^8$  електронів за 1с або амперметр – виміряти електричний струм  $6.24 \cdot 10^{-10}$  А, ми повинні виміряти стрибок температури  $3.2 \cdot 10^{-11} \text{К} \cdot 10^8 = 3.2 \cdot 10^{-3}$  К. Таке значення є вимірним: при чутливості  $\sim 43$  мкВ/К ХК-термопари виміряне значення становить  $\sim 0.14$  мкВ, а при десятикратно вищій чутливості напівпровідникової термопари отримуване значення досягає 1.4 мкВ. Вищезазначена невизначеність –  $59.2 \cdot 10^{-8}$  – дає змогу стверджувати, що шукана величина (стрибок температури  $3.2 \cdot 10^{-3}$  К) визначається з абсолютною невизначеністю  $\sim 1.9 \cdot 10^{-9}$  К.

Це становить основну перевагу еталона температури, створеного на базі фундаментальних фізичних сталих. Виходячи з наперед заданого значення температурного стрибка із відомою відносною та абсолютною непевностями, можна запропонувати методологію створення надзвичайно помічного еталону температури, який відноситься до первинних термометричних засобів і кваліфікується по аналогії з відомими квантовими еталонами інших величин системи СІ, як «внутрішній еталон».

### 3.1 Створення еталону температури на базі кванта температури

Дослідження відкриває принципову можливість і вказує шлях створення еталону температури на основі фундаментальних фізичних сталих. Для цих цілей пропонується залучити чинні еталони, створені на основі фундаментальних фізичних сталих: 1) еталон електричного опору на основі обернено-пропорційного значення кванта електропровідності (Inverse of Conductance Quantum) [13]; 2) еталон напруги на основі джозефсонівських контактів [14], який може виробляти імпульси напруги, квантовані з цілими значеннями величини  $h/2e$  з прецизійним перетворенням частоти в напругу (синтезована напруга визначається через відомі значення кількості імпульсів, тактову частоту і фундаментальні фізичні сталі) (рис. 4).

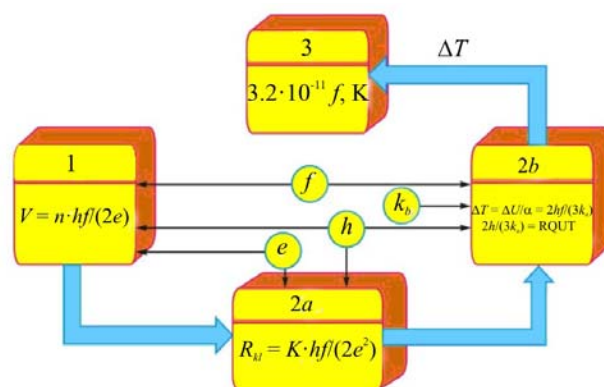


Рис. 4. Блок-схема еталону температури на основі ПКОТ і перенесення розміру одиниці від нього до робочих еталонів: 1 – еталон напруги на основі масиву переходів Джозефсона; 2а – карбонова нанотрубка, як база польового нанотранзистора; 2b – блок передачі розміру одиниці; 3 – робочий еталон температури (зразкова термопара 1-го розряду).

Квантовий еталон температури реалізується наступним чином. У квантовому еталоні електричного опору на основі одного з поширених видів конструкцій польових транзисторів - CNTFET [18], витік і стік виготовлені з двох різнорідних провідних матеріалів, до прикладу із нікелю та міді. Останні формують термопару з квазіспаєм у вигляді надпровідної карбонової нанотрубки (третє проміжне тіло в колі за основними законами термоелектрики) довжиною  $\sim 0.1$  мкм. Таким чином, за умови визначення кількості електронів, які проходять через контакти нанотрубки, на елементі конструкції еталону отримуємо змогу виміряти термоелектричним методом стрибок температури з мінімальною методичною похибкою (або з максимальною достовірністю).

Режим роботи установки є наступним. Той самий пристрій служить і генератором відомого заздалегідь температурного стрибка на першому етапі, і використовується для вимірювання температури термоелектричним методом на другому етапі. Оскільки досліджуваний пристрій живиться послідовністю нетривалих ( $\sim 10^{-2}$  с) імпульсів напруги, то на першому етапі на пристрій подається заданий струм, а на другому етапі (за відсутності електричного струму) з допомогою вищеприписаної термопари вимірюється приріст температури. Отже, той самий пристрій – «внутрішній» еталон температури – служить, як генератор наперед відомого стрибка температури на першій стадії, а також як засіб вимірювання температури на другій стадії.

Подальша передача заданого значення температурного стрибка від еталону до зразкової термопари першого розряду здійснюється традиційним чином, розташовуючи її гарячий спай

впритул до CNT-квасіспаю еталона температури. При відхиленні зафіксованого нею приросту температури від значення приросту температури еталона, що може бути зумовлене тепловтратами, вводиться коефіцієнт корекції. За більш істотних тепловтрат можна запропонувати використання теплових екранів, навіть, виконаних у формі чотирнадцятигранника, тобто за лордом Кельвіном.

#### 4. Висновки

Уже майже два століття винаходи та відкриття великого вченого живуть та працюють на людство, використовуються у щоденному житті та наукових й прикладних дослідженнях. Щоразу вимірюючи температуру, ми неминуче звертаємось до Кельвіна. Прискіпливо підходячи до досягнень сьогодення, спробуємо оцінити їх крізь призму спадщини Великого Вільяма Томсона, 1-го Лорда Кельвіна.

1. Поступ у вимірюванні фізичних величин полягає у забезпеченні засобів вимірювань еталонами, побудованими з використанням квантових ефектів, що ґрунтуються на незмінності покладених в їх основу фундаментальних фізичних сталих. Відповідно, прогрес у температурних вимірюваннях і вдосконаленні абсолютної шкали температур гальмувався відсутністю саме такого еталона. Розглядаючи електрон-фононну дисипацію на електричному опорі, обернено-пропорційному квантові провідності, вперше довели існування кванта температури, вираженого через відношення фундаментальних фізичних сталих  $h/k$  (сталі Больцмана і сталі Планка).
2. Показано, що при дисипації одного електрона в секунду отримується стрибок температури, означений як зведений квант температури, що дорівнює  $3.199\,493\,42 \cdot 10^{-11}$  К з відносною стандартною невизначеністю  $59.2 \cdot 10^{-8}$ , визначеною завдяки відомим значенням фундаментальних фізичних сталих. Для експериментального фіксування ефекту стрибка температури через квантовий опір слід пропускати електричний струм хоча б  $0.1$  нА  $= 10^8$  е/с; тоді отримується стрибок температури  $\sim 10^{-3}$  К, достатній для його фіксування вбудованим нанотермометром (нанотермопарою), а також для подальшої передачі розміру одиниці температури, до прикладу, до зразкової термопарі 1-го розряду. Побудований таким чином еталон температури може забезпечити покрокову передачу розміру (кванта) температури, починаючи від температури, достатньо близької до абсолютного нуля.
3. Запропонований еталон температури можна рекомендувати для застосування, як «внутрішній» еталон, що не вимагає проведення повторюваних вимірювань та звірювань, щоб забезпечити та підтвердити наперед оголошену точність, на відміну від класичних еталонів фізичних величин системи СІ. «Внутрішні» еталони стають все більш важливими метрологічними інструментами у поширенні точних вимірювань, до прикладу у кібер-фізичних системах, елементи яких розпоршені у просторі та часі.

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

#### Література

1. Mills Ia., Quinn T., Mohr P., Taylor B., and William E. S. The New SI: units and fundamental constants (Royal Society Discussing Meeting, Jan. 2011).
2. Fischer J. International temperature scale and new definition of kelvin, 4 Feb. 2015, Meeting on



- Fundamental Physical Constants, Eltville. 2015.
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, TEMPMECO 2016. Zakopane. Polska. 26.06-01.07. 2016. p. 12.
  4. Benz S. P., Pollarolo A., Qu J., Rogalla H., Urano C., Tew W. L., Dresselhaus P. D., White D. R. An Electronic Measurement of the Boltzmann Constant, *Metrologia*. 2011. **48** **142**. 23 p.
  5. Pitre L., Sparasci F., Truong D., Guillou A., Risegari L., Him M. Measurement of the Boltzmann Constant  $k_B$  Using a Quasi-Spherical Acoustic Resonator. *Int J Thermophys*. 2011. 32. P. 1825 – 1886.
  6. Hohmann M., Breitreutz P., Schalles M., Fröhlich T. Calibration of heat flux sensors with small heat fluxes, in Proceedings of the 58 Internationales Wissenschaftliches Kolloquium: “In Shaping the future by engineering”, p. 29 (Technische Universität, Ilmenau, Germany, 08-12 Sept. 2014).
  7. Lindeman M. Microcalorimetry and transition-edge sensor. Thesis UCRL-LR-142199 (US Department of Energy, Lawrence Liverpool National laboratory, April 2000).
  8. М.Дорожовець М.. Опрацювання результатів вимірювань, Навч. посібник. Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка". 2007.
  9. Yatsyshyn S., Stadnyk B., Lutsyk Ya., Buniak L.. Handbook of Thermometry and Nanothermometry, *IFSA Publishing*. 2015.
  10. Томилин К. А. Планковские величины 100 лет квантовой теории. История. Физика. Философия: Труды международной конференции. — М.: НИИ-Природа. 2002. С. 105 – 113.
  11. Yatsyshyn S., Stadnyk B. Metrological Array of Cyber-Physical Systems, Part 12. Study of Quantum Unit of Temperature. *Sensors and Transducers*. 2015. Vol. 192. Issue 9. P. 30 – 36.
  12. Stadnyk B., Yatsyshyn S. Metrological Array of Cyber-Physical Systems, Part 15. Approach to the Creation of Temperature Standard on the Basis of Fundamental Physical Constants, *Sensors and Transducers*. 2016. Vol. 199. Issue 4. P. 62 – 66.
  13. Giesbers A. J, Rietveld G., Houtzager E. et al. Quantum resistance metrology in graphene, *Applied Physics Letters*, **93**, pp.222109-1 ... 3 (2008).
  14. A Practical Josephson Voltage Standard at One Volt.  
[http://www.lee.eng.uerj.br/ownloads/graduacao/medidas\\_eletricas/JosephsonJunction.pdf](http://www.lee.eng.uerj.br/ownloads/graduacao/medidas_eletricas/JosephsonJunction.pdf)
  15. Joyez P., Vion D., Götz M., Devoret M. and Esteve D.. The Josephson Effect in nanoscale tunnel junctions. *Journ. of Superconductivity*. 1999. **12**, 6. P. 757 – 766.
  16. Luste O. J., Kuz' R.V. Computer control of Eddy thermoelectric currents *Thermoelectricity*. № 2. 2004. P. 11 – 19.
  17. Novoselov K. S. et al. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*, Mar. 9. 2007. 315 (5817). 1379.
  18. Sahoo R., Mishra R.. Simulations of Carbon Nanotube Field Effect Transistors, *Internat. Journ. of Electronic Engineering Research*. 209. **1**, 2 P. 117 – 125.
  19. The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty, CODATA Internationally Recommended 2014 Values on Fundamental Physical Constants.
  20. Pitre L., Risegari L., Sparasci F., Plimmer M. D., Himbert M. E., P. Giuliano Albo. Determination of the Boltzmann constant from the speed of sound in helium gas at the triple point of water. *Metrologia*, Focus on the Boltzmann Constant. **52**. 5 (BIPM & IOP Publishing, 19 Aug. 2015).
  21. Daussy C., Guinet M., Amy-Klein A., Djerroud K., et al, First Direct Determination of the Boltzmann Constant by an Optical Method. <http://arxiv.org/ftp/quant-ph/papers/0701/0701176.pdf>.

Надійшла до редакції 12.06.2017

**Яцишин С. П.,** докт. техн. наук,  
**Стадник Б. И.** докт. техн. наук

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

## **ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ КЕЛЬВИНА В СОЗДАНИИ АБСОЛЮТНОЙ ШКАЛЫ ТЕМПЕРАТУР**

*На основе анализа научных достижений Лорда Кельвина, в частности в области термодинамики и термоэлектричества, и руководствуясь достижениями нанотехнологий, показана возможность квантования температуры и обсуждены основания для создания квантового эталона температуры. Для прикладной реализации эталона, кроме квантовых эталонов электрического сопротивления и электрического напряжения, предложено использовать термоэлектрический метод, поскольку термо-ЭДС, в концепции Черновицкой школы термоэлектричества, интегрирует действие элементарных вихревых токов, обусловленных протеканием отдельных электронов сквозь токо-температурный конвертирующий элемент эталона. В результате, вследствие создания квантового эталона температуры, можно достичь повышения точности воспроизведения Международной практической температурной шкалы, впервые предложенной в ее современном виде именно Лордом Кельвином. Библи. 21, рис. 4.*

**Ключевые слова:** квантовый эталон температуры, шкала температур, приведенная квантовая единица температуры, система СИ

**S. Yatsyshyn,** Doctor of Technical Sciences,  
**B. Stadnyk** Doctor of Technical Sciences,

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

## **FURTHER DEVELOPMENT OF KELVIN APPROACHES TO CREATING AN ABSOLUTE TEMPERATURE SCALE**

*Based on the analysis of Lord Kelvin's scientific achievements, in particular in the field of thermodynamics and thermoelectricity, and guided by the advances in nanotechnology, the possibility of temperature quantization and reasonably grounded basis for creating a quantum temperature standard is demonstrated. For the application of the standard, in addition to the quantum standards of electric resistance and electric voltage, it is proposed to employ the thermoelectric method, since the thermoelectric power, in the concept of the Chernivtsi School of Thermoelectricity, integrates the action of elementary eddy currents caused by the flow of individual electrons through the current-temperature converting element of the standard. As a result, due to the creation of a quantum temperature standard, it becomes possible to achieve an increase in the accuracy of the reproduction of the International Practical Temperature Scale, first proposed in its modern form by Lord Kelvin. Bibl. 21, Fig. 4.*

**Key words:** quantum temperature standard, temperature scale, reduced quantum temperature unit, base SI units.

## References

1. Mills Ia., Quin T., Mohr P., Taylor B., Williams E. (2011). The new SI: units and fundamental constants. In: *Royal Society Discussing Meeting*. (January, 2011).
2. Fischer J. (2015). International temperature scale and new definition of the kelvin. In: *Meeting on Fundamental Physical Constants*. (Eltville, February 4, 2015).
3. Podesta M.de. (2016). 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, 42.
5. Pitre L., Sparasci F., Truong D., Guillou A., Risegari L., Him M. (2011). Measurement of the Boltzmann constant  $k_B$  using a quasi-spherical acoustic resonator. *Int. J. Thermophys.*, 32, 1825–1886; DOI 10.1007/s10765-011-10.
6. Hohmann M., Breikreutz P., Schalles M., Fröhlich T. (2014). 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).
7. Lindeman M. (2000). *Microcalorimetry and transition-edge sensor*. Thesis UCRL-LR-142199. US Department of Energy, Lawrence Liverpool National laboratory.
8. Dorozhovets M.M. (2007). Opratsiuvannia rezultativ vymiriuvannia. Navchalnyi posibnyk [Processing of Measurement Results, Manual]. Lviv: National University "Lvivska Politechnica" Publ. [In Ukrainian].
9. Yatsyshyn S., Stadnyk B., Lutsyk Ya., Buniak L. (2015). *Handbook of Thermometry and Nanothermometry*. IFSA Publishing.
10. Tomilin K.A. (2002). Plankovskie velichiny. Sto let kvantovoi teorii. Istoria. Fizika. Filosofia – Trudy mezhdunarodnoi konferentsii [Planck values. In: *Proc. of International Conference "One Hundred Years of Quantum Theory. History. Physics. Philosophy"*]. Moscow [in Russian].
11. Yatsyshyn S., Stadnyk B. (2015). Metrological array of cyber-physical systems, Part 12, Study of quantum unit of temperature. *Sensors and Transducers*, 192(9), 30-36.
12. Stadnyk B., Yatsyshyn S. (2016). Metrological array of cyber-physical systems, Part 15, Approach to the creation of temperature standard on the basis of fundamental physical constants. *Sensors and Transducers*, 199(4), 62-66.
13. Giesbers A.J., Rietveld G., Houtzager E. et al. (2008). Quantum resistance metrology in graphene. *Applied Physics Letters*, 93, 222109-1 ... 3; DOI: 10, 1063/1.3043426.
14. A practical Josephson voltage standard at one volt. [http://www.lee.eng.uerj.br/ownloads/graduacao/medidas\\_eletricas/JosephsonJunction.pdf](http://www.lee.eng.uerj.br/ownloads/graduacao/medidas_eletricas/JosephsonJunction.pdf)
15. Joyez P., Vion D., Götz M., Devoret M., Esteve D. (1999). The Josephson effect in nanoscale tunnel junctions. *J. Superconductivity*, 12(6), 757-766.
16. Luste O.J., Kuz R.V. (2004). Kompiuternyi control vikhrevykh termoelektricheskikh tokov [Computer control of eddy thermoelectric currents]. *Termoelektryka- J.Thermoelectricity*, 2, 11-19 [in Ukrainian].

17. Novoselov K.S. et al. (2007). Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315 (5817), 1379.
18. Sahoo R., Mishra R. (2009). Simulations of carbon nanotube field effect transistors. *Internat. Journ. of Electronic Engineering Research*, 1(2), 117-125.
19. *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty*. CODATA internationally recommended 2014 values on fundamental physical constants.
20. Pitre L., Risegari L., Sparasci F., Plimmer M.D., Himbert M.E., Giuliano Albo P. (2015) 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.
21. Daussy C., Guinet M., Amy-Klein A., Djerroud K., et al. First direct determination of the Boltzmann constant by an optical method. <http://arxiv.org/ftp/quant-ph/papers/0701/0701176.pdf>.

Submitted 12.06.2017

## 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 англійськомовних 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;

о 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.І. *Термоелементи 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 Международного форума по термоэлектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновцы, 2017. 64 с.

#### Автореферати дисертацій

Кобиланський 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. Thermoelements [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 9<sup>th</sup> 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].