

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 4

2017

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

О.Я. Лусте

В.В. Лисько

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

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

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

Редактори

В.М. Крамар, П.В. Горський, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

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

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

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

Підписано до друку: 25.09.2017 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

- Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Кобилянський Р.Р.* Інформаційно-енергетична теорія термоелектричних сенсорів температури і теплового потоку медичного призначення 5
- Горський П.В.* Оптимізація матеріалів на основі антимоніду цинку для термопарних термоелементів 21

Матеріалознавство

- Маник О. М., Маник Т. О., Білинський-Слотило В. Р.* Особливості електронної будови й міжатомної взаємодії в кристалах $ZnSb$ 32

Конструювання

- Вихор Л.М., Максимук М.В.* Проектування термоелектричних каскадних модулів для ТЕГ на твердому паливі 40
- Анатичук Л.І., Прибила А.В.* Про граничні можливості термоелектричних теплових насосів рідина-рідина 49

Термоелектричні вироби

- Микитюк П.Д.* Про Стабільність параметрів термоелектричних перетворювачів 55
- Анатичук Л.І., Лусте О.Я.* Модельні дослідження механізмів деградації термоелектричних матеріалів і приконтактних структур 62

Метрологія і стандартизація

- Анатичук Л.І., Лисько В.В.* Метод компенсації впливу ефекту Пельтьє при вимірюванні електропровідності двозондовим методом 89

УДК 537.32

Анатичук Л.І.^{1,2} *ак. НАН України, Луспе О.Я.^{1,2} доктор фіз.-мат. наук,
Кобилянський Р.Р.^{1,2} канд. фіз.-мат. наук*

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

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

**ІНФОРМАЦІЙНО-ЕНЕРГЕТИЧНА ТЕОРІЯ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ СЕНСОРІВ
ТЕМПЕРАТУРИ І ТЕПЛООВОГО ПОТОКУ
МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

У роботі проаналізовано сенсори температури і теплового потоку як джерела вимірювальної інформації. Використано поняття інформативності сенсорів і вимірювальних пристроїв. Визначено інформативність мікрокалориметрів, давачів температури і теплового потоку.

Ключові слова: інформаційно-енергетична теорія, інформативність, ентропійне значення похибки, енергетичний поріг чутливості вимірювальних приладів, термоелектричний сенсор температури і теплового потоку.

Вступ

У роботах [1-5] сформульовано загальні засоби опису вимірювальних пристроїв як джерел інформації і введено параметр якості вимірювального пристрою – інформативність $\Omega(t) = dI(t)/dt$, яка показує, скільки вимірювальної інформації $I(t)$ можна отримати від приладу за одиницю часу. Для довільного вимірювального приладу з розподілом ентропійної похибки $\Delta(W)$ на шкалі вимірювального пристрою, усередненому за час вимірювань τ , вираз для розрахунку інформативності має вигляд [5]:

$$\Omega = \tau^{-1} \left\{ \log \int \frac{dx}{2\Delta(x)} \right\}. \quad (1)$$

Серед сенсорів мікрокалориметрів, давачів температури і теплового потоку медичного призначення все більшу увагу дослідників та розробників привертають високовольтні багатоелементні термоелектричні батареї (ТЕБ) з густиною інтеграції елементів 10^4 см^{-2} [1, 2]. Вони знайшли застосування як мініатюрні джерела електрики з підвищеною вихідною напругою міліватного та мікرواتного діапазону потужності, а також як мініатюрні охолоджувачі з пониженими струмами живлення $10^{-2} - 10^{-1} \text{ А}$. На відміну від стандартних термоелектричних модулів, які практично не використовуються у вимірювальній техніці через їх низьку вольт-ватну чутливість і незадовільне узгодження з опором стандартної електровимірювальної апаратури, багатоелементні ТЕБ мають значні можливості використання у мікрокалориметрах, тепломірах і термометрах медичного призначення.

Ці можливості потребують вивчення з позицій сучасної інформаційно-енергетичної теорії вимірювальних приладів [3].

У роботі [5] цей підхід застосовано для визначення інформативності вихрових термоелементів і вимірювальних приладів на їх основі, а багатоелементні ТЕБ розглядалися у роботах [6 – 15].

Метою цієї роботи є подальша розробка фізичних основ теорії інформативності мініатюрних багатоелементних сенсорів на основі інформаційно-енергетичної теорії вимірювальних приладів, а саме: вибір фізичної моделі, розрахунок залежності інформативності від кількості елементів ТЕБ та оптимізація ТЕБ за кількістю елементів.

Основи теорії інформативності вимірювальних приладів.

Вичерпною характеристикою процесу вимірювання може служити лише повний опис закону розподілу ймовірності похибки вимірювання, як випадкової величини. Більш стислим описом є величина граничної похибки за заданим значенням довірчої ймовірності. Клод Шенон у теорії інформації запропонував інтегральну характеристику закону розподілу похибки. Вона є сукупною функцією всіх точок кривої закону розподілу, тобто його ентропією. Ентропія закону розподілу похибки, так звана умовна ентропія $H(X/X_n)$, яка може бути обрахована за законом розподілу ймовірності похибки навколо отриманого показу приладу X_n , буде стислою характеристикою дезінформації або мірою невизначеності, яка залишиться після отримання X_n . Для даного розподілу ймовірності різних значень похибок, які виникають при цих вимірюваннях, значення безумовної ентропії $H(X)$ може характеризувати апріорно-вихідну невизначеність вимірюваної величини, яку ми маємо до вимірювання, і яка визначається за законом розподілу ймовірності різних значень цієї величини. Відповідно до цих двох положень кількість інформації $q = H(X) - H(X/X_n)$.

Таким чином виключною перевагою ентропії як єдиної числової середньозваженої характеристики закону розподілу є її простий і однозначний зв'язок з кількістю інформації або дезінформації, яка наявна в дослідженні фізичної величини, або вноситься шумами.

В теорії ймовірності користуються числовими характеристиками різних законів розподілу похибок. Коли наявний статистичний опис випадкової величини, то проводити операції з такими величинами математично громіздко, тому для характеристики розподілу часто використовують числові коефіцієнти, які називаються моментами. Це пов'язано з тим, що серед числових характеристик випадкових величин нас цікавить положення цієї величини на числовій вісі, тобто систематична складова величини (середнє значення), оскільки воно визначає розміщення області на вісі, в якій групуються значення випадкової величини. Таке значення називається її першим моментом або математичним очікуванням. Його позначають як $M[x]$. Момент визначається як сума добутків всіх можливих значень нашої дискретної

випадкової величини на ймовірність цих значень: $M[x] = \sum_{i=1}^n x_i P_i$, P_i – ймовірність значення

x_i . У випадку неперервних величин це математичне очікування: $M[x] = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot p(x) dx$, $p(x)$ –

густина розподілу ймовірності величини x . Маючи обраховане математичне очікування можна знайти випадкові відхилення для кожного результату відхилення: $\Delta i = x_i - M[x]$.

Виходячи з цього можна вилучити з масиву даних систематичну складову, тому розрізняють початкові моменти (без виключення систематичної складової) і центральні моменти (з врахуванням систематичної складової).

Для теорії інформації Шенон запропонував іншу систему критеріїв, які описують закони розподілу. Для характеристики систем складових в цьому випадку, як і раніше, використовують перший початковий момент, тобто значення математичного очікування. Для характеристики центрованої випадкової складової замість всіх моментів більш високих порядків використовують момент, який записується так:

$$H(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \ln p(x) dx \quad (2)$$

Таким чином ентропія є функціоналом закону розподілу випадкових величин і враховує особливості цього закону.

Шенон показав, що дезінформуюча дія випадкової похибки, спричинена шумом або завадою при передаванні сигналу, визначається ентропією шуму як випадкової величини. Він довів, що якщо шум у імовірнісних значеннях не залежить від сигналу, який передається, то незалежно від статистики сигналу шуму можна приписати певну величину H , яка характеризує його дезінформуючу дію.

Доведенню цього положення присвячено теорему, яка стверджує, що кількість переданої інформації $q = H$ сигналу, що передається, зменшується на величину ентропії шуму:

$$q = H(x) - H(\Delta) \quad (3)$$

Отже, кількість інформації менша ентропії сигналу, який передається, на величину ентропії шуму. Якщо крім каналу передачі інформації, який ми розглянули, є ще паралельний канал, то для знешкодження похибок, які виникають від шуму з ентропією $H(\Delta)$ по цьому додатковому каналу необхідно передати додаткову кількість інформації, величина якої Δq має бути не менша $H(\Delta)$. Цю додаткову інформацію можна так закодувати, що нею можна скорегувати всі похибки, які викликані шумами за виключенням їх незначної частини.

Застосування основних положень теорії інформації для характеристики процесу вимірювання

Точність вимірів характеризується числовим значенням отриманих при вимірюванні або можливих значень похибок і для їх опису використовують поняття абсолютної та зведеної похибок. Якщо вимірювальний пристрій має діапазон вимірювання від x_1 до x_2 , то вимірювальна величина має значення, які знаходяться в цій області. Таким приладом можна міряти значення величин з похибкою $\pm\Delta$. При цьому вважається, що ця похибка не залежить від поточного значення x нашої вимірювальної величини. Якщо отримаємо значення x_n (в області від x_1 до x_2), то його можна записати так, що цей показ – це значення нашої величини $\pm\Delta$, а зведена похибка: $v = \pm\Delta/(x_2 - x_1)$.

Ці дії з точки зору теорії інформації мають інший зміст. В цьому випадку ймовірність отримання показів менше x_1 і більше x_2 дорівнює нулю, а ймовірність отримання показів в інтервалі від x_1 до x_2 дорівнює одиниці. Якщо при цьому вважати, що густина ймовірності розподілу різних значень вимірювальної величини вздовж всієї шкали приладу однакова, то наше знання про вимірювальну величину можна подати графіком, зображеним на рис. 1

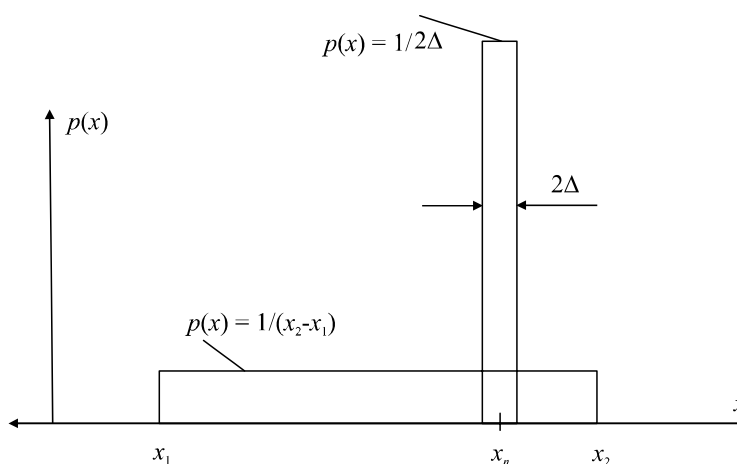


Рис. 1. Звуження інтервалу похибки в процесі вимірювання

Оскільки повна ймовірність отримати відлік в межах від x_1 до x_2 дорівнює 1, то під нашою кривою має знаходитися площа, яка умовно дорівнює одиниці (умова нормування). При рівноймовірному розподілі густини ймовірності це приводить до того, що $P(x) = 1/x_1 - x_2$.

Після вимірів ми отримуємо x_n . Однак внаслідок похибки будь-якого приладу ми можемо записати результат лише у вигляді $x_n \pm \Delta$. Тоді наше значення досліджуваної величини знаходиться в межах $x_n + \Delta, x_n - \Delta$, тобто в інтервалі шириною в 2Δ .

Висновок: з точки зору теорії інформації результат наших вимірів полягає лише в тому, щоб до вимірювань область невизначеності простягалася від x_2 до x_1 і характеризувалася густиною ймовірності $P(x) = 1/(x_1 - x_2)$, а після вимірів невизначеність скоротилася до величини 2Δ по осі x і характеризувалася значно більшою густиною ймовірності рівною $1/2\Delta$. Отже, отримання інформації про величину, яка нас цікавить, полягає в зменшенні невизначеності її значення. Кількість інформації тоді буде:

$$q = H(x) - H(x/x_n). \tag{4}$$

Оскільки в наведеному прикладі ми маємо справу з рівномірним розподілом ймовірності, то значення вихідної (початкової) H можна записати:

$$H(x) = - \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \log p(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x_2 - x_1} \log \frac{1}{x_2 - x_1} dx = \log(x_2 - x_1).$$

А та частина H , що визначиться після отримання відліку, дорівнюватиме:

$$H(x/x_n) = - \int_{x_n - \Delta}^{x_n + \Delta} \frac{1}{2\Delta} \log \frac{1}{2\Delta} = \log 2\Delta.$$

Тоді, $q = H(x) - H(x/x_n) = \log(x_2 - x_1) - \log 2\Delta = \log \frac{x_2 - x_1}{2\Delta} = -\log \frac{2\Delta}{x_2 - x_1}$. (5)

Заміна операції ділення на операцію віднімання вихідної та тієї, що залишилася після вимірювання, невизначеностей у вигляді певних значень H і є основою підходу в інформаційній теорії вимірювань.

Вимірювання як звуження інтервалу невизначеності.

При вимірюванні фізичної величини за натуральними шкалами, як було показано раніше, весь діапазон можливих значень реперних точок розбивався на ряд інтервалів. При цьому

невизначеність нашої величини до вимірювання визначається тим, що ми не знаємо в якому з інтервалів знаходиться наша величина.

В результаті вимірювання ми встановили інтервал між реперними точками, де знаходиться наша величина, тобто ми звузили невизначеність від кількості інтервалів до ширини одного інтервалу. Отже, на відміну від метрології, з точки зору інформаційної теорії результат виміру полягає у виборі даного інтервалу з числа можливих значень інтервалів. Якщо тепер ймовірність попадання вимірюваної величини в будь-який із інтервалів, рівних між собою, однакова, то невизначеність нашої початкової ситуації $H(x) = \log n$, n – число інтервалів. А в результаті вимірів кількість інформації, яка усуває цю невизначеність $q = \log n$.

Звідси випливає, що вимірювання являє собою порівняння вимірюваної величини з тим або іншим способом побудованою шкалою можливих значень вимірюваної величини, а результат вимірювання полягає у виборі одного інтервалу із всієї множини інтервалів всієї шкали.

Поняття ентропійного значення похибки.

Закони розподілу ймовірностей в різних вимірювальних приладах є значною мірою різними. Ця різноманітність і створює основні труднощі визначення ефективного значення похибки, яке б однозначно характеризувало абсолютну величину інтервалу невизначеності, тобто невизначеність, яка залишилася після отримання показу приладу. Розглянемо цю проблему на основі розподілу законів похибки для рівномірного і нерівномірного розподілів.

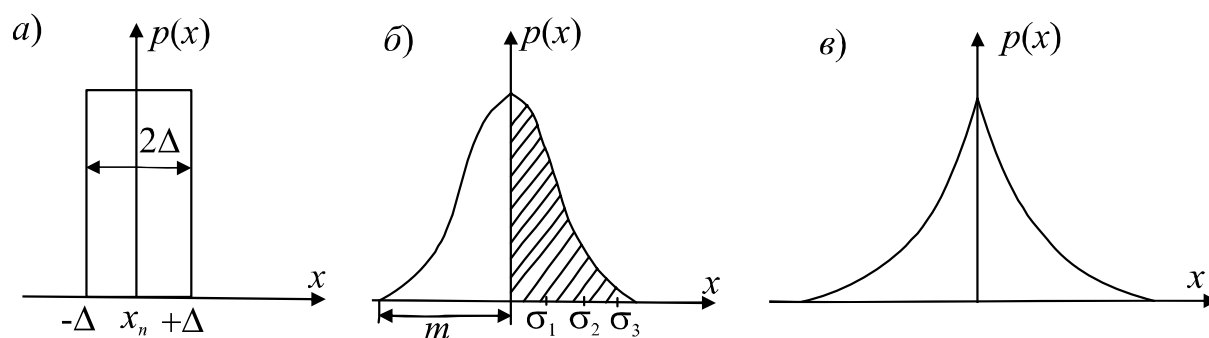


Рис. 2. Ентропійна похибка для різних законів розподілу

У випадку розподілу ймовірності похибки близькому до рівномірного при багаторазовому повторі вимірів величини X_n похибка більша ніж $+\Delta$ і менша $-\Delta$ практично не зустрічаються, а в середині цього інтервалу (2Δ) всі значення похибки рівноймовірні. В цьому випадку, абсолютна величина інтервалу невизначеності, яка залишається після процесу вимірювання, знаходиться і без теорії інформації. Інтервал невизначеності рівний 2Δ і вказування на похибку $\pm\Delta$ характеризує похибку приладу. У більшості приладів закон розподілу ймовірності виражається кривими (б, в) на рис.2; для (б) по мірі величини зростання похибки вказати інтервали невизначеності практично неможливо. Подібний пологий розподіл можна охарактеризувати середнім значенням похибки, але значення максимальної похибки вказати неможливо оскільки в (б) можуть зустрічатися які завгодно великі похибки.

Якщо середньоквадратична похибка δ при нормальному розподілі $\delta = 0.5\%$, то в середньому на кожні три виміри буде попадати похибка 0.5% . Однак, на кожні 22 випробування нам буде траплятись похибка величиною 2δ , тобто 1% , а один раз на 370 і 15000

випробувань буде зустрічатися похибка рівна 3 і 4δ (1.5% і 2%). Щоб у цьому випадку визначити інтервал невизначеності треба приписати ширині похибки якусь Δ . Ця умовна величина може бути рівна середньо ймовірній похибці $\Delta = 0.6745 \sigma$, або $2/3 \sigma$. В цьому випадку, якщо закон розподілу похибки справді є нормальним, то половина всіх похибок, які будуть нам зустрічатися буде менше цього значення, а іншу половину будуть складати похибки що більші $2/3 \sigma$. В цьому випадку вказують, що визначальна похибка вибрана з довірчою ймовірністю $0,5$, що свідчить, що будь-яка похибка, яка зустрічалась має бути менша вибраної при нормальному законі розподілу. Якщо ширину смуги змінити і її вибрати рівною σ , 2σ або 3σ , то при нормальному законі розподілу це буде відповідати довірчій ймовірності 0.67 , 0.95 чи 0.997 . Без теорії інформації вибрати обґрунтовану ширину довірчого інтервалу не можна.

Математичне визначення поняття ентропійного значення похибки.

Вирішення цієї проблеми запропоновано Шеноном: дезінформаційна дія, завади або похибки залежить від її закону розподілу і у зв'язку з цим може бути однозначно вказана шляхом визначення умов $H(x/x_n)$ цього закону розподілу. Однак, досліджуючи дезінформаційну дію завод з різними законами розподілу ймовірності їх амплітуд, він помітив, що однозначної відповідності між потужністю завади і вносимої нею дезінформації (значення її ентропії) не існує, оскільки при одній і тій же потужності завади вносима нею дезінформація різна і залежить від її закону розподілу. При певному середньо квадратичному значенні (рівноцінно повній потужності завади) найбільш дезінформаційну дію (H) мають завади з нормальним законом розподілу ймовірності. При будь-якому іншому законі розподілу ймовірності ентропія завади при тому самому середньо квадратичному значенні завжди менша. Таким чином при довільному законі розподілу ймовірності дезінформаційна дія завади визначається не всією її потужністю, а тільки деякою її частиною, яку Шенон назвав ентропійною потужністю завади. При дослідженні інформаційної здатності різних приладів стараються робити ряд спрощень, оскільки весь час оперувати повною інформацією про закони розподілу дуже складно. В деяких випадках зручніше оперувати не ентропійною потужністю похибки, а ентропійним значенням самої похибки, оскільки ця величина теж визначає дезінформаційну дію. Для усвідомлення поняття ентропії, значення похибки розглянемо ентропію для прикладу рівномірного і нормального законів розподілів ймовірності цих похибок.

$$H\left(\frac{x}{x_n}\right) = - \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \ln p(x) dx \quad (6).$$

Густина ймовірності $p(x)$ для рівномірного закону можна записати так:

$$p(x) = 0 \text{ для } x < -\Delta, x > +\Delta,$$

$$p(x) = \frac{1}{2\Delta} \text{ для } x > -\Delta, x < +\Delta, (|x| < \Delta),$$

$$H\left(\frac{x}{x_n}\right) = - \int_{-\Delta}^{+\Delta} \frac{1}{2\Delta} \ln \frac{1}{2\Delta} dx = \ln 2\Delta$$

Для рівномірного закону розподілу видно, що ентропія похибки дорівнює логарифму інтервалу невизначеності, або можна сказати, що значення інтервалу невизначеності є вели-

чина як знаходиться під знаком логарифма у виразі для H .

Згідно теорії випадкових похибок величина інтервалу невизначеності може бути виражена через значення середньоквадратичної похибки. Для рівномірного закону розподілу,

дисперсія, тобто $\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x) dx$, а в межах рівномірного розподілу:

$$\int_{-\Delta}^{+\Delta} x^2 \frac{1}{2\Delta} dx = \frac{\Delta^2}{3}.$$

Для рівномірного закону розподілу $\sigma = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$, а $\Delta = \sqrt{3} \cdot \sigma$, а тоді ентропія

$$H\left(\frac{x}{x_n}\right) = \ln(2\sqrt{3}\sigma).$$

Тепер припустимо, що похибка вимірюваного пристрою розподілена навколо x_n за нормальним законом, для якого

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

В цьому випадку величина умовної ентропії дорівнює:

$$H\left(\frac{x}{x_n}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \left[\ln(\sqrt{2\pi}\sigma) + \frac{x^2}{2\sigma^2} \right] dx = \ln(\sqrt{2\pi}\sigma) \int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx + \frac{1}{2\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x) dx.$$

Оскільки $\int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx = 1$, а за визначенням поняття дисперсії другий інтеграл дорівнює σ^2 , то

$$H\left(\frac{x}{x_n}\right) = \ln(\sqrt{2\pi}\sigma) + \ln\sqrt{e} = \ln(\sqrt{2\pi e}\sigma).$$

Цей вираз від отриманого раніше, який різко обмежений шириною 2Δ , відрізняється лише виразом, який знаходиться під логарифмом. Звідси випливає, що з точки зору необмеженого розподілу у виді пологої кривої (б) він приводить до отримання точно такої кількості інформації, як і різко обмежений рівномірний розподіл (а). У цьому випадку $2\Delta = (2\pi e)^{1/2}\sigma$, або іншими словами, ефективний інтервал невизначеності, викликаний пологою кривою розподілу, повністю еквівалентний по кількості вносимої дезінформаційної невизначеності, викликаний рівномірною полосою похибок з шириною $2\Delta = (2\pi e)^{1/2}\sigma$. Якщо прилад з рівномірним розподілом (а) з інформаційної точки зору вичерпно характеризується похибкою $\pm\Delta$, що рівна $\Delta = d/2$, то прилад з розподілом похибок за нормальним законом точно в такій же мірі характеризується ефективним значенням похибки:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\pi e}{2}} \sigma \quad (7).$$

Викладений підхід до визначення ефективного значення похибки (в ентропійному змісті) можна застосовувати за будь-яких інтегральних законів розподілу похибки, подібно до того, як поняттям діючого значення електричного струму ми користуємось за будь-якої форми кривої цього струму.

Форма сигналу характеризується коефіцієнтом форми K_ϕ що дорівнює відношенню діючого значення до середнього випрямленого значення змінного струму, (формфактор).

Отже, ентропійним значенням похибки вважається значення похибки з рівномірним законом розподілу яке спричиняє таку саму дезінформаційну дію як і похибка з даним законом розподілу.

Це визначення можна сформулювати так.

Якщо похибка з нормальним законом розподілу має умовну ентропію, то ефективний інтервал невизначеності незалежно від закону розподілу буде дорівнювати

$$2\Delta = \exp\left(\mathbf{H}\left(\frac{x}{x_n}\right)\right), \quad (8)$$

а ентропійне значення похибки, яке визначається як половина від інтервалу невизначеності, буде дорівнювати

$$\Delta = \pm \frac{1}{2} \exp\mathbf{H}\left(\frac{x}{x_n}\right) \quad (9)$$

Таким чином в результаті введення поняття ентропійного значення похибки ми отримали можливість будь-яку похибку з довільним законом розподілу завжди замінити похибкою з рівномірним розподілом з різко обмеженими краями та з тим же значенням ентропії. Це дозволить замінити реальну смугу похибки будь-якого розподілу з плавними спадами еквівалентною їй в інформативному змісті різкообмеженою смугою з рівномірним розподілом ймовірності.

Негентропійний принцип інформації Брілюена.

Брілюен з 1951 – 1956 рр. опублікував ряд праць, які пов'язували теорію інформації з термодинамікою. Для збереження інформації ми мусимо використовувати упорядковані фізичні системи (штрихи, електричні імпульси, намагнічені ділянки і т.д). Ці носії інформації мають одну спільну властивість: вони поступово втрачають збережену в них інформацію, внаслідок взаємодифузії матеріалів, розмагнічування, тощо. Отже інформація, внесена в систему, завжди з певною швидкістю зменшується, в крайньому випадку залишається сталою, але ніколи не зростає.

Коли в систему вноситься упорядкування, на це витрачається енергія, тому впорядкована система має певний запас енергії і може виконувати роботу. Крім того внаслідок недостатньої ізоляції системи від навколишнього простору цей запас енергії неминуче витрачається. З точки зору термодинаміки можливість виконання системою роботи характеризується її від'ємною ентропією (негентропією). Згідно з другим началом термодинаміки приріст ентропії в замкненій системі може бути додатним, вона може лише зростати і ніколи не зменшується. Відповідно негентропія може лише зменшуватись, вона зменшується у міру виконання роботи.

Властивості інформації, як її розуміють в теорії інформації, і властивості термодинамічної ентропії являються тотожними. Тотожними є і формули якими описуються ці два поняття.

Формула Больцмана-Планка:

$$S = k \cdot \ln P .$$

Формула теорії інформації:

$$q = K \cdot \ln N ,$$

S – ентропія; P – число елементарних станів системи; k стала Больцмана; q – інформація; N – число можливих станів системи; K – коефіцієнт, який залежить від вибору системи одиниць. Якщо $K = k$, то інформація буде формально визначатися рівнянням Больцмана-Планка.

Ентропія пов'язана з ймовірністю і можна штучно створити замкнену ізольовану систему з дуже малою ймовірною структурою. Якщо цю систему залишити саму по собі, то вона буде еволюціонувати до більш імовірної структури. На основі цього робимо висновок, що ймовірність має природну тенденцію до зростання, як і ентропія.

Ентропія може інтерпретуватися двояко: як міра безпорядку у фізичній системі, або як міра нестачі інформації про структуру системи. Основний висновок Брілюена полягає в тому, що інформація може бути отримана лише в результаті витрат енергії, тому будь-який дослід який нам дає інформацію про фізичну систему, або будь-які фізичні виміри параметрів системи можуть бути виконані в результаті збільшення ентропії системи чи її оточення. Причому середнє збільшення ентропії згідно з другим началом термодинаміки завжди більше ніж отримувана інформація.

Вихідна гранична визначеність вимірюваної величини.

Намагаючись точніше визначити значення вимірюваної величини, ми на якомусь етапі зіткнемося з неможливістю її подальшого уточнення. Найяскравіше це спостерігається при вимірюванні дискретних величин. Щодо більшості фізичних величин це обмеження є не дуже очевидним, оскільки більшість фізичних величин сприймаються не як дискретні, а як неперервні (аналогові). Однак неперервність вимірюваних фізичних величин є деякою абстракцією або наближенням до дійсних природних явищ. Таким чином фізично можлива ступінь визначення є скінченою і визначається або її власною дискретністю, або флуктуаціями, що обумовлені принциповою дискретністю енергії і речовини. Ця межа визначеності в мікросвіті відома як правило невизначеності Гейзенберга. Енергія термодинамічних флуктуацій, як молекулярних явищ так і явищ електричного струму в замкненому колі визначається рівнянням Нейквіста. Згідно цього рівняння середня потужність термодинамічної флуктуації: $\bar{P}_u = 4k\theta\Delta f$, де k – стала Больцмана; θ – температура; Δf – смуга частот, в якій розглядаються ці флуктуації. Якщо за час вимірювання якоїсь величини буде зроблено n відліків, то потужність термодинамічних флуктуацій усередненого результату буде знижуватися обернено пропорційно до числа результатів, які усереднюються, тобто $\bar{P}_u = 4k\theta \cdot \Delta f / n$.

Однак таке зниження середнього значення потужності флуктуацій буде відбуватися до тих пір поки відліки, які усереднюються, будуть незалежними один від одного, у відповідності з теоремою Котельникова число незалежних відліків функції, яка має граничну частоту Δf за час t дорівнює: $n = 2\Delta f \cdot t$.

Звідси граничне зменшення термодинамічних флуктуацій за рахунок збільшення числа відліків, яке може бути досягнуте, визначається так:

$$\bar{P}_u = \frac{2k\theta}{t} \quad (10)$$

Для електровимірювального приладу який має вхідний опір r , якщо прикладено зовнішню напругу, то діюче значення шумової напруги можна визначити як:

$$\sqrt{\bar{U}_u^2} = \sqrt{\bar{P}_u r} = \sqrt{\frac{2k\theta r}{t}} \quad (11)$$

Середньоквадратична похибка: $\delta_u = \frac{\sqrt{\bar{U}_u^2}}{E} = \sqrt{\frac{2k\theta}{Pt}}$, де P - потужність; t - час.

Розподіл ймовірності теплового шуму підпорядковується закону Гауса (нормальний закон розподілу) тому ентропійне значення похибки, яке вноситься цими значеннями, буде визначатися K для нормального закону розподілу ($K=2,07$). Тобто ентропійне значення похибки, обумовленої флуктуаціями

$$\gamma_u = 2.07\delta_u = \sqrt{\frac{\pi e}{2} \cdot \frac{2k\theta}{Pt}} \quad (12)$$

Таким чином, навіть, якщо вимірювання виконувати при абсолютній температурі θ , то якщо вимірювальний пристрій не вносить втрат то похибка вимірювання неперервної величини не може бути меншою γ_u , яке визначається співвідношенням енергії шуму W_u , яке залежить від температури і енергії ($P \cdot t$), яка споживається приладом від об'єкту вимірювань. Співвідношення (12) для мінімальної можливої похибки γ_u отримано лише на основі того, що шуми підпорядковані нормальному закону розподілу і виходячи із законів термодинаміки. Тому це співвідношення справедливе для любых вимірювальних пристроїв. Зміст цього співвідношення полягає в тому, що вхідна визначеність (негентропія) будь-якої фізичної величини при певній $T \neq 0$ К скінчена і обмежена знайденою величиною похибки γ_u .

Енергетичний поріг чутливості і логарифмічний показник відносної добротності вимірювальних пристроїв.

Поріг чутливості вимірювального пристрою визначений як таке значення вимірювальної величини $x = \Delta$, при якому похибка вимірювань $\gamma = 1$, або 100 %, тому навіть в ідеальному прикладі, в якому шляхом конструктивного вдосконалення втрати інформації зведені до нуля, а

втрата точності $\kappa = \frac{\gamma}{\gamma_u} = 1$, то навіть тепер у прилада буде залишатися поріг чутливості, який

визначається похибкою обумовленою шумом.

Оскільки при нормальній температурі (T) $W_u = 3.5 \cdot 10^{-20}$ Дж, то за енергетичного обміну між вимірювальним пристроєм і об'єктом вимірювання рівного цій величині, або меншому за неї, ніякі виміри неможливі. Отже, ця величина енергії є тим квантом енергії обміну між приладом і об'єктом, який визначає ціну отримання результату вимірювання. Це поняття належить Брілюєну. Виходячи з такого розуміння енергетичних затрат він увів поняття ентропійної ціни виміру, визначаючи її як найменшу можливу кількість негентропії, необхідної при спостереженні, для отримання відповіді на перше двоїчне питання з ймовірністю правильних і неправильних відповідей 50 %. Однак таке визначення цього поняття є дещо спрощеним, оскільки воно ґрунтується на прийнятті для апріорного розподілу ймовірності похибки дискретного закону. Але це припущення приводить Брілюєна до значення ентропійної ціни вимірювання $0.95 \cdot 10^{-23}$ Дж/град., що при температурі 293 К відповідає значенню енергетичного порогу $W_u = 0.28 \cdot 10^{-20}$ Дж. Враховуючи що термодинамічні шуми підпорядковуються нормальному закону розподілу природно допускати, що такому закону підпорядковуються і закони розподілу похибок, тому у відповідності з значенням ентропійного

коефіцієнту для нормального закону $K = \sqrt{\pi e / 2}$ та теоремою Котельникова усереднена потужність флуктуації за час t :

$$\bar{P}_u = \frac{2k\theta}{t}.$$

У вираз цей входить $2k\theta$, а не $4k\theta$ як брав Брілюен, тому отримане значення енергії обміну $3.5 \cdot 10^{-20}$ Дж в $\pi e / \ln 2$ раз більше ніж значення енергетичної ціни отримане Брілюеном.

Внаслідок логарифмічного співвідношення між інформацією і енергією ентропійна і енергетична ціна кожної наступної одиниці інформації зростає. Так якщо для отримання одної десяткової одиниці достатній енергетичний обмін в одну одиницю енергії, то для отримання двох одиниць інформації необхідний обмін в сто одиниць енергії, для трьох – 10000 одиниць енергії.

Висновок: замість понять інформація і енергія величини вимірювання необхідно використовувати термін енергетичний поріг чутливості даного вимірювального пристрою, який більш точно відбиває сутність цього поняття. Тоді для ідеального приладу, в якому усунути всі похибки за виключенням похибки флуктуації вимірювальної величини енергетичний поріг чутливості буде рівний $W_u = 3,5 \cdot 10^{-20}$ Дж, а для реальних вимірювальних приладів реальний поріг чутливості буде більший ідеального у відповідності з η_{en} :

$$C = \frac{W_u}{\eta_{en}}.$$

Енергетичний поріг чутливості. Енергетичний поріг чутливості є узагальненим показником вимірювальних пристроїв за допомогою якого можна однозначно визначити такі характеристики як енергетичний ККД: $\eta_{en} = W_u / C$, втрату точності: $\kappa = \sqrt{C / W_u}$, втрату інформації: $\Delta q = 0.5 \lg(C / W_u)$. З іншого боку енергетичний поріг чутливості є сукупною характеристикою точності, чутливості, споживання і швидкодії вимірювальних пристроїв, оскільки його можна виразити через окремі показники досконалості вимірювальних пристроїв так: враховуючи, що похибка $\gamma_u = \sqrt{W_u / Pt}$, а втрата точності $\kappa = \gamma / \gamma_u$, що енергетичний ККД $\eta_{en} = 1 / \kappa^2$, можемо отримати такий загальний вираз:

$$\eta_{en} = \frac{1}{\kappa^2} = \frac{\gamma_u^2}{\gamma^2} = \frac{W_u}{\gamma^2 Pt} = \frac{W_u}{C}, \quad C = \gamma^2 Pt \quad (13).$$

Цей вираз є узагальненим і він є записом закону про те, що енергетичний поріг чутливості вимірювального пристрою є добуток квадратичної похибки на споживану потужність і на час встановлення похибки вимірювання. В тому випадку, якщо прилад характеризується тільки похибкою нуля, енергетичний поріг чутливості (C) буде просто енергія, яка споживається від об'єкта за час вимірів при рівності вимірювальної величини порогу чутливості приладу.

Поняття енергетичного порогу чутливості можна легко розповсюдити на гальванометр або інші вказівники не рівноваги і виразити його через C по I , або U :

$$\left. \begin{aligned} C &= \Delta_i^2 r t \\ C &= \frac{\Delta_U^2 t}{r} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Тут r – опір кола вказівника нуля приладу. Найбільш цінною властивістю цієї характеристики є принципова обмеженість її числових значень, яка не може бути менша за величину потужності шуму $3.5 \cdot 10^{-20}$ Дж., тобто ніякими удосконаленнями не можна зменшити C . Також характерним є те, що всі інформаційні характеристики вимірювальних приладів, такі як енергетичний ККД, втрата точності і втрата інформації являються тільки функціями співвідношення між дійсними значеннями енергетичного порогу і його граничним значенням C , яке дорівнює $W_{ш}$. У зв'язку з цим виникла доцільність ввести наглядну відносну характеристику, яка б мала бути виражена у відносних одиницях або у відсотках і показувала нам ступінь наближення реальних вимірювальних приладів до межі їх абсолютної досконалості. Такою характеристикою являється $\eta_{ен}$. Однак, оскільки реальні прилади мають енергетичний поріг чутливості в кращих випадках 10^{-12} - 10^{-14} Дж, а потужність $W_{ш} = 3.5 \cdot 10^{-20}$ Дж, то $\eta = W_{ш} / C \approx 10^{-4} - 10^{-8}$ і його вираження у відсотках не є наочним оскільки дає досить малу величину. Тому для характеристики відносної досконалості засобів вимірювань введено більш зручний показник – показник енергетичної добротності, який є логарифмічним його позначенням: $pC = \lg C / \lg W_{ш}$.

Значення логарифмічного показника буде змінюватись від нуля до 100 % для реальних приладів і ним можна оцінювати досконалість цих приладів.

Фізична модель ТЕБ. У роботі використано частинний випадок загальної моделі термоелектричного вимірювального приладу, запропонованої у роботі [5], конкретизований для багатоелементних сенсорів. У цій моделі потік тепла W , який надходить до сенсора, перетворюється у його вихідну напругу U і далі – у сигнал S на виході реєстратора. Враховано специфіку багатоелементних ТЕБ – шуми на контактах між елементами і теплопровідність вздовж міжелементної теплоізоляції. Враховано коефіцієнти перетворень ($W \rightarrow U \rightarrow S$), шуми і швидкодія не тільки сенсора, але й реєструючого приладу. Для цього сенсор і реєстратор розглядаються як аперіодичні ланки динамічної системи.

Методика досліджень. Використано методи теорії динамічних систем, згідно з якою передавальна функція вимірювального приладу $F(p)$, функції сенсора F_t і реєстратора F_r мають вигляд $F(p) = F_t(p)F_r(p)$, де $F_t(p) = \frac{A_t}{\tau_t p + 1}$, $F_r(p) = \frac{K_r}{\tau_r p + 1}$, (15)

A_t – вольт-ватна чутливість ТЕБ, K_r - коефіцієнт підсилення реєстратора, τ_t , τ_r – постійні часу сенсора і реєстратора, p – аргумент перетворення Лапласа.

Результати досліджень. Для обраної вище моделі багатоелементних ТЕБ з послідовним з'єднанням n елементів із врахуванням (10) із загального виразу для інформативності (9) отримуюємо її залежність від числа елементів n :

$$\Omega(n) = \frac{\tau_r + \tau_p}{\tau_r \tau_r} \log \frac{D}{\sqrt{2\pi e} \left(A_t \left(\frac{1}{n} + \frac{r_0}{R_r} \right) u_0 + k_c n \right)}, \quad (16)$$

де D – динамічний діапазон вимірювань, r_0 – електричний опір елемента ТЕБ, R_r – опір реєстратора, u_0 – абсолютна похибка вимірювань електричної напруги реєстратором, k_c – загальна приведена до теплового входу потужність шумів одного елемента

ТЕБ. Характерною особливістю цієї залежності (рис.1) є наявність асиметричного максимуму за

$$n = \sqrt{\frac{k_c}{A_i u_0}}. \quad (17)$$

Наявність цього максимуму зумовлена двома конкуруючими чинниками. Перший з них полягає у тому, що за малої кількості елементів ТЕБ основний внесок у ентропійну похибку Δ (W) дає реєструючий прилад, оскільки в цьому випадку вихідна напруга сенсора U близька до абсолютної похибки реєстратора u_0 . Тому збільшення кількості елементів ТЕБ підвищує вихідну напругу U і призводить до зростання інформативності. Але при $n \sim 10^2 - 10^3$ виявляється інший чинник максимуму – істотними стають теплові і контактні шуми елементів ТЕБ, потужність яких пропорційна кількості елементів.

Асиметрія виявленого максимуму інформативності має практичне значення. Вона вказує на значно більші втрати інформативності при відхиленні від оптимуму в бік меншої кількості елементів, ніж при використанні ТЕБ з кількістю елементів більшою за оптимальну.

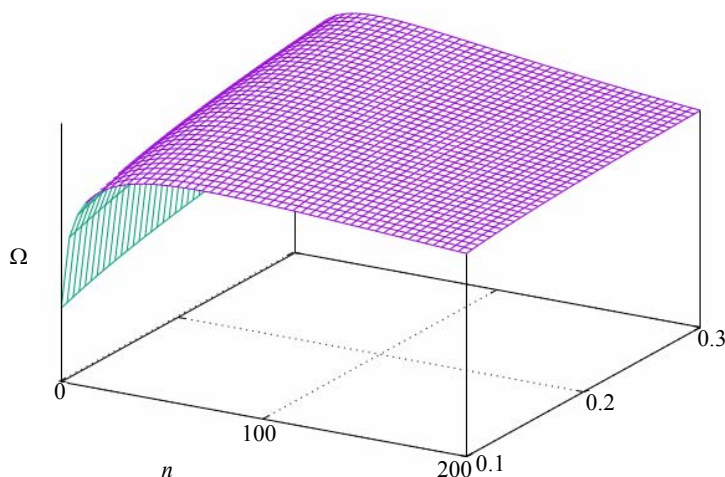


Рис. 3. Залежності інформативності багатоелементних ТЕБ від кількості елементів: $A_i = 1 \text{ В/Вт}$, $k_c = 0.1 \text{ нВт} - 0.3 \text{ нВт}$.

Висновки

1. Розроблено фізичні основи інформаційно-енергетичного опису багатоелементних термоелектричних батарей як сенсорів температури і теплових потоків, а саме – фізичну модель ТЕБ у вигляді аперіодичної лінійної динамічної системи, метод розрахунку залежності інформативності від кількості елементів ТЕБ, оптимізацію ТЕБ за кількістю елементів.
2. Визначено асиметричний максимум інформативності як функції кількості елементів ТЕБ. Визначено оптимальну кількість елементів ТЕБ в залежності від вольт-ватної чутливості елемента ТЕБ і потужності шумів елемента для заданого рівня розрізняльної здатності реєструючого приладу.

Література

1. Demchuk B.N. Tiny thermoelectric batteries for thermogenerators. // J. of Thermoelectricity. -

1994. – №1 - Р. 47-50.
2. Anatyshuk L.I., Demchuk V.N. Miniature thermoelectric batteries. // J. of Thermoelectricity. – 1998. - № 2. - Р. 48-54.
 3. Новицкий П.В. Основы информационной теории измерительных устройств. Л.:Энергия, 1968. - 248 с.
 4. Анатычук Л.И., Лусте О.Я. Микрокалориметрия. - Л.: Выща школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1981. - 160 с.
 5. Luste O.J., On theory of thermoelectric microcalorimeters. // Journal of Thermoelectricity. - 2002. -№ 4. - Р. 11-18.
 6. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
 7. Гишук В.С., Кобилянський Р.Р., Черкез Р.Г. Багатоканальний прилад для вимірювання температури і густини теплових потоків // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 3, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2014. – с. 96-100.
 8. 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.
 9. 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.
 10. Анатичук Л.І., Івашук О.І., Кобилянський Р.Р., Постевка І.Д., Бодяка В.Ю., Гушул І.Я. Термоелектричний прилад для вимірювання температури і густини теплового потоку "АЛТЕК-10008" // Термоелектрика. – № 1. – 2016. – С.76-84.
 11. Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного сенсора медичного призначення // Термоелектрика. – № 4. – 2016. – С.69-77.
 12. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А., Лисько В.В., Пуганцева О.В., Розвер Ю.Ю., Тюменцев В.А. Стенд для градування термоелектричних перетворювачів теплового потоку // Термоелектрика. – № 5. – 2016. – С.71-79.
 13. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А., Кузь Р.В., Маник О.М., Ніцович О.В., Черкез Р.Г. Технологія виготовлення термоелектричних мікробатарей // Термоелектрика. – № 6. – 2016. – С.49-54.
 14. 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 // Термоелектрика. – № 3. – 2017.

Надійшла до редакції 21.08.2017

Анатычук Л.И. ак. НАН України,^{1,2} **Лусте О.Я.** доктор физ.-мат. наук^{1,2},
Кобылянский Р.Р.^{1,2} канд. физ.-мат. наук

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

²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58000, Украина e-mail: anatysh@gmail.com

ИНФОРМАЦИОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛООВОГО ПОТОКА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В работе проанализированы сенсоры температуры и теплового потока как источники измерительной информации. Используются понятия информативности сенсоров и измерительных устройств. Определена информативность микрокалориметров, датчиков температуры и теплового потока. Библиография 14, Рис 3.

Ключевые слова: информационно-энергетическая теория, информативность, энтропийное значение погрешности, энергетический порог чувствительности измерительных приборов, термоэлектрический сенсор температуры и теплового потока.

L.I. Anatyshuk^{1,2} *acad. National Academy of Sciences of Ukraine,*
O.J. Luste^{1,2} *Doctor of Phys.-math. Sciences,*
R.R. Kobylianskyi^{1,2}, *Candidate Phys.-math Sciences*

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

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

INFORMATION-ENERGY THEORY OF MEDICAL PURPOSE THERMOELECTRIC TEMPERATURE AND HEAT FLUX SENSORS

In this paper, temperature and heat flux sensors are analyzed as the source of measurement information. The concept of informativeness of sensors and measuring devices is used. The informativeness of microcalorimeters, temperature and heat flux sensors is determined. Bibliography 13, Fig. 6.

Key words: information-energy theory, informativeness, entropy error value, energy sensitivity threshold of measuring instruments, thermoelectric temperature and heat flux sensor.

REFERENCES

1. Demchuk B.N. (1994). Tiny thermoelectric batteries for thermogenerators. *J. Thermoelectricity*, 1, 47-50.
2. Anatyshuk L.I., Demchuk B.N. (1998). Miniature thermoelectric batteries. *J. Thermoelectricity*, 2, 48-54.
3. Novitskii P.V. (1968). *Osnovy informatsionnoi teorii izmeritelnykh ustroystv [The basics of information theory of measuring devices]*. Leningrad, Energiia [in Russian].
4. Anatyshuk L.I., Luste O.J. (1981). *Mikrokalorimetriia [Microcalorimetry]*. Lviv, Vyscha shkola [in Russian].

5. Luste O.J. (2002). К теорії термоелектричних мікрокалориметрів [On theory of thermoelectric microcalorimeters]. *Термоелектричність - J.Thermoelectricity*, 4, 11-18 [in Russian].
6. Anatychuk L.I. (1979). *Термоелементи і термоелектричні пристрої: довідник [Thermoelements and thermoelectric devices: handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
7. Gischuk V.S., Kobylianskyi R.R., Cherkez R.G. (2014). Багатоканальний пристрій для вимірювання температури і густини теплових потоків [Multi-channel device for temperature and heat flow density measurement]. *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наукових праць. Фізика. Електроніка - Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Collection of Scientific Papers. Physics. Electronics.* (Vol.3, issue 1, pp.96-100) [in Ukrainian].
8. Anatychuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovich I.A. (2014). Калібрування термоелектричних сенсорів теплового потоку [Calibration of thermoelectric heat flow sensors]. *Труди XV Міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні інформаційні та електронні технології" – Proc. of International scientific and practical conference "Modern information and electronic technologies"* (Ukraine, Odessa, May 26-30, 2014). (Vol.2, pp.30-31) [in Ukrainian].
9. Kobylianskyi R.R., Boichuk V.V. (2015). Використання термоелектричних тепломірів у медичній діагностиці [Use of thermoelectric heat flow meters in medical diagnostics]. *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наукових праць. Фізика. Електроніка - Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Collection of Scientific Papers. Physics. Electronics.* (Vol. 4, issue 1, pp.90-96) [in Ukrainian].
10. Anatychuk L.I., Ivaschuk O.I., Kobylianskyi R.R., Postevka I.D., Bodiaka V.Yu., Huschul I.Ya. (2016). Термоелектричний пристрій для вимірювання температури і густини теплового потоку "ALTEC-10008" [Thermoelectric device for temperature and heat flux density measurement]. *Термоелектрика – J.Thermoelectricity*, 1, 76-84 [in Ukrainian].
11. Kobylianskyi R.R. (2016). Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного сенсора медичного призначення [Computer simulation of medical-purpose thermoelectric sensor readings]. *Термоелектрика – J.Thermoelectricity*, 4, 69-77 [in Ukrainian].
12. Anatychuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovych I.A., Lysko V.V., Puhantseva O.V., Rozver Yu.Yu., Tiumentsev V.A. (2016). Стенд для калібрування термоелектричних перетворювачів теплового потоку [Calibration bench for thermoelectric heat flux sensors]. *Термоелектрика – J.Thermoelectricity*, 5, 71-79 [in Ukrainian].
13. Anatychuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovych I.A., Kuz R.V., Manik O.M., Nitsovich O.V., et al. (2016). Технологія виготовлення термоелектричних мікробатарей [Technology for manufacturing thermoelectric microthermopiles]. *Термоелектрика – J.Thermoelectricity*, 6, 49-54 [in Ukrainian].
14. Anatychuk L.I., Yuryk O.E., Kobylianskyi R.R., Roi I.V., Fishchenko Ya.V., Slobodianiuk N.P., et al. (2017). Термоелектричний пристрій для діагностики запальних процесів та неврологічних проявів остеохондрозу хребта людини [Thermoelectric device for the diagnosis of inflammatory processes and neurological manifestations of vertebral osteochondrosis]. *Термоелектрика – J.Thermoelectricity*, 3, [in Ukrainian].

Submitted 21.08.2017



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

ОПТИМІЗАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АНТИМОНІДУ ЦИНКУ ДЛЯ ТЕРМОПАРНИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ

У статті запропонований теоретичний підхід до оптимізації термоелектричних матеріалів, що ґрунтується не лише на експериментальних даних «у чистому вигляді», але й на певних модельних уявленнях про фізичні механізми формування кінетичних коефіцієнтів матеріалу. З числа характеристик, необхідних для визначення термоелектричної добротності матеріалу, аналізуються лише термоЕРС, електропровідність і частина теплопровідності, обумовлена вільними носіями заряду. Граткова частина теплопровідності матеріалу вважається відомою й обернено пропорційною до температури. При цьому розглядаються й порівнюються між собою кілька модельних підходів до опису розсіювання вільних носіїв заряду в матеріалі. Ефективність розробленого підходу ілюструється на прикладі оптимізації термоелектричного матеріалу для термопарних термоелементів на основі антимоніду цинку. Показано, що за умови забезпечення належної концентрації вільних носіїв заряду в цьому матеріалі його термоелектричну ефективність ZT може бути доведено до 0.39 замість 0.2-0.35 за 300 К та до 1.21 замість 0.95 при 600 К.

Ключові слова: оптимізація, термоелектрична добротність, термоелектрична ефективність, концентрація носіїв заряду, температурна й концентраційна залежність добротності, довжина вільного пробігу носіїв заряду, рухливість, домішки, екранування, непараболічність зонного спектру.

Вступ

На даний час попередніми авторами [1,2] розроблено підхід до оптимізації термоелектричних матеріалів для генераторів і охолоджувачів, заснований на використанні експериментально визначених залежностей кінетичних коефіцієнтів цих матеріалів від концентрації носіїв заряду й температури. Будучи математично апроксимовані, ці залежності є вихідними для комп'ютерної оптимізації матеріалів відповідно до режимів та умов їх застосування в конкретних термоелектричних пристроях, у тому числі й для створення так званих функціонально-градієнтних матеріалів, у яких розрахований та практично реалізований неоднорідний розподіл легуючих домішок за довжиною термоелектричних гілок дозволяє підвищити ефективність термоелектричного перетворення енергії, у тому числі за рахунок використання ефекту Томсона та об'ємних ефектів Зеєбека й Пельтьє. Досить плідним під час комп'ютерного проектування подібних матеріалів та пристроїв є використання математичної теорії оптимального керування. Однак на думку автора даної статті крім очевидних переваг цей підхід не позбавлений недоліків. Найбільш істотним з них є не заснований на яких-небудь фізичних уявленнях, і, отже, досить довільний вигляд самих апроксимаційних моделей. Маючи

досить складний вигляд відносно оцінюваних параметрів, ці моделі, хоча й описують із задовільною точністю експериментальні дані, вимагають досить значного часу на побудову й обробку. Крім того об'єм експериментальних даних повинен бути достатньо великим, що вимагає додаткових витрат часу на їхній збір або одержання й наступне зведення до вигляду, придатного для подальшої обробки. Окрім цього отримані моделі, будучи формально-статистичними, а не фізичними, не можуть бути поширені за межі експериментально дослідженої області концентрацій і температур. Тому розробка підходу, позбавленого згаданого недоліку і його апробація на прикладі матеріалу для термопарних термоелементів на основі антимоніду цинку є метою даної статті. Антимонід цинку обраний внаслідок зростаючого інтересу до нього, як екологічно чистого й такого, що не містить дефіцитних компонентів, а, отже, і внаслідок необхідності підвищення його термоелектричної ефективності [3].

Побудова модельних залежностей кінетичних коефіцієнтів термоелектричних матеріалів і їх застосування до оптимізації матеріалу для термопарних термоелементів на основі ZnSb.

Побудову шуканих модельних залежностей почнемо з термоЕРС, оскільки це найбільш простий випадок. Для параболічного зонного спектру, ізотропного або анізотропного, в однодолинному наближенні, або навіть у наближенні декількох еквівалентних долин, вигляд цієї залежності в області домішкової провідності широко відомий [4]. Тому ми зробимо перше модельне припущення, а саме щодо значення показника розсіювання r . Вважаючи, що в актуальній для застосування антимоніду цинку області температур розсіювання вільних носіїв заряду відбувається з незалежною від енергії довжиною вільного пробігу й враховуючи параболічність зонного спектра, прийнемо, що $r = -0.5$. При цьому припущенні загальна формула для термоЕРС набуває вигляду:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right], \quad (1)$$

де k_B – постійна Больцмана, e – заряд електрона, η – зведений хімічний потенціал газу носіїв заряду, $F_r(\eta)$ – інтеграл Фермі, що визначаються в такий спосіб:

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

Зведений хімічний потенціал η в області домішкової провідності визначається з рівняння:

$$\frac{8\pi N_v \sqrt{2m_1^* m_2^* m_3^*} (k_B T)^{3/2} F_{1/2}(\eta)}{h^3 n_0} - 1 = 0, \quad (3)$$

де N_v – число еквівалентних еліпсоїдів, m_1^* , m_2^* , m_3^* – ефективні маси в напрямках головних осей еліпсоїда, T – абсолютна температура, h – постійна Планка, n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду.

Таким чином, співвідношення (1) при врахуванні (2) і (3) повністю визначає модельну температурну й концентраційну залежність термоЕРС, якщо тільки ми будемо вважати слухним також друге модельне допущення, що полягає в незалежності компонентів тензора ефективної маси носіїв заряду від температури.

Запишемо також модельний вираз для числа Лоренца, оскільки він необхідний для визначення концентраційної й температурної залежностей частини теплопровідності термоелектричного матеріалу, обумовленої вільними носіями заряду:

$$L_0(\eta) = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right]. \quad (4)$$

Він, так само, як і вираз для термоЕРС (1), являє собою окремий випадок більш загального виразу [4], що впливає зі зробленого вище модельного допущення щодо показника розсіювання.

Перейдемо тепер до побудови модельного виразу для електропровідності σ термоелектричного матеріалу. При цьому, як і у випадку з термоЕРС, будемо виходити з найбільш загальної формули:

$$\sigma = n_0 e b, \quad (5)$$

де b – рухливість носіїв заряду, інші позначення пояснено вище. При обумовленому модельному припущенні щодо показника розсіювання для рухливості носіїв заряду, наприклад, у напрямку «1» отримується такий вираз:

$$b_1 = \frac{e l_1 \sqrt{m_1 + m_2 + m_3} F_0(\eta)}{3 \sqrt{3 k_B T m_1} F_{1/2}(\eta)}. \quad (6)$$

Аналогічні вирази справедливі для рухливостей у напрямках «2» і «3»:

$$b_2 = \frac{e l_2 \sqrt{m_1 + m_2 + m_3} F_0(\eta)}{3 \sqrt{3 k_B T m_2} F_{1/2}(\eta)}. \quad (7)$$

$$b_3 = \frac{e l_3 \sqrt{m_1 + m_2 + m_3} F_0(\eta)}{3 \sqrt{3 k_B T m_3} F_{1/2}(\eta)}. \quad (8)$$

Із цих виразів ясно, що якщо ефективні маси носіїв заряду припускати відомими й не залежними ні від температури, ні від концентрації носіїв заряду, то моделювання температурної та концентраційної залежностей компонент тензора рухливості зводиться до моделювання відповідних залежностей для довжин вільного пробігу l_1, l_2, l_3 , носіїв заряду. До цього моделювання ми й переходимо.

Оскільки в актуальній для застосування області температур, як традиційно вважається, домінує розсіювання носіїв заряду на акустичних фонах, то на початковому етапі моделювання логічно припустити, що ця довжина визначається в основному температурою й залежить від неї за наступним законом:

$$l_{1,2,3}(T) = l_{1,2,3}(T_0) \frac{T_0}{T}. \quad (9)$$

Саме така залежність довжини вільного пробігу носіїв заряду від температури обумовлює відомий «закон трьох других» Блоха, який для антимоніду цинку в актуальній для застосування області температур вважається таким, що виконується досить добре. Тоді, використовуючи наведені в [5] значення компонентів тензора ефективної маси для антимоніду цинку, а саме: $m_1 = 0.63m_0$, $m_2 = 0.63m_0$, $m_3 = 0.63m_0$, а також значення концентрації носіїв заряду, рівне $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і значення рухливості в напрямку «1» за 300 К $b_1 = 50 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [6], одержимо, що довжина вільного пробігу носіїв заряду $l_1(300) = 31.73 \text{ нм}$. Однак якщо припустити, що зазначена довжина не залежить від концентрації носіїв заряду й при цьому припущенні визначити термоелектричну ефективність антимоніду цинку за 300 К в інтервалі концентрацій

$n_0 = 10^{16} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то виходить, що її максимальне значення в цьому інтервалі складе $ZT = 0.67$, про що буде сказано далі. Настільки великого значення в дійсності не спостерігається. Зазначимо також, що в процесі моделювання ми весь час вважаємо, що граткова теплопровідність антимоніду цинку в напрямку «1» при 300 К становить $\kappa_l = 0.841 \text{ Вт/(м·К)}$, вона обернено пропорційна температурі й не залежить від концентрації вільних носіїв заряду [7].

Припустимо тепер, що навіть за високих температур в антимоніді цинку діють два механізми розсіювання, а саме на фононах та іонізованих домішках і при цьому вони незалежні один від одного. Тоді при розсіюванні з незалежним від енергії перерізом довжина вільного пробігу, обумовлена розсіюванням на домішках з неекранованим потенціалом, із прийнятною точністю дорівнює середній відстані між ними, тобто $n_0^{-1/3}$, якщо домішки вважати однозарядними, і, отже, підсумкова залежність середньої довжини вільного пробігу носіїв від концентрації носіїв заряду й температури визначається виразом:

$$l_{1,2,3}(T, n_0) = \frac{l_{ph}(T_0)(T_0/T)n_0^{-1/3}}{l_{ph}(T_0)(T_0/T) + n_0^{-1/3}}, \quad (10)$$

У цій формулі $l_{ph}(T_0)$ довжина вільного пробігу, обумовлена «чистим» розсіюванням на фононах, припустимо, за $T_0 = 300 \text{ К}$. У наших умовах виходить, що якщо визначити $l_{ph}(T_0)$ з раніше знайденого значення довжини вільного пробігу носіїв за 300 К та $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і використовувати цю модель для визначення термоелектричної ефективності матеріалу за 300 К, то її максимальне значення в раніше обумовленому інтервалі концентрацій носіїв заряду складе $ZT = 0.12$. На відміну від значення, отриманого в рамках попередньої моделі, це значення є, навпаки, занадто малим у порівнянні зі спостережуваним на експерименті. Така ситуація змушує відмовитися від адитивної моделі розсіювання носіїв заряду й перейти до мультиплікативної моделі, яка уявляється цілком виправданою з фізичної точки зору, оскільки, наприклад, зростання концентрації носіїв заряду збільшує частину деформаційного потенціалу, обумовлену всебічним стиском. А це й означає, що механізми розсіювання не є незалежними.

У рамках мультиплікативної моделі довжина вільного пробігу може бути представлена у вигляді:

$$l_{1,2,3}(T, n_0) = l_{1,2,3}(T_0, n_{00})(T_0/T)(n_{00}/n_0)^\gamma, \quad (11)$$

де $l_{1,2,3}(T_0, n_{00})$ – довжини вільного пробігу, визначені з експериментальних даних щодо електропровідності або рухливості носіїв заряду за деяких фіксованих значень температури й концентрації вільних носіїв заряду, припустимо, $T_0 = 300 \text{ К}$ і $n_{00} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Аналіз експериментальних даних, наведених в [6], показує, що, наприклад, для антимоніду цинку, легovanого сріблом, можна з достатнім ступенем точності покласти $\gamma = 0.08552$.

Дамо обґрунтування мультиплікативної моделі (11). Фізична модель, яку ми використовуємо із цією метою, така. Оскільки концентрація легуючих домішок значна, будемо вважати, що навіть за високих температур розсіювання носіїв заряду відбувається головним чином на цих домішках. Більше того, припускаючи, що домішки однозарядні, будемо вважати, що концентрація домішок дорівнює концентрації носіїв заряду. Якщо слушне припущення про те, що показник розсіювання $r = -0.5$, то це означає, що переріз розсіювання носіїв заряду на домішках не залежить від енергії. Однак вважати, що приціальна відстань дорівнює половині середньої відстані між домішками, як це робиться при виведенні формули Конвелл-Вайскопфа, було б некоректним, оскільки за значної концентрації носіїв заряду кулонівський потенціал

домішок екранований. Приймаючи це до уваги, переріз розсіювання приблизно можна визначити як:

$$\sigma_s = \pi r_D^2, \quad (11)$$

де r_D – радіус екранування за Дебаєм.

Розв'язання рівняння Пуассона для електростатичного потенціалу газу носіїв заряду в термоелектричному матеріалі веде до наступного остаточного виразу для довжини вільного пробігу носіїв заряду в ньому:

$$l_{1,2,3} = \frac{e^2 F_{-1/2}(\eta)}{2\pi \varepsilon_{1,2,3}^* \varepsilon_0 k T F_{1/2}(\eta)}, \quad (12)$$

де ε_0 – діелектрична постійна вакууму, $\varepsilon_{1,2,3}^*$ – компоненти тензора «ефективної» діелектричної проникності термоелектричного матеріалу.

З формальної точки зору вираз (12) відрізняється від того, який вийшов би з формули Брукса-Херінга за малих енергій, числовим коефіцієнтом. Однак це не має принципового значення, оскільки «ефективну» діелектричну проникність термоелектричного матеріалу ми оцінюємо з вимоги збігу рухливості носіїв заряду у відповідному напрямку з експериментально спостережуваним значенням, наприклад, за 300 К.

Аналіз виразу (12) з урахуванням (3) показує, що в інтервалі концентрацій носіїв заряду від 10^{16} до 10^{19} см^{-3} довжина їх вільного пробігу в актуальній для застосування антимоніду цинку області температур практично не залежить від концентрації носіїв заряду, а, отже, і домішок, якщо тільки ми вважаємо, що «ефективна» діелектрична проникність термоелектричного матеріалу не залежить від цієї концентрації. Таким чином, прийняття у якості виразу для довжини вільного пробігу носіїв заряду напівемпіричного співвідношення (11) означає, що ми вважаємо «ефективну діелектричну проникність» незалежною від температури, але слабо залежною від концентрації носіїв заряду за законом $\varepsilon_{1,2,3}^* \propto n_0^{0.08552}$. Така залежність відбиває, хоча й суто емпірично, вплив вільних носіїв заряду, і, отже, домішок, внесених шляхом легування, на вихідну «матрицю» термоелектричного матеріалу. Експериментальні дані по рухливості носіїв заряду в антимоніді цинку, легуваному сріблом, показують, що, наприклад, для напрямку «1» справедливе співвідношення:

$$\varepsilon_1^* = 7.01 \cdot (n_0 / 10^{16})^{0.08552}. \quad (13)$$

Результати розрахунків термоелектричної ефективності антимоніду цинку, легуваного сріблом, залежно від концентрації домішки при температурах 300, 400 і 600 К наведено на рис 1 і 2а, б.

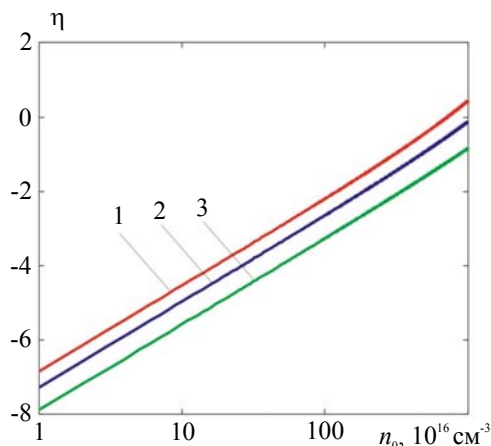


Рис. 1. Залежності хімічного потенціалу носіїв заряду від концентрації легуючих одновалентних домішок при температурах: 1) 300 К; 2) 400 К; 3) 600 К

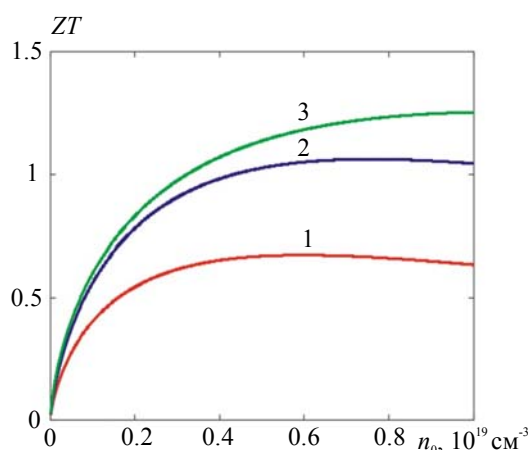


Рис. 2а. Залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку від концентрації легуючих однозарядних домішок без врахування впливу цієї концентрації на рухливість носіїв заряду при температурах: 1)300 К; 2)400 К; 3)600 К

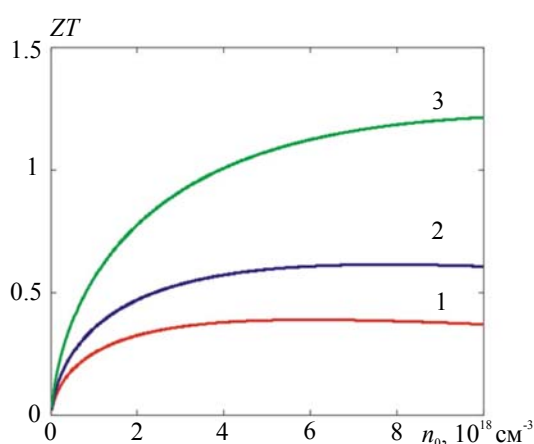


Рис. 2б. Залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку від концентрації легуючих однозарядних домішок з урахуванням впливу цієї концентрації на рухливість носіїв заряду при температурах: 1)300 К; 2)400 К; 3)600 К

З рис. 1 видно, що в усьому розглянутому інтервалі концентрацій носіїв заряду й температур газ носіїв заряду в антимоніді цинку, легovanому сріблом, є неvirодженим або слабо virодженим, оскільки зведений хімічний потенціал є в основному від'ємним і лінійно або майже лінійно залежить від логарифму концентрації носіїв заряду.

З рис. 2а видно, що якщо не враховувати впливу концентрації легуючих домішок на рухливість носіїв заряду, то в розглянутому інтервалі концентрацій за температур 300 і 400 К існують максимуми термоелектричної ефективності, хоча вони слабо виражені, а за температури 600 К такого максимуму не існує. Внаслідок цього максимум термоелектричної ефективності ZT антимоніду цинку, легovanого сріблом, за 300 К рівний 0.67 і досягається за концентрації домішки, рівної $5.5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, за 400 К цей максимум рівний 1.06 і досягається за концентрації домішки, рівної $7.1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. За 600 К наприкінці інтервалу, тобто за концентрації домішки, рівної 10^{19}см^{-3} досягається значення ZT , рівне 1.253. Зсув точки максимуму термоелектричної ефективності в бік більших концентрацій домішок при зростанні температури пояснюється тим, що при збільшенні концентрації домішок, а, отже, і носіїв заряду, швидкість зростання термоЕРС з температурою зменшується.

Однак з рис. 2б видно, що якщо враховувати зниження рухливості носіїв заряду при зростанні концентрації домішок, як це має місце в дійсності, і вважати причиною такого зниження збільшення діелектричної проникності термоелектричного матеріалу при легуванні, то максимуми термоелектричної ефективності при кожній з температур суттєво знижуються. А саме, максимум термоелектричної ефективності ZT антимоніду цинку, легovanого сріблом, за 300 К стає рівним 0.39 і досягається при концентрації домішки, рівної $6 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$, за 400 К цей максимум стає рівним 0.61 і досягається при концентрації домішки, рівної $7.1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. За 600 К

наприкінці інтервалу, тобто за концентрації домішки, рівної 10^{19} см^{-3} досягається значення ZT , рівне 1.21.

Торкаючись співставлення цих результатів з експериментальними даними роботи [3] відзначимо, що максимальні досягнуті в ній значення ZT для антимоніду цинку, отримані в ході дослідження можливостей його оптимізації склали 0.35 за 300-350 К, 0.47 за 400 К та 0.95 за 600 К, із чого випливає, що можливості підвищення термоелектричної ефективності цього матеріалу ще не вичерпані.

У той же час, беручи до уваги непараболічність зонного спектру антимоніду цинку, має певний сенс також розгляд пов'язаного з цією непараболічністю механізму впливу концентрації домішок на рухливість носіїв заряду, а, отже, і термоелектричну ефективність матеріалу. Фізична причина такого впливу полягає в наступному. За наявності непараболічності ефективна маса носіїв заряду зростає зі збільшенням їх концентрації, а, отже, і концентрації домішок. А це повинно безпосередньо вести до зниження рухливості згідно із загальними співвідношеннями (6) – (8). Окрім того залежність ефективної маси від концентрації носіїв заряду внаслідок співвідношення (3) повинна впливати на концентраційну залежність хімічного потенціалу газу носіїв заряду, а, отже, термоЕРС.

Аналіз показує, що якщо вважати ефективну діелектричну проникність термоелектричного матеріалу незалежною від концентрації домішок та рівною 7.01, то для задовільного пояснення експериментальних даних щодо рухливості носіїв заряду в антимоніді цинку, легованому сріблом, необхідно, щоб їх ефективна маса зростала з концентрацією за законом $m^* \propto n_0^{0.166}$. Результати розрахунків термоелектричної ефективності цього матеріалу в раніше обумовленому інтервалі концентрацій та температур у припущенні справедливості зазначеного закону наведені на рис. 3а, б.

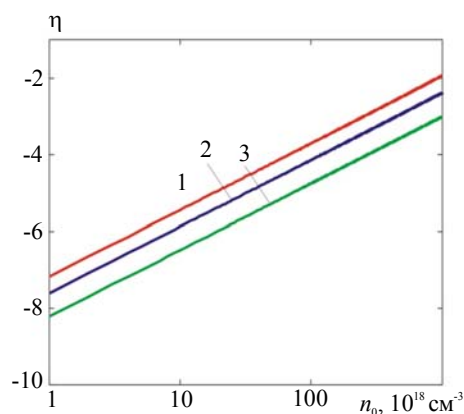


Рис. 3а. Залежності хімічного потенціалу носіїв заряду при наявності непараболічності зонного спектру від концентрації легуючих однозарядних домішок при температурах: 1)300 К; 2)400 К; 3)600 К.

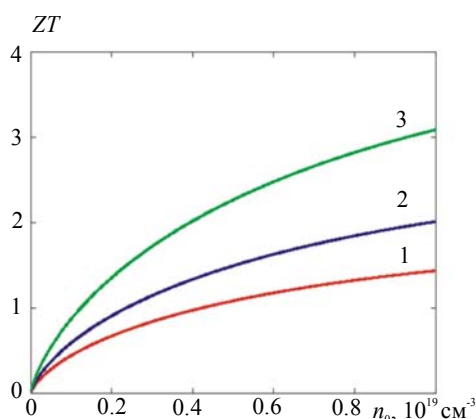


Рис. 3б. Залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку від концентрації легуючих однозарядних домішок з врахуванням непараболічності зонного спектру за температур: 1)300 К; 2)400 К; 3)600 К.

З рисунка 3а видно, що за наявності непараболічності ступінь виродження газу носіїв заряду знижується, оскільки за однакової концентрації носіїв заряду збільшення ефективної маси повинне знижувати їх хімічний потенціал. А це означає, що довжина вільного пробігу носіїв заряду в припущенні сталості діелектричної проникності матеріалу не залежить від концентрації носіїв заряду. Отже, залежність рухливості носіїв заряду від їх концентрації, а, отже, і концентрації домішок, майже повністю обумовлена залежністю ефективної маси від цієї концентрації. З іншого боку зняття виродження газу носіїв заряду призводить до різкого зростання термоЕРС, особливо за високих температур. Саме цими обставинами обумовлені концентраційні залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку, представлені на рис. 3б. У цьому випадку в розглянутому інтервалі концентрацій носіїв заряду, а, отже, і домішок, термоелектрична ефективність ZT антимоніду цинку увесь час зростає, досягаючи наприкінці інтервалу при температурах 300, 400 і 600 К відповідно значень, рівних 1.44, 2.01 і 3.09 відповідно. Таким чином, істотна непараболічність зонного спектру, якби вона була реалізована в антимоніді цинку в інтервалі концентрацій носіїв заряду, а, отже, і домішок, від 10^{16} до 10^{19} см⁻³, стала б потужним фактором підвищення його термоелектричної ефективності.

Насамкінець розглянемо питання про те, який саме ступінь непараболічності зонного спектру потрібний для досягнення високих значень термоелектричної ефективності матеріалу, згаданих вище. Оскільки ми припускаємо, що ефективна маса носіїв заряду залежить від їх концентрації за степеневим законом, то ясно, що енергія носіїв заряду залежить від їх квазіімпульсу за аналогічним законом. Припустимо, що показник степеня в цьому законі дорівнює ν , тобто $\varepsilon(k) \propto k^\nu$. Тоді, за означенням, $m^* \propto k^{\nu-2}$. Але, з іншого боку, завжди $n_0 \propto k^3$. Тому $m^* \propto n_0^{(\nu-2)/3}$. Отже, для реалізації необхідної залежності ефективної маси від концентрації носіїв заряду необхідно, щоб показник ν дорівнював 2.498.

На рис. 4 у відносних одиницях зображено необхідний закон у порівнянні з параболічним законом з одного боку й законом, описуваним моделлю Фіваза, з іншого боку. Ширина дозволеної діркової зони умовно вважається рівною $2\Delta_0$.

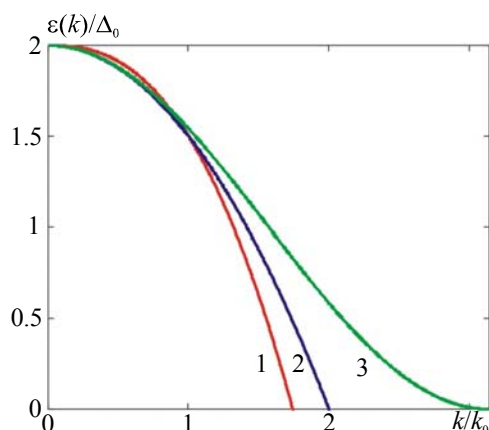


Рис. 4. Зонні спектри носіїв заряду в сплавах системи Zn-Cd-Sb: 1) необхідний для досягнення високої термоелектричної добротності й ефективності сплавів; 2) традиційний параболічний; 3) описуваний моделлю Фіваза

З рисунка видно, що за малих концентрацій носіїв заряду, тобто малих значень k/k_0 найбільшу термоелектричну ефективність забезпечує закон вигляду $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$, а за великих значень концентрації носіїв заряду – закон, описуваний моделлю Фіваза. Традиційний параболічний закон за малих концентрацій носіїв заряду з погляду підвищення термоелектричної ефективності майже не поступається закону, описуваному моделлю Фіваза, але гірший від закону вигляду $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$. Тут, однак, необхідно більш детально пояснити зміст понять «великої» та «малої» концентрацій носіїв заряду. У цьому випадку мається на увазі не

так абсолютне число носіїв заряду, що припадає на одиницю об'єму, як відповідний йому ступінь заповнення дозволеної зони за абсолютного нуля температури. Аналіз показує, що закон вигляду $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$ ефективний за таких концентрацій носіїв заряду, за яких дозволена зона заповнена не більше ніж на 18% своєї ширини. Саме такі концентрації є малими. Тому, враховуючи, що ширини дозволених валентних зон в антимонідах цинку й кадмію досягають 15 еВ [8], слід вважати, що в області домішкової провідності концентрації носіїв заряду, досяжні в цих сполуках, безумовно, малі. Отже, закон виду $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$, якби він був реалізований, для цих сполук був би найкращим. Навпаки, закон, описуваний моделлю Фіваза, стає ефективним за збільшення ступеня заповнення зони. Тому він виявляє себе у кристалах з вузькими дозволеними мінізонами, в яких поверхня Фермі є не замкненою, як в антимонідах кадмію та цинку, а перехідною або відкритою [9].

Висновки

1. Шляхом теоретичних розрахунків, які ґрунтуються на моделюванні температурної й концентраційної залежностей довжини вільного пробігу носіїв заряду, проведено оптимізацію термоелектричного матеріалу на основі антимоніду цинку за концентрацією носіїв заряду.
2. Встановлено, що за умови параболічності зонного спектру антимоніду цинку за температур 300, 400 і 600 К його термоелектрична ефективність ZT може бути доведена до значень, які дорівнюють 0.39, 0.61 і 1.21 відповідно за концентрацій носіїв заряду, що становлять $6 \cdot 10^{18}$, $7.1 \cdot 10^{18}$ і 10^{19} см^{-3} відповідно.
3. Шляхом моделювання концентраційної залежності ефективної маси носіїв заряду за умови незалежності довжини вільного пробігу від їх концентрації встановлено, що експериментальні дані щодо рухливості носіїв заряду в антимоніді цинку можуть бути задовільно пояснені не лише слабкою залежністю «ефективної» діелектричної проникності матеріалу від концентрації носіїв заряду, але й непараболічністю зонного спектру останнього, що має вигляд $\varepsilon(k) \propto k^{2.498}$. Однак якби таку непараболічність було реалізовано в антимоніді цинку, то за концентрації носіїв заряду, рівної 10^{19} см^{-3} його термоелектрична ефективність ZT могла б бути доведена до значень, які становлять 1.44, 2.01 та 3.09 за температур 300, 400 та 600 К відповідно.

Література

1. Анатычук Л. И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов / Л. И. Анатычук, В. А. Семенюк., 1992. – (Черновцы: Прут).
2. Анатычук Л. И. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. / Л. И. Анатычук, Л. Н. Вихор., 2012. – 180 с. – (Черновцы-Киев: Институт термоэлектричества).
3. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида $ZnSb$ / [М. И. Федоров, Л. В. Прокофьева, Ю. И. Равич та ін.]. // ФТП. – 2014. – С. 448–453.
4. Гольцман Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов – М.: Наука, 1972. – С. 320.
5. Mlnarikova L. The transport phenomena of pure and doped p-type $ZnSb$ / L. Mlnarikova, A. Triska, L. Storar. // Czech. J. Phys. – 1970. – P. 63–72.
6. Костур Н.Л., Псарев В.И. Электрические свойства легированных монокристаллов соединения $ZnSb$ // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1967. – №2. – С.39-43.

7. Горский П.В. Решеточная теплопроводность термоэлектрических материалов на основе Zn-Cd-Sb // Термоэлектричество. – 2016. – №5. – С.24-31.
8. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения A^IVB^V . – М.: Наука, 1978. – 256с.
9. Горский П.В. Об условиях высокой добротности и методиках поиска перспективных сверхрешеточных термоэлектрических материалов // Термоэлектричество. – 2015. – №3. – С.5-14.

Надійшла до редакції 28.08.2017

Горский П. В., докт. физ.-мат. наук

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

ОПТИМИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ЦИНКА ДЛЯ ТЕРМОПАРНЫХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

В статье предложен теоретический подход к оптимизации термоэлектрических материалов, основывающийся не только на экспериментальных данных «в чистом виде», но и на определенных модельных представлениях о физических механизмах формирования кинетических коэффициентов материала. Из числа характеристик, необходимых для определения термоэлектрической добротности материала, анализируются только термоЭДС, электропроводность и часть теплопроводности, обусловленная свободными носителями заряда. Решеточная часть теплопроводности материала считается известной и обратно пропорциональной температуре. При этом рассматриваются и сравниваются между собой несколько модельных подходов к описанию рассеяния свободных носителей заряда в материале. Эффективность разработанного подхода иллюстрируется на примере оптимизации термоэлектрического материала для термопарных термоэлементов на основе антимонида цинка. Показано, что при обеспечении надлежащей концентрации свободных носителей заряда в этом материале его термоэлектрическая эффективность ZT может быть доведена до 0.39 вместо 0.2-0.35 при 300К и до 1.21 вместо 0.95 при 600К.

Ключевые слова: оптимизация, термоэлектрическая добротность, термоэлектрическая эффективность, концентрация носителей заряда, температурная и концентрационная зависимость добротности, длина свободного пробега носителей заряда, подвижность, примеси, экранирование, непараболичность зонного спектра.

P.V.Gorskyi Doctor fiz.-mat. science

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

OPTIMIZATION OF MATERIALS BASED ON ZINC ANTIMONIDE FOR THERMOCOUPLE THERMOELEMENTS

This paper offers a theoretical approach to the optimization of thermoelectric materials, based not only on the experimental data "in pure form", but also on certain model approximations of physical

mechanisms for the formation of the kinetic coefficients of material. From amongst the characteristics required to determine the thermoelectric figure of merit of material, only the thermoEMF, the electrical conductivity, and part of the thermal conductivity due to free charge carriers are analyzed. The lattice component of material thermal conductivity is considered to be known and inversely proportional to temperature. In the process, several model approaches to the description of free charge carrier scattering in material are considered and analyzed. The efficiency of the developed approach is illustrated by the example of optimization of thermoelectric material for thermocouple thermoelements based on zinc antimonide. It is shown that with the provision of a proper concentration of free charge carriers in this material, its thermoelectric figure of merit can be brought to 0.39 instead of 0.2 – 0.35 at 300K and to 1.21 instead of 0.95 at 600K. Bibl. 9, Fig. 4.

Key words: optimization, thermoelectric figure of merit, charge carrier concentration, temperature and concentration dependence of figure of merit, mean free path of charge carriers, mobility, impurities, shielding, band spectrum nonparabolicity.

References

1. Anatyshuk L.I., Semenyuk V.A. (1992). *Optimalnoie upravleniie svoistvami termoelektricheskikh materialov i priborov [Optimal control of the properties of thermoelectric materials and devices]*. Chernivtsi: Prut [in Russian].
2. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Funktsionalno-gradientnyie termoelektricheskiie materialy [Functionally graded thermoelectric materials]*. Chernivtsi-Kyiv: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
3. Fedorov M.I., Prokofyeva L.V., Ravich Yu.I., Konstantinov P.P., Pshenai-Severin D.A., Shabaldin A.A. (2014). Termoelektricheskaiia effektivnost intermetallida ZnSb [Thermoelectric efficiency of ZnSb intermetallide]. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov – Semiconductors*, 48, 4, 448 – 453 [in Russian].
4. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyyie termoelektricheskiie materialy na osnove Bi₂Te₃ [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi₂Te₃]*. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Mlnarikova L., Triska A., Storac L. (1970). The transport phenomena of pure and doped p-type ZnSb. *Czech. J. Phys.*, B20, P.63–72.
6. Kostur N.L., Psarev V.I. (1967). Elektricheskiie svoistva legirovannykh monokristallov soiedineniia ZnSb [Electric properties of doped single crystals of ZnSb compound]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika – News of Higher Educational Institutions. Physics*, 2, 39 – 43 [in Russian].
7. Gorskyi P.V. (2016). Reshetochnaia teploprovodnost termoelektricheskikh materialov na osnove Zn-Cd-Sb [Lattice thermal conductivity of thermoelectric materials based on Zn-Cd-Sb]. *Termoelektrichestvo – J. Thermoelectricity*, 5, 24 – 31 [in Russian].
8. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyyie soiedineniia A^{II}B^V [Semiconductor compounds A^{II}B^V]*. Moscow: Nauka [in Russian].
9. Gorskyi P.V. (2015). Ob usloviiah vysokoi dobrotnosti i metodikakh poiska perspektivnykh sverhreshetochnykh 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].

Submitted 28.08.2017

УДК 537.32

Маник О. М. канд. фіз.-мат. наук,
Маник Т. О. канд. фіз.-мат. наук,
Білинський-Слотило В. Р. канд. фіз.-мат. наук

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

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

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ Й МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В КРИСТАЛАХ *ZnSb*

*Розроблено комплексний підхід для розрахунків параметрів електронної будови гібридних орбіталей, що відповідають нееквівалентним міжатомним відстаням у низькосиметричних кристалах A^IVB^V , A^IVB^{VI} , $A^III B^V$ (бінарних сполук). На основі квантовомеханічного та квантостатистичного підходів проведено розрахунки енергії Фермі, ефективних зарядів, ефективних радіусів, а також перерозподілу електронної густини, енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) *ZnSb*. Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів одержання нових матеріалів на основі *ZnSb* n- та p- типу, що володіють високою чутливістю, стабільністю та ідентичністю характеристик, особливо необхідних для термоперетворювачів метрологічного призначення. Бібл. 8, Рис. 3, Табл. 1.*

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

Вступ

Дана робота є продовженням початих в [1–5] досліджень природи хімічного зв'язку у низькосиметричних кристалах *ZnSb* за допомогою розробленого нами підходу [6]. У якості об'єкта дослідження не випадково був обраний *ZnSb*. Це перспективний матеріал для використання в термоелектричних приладах. Детальний огляд праць, присвячених дослідженню фізичних властивостей, кристалічної структури й технології одержання *ZnSb* зроблено в [7]. Цей матеріал має високі значення термоелектричної добротності. Цікавими є його анізотропні властивості з погляду побудови теоретичних моделей синтезу нових штучних композитних матеріалів. Специфічні особливості цього матеріалу разом з високим рівнем вивченості дозволяють проводити побудову різних теоретичних моделей шляхом розв'язання обернених задач [8], що відображають природу речовини на всіх етапах дослідження й описати залежність властивостей досліджуваного матеріалу від складу, кристалічної структури, параметрів енергетичного спектру.

Однак слід також зазначити що низка питань, які стосуються технології одержання високоякісних матеріалів на основі антимоніду цинку, залишаються відкритими й мають суперечливий характер. Так, діаграма стану цинк-сурма, наведена в [7], яка є найбільш розумним

компромiсом між наявними зараз літературними даними, не пояснює характеру фазових перетворень у цій системі як між твердими фазами, так і в області плавлення. Термодинамічні константи антимонідів цинку майже не досліджені.

У зв'язку із цим особливо важливим і актуальним стає виконання досліджень, що дають можливість кількісно описати взаємозалежність макроскопічних властивостей досліджуваних матеріалів з їхніми мікроскопічними характеристиками з позицій природи хімічного зв'язку. Комбінація принципів двох різних підходів – теоретичного й експериментального – не є механічним об'єднанням яких-небудь понять або прийомів розрахунку. Теоретичне осмислення численних емпіричних залежностей пов'язане з переглядом системи усталених поглядів на проблему міжатомної взаємодії, з появою якісно нових, нестандартних уявлень, які не лише не є результатом послідовного розвитку різних напрямків існуючих теорій, але й заперечують деякі з них. Тому шлях до розв'язання задачі лежить через аналіз емпіричного матеріалу й квантовомеханічний теоретичний опис взаємозв'язку властивостей елементів та утворених ними сполук.

Квантовомеханические моделі електронної будови ZnSb

У роботі [6] аналіз емпіричної інформації про властивості елементів і електронну будову утворених ними сполук проводився з позицій іонних радіусів R_u .

Було побудовано напівфеноменологічні рівняння, що пов'язують величину R_u з числом електронів n на орбіталях атомів. Найбільш прості співвідношення було отримано шляхом постулювання лінійної залежності числа електронів у зовнішній оболонці атома від логарифма його фермієвського радіуса. Взаємозв'язок тангенса кута нахилу прямолінійних залежностей $\text{tg}\alpha = \Delta \lg R_u / \Delta n$ та електронегативностей виключає можливість довільної зміни величин, що співставляються.

Гарне узгодження комплексу дослідних даних дає постульована у [6] залежність:

$$\lg R_u^x = \lg R_{ua}^0 - x \text{tg}\alpha, \quad (1)$$

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

Оскільки рівняння (1) описує зміну R_u атомів A і B зі зміною числа електронів на орбіталях кожного з них, то за умови рівності абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів, залежність (1) набуває вигляду системи рівнянь:

$$\lg R_{uA}^{+x} = \lg R_{uA}^0 - x \text{tg}\alpha_A \quad (2)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^0 + x \text{tg}\alpha_B \quad (3)$$

$$d_1 = R_{uA}^{+x} + R_{uB}^{-x} \quad (4)$$

З позицій квантовомеханічного підходу формально система рівнянь (2) – (4) розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних хмар з різним рівнем щільності на межі. Тому необхідні додаткові критерії, що дозволяють перевести систему (2) – (4) на мову квантової хімії. Для цього необхідно проаналізувати залежність міжатомних відстаней від ефективних зарядів: $d_1 = f(z_{ef})$. Виявилось, що в будь-якій точці цієї залежності, крім $d_1 = d_{min}$, щільність станів на границі іонів різна. Для визначення ефективних зарядів і ефективних радіусів у зв'язках слід врахувати, що при $d_1 < d_{min}$ утворення зв'язку ($A - B$) супроводжується відходом електронів, на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто зв'язок стає донорним. При цьому видалення електронів ($+\Delta q$) або їх локалізація ($-\Delta q$) на даному напрямку зв'язку однаково змінює значення зарядів, які має дана пара при $d_1 = d_{min}$.

За такого підходу система (2) – (4) переходить у систему:

$$d_1 = R_{uA}^{zA} + R_{uB}^{zB} \quad (5)$$

$$\lg R_{uA}^{zA} = \lg R_{uA}^0 - \left(z_{\min_A} + \frac{\Delta q}{2} \right) \operatorname{tg} \alpha_A \quad (6)$$

$$\lg R_{uB}^{zB} = \lg R_{uB}^0 - \left(z_{\min_B} + \frac{\Delta q}{2} \right) \operatorname{tg} \alpha_B \quad (7)$$

Функція $d_1 = f(z_{ef})$ розрахована в рамках кристалохімічного підходу ($x_A = -x_B$), коректна з квантовомеханічної точки зору лише за $d_1 = d_{\min}$, але цього досить, щоб система (5)–(7) розв'язувалась за відомого значення d_1 .

Ефективні заряди та ефективні радіуси атомів НГО в кристалах ZnSb

Особливістю хімічного зв'язку в кристалах ZnSb є те, що кожен атом Zn у своєму найближчому оточенні має три атоми Sb і один атом Zn, а кожен атом Sb має три найближчі атоми Zn і один атом Sb. Усього є п'ять НГО, різних як за міжатомними відстанями, так і за складом компонентів ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – що відповідають зв'язкам Zn-Sb різної довжини та φ_4 (Sb-Sb) і φ_5 (Zn-Zn)).

Для розв'язання поставленої задачі система (5) – (7) записувалась для кожної i -ї НГО, а потім шляхом розв'язання оберненої задачі за відомими міжатомними відстанями d_1 ($1 \leq i \leq 5$) визначались $R_{uZn}^{(i)}$, $R_{uSb}^{(i)}$, Δq . При цьому точність розрахунків обмежувалась точністю експериментальних методів знаходження міжатомних відстаней. Похибка за такого підходу для всіх НГО ($1 \leq i \leq 5$) не перевищувала 0.01 %.

Необхідні для проведення розрахунків значення R_{Zn}^0 , R_{Sb}^0 , $\operatorname{tg} \alpha_{Zn}$ і $\operatorname{tg} \alpha_{Sb}$ були знайдені за методикою [6]. У результаті проведених розрахунків були отримані числові значення:

$$\begin{aligned} R_{Zn}^0 &= 1.37 \text{ \AA}; & R_{Sb}^0 &= 1.45 \text{ \AA}; \\ \operatorname{tg} \alpha_{Zn} &= 0.135; & \operatorname{tg} \alpha_{Sb} &= 0.074. \end{aligned} \quad (8)$$

Далі в даній роботі було побудовано діаграму $d_1 = f(x)$. На рис. 1 наведено залежність міжатомних відстаней d_1 зв'язків φ_i ($Zn_x - Sb_{-x}$) (в ангстремах) від ефективних зарядів x у діапазоні $-4 \leq x \leq 4$. Мінімум на цій залежності реалізується за $d_{\min} = 2,7233 \text{ \AA}$, який перевищує реальні міжатомні відстані уздовж φ_1 (Zn – Sb), φ_2 (Zn – Sb) і менший за d_3 для зв'язків φ_3 (Zn – Sb). Результати розрахунків ефективних радіусів R_{ui} , міжатомних відстаней d_i , перерозподілу електронної щільності Δq наведені в таблиці.

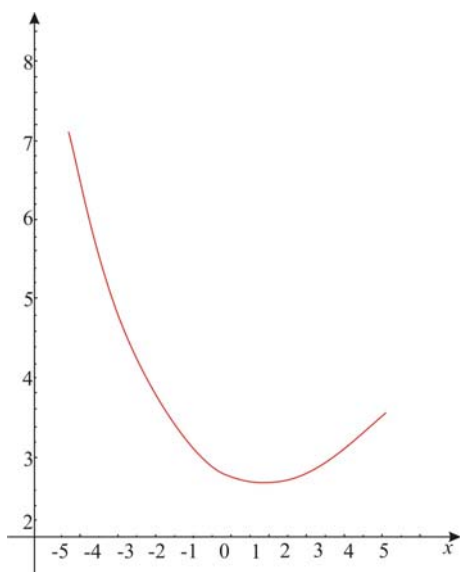


Рис. 1. Діаграма $d_1 = f(x)$ зміни ефективних зарядів атомів Zn та Sb в залежності від довжини зв'язків між ними

Таблиця

Ефективні заряди, ефективні радіуси та енергії дисоціації
 нееквівалентних гібридних орбіталей у кристалах ZnSb

$R_u, \Delta q, D_j$ \ φ_j	φ_1 (Zn-Sb)	φ_2 (Zn-Sb)	φ_3 (Zn-Sb)	φ_4 (Sb-Sb)	φ_5 (Zn-Zn)
$d_j^{ексн}$ (Å)	2.64	2.64	2.76	2.80	2.82
$d_j^{теор}$ (Å)	2.6455	2.644	2.766	2.7943	2.8203
R_u^{Zn} (Å)	0.98	0.975	1.021	–	1.41
R_u^{Sb} (Å)	1.664	1.669	1.745	1.3975	–
R_u^{Zn} / R_u^{Sb}	0.589	0.585	0.585	–	–
Δq зв'язку φ_j	0.0874	0.0279	-0.0169	0.0345	0.029
D_j (eV)	1.5544	1.5526	1.4808	2.3327	1.1955

Таким чином, у результаті використання квантовомеханічної інтерпретації емпіричного матеріалу шляхом комбінації принципів різних підходів – теоретичного й експериментального – у єдиному кількісному методі розрахунків електронної будови речовини в даній роботі було отримано залежність енергій зв'язків НГО від їх довжин та електронних конфігурацій атомів у кристалах ZnSb. На відміну від роботи [6] у даній роботі побудову робочої формули виконано з урахуванням вимог теорії подібності, внаслідок чого вираз для енергії зв'язків НГО в кристалах ZnSb набуває вигляду:

$$D_{A-B}^{(j)} = \frac{C_1 (R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(\operatorname{tg} \alpha_A + \operatorname{tg} \alpha_B)} \left(\frac{C_2 d_j}{d_j^2 - R_{uA} R_{uB}} - \frac{1}{d_j} \right), \quad (9)$$

де $R_{uA(B)}^0$ і $\operatorname{tg} \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2) – (4) для атомів A і B , а R_{uA} і R_{uB} – ефективні радіуси їх іонів у зв'язку ($A-B$) довжиною d_i ($1 \leq i \leq 5$); C_1 та C_2 – постійні.

C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії, таких, як потенціали іонізації, ефекти екранування, електронегативність, із ефективними радіусами й міжатомними відстанями. У випадку використання несистемних одиниць, коли відстань вимірюється в ангстремах C_1 – вимірюється в електронвольтах. C_2 – коефіцієнт, що залежить від типу кристалічної структури, хімічного зв'язку й відображає кількісно зв'язок між коефіцієнтами $\operatorname{tg} \alpha_A$ і $\operatorname{tg} \alpha_B$ з рівнянь (2) – (4) з величинами d_j та R_{uA}/R_{uB} – з урахуванням вимог теорії подібності коефіцієнт C_2 вибирається безрозмірним.

При розв'язанні самоузгодженої варіаційної задачі у першому наближенні коефіцієнти C_1 і C_2 вибиралися однаковими. Результати розрахунків енергії зв'язків окремих НГО для $C_1 = C_2 = 1$ наведені також у таблиці.

З метою розширення можливостей проведення розрахунків за допомогою формули (9) на рис. 2 – 3 наведені залежності D_{ZnSb} як функції C_1 і C_2 . Характерним для обох залежностей є те, що зі зростанням C_1 та C_2 чисельне значення D_j зростає, що може відображати залежність D_j від кристалічної структури речовини, природи хімічного зв'язку, ступенів легування, наявності поліморфних та фазових перетворень.

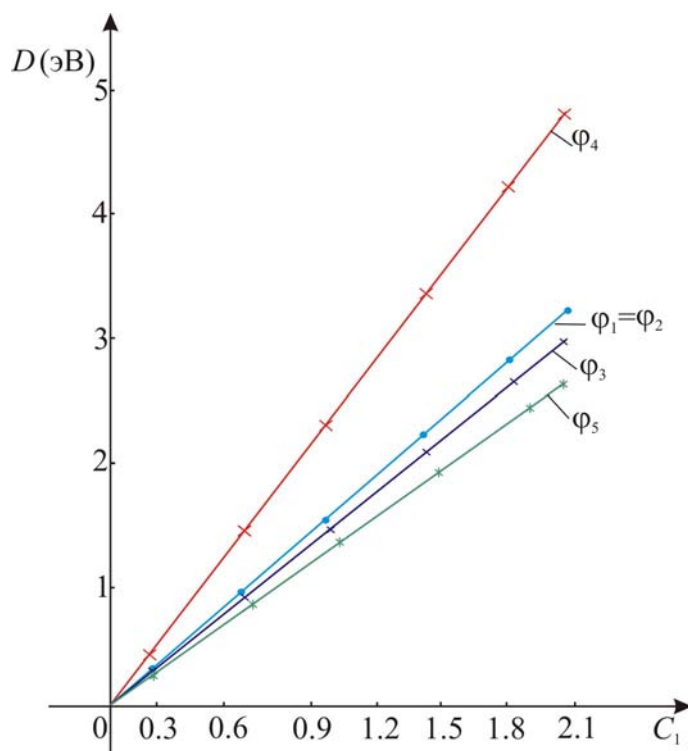


Рис. 2. Залежність енергії дисоціації D_j нееквівалентних хімічних зв'язків від значень коефіцієнта C_1

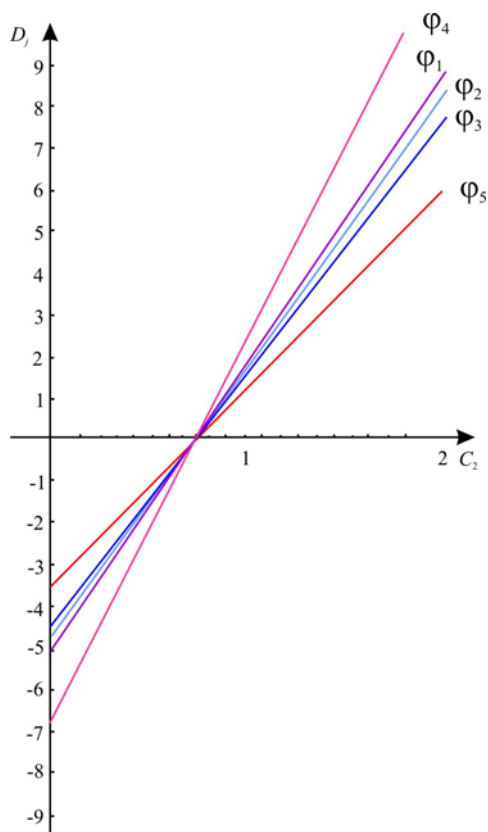


Рис. 3. Залежність енергії дисоціації D_j нееквівалентних хімічних зв'язків від значень коефіцієнта C_2

Особливо цікавою, на наш погляд, є область в околі $C_2 = 0.75$, де відбувається інверсія знаку носіїв заряду. Такий підхід може не тільки дати відповідь на запитання чому це відбувається, але й може вказати послідовність технологічних прийомів для отримання кристалів $ZnSb$ з певним типом провідності та необхідним набором фізико-хімічних властивостей.

Обговорення результатів

Аналіз отриманих у даній роботі результатів показав, що наведені в роботі напівемпіричні залежності можна використовувати не тільки для розрахунків енергії зв'язків окремих НГО в кристалах $ZnSb$, але й для розробки технологічних режимів одержання нових термоелектричних матеріалів на основі $ZnSb$ з певним типом провідності й набором фізико-хімічних властивостей.

Можливості єдиної фізичної інтерпретації наведених рівнянь дозволяють використовувати досягнення в описі взаємозв'язку індивідуальних характеристик атомів при вивченні міжатомної взаємодії в сполуках, що різняться за стехіометрією, структурою, типом хімічних зв'язків та фізико-хімічними властивостями.

Висновки

1. На основі квантово-механічного та квантово-хімічного підходів розроблено методику застосування НГО для розрахунків міжатомної взаємодії у кристалах $ZnSb$.
2. Проведені розрахунки перерозподілу зарядів на НГО, що характеризують утворення донорного або акцепторного зв'язку.
3. Розроблена методику та проведено розрахунки енергії розриву нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах $ZnSb$.
4. Отримані в роботі результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії та можуть бути використані при розробці технологічних режимів синтезу нових термоелектричних матеріалів на основі $ZnSb$ *n*- та *p*-типів провідності.

Література

1. Manik O.N. Zinc Antimonide 1. Physical properties, crystalline structure. Chemical bond / O.N. Manik // Journal of Thermoelectricity. – 1999. – С. 5–25.
2. Manik O.N. Zinc Antimonide 2. Investigation of Chemical Bond by Vibration Theory Methods / O.N. Manik // Journal of Thermoelectricity. – 2000. – С. 38–49.
3. Маник О.М. Молекулярна модель та хімічний зв'язок у кристалах $ZnSb$ / О.М. Маник // Вісник Чернівецького університету. Фізика. – 1999. – С. 70–71.
4. Маник О.М. Силові сталі у кристалах $ZnSb$ / О.М. Маник // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. – 1999. – С. 111–112.
5. Маник О. М. Тверді розчини антимонідів кадмію та цинку. Хімічний зв'язок / О. М. Маник, О. І. Єрмоєнко. // Фізика і хімія твердого тіла. –2008. – №3. – С. 454–456.
6. Manik O. N. Peculiarities of Electronic structure of Hybrid orbitals and interatomic interaction in Cadmium antimonide crystals / O. N. Manik, T. O. Manik, V. R. Bilinsky-Slotylo. // Journal of Thermoelectricity.. – 2016. – №5. – С. 57–64.

7. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$ / В. Б.Лазарев Б., В. Я. Шевченко, Я. Х. Гринберг, В. В. Соколов., 1978. – 256 с. – (М.: Наука).
8. Маник О. М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві / О. М. Маник., 1999. – 432 с. – (Україна. – Чернівці: Прут).

Надійшла до редакції 15.08.2017

Маник О. Н. канд. физ.-мат. наук,^{1,2}

Маник Т. О. канд. физ.-мат. наук,^{1,2}

Билинский-Слотыло В. Р. канд. физ.-мат. наук^{1,2}

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

²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина
e-mail: anatyach@gmail.com

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛАХ ZnSb

Разработан комплексный подход для расчетов параметров электронного строения гибридных орбиталей, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в низкосимметричных кристаллах $A^{II}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ (бинарных соединений). На основе квантовомеханического и квантостатистического подходов проведены расчеты энергии Ферми, эффективных зарядов, эффективных радиусов, а также перераспределения электронной плотности, энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО) ZnSb. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов получения новых материалов на основе ZnSb n- p типа, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и идентичностью характеристик, особенно необходимых для термопреобразователей метрологического назначения. Библ., Рис.

Ключевые слова: неэквивалентные гибридные орбитали, эффективные заряды, эффективные радиусы, энергия диссоциации.

O.M. Manik, Candidate Phys.-math. Sciences^{1,2}

T.O. Manik, Candidate Phys.-math. Sciences^{1,2}

V.R. Bilinsky-Slotylo, Candidate Phys.-math. Sciences^{1,2}

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

²Yurii Fedkovych Chenivtsi National University, 2, Kotsiubynskiyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine; e-mail: anatyach@gmail.com

PECULIARITIES OF ELECTRONIC STRUCTURE AND INTERATOMIC INTERACTION IN ZnSb CRYSTALS

A complex approach has been developed for calculating the electronic structure parameters of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in low-symmetry AIBV, AIBVI, AIIIBV crystals (binary compounds). 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) have been performed. The obtained results can be used in the development of technological modes for the production of new materials based on n- and p-type ZnSb, which possess high sensitivity, stability, and characteristics identity, especially necessary for thermal converters of metrological application. Bibl. 8, Fig. 3, Table 1.

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

References

1. Manik O.N. (1999). Zinc antimonide 1. Physical properties, crystalline structure. Chemical bond. *J. Thermoelectricity*, 4, 5 – 25.
2. Manik O.N. (2000). Zinc antimonide 2. Investigation of chemical bond by vibration theory methods. *J. Thermoelectricity*, 4, 38 – 49.
3. Manik O.M. (1999). Molekuliarna model ta khimichniy zviazok u krystalakh ZnSb [Molecular model and chemical bond in ZnSb crystals]. *Naukovy visnyk Chernivetskoho universytetu. Fizyka – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics*, 63, 70 – 71 [in Ukrainian].
4. Manik O.M. (1999). Sylovi stali u krystalakh ZnSb [Force constants in ZnSb crystals]. *Naukovy visnyk Chernivetskoho universytetu. Fizyka – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics*, 57, 11 – 112 [in Ukrainian].
5. Manik O.M., Yeriomenko O.I. (2008). Tverdi rozchyny antymonidiv kadmiiu ta zinku. Khimichniy zviazok [Solid solutions of cadmium and zinc antimonides. Chemical bond]. *Fizyka i khimiiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 9(3), 454 – 465 [in Ukrainian].
6. O.N. Manik, T.O. Manik, V.R. Bilinsky-Slotylo (2016). Osobennosti elektronnoogo stroieniia hibridnykh orbitalei i mezhatomnogo vzaimodeistviia v kristallakh antimonida kadmiiia [Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals]. *Termoelektrichestvo - J. Thermoelectricity*, 5, 57 – 64 [in Russian].
7. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). Poluprovodnikovyye soiedineniia gruppy A^{II}B^V [Semiconductor compounds of A^{II}B^V group]. Moscow: Nauka [in Russian].
8. Manik O.M. (1999). Bahatofaktornyi pidkhid v teoretychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials science]. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].

Submitted 15.08.2017

УДК 537.32



Вихор Л. М.

Вихор Л. М., док.фіз.-мат наук,
Максимук М. В.

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



Максимук М. В.

**ПРОЕКТУВАННЯ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КАСКАДНИХ
МОДУЛІВ ДЛЯ ТЕГ НА ТВЕРДОМУ ПАЛИВІ**

Наведено результати комп'ютерного проектування генераторних термопарних каскадних модулів з матеріалів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS для використання в термоелектричних генераторах на твердому паливі. Шляхом застосування комп'ютерних методів, що ґрунтуються на теорії оптимального керування визначено оптимальні умови, за яких досягається максимальна потужність модулів та ККД термоелектричного перетворення. Подано порівняльні енергетичні характеристики таких модулів у діапазоні робочих температур 30 – 500 °С. Проектування здійснено з урахуванням температурних залежностей параметрів матеріалів, теплових і електричних втрат на контактах і комутаціях каскадів. Бібл. 15, Рис. 1, Табл. 2.

Ключові слова: термоелектричний генератор, каскадні модулі, комп'ютерне проектування, теорія оптимального керування, фізична модель, ефективність.

Вступ

Джерела опалення на твердому паливі, зокрема на дровах та пресованих брикетах широко використовуються для обігріву приміщень і приготування їжі, особливо у сільській місцевості та віддалених районах проживання населення. Популярність таких обігрівачів постійно зростає внаслідок збільшення вартості газового та рідкого органічних палив. Перспективним також є і їх застосування в якості джерел тепла для термоелектричних генераторів (ТЕГ). Крім беззаперечних переваг з позицій економічної ефективності, використання нагрітих поверхонь твердопаливних печей в конструкції ТЕГ дозволяє створювати універсальні термоелектричні комбіновані системи тепла та електрики, які в порівнянні з аналогічними термоелектричними системами, що працюють на дизельному, бензиновому чи газовому паливі, мають простішу та водночас надійнішу конструкцію, є безпечнішими та зручнішими в експлуатації [1].

На сьогоднішній день термоелектричні генератори, робота яких заснована на використанні тепла від печей на твердому паливі серійно виробляються рядом закордонних підприємств. Зокрема російськими компаніями «Кріотерм» та «Термофор» створено термоелектричні енергопечі електричною потужністю 25 та 50 Вт, що призначені для освітлення, живлення малопотужних побутових приладів, зарядки акумуляторів ноутбуків, мобільних телефонів, навігаторів, а також опалення приміщень площею до 50 м² [2, 3]. Аналогами російських енергопечей є розробки китайської фірми «Thermonamic Electronics (Jiangxi) Corp., Ltd.» потужністю 15 Вт, 30 Вт, 45Вт [4]. Дослідження зі створення нових та вдосконалення існуючих конструкцій ТЕГ на твердому паливі ведуться практично у всіх

провідних країнах світу, тому представлені великою кількістю патентної та іншої наукової літератури.

Загальним недоліком більшості термоелектричних генераторів на твердому паливі є використання в якості термоелектричного перетворювача термоелектричних модулів, виготовлених з матеріалів на основі телуриду вісмуту з граничною «гарячою» температурою 300°C. Проте температура поверхонь твердопаливних джерел тепла, на які встановлюється ТЕГ може бути значно вищою, що призведе до зменшення ресурсу роботи і, як наслідок, до швидкого виходу генератора з ладу. У зв'язку з цим актуальними стають дослідження спрямовані на розробку термоелектричних модулів з більш високими робочими температурами, які, відповідно, мають і більш високий рівень ККД.

Особливо перспективним в цьому аспекті, на наш погляд, є використання двокаскадних термоелектричних генераторних модулів оптимізованих на рівень гарячих температур 500 °С [5].

Метою даної роботи є проектування каскадного модуля для термоелектричних генераторів, що працюють від тепла нагрітих поверхонь твердопаливних печей, в якому термоелементи низькотемпературного каскаду виконуються з традиційних матеріалів на основі BiTe , а у високотемпературному каскаді застосовуються найефективніші для температурного діапазону 300 °С – 600 °С матеріали PbTe для віток n -типу провідності та сполуки GeTe-AgSbTe (TAGS) для віток p -типу провідності.

Фізична модель каскадного термоелектричного модуля та її математичний опис

Фізична модель для проектування двокаскадного генераторного модуля для ТЕГ показана на рис. 1. Нумерація каскадів ведеться від холодного до гарячого каскаду, електричне з'єднання яких виконано за послідовною схемою.

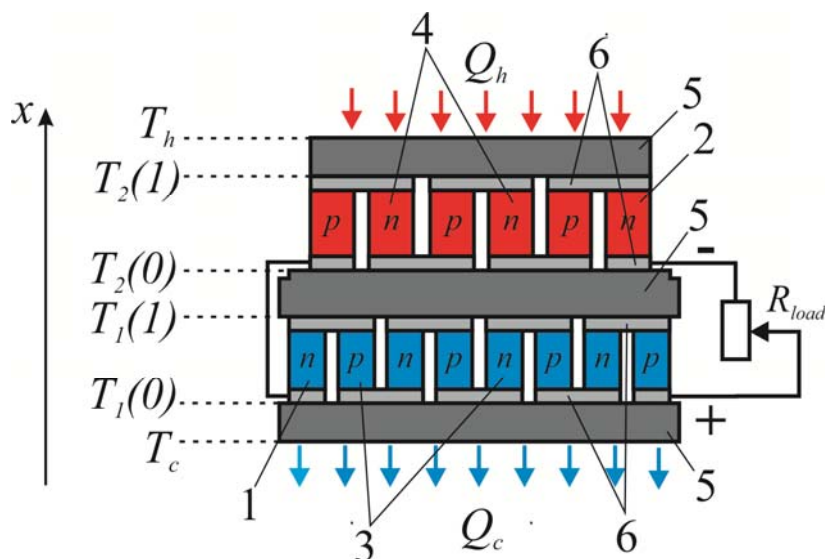


Рис. 1. Фізична модель двокаскадного модуля: 1 – низькотемпературний каскад; 2 – високотемпературний каскад, 3 – гілки термоелементів низькотемпературного каскаду з матеріалів на основі BiTe n - і p -типу провідності; 4 – гілки термоелементів високотемпературного каскаду з матеріалів на основі PbTe n -типу провідності і TAGS p -типу провідності; 5 – теплопровідні електроізоляційні пластини; 6 – комутаційні пластини.

Термопарні елементи холодного каскаду виконані з класичних матеріалів на основі BiTe n -типу провідності. У гарячому каскаді для гілок p -типу провідності застосовується PbTe , а для

гілок p -типу – сплав $GeTe-AgSbTe$ (TAGS). Термопари кожного каскаду з'єднані послідовно електрично й паралельно термічно.

Наближені методи розрахунку каскадних термопарних модулів для генераторів описано в монографіях [6 – 8]. Основною вимогою для проектування каскадних генераторних модулів є оптимальне теплове та електричне узгодження каскадів [8]. Найбільш точна оптимізація каскадів досягається методами теорії оптимального керування [9, 10]. В [11] такі методи застосовувались для проектування двокаскадних модулів з $BiTe$ та $PbTe$ - TAGS, але методика розрахунку оптимальної конструкції модулів не враховувала теплові та електричні втрати в комутаційних та ізоляційних пластинах. В умовах високих температур вплив теплових опорів ізоляційних і комутаційних пластин, а також електричних опорів контактів і комутацій в термоелементах на ККД модуля є достатньо суттєвим [9]. Тому запишемо основні співвідношення для проектування і оптимізації конструкції двокаскадного генераторного модуля з врахуванням теплових та електричних втрат на спаях термоелементів.

Оптимізація термоелектричного модуля полягає в досягненні максимального ККД, вираз для якого записується у вигляді

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h}, \quad (1)$$

де Q_c, Q_h - зовнішні потоки тепла на холодній і гарячій поверхнях модуля відповідно. Максимальному значенню η відповідає мінімум функціоналу

$$J = \sum_{k=1}^2 (\ln q_0^k - \ln q_1^k), \quad (2)$$

де $q_1^k = \frac{Q_1^k}{n_k I}, q_0^k = \frac{Q_0^k}{n_k I}, k=1,2$ - питомі (віднесені до сили струму I) потоки тепла на спаях

термопар k -ого каскаду, n_k – кількість термопар в k -ому каскаді, Q_0^k, Q_1^k – теплові потоки на холодній і гарячій поверхнях k -го каскаду, які задовольняють умови теплового узгодження на поверхнях кожного з каскадів, а саме $Q_0^1 = -Q_c, Q_0^2 = Q_1^1, Q_1^2 = -Q_h$.

Для обчислення потоків тепла q_1^k, q_0^k , що входять у (2), використовується система диференціальних рівнянь нерівноважної термодинаміки, яку можна подати у вигляді

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= - \frac{\alpha_k^{n,p}(T) j_k^{n,p}}{\kappa_k^{n,p}(T)} T - \frac{j_k^{n,p}}{\kappa_k^{n,p}(T)} q \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{(\alpha_k^{n,p}(T))^2 j_k^{n,p}}{\kappa_k^{n,p}(T)} T + \frac{\alpha_k^{n,p}(T) j_k^{n,p}}{\kappa_k^{n,p}(T)} q + \frac{j_k^{n,p}}{\sigma_k^{n,p}(T)} \end{aligned} \right\}_{n,p}, \quad k = 1, 2, \quad (3)$$

де $x = x/l$ – безрозмірна координата, l – висота гілок, $0 \leq x \leq 1$, $j_k^{n,p} = Il / s_k^{n,p}$ – питома густина струму у вітках термоелементів k -ого каскаду. Характеристики термоелектричних матеріалів, а саме коефіцієнти термоЕРС α , електропровідності σ і теплопровідності κ залежать від температури. Граничні умови для системи (3) мають вигляд

$$\begin{aligned} T_n^k(0) &= T_p^k(0) \equiv T_k(0), & T_n^k(1) &= T_p^k(1) \equiv T_k(1), & k &= 1, 2, \\ T_1(0) &= T_c + \delta T_1, & T_2(1) &= T_h - \delta T_3, & T_2(0) &= T_1(1) + \delta T_2, \end{aligned} \quad (4)$$

Втрати в перепаді температур на ізоляційних і комутаційних пластинах визначаються за формулами:

$$\begin{aligned} \delta T_1 &= T_1(0) - T_c = -q_0^1 \frac{1}{l \left(\frac{1}{j_1^n} + \frac{1}{j_1^p} \right)} \left(\frac{R_{cer} l_{cer}}{K_{cer}} + \frac{R_{con} l_{con}}{K_{con}} \right), \\ \delta T_2 &= T_2(0) - T_1(1) = - \left[\frac{q_0^2}{l \left(\frac{1}{j_2^n} + \frac{1}{j_2^p} \right)} + \frac{q_1^1}{l \left(\frac{1}{j_1^n} + \frac{1}{j_1^p} \right)} \right] \left(\frac{R_{cer} l_{cer} / 2}{K_{cer}} + \frac{R_{con} l_{con}}{K_{con}} \right), \\ \delta T_3 &= T_h - T_2(1) = - \frac{q_1^2}{l \left(\frac{1}{j_2^n} + \frac{1}{j_2^p} \right)} \left(\frac{R_{cer} l_{cer}}{K_{cer}} + \frac{R_{con} l_{con}}{K_{con}} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

де R_{cer}, R_{com} – питомі теплові опори ізоляційних і комутаційних пластин, l_{cer}, l_{com} – товщини ізоляційних і комутаційних пластин, K_{cer}, K_{com} – коефіцієнти заповнення ізоляційних і комутаційних пластин, значення яких необхідно задати, щоб врахувати втрати в перепаді температури на ізоляційних і комутаційних пластинах при проектуванні генераторного модуля.

Питомі потоки тепла q_1^k, q_0^k на гарячих і холодних спаях термопар пов'язані з потоками тепла на межах гілок термоелементів співвідношеннями

$$\left. \begin{aligned} q_1^k &= \sum_{n,p} \left[q_k^{n,p}(1) + \frac{j_k^{n,p}}{l} r_0 \right] + q_{com} \\ q_0^k &= \sum_{n,p} \left[q_k^{n,p}(0) - \frac{j_k^{n,p}}{l} r_0 \right] - q_{com} \end{aligned} \right\}, \quad k=1,2, \quad (6)$$

в яких враховано виділення тепла Джоуля на контактних опорах r_0 і комутаційних пластинах. Для обчислення питомого тепла Джоуля, що виділяється в комутаційній пластині q_{com} , можна скористатися наступним виразом [12]:

$$q_{com} = \frac{2r_{com} I}{l_{com}} \left(K_{com} - \frac{2}{3} \right). \quad (7)$$

Потоки тепла q_1^k, q_0^k залежать від параметрів питомої густини струму в каскадах $j_k^{n,p}$. Задача оптимізації термоелектричного генераторного модуля полягає в тому, щоб знайти такі оптимальні значення густини струму $j_k^{n,p}$ для кожного каскаду, які надають мінімум функціоналу $J(2)$.

Така задача розв'язується методами теорії оптимального керування [13], у відповідності з якою для знаходження оптимальних значень густини струму $j_k^{n,p}$ отримуємо наступні рекурентні співвідношення:

$$j_k^{n,p} = \left(I_1^k / 2I_2^k - \partial J / \partial j_k \right)_{n,p}, \quad k=1,2, \quad (8)$$

де

$$\left. \begin{aligned} I_1^k &= \Psi_2 q_0^1 + \int_0^1 \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} (\Psi_1 T - \Psi_2 q) dx, \\ I_2^k &= \int_0^1 \frac{\Psi_2}{\sigma_k} \left(1 + \frac{\alpha_k^2 \sigma_k}{\kappa_k} T \right) dx, \end{aligned} \right\}_{n,p} \quad k=1,2,$$

$$\frac{\partial J}{\partial(j_k^{n,p})} = -\frac{r_0}{l} \left(\frac{1}{q_0^k} + \frac{1}{q_1^k} \right).$$

Температура на границі каскадів $T_1(1)$ повинна задовольняти умову

$$\sum_{n,p} \Psi_1^{(2)n,p}(0) = \sum_{n,p} \Psi_1^{(1)n,p}, \quad (9)$$

а температура $T_2(0)$ – рівність (5). В теорії оптимального керування функції $\Psi_1^{(k)n,p}(x)$, $\Psi_2^{(k)n,p}(x)$, що входять в співвідношення (8) і (9), називаються імпульсами і є розв'язками лінійної крайової задачі, спряженої до задачі (3)-(4) знаходження фазових змінних $T_k^{n,p}(x)$, $q_k^{n,p}(x)$ [13].

Розв'язання поставленої задачі оптимізації каскадного термоелектричного модуля реалізується методом послідовних наближень. В результаті для заданих температур поверхонь генератора T_c і T_h , температурних залежностей характеристик матеріалів гілок термоелементів $\alpha(T)$, $\sigma(T)$ і $\kappa(T)$ та параметрів, які характеризують контакти, ізоляційні та комутаційні пластини, визначаються оптимальні значення густини струму $j_k^{n,p}$ у вітках термоелементів та відповідні їм розподіли температури $T(x)$ і теплового потоку $q(x)$, якими забезпечується мінімальне значення функціоналу J_{\max} .

Після цього отримані дані використовуються для розрахунку оптимальної конструкції термоелектричного генераторного модуля, яка повинна забезпечувати задані значення генерованої потужності W і напруги U на зовнішньому навантаженні. За умови послідовного електричного з'єднання каскадів і термоелементів в каскадах значення струму у гілках термопар визначається як $I = W/U$. Тоді за заданих величин висоти гілок термоелементів l та струму живлення I оптимальні площі поперечного перерізу віток знаходяться з умов електричного узгодження каскадів

$$\left(\frac{j_n S_n}{l} \right)_k = \left(\frac{j_p S_p}{l} \right)_k = I, \quad k = 1, 2. \quad (10)$$

Максимальний ККД модуля обчислюється за формулою

$$\eta = 1 - \exp(J). \quad (11)$$

Теплова потужність на гарячій поверхні модуля, необхідна для генерування заданої електричної потужності W , визначається так:

$$Q_h = \frac{W}{\eta}. \quad (12)$$

Оптимальна кількість термопар n_1 та n_2 в низькотемпературному та високотемпературному каскадах відповідно визначається з умов теплового їх узгодження:

$$Q_h = -q_1^2 n_2, \quad q_1^1 n_1 = q_0^2 n_2. \quad (13)$$

Така задача проектування термоелектричних генераторних модулів з максимальним ККД розв'язується комп'ютерними методами. Для цього в Інституті термоелектрики розроблено відповідні комп'ютерні засоби [14].

Результати проектування двокаскадного модуля для ТЕГ

Описаний метод було застосовано для розрахунку оптимальних параметрів конструкції двокаскадного модуля для термоелектричних генераторів на твердому паливі з робочим діапазоном температур 30 °С - 500 °С. Вважалося, що термоелементи низькотемпературного

каскаду виконуються з матеріалів на основі $BiTe$, а у високотемпературному каскаді застосовуються матеріали $PbTe$ для гілок n -типу провідності та сполуки $GeTe-AgSbTe$ (TAGS) для гілок p -типу провідності. Для розрахунків використовувалися наведені в роботі [15] експериментальні температурні залежності характеристик $\alpha(T)$, $\sigma(T)$ і $\kappa(T)$ цих матеріалів, які апроксимувалися поліномами.

Проектування модуля виконувалось для отримання потужності $W = 20$ Вт і напруги $U = 6$ В на зовнішньому навантаженні. Інші необхідні для розрахунків значення параметрів ізоляційних і комутаційних пластин та контактів подані в табл. 1.

Таблиця 1

Вихідні дані для проектування каскадного модуля для ТЕГ

Параметр	Позначення	Значення
Контактний опір	r_0	10^{-5} Ом·см ²
Висота віток термоелементів	l	0.55 см
Товщина ізоляційних пластин	l_{cer}	0.063 см
Товщина комутаційних пластин	l_{com}	0.025 см
Теплопровідність матеріалу ізоляційних пластин	κ_{cer}	0.24 Вт/(см·К)
Теплопровідність матеріалу комутаційних пластин	κ_{com}	4 Вт/(см·К)
Електропровідність матеріалу комутаційних пластин	σ_{com}	$58.1 \cdot 10^4$ Ом ⁻¹ ·см ⁻¹

В табл. 2 приводяться отримані значення параметрів конструкції двокаскадного модуля з матеріалів $BiTe$ та $PbTe$ і TAGS для ТЕГ.

Таблиця 2

Розраховані значення параметрів конструкції двокаскадного модуля

Параметр	Позначення	Значення
Кількість термоелементів низькотемпературного каскаду	n_1	82 пари
Кількість термоелементів високотемпературного каскаду	n_2	64 пари
Площа поперечного перерізу віток низькотемпературного каскаду	S_1	0.4×0.4 см ²
Площа поперечного перерізу віток високотемпературного каскаду	S_2	0.36×0.36 см ²

За результатами розрахунків очікуване значення ККД такого модуля в робочому інтервалі температур 30 °С - 500 °С може досягати 12 %. Необхідна для цього кількість тепла від згоряння твердого палива становить приблизно 160 Вт. Відповідно теплову енергію з потужністю 140 Вт необхідно відводити від тепловиділяючої поверхні модуля для забезпечення необхідного робочого інтервалу температур.

Таким чином, ККД двокаскадного модуля в 1.5 – 2 рази перевищує ККД традиційних однокаскадних модулів з матеріалів на основі $BiTe$. Практичне використання таких модулів в генераторах на твердому паливі спроможне суттєво підвищити ефективність перетворення тепла в електрику.

Висновки

1. Вдосконалено методику комп'ютерного проектування каскадних термоелектричних модулів для генераторів методами теорії оптимального керування. Додатково враховано вплив теплових та електричних втрат в ізоляційних та комутаційних пластинах.
2. Проведено розрахунок оптимальних значень параметрів конструкції двокаскадного термоелектричного модуля потужністю 20 Вт з матеріалів на основі $BiTe$ у низькотемпературному каскаді та $PbTe$ і TAGS у високотемпературному каскаді. Отримано очікуване значення ККД модуля на рівні 12 %. Практичне застосування такого модуля в генераторах на твердому паливі сприятиме підвищенню ефективності перетворення теплової енергії в електричну в 1.5 – 2 рази.

Література

1. Термоелектричний генератор, що використовує тепло нагрітих поверхонь / Л. І. Анатичук, Р. М. Мочернюк, М. В. Гаврилук, І. С. Андрусак. // Термоелектрика. – 2017. – №2 – С. 84–95.
2. <http://www.energopech.ru>
3. <http://kryothermtec.com/ru>
4. <http://www.thermonamic.com>
5. Вихор Л. М. Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла / Л. М. Вихор, В. Я. Михайловський, Р. М. Мочернюк. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – №1 – С. 206–213 – (Т.15).
6. Бурштейн А. И. Об экономичности каскадных генераторов / А. И. Бурштейн., 1960. – (ФТТ). – (Том 11).
7. Иорданишвили Е. К. Термоэлектрические источники питания / Е. К. Иорданишвили., 1968. – (М.: Советское радио).
8. Термоэлектрические генераторы / А. С. Охотин, А. А. Ефремов, В. С. Охотин, А. С. Пушкарский., 1971.
9. Анатичук Л. І. Комп'ютерне проектування каскадних модулів для генераторів / Л. І. Анатичук, Л. М. Вихор. // Термоелектрика. – 2002. – №4 – С. 19–27.
10. Анатичук Л. І. Термоелектричество, том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы / Л. І. Анатичук, Л. М. Вихор., 2012. – 180 с. – (Институт термоэлектричества, Черновцы).
11. Михайловський В. Я. Термоелектричні каскадні модулі із матеріалів на основі Bi_2Te_3-PbTe -TAGS. / В. Я. Михайловський, В. Р. Білінський-Слотило. // Термоелектрика. – 2012. – №4 – С. 67–74.
12. Наер В. А. Влияние контактных электрических сопротивлений на характеристики полупроводниковых батарей / В. А. Наер. // Холодильная техника. – 1965. – N1 – С. 9–14.
13. Брайсон А. Прикладная теория оптимального управления / А. Брайсон, Ю-Ши. Хо., 1972. – 544 с. – (М.: Мир).
14. Вихор Л. М. Комп'ютерне проектування термоелектричних генераторних модулів / Л. М. Вихор. // Термоелектрика. – 2005. – №2 – С. 60–67.
15. Дослідження термоелементів з матеріалів на основі $n-PbTe$ і p -TAGS термоелектричного генераторного каскадного модуля. / В. Я. Михайловський, В. В. Лисько, В. В. Антонюк, М. В. Максимук. // Термоелектрика. – 2017. – №3 – С. 38–46.

Надійшла до редакції 10.08.2017

Вихор Л.Н., док. физ.-мат наук,
Максимук Н.В.

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

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КАСКАДНЫХ МОДУЛЕЙ ДЛЯ ТЭГ НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ

Приведены результаты компьютерного проектирования генераторных термопарных каскадных модулей из материалов на основе Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS для использования в термоэлектрических генераторах на твердом топливе. Путем применения компьютерных методов, которые основываются на теории оптимального управления, определены оптимальные условия, при которых достигается максимальная мощность модулей и КПД термоэлектрического преобразования. Представлены сравнительные энергетические характеристики таких модулей в диапазоне рабочих температур 30 – 500 °С. Проектирование осуществлено с учетом температурных зависимостей параметров материалов, тепловых и электрических потерь на контактах и коммутациях каскадов. Библ. 15, Рис. 1, Table 2.

Ключевые слова: термоэлектрический генератор, каскадные модули, компьютерное проектирование, теория оптимального управления, физическая модель, эффективность

L.M. Vikhor, Doctor Phys.-math. Sciences
M.V. Maksimuk

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

DESIGN OF THERMOELECTRIC CASCADE MODULES FOR SOLID FUEL TEG

This paper presents the results of computer design of generator thermocouple cascade modules made of materials based on Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS to be used in solid fuel thermoelectric generators. Computer methods based on the optimal control theory were used to determine optimal conditions whereby the maximum power of modules and thermoelectric conversion efficiency is achieved. The comparative energy characteristics of such modules are given in the operating temperature range 30 – 500 °C. The design was performed with regard to the temperature dependences of material parameters, thermal and electrical losses on the contacts and interconnects of stages. Bibl. 15, Fig. 1, Table 2.

Key words: thermoelectric generator, cascade modules, computer design, optimal control theory, physical model, efficiency.

References

1. Anatychuk L.I., Mocherniuk R.M., Havryliuk M.V., Andrusiak I.S. (2017). Termoelektrychnyi henerator shcho vykorystovuie teplo nahritykh poverkhon [Thermoelectric generator using the heat of heated surfaces]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 2, 84–95 [in Ukrainian].
2. [http:// www.energopech.ru](http://www.energopech.ru)
3. <http://kryothermtec.com/ru>
4. <http://www.thermonamic.com>
5. Vikhor L.M., Mykhailovsky V.Ya., Mocherniuk R.M. (2014). Optymizatsiia materialiv ta otsinka kharakterystyk heneratornykh moduliv dlia rekuperatoriv tepla [Optimization of materials and performance evaluation of generator modules for heat recuperators]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 15(1), 206-213 [in Ukrainian].
6. Burshtein A.I. (1960). Ob ekonomichnosti kaskadnykh generatorov [On the economic efficiency of cascade generators]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 11(10) [in Russian].
7. Iordanishvili E.K. (1968). *Termoelektricheskiie istochniki pitaniia [Thermoelectric power supplies]*. Moscow: Sovetskoe radio [in Russian].
8. Okhotin A.S., Yefremov A.A., Okhotin V.S., Pushkarskii A.S. (1971). *Termoelektricheskiie generatory [Thermoelectric generators]*. Moscow: Atomizdat [in Russian].
9. Anatychuk L.I., Vikhor L.M. (2002). Kompiuterne proektuvannia kaskadnykh moduliv dlia heneratoriv [Computer design of cascade generator modules]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 4, 19-27 [in Ukrainian].
10. Anatychuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Termoelektrichestvo, T.IV. Funktsionalno-gradientnyie termoelektricheskiie materialy [Thermoelectricity, Vol.IV. Functionally graded thermoelectric materials]*. Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
11. Mykhailovsky V.Ya., Bilinskyi-Slotylo V.R. (2012). Termoelektrychni kaskadni moduli iz materialiv na osnovi Bi₂Te₃-PbTe-TAGS [Thermoelectric cascade modules of Bi₂Te₃-PbTe-TAGS based materials]. *Termoelektryka- J. Thermoelectricity*, 4, 67-74 [in Ukrainian].
12. Naer V.A. (1965). Vliianie kontaknykh elektricheskikh soprotivlenii na kharakteristiki poluprovodnikovyykh batarei [Influence of contact electric resistances on the characteristics of semiconductor batteries]. *Kholodilnaya tekhnika – Refrigeration Engineering*, 1, 9-14 [in Russian].
13. Bryson A., Ho Yu-Chi. (1972). *Prikladnaia teoriia optimalnogo upravleniia [Applied optimal control theory]*. Moscow: Mir [in Russian].
14. Vikhor L.M. (2005). Kompiuterne proektuvannia termoelektrychnykh heneratornykh moduliv [Computer design of thermoelectric generator modules]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 2, 60-67 [in Ukrainian].
15. Mykhailovsky V.Ya., Lysko V.V., Antoniuk V.V., Maksimuk M.V. (2017). Doslidzhennia termoelementiv z materialiv na osnovi n-PbTe and p-TAGS termoelektrychnoho heneratornogo kaskadnogo modulua [Research on thermoelements based on n-PbTe and p-TAGS materials for thermoelectric genertaor cascxade module]. *Termoelektryka- J. Thermoelectricity*, 3, 38-46 [in Ukrainian].

Submitted 10.08.2017



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І. *ак. НАН України,^{1,2}*
Прибила А.В. *кандидат фіз.-мат. наук^{1,2}*

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

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



Прибила А.В.

ПРО ГРАНИЧНІ МОЖЛИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕПЛОВИХ НАСОСІВ РІДИНА-РІДИНА

У роботі наводяться результати розрахунків граничних можливостей термоелектричних теплових насосів рідина-рідина, зокрема для їх використання у якості високоефективного нагрівника для приладу очищення води космічного призначення. Бібл. 9, Рис. 2.

Ключові слова: термоелектричний тепловий насос, ефективність, дистильатор.

Вступ

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

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

Однак до таких приладів у зв'язку з можливостями їх нових застосувань (пілотовані місії освоєння Марса та інших планет), висуваються нові, більш високі вимоги. Це в основному стосується зменшення їх ваги, розмірів, а також енергетичних витрат на функціонування термоелектричного теплового насосу. Завдання подальшого підвищення якості таких приладів є дуже складним, оскільки досягнуті значення їх ефективності близькі до граничних.

Мета нашої роботи – визначення граничних можливостей термоелектричного теплового насосу рідина-рідина для розуміння подальших кроків до підвищення його ефективності.

Фізична модель ТТН

Для визначення граничних можливостей термоелектричного теплового насоса використана

його спрощена фізична модель (рис. 1). Вона складається з теплообмінників 1, що забезпечують проходження теплового потоку Q_G через гарячу сторону термоелектричних модулів, власне термоелектричних модулів 3, теплообмінників 2, що забезпечують проходження теплового потоку Q_X через холодну сторону термоелектричних модулів і системи гідравлічно зв'язаних каналів 4, що забезпечують циркуляцію рідини в термоелектричному тепловому насосі.



Рис. 1. Найпростіша фізична модель термоелектричного теплового насоса.

У найпростішому випадку така модель являє собою послідовно з'єднані гарячі 1 і холодні теплообмінники 2, між якими знаходяться термоелектричні модулі 3. При цьому для визначення гранично можливих значень ефективності термоелектричного теплового насоса, ми нехтуємо втратами енергії на прокачування теплоносія в теплообмінниках та втратами у перепаді температур в них.

Для забезпечення оптимальної роботи термоелектричних модулів, кожен з них має індивідуальне джерело живлення.

Математичний та комп'ютерний опис моделі

Для опису потоків тепла й електрики скористаємося законами збереження енергії

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

та електричного заряду

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

де

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

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

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

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

Враховуючи (3) – (5), можна одержати

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

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

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

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

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

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

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

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

З розв'язку рівнянь (7) – (9) ми одержимо розподіли температур, електричного потенціалу в термоелектричному тепловому насосі.

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

Результати комп'ютерного моделювання

Нижче наведено результати розрахунків параметрів термоелектричного насосу відповідно до фізичної моделі зображеної на рис. 1. Було визначено оптимальну кількість термоелектричних модулів N для забезпечення необхідної холодопродуктивності Q_0 , а також оптимальний струм живлення I_{opt} кожного з модулів для забезпечення найвищого інтегрального холодильного коефіцієнту ϵ^{int} .

Вхідні дані для розрахунків:

холодопродуктивність – 600 Вт;

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

температура теплоносія на вході в холодний теплообмінний контур – 31 °С;

витрати теплоносія в кожному контурі – 22 мл/с.

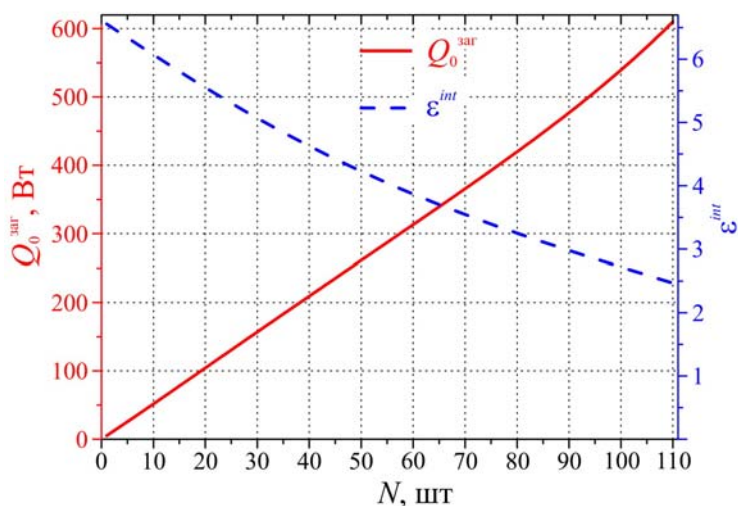


Рис. 2. Залежність сумарної холодопродуктивності та інтегрального холодильного коефіцієнту термоелектричного теплового насоса від кількості термоелектричних модулів.

Отже, в результаті моделювання визначено кількість термоелектричних модулів для забезпечення необхідної холодопродуктивності $Q_0 = 600$ Вт, що становить 110 штук. При цьому всі термоелектричні модулі працюють при оптимальному струмі живлення, що забезпечує досягнення найвищого значення інтегрального холодильного коефіцієнту термоелектричного теплового насоса на рівні $\epsilon^{int} = 2.5$.

Порівняння отриманих результатів із результатами попередніх досліджень термоелектричного теплового насоса [9], свідчить про те, що граничне значення охолоджувального коефіцієнту ТТН перевищує досягнутий на сьогоднішній день рівень ($\varepsilon = 1.85$) на 26 %. Це дозволяє зробити висновок про необхідність подальших досліджень ТТН з метою наближення його ефективності до гранично можливих значень.

Висновки

1. Розраховано залежність холодопродуктивності термоелектричного теплового насоса від кількості термоелектричних модулів, кожен з яких працює при оптимальному струмі живлення. Для досягнення холодопродуктивності $Q_0 = 600$ Вт необхідно 110 термоелектричних модулів.
2. Встановлено, що граничні значення інтегрального охолоджувального коефіцієнта термоелектричного теплового насоса за умов живлення кожного з термоелектричних модулів оптимальним електричним струмом і досягнення холодопродуктивності $Q_0 = 600$ Вт, становлять $\varepsilon^{\text{int}} = 2.5$
3. Порівняння отриманих результатів із результатами попередніх досліджень термоелектричного теплового насоса свідчить про те, що граничне значення охолоджувального коефіцієнту ТТН перевищує досягнутий на сьогоднішній день рівень на 26 %.

Література

1. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів // Термоелектрика. – № 2. – 2003. – С. 52 – 56.
2. Анатичук Л.І., Вихор Л.Н., Розвер Ю.Ю. Исследование характеристик термоэлектрического охладителя потоков жидкости или газа // Термоэлектричество. – № 1. – 2004. – С. 73 – 80.
3. Анатичук Л.І., Сузукі Н., Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для приміщень // Термоелектрика. – № 3. – 2005. – С. 53 – 56.
4. Разработка и испытание системы регенерации воды из жидких отходов жизнедеятельности на борту пилотируемых космических аппаратов с использованием термоэлектрического теплового насоса / В.Г. Риферт, В.И. Усенко, П.А. Барабаш [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 2. – С. 63 – 74.
5. Термоэлектрический тепловой насос как средство повышения эффективности систем очистки воды при космических полетах / Анатичук Л.І., Барабаш П.А., Риферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.И., Черкез Р.Г. // Термоэлектричество. – 2013. – № 6. – С. 78 – 83.
6. Анатичук Л.І. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.І. Анатичук // Термоэлектричество. – 2001. – № 1. – С. 3 – 14.
7. Анатичук Л.І. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.І. Анатичук // Термоэлектричество. – 2007. – № 2. – С. 7 – 20.
8. Michael V. Lurie. Modeling of Oil Product and Gas Pipeline Transportation, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2008. – P. 214.
9. Анатичук Л.І., Розвер Ю.Ю., Прибила А.В. Експериментальне дослідження термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. – № 3. – С. 33 – 39.

Надійшла до редакції 04.08.2017

Анатичук Л.І.^{1,2} *ак. НАН України,*
Прибила А.В.^{1,2} *канд.физ.-мат. наук*

¹Інститут термоелектричності НАН і МОН України,
ул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна; *e-mail: anatykh@gmail.com;*
²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
ул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58000, Україна *e-mail: anatykh@gmail.com*

О ПРЕДЕЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

В работе приводятся результаты расчетов предельных возможностей термоэлектрических тепловых насосов жидкость-жидкость, в частности для них использование в качестве высокоэффективного нагревателя для прибора очистки воды космического назначения. Библи. 9, Рис. 2.

Ключевые слова: термоэлектрический тепловой насос, эффективность, дистиллятор.

L.I. Anatykhuk^{1,2} *acad. National Academy of Sciences of Ukraine,*
A.V. Prybyla^{1,2} *Candidate Phys.-math. Sciences*

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine *e-mail: anatykh@gmail.com;*
²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine
e-mail: anatykh@gmail.com

LIMITING POSSIBILITIES OF THERMOELECTRIC LIQUID-LIQUID HEAT PUMPS

The paper presents the results of calculations of the limiting possibilities of thermoelectric liquid-liquid heat pumps, in particular, for their use as a high-performance heater for a space-purpose water purifying device. Bibl. 9, Fig. 2.

Key words: thermoelectric heat pump, efficiency, distiller.

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. Anatykhuk 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 prymishchen [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 zhiznediatelnosti 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. (2001). Ratsionalnyie oblasti issledovaniia i primenenii termoelektrichestva [Rational fields of investigations and applications of thermoelectricity]. *Termoelektrichestvo – J.Thermoelectricity*, 3 – 14 [in Russian].
7. Anatyshuk L.I. (2007). Sovremennoie sostoiianiie i nekotoryie perspektivy termoelektrichestva [Current status and some prospects of thermoelectricity]. *Termoelektrichestvo – J.Thermoelectricity*, 2, 7 – 20 [in Russian].
8. Lurie Michael V. (2008). *Modeling of oil product and gas pipeline transportation*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
9. Anatyshuk L.I., Rozver Yu.Yu., Prybyla A.V. (2017). Eksperymentalne doslidzhennia termoelektrychnoho teplovoho nasosa ridyna-ridyna [Experimental study of thermoelectric liquid-liquid heat pump]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 3, 33 – 39 [in Ukrainian].

Submitted 04.08.2017

УДК 537



Микитюк П. Д.

Микитюк П. Д., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

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

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

ПРО СТАБІЛЬНІСТЬ ПАРАМЕТРІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

Наведено результати експериментальних досліджень зміни з часом основних параметрів і характеристик термоелектричних перетворювачів. Результати досліджень підтвердили високу стабільність термоперетворювачів після 20 і більше років їх збереження і можуть бути використані при оцінці критеріїв надійності різних типів термоелектричних перетворювачів. Бібл. 10, Рис. 2, Табл. 2.

Ключові слова: термопара, нагрівник, термоперетворювач, чутливість, стабільність, надійність.

Вступ

Сфера застосувань термоелектричних перетворювачів метрологічного призначення постійно розширюється завдяки їх унікальним властивостям [1 – 2].

Дослідження в області фізики напівпровідників, електромагнітних полів грозових і статистичних розрядів, а також ядерних, сейсмічних, балістичних, деяких біологічних процесів, контактних процесів електрозварювання часто супроводжуються виникненням одноразових електричних сигналів. Широка область виникнення таких сигналів обумовлює значний динамічний діапазон їх величин. Діапазон напруги одноразових імпульсів, що зустрічаються в практиці вимірювань, знаходиться в межах від одиниць мікровольт до сотень кіловольт, а діапазон тривалості – в межах від частки секунди до декількох секунд.

Визначення енергії поодиноких і таких, що рідко зустрічаються, електричних імпульсів є актуальним в радіолокації, телеметрії, електро- і радіозв'язку, цифровій техніці, автоматичному керуванні та регулюванні і ін. [3, 4].

Одним із найефективніших засобів для реєстрації інтегральних параметрів одноразових імпульсів струму є імпульсні термоелектричні перетворювачі (ІТП), [5 ÷ 8].

Створені в Інституті термоелектрики ІТП оптимізовані для досліджень імпульсних процесів методом заміщення досліджуваного елемента схеми термоперетворювачем (інтегратором). Такі ІТП характеризуються високою чутливістю (10 ÷ 50 В/Дж), малими габаритами і підвищеною надійністю. Надійність ІТП у багатьох випадках стає визначальним критерієм їх застосування, адже ціна відмови може виявитись надто високою.

Використовуючи сучасну теорію надійності термоелектричних приладів створену в Інституті термоелектрики [9] можна розраховувати і прогнозувати надійність ІТП. Однак,

жоден теоретичний метод оцінки за повнотою і достовірністю отриманої інформації не може конкурувати із результатами фактичної перевірки основних параметрів ІТП, отриманих після значного проміжку часу з моменту їх виготовлення.

Тому **актуальним** є дослідження фактичних змін у часі основних параметрів ІТП для оцінки їх стабільності та надійності.

Метою роботи є аналіз зміни параметрів термоперетворювачів з терміном зберігання 20 і більше років для оцінки стабільності їх роботи.

Методика дослідження основних параметрів ІТП.

За об'єкт дослідження були взяті 94 ІТП різних типоміналів, що були виготовлені в СКТБ «Фонон» у період з 1987 р. до 1990 р. та в Інституті термоелектрики в 1991 р.

Досліджувані ІТП були виготовлені у відповідності до ТУ АЮЖ 3.369.018.ТУ ГК-1987 за створеною в СКТБ «Фонон» технологією. Дані ІТП вибірково відбиралися із різних партій термоперетворювачів у якості зразків зовнішнього вигляду, як того вимагали державні стандарти, що регламентували випуск такої продукції.

Слід зазначити, що в якості зразків зовнішнього вигляду відбиралися ІТП з не найкращими електричними параметрами, так як визначальними у цьому випадку були зовнішній вигляд і якість маркування ІТП.

У ТУ АЮЖ 3.369.018. ТУ ГК-1987 визначено основні характеристики і параметри ІТП різних номіналів (опір нагрівника R_n , опір термопари R_m , вольт-джоулева чутливість S_Q , термоЕРС термопари E_m , ємність між нагрівником і термопарою, C) та встановлено їх номінальні значення. Також наведено повний перелік усіх видів електричних, механічних, кліматичних випробувань за результатами яких оцінювалась якість ІТП.

У якості основних характеристик при дослідженні дослідної партії ІТП в кількості 94 шт. були вибрані вищезазначені: R_n , R_m , E_m , S_Q , C . Саме оцінка відхилення їх величин від номінальних значень, встановлених технічними умовами визначить рівень стабільності ІТП, які зберігалися від 21 до 25 років.

Метод вибраний для дослідження вказаних параметрів і характеристик базується на попередньому прямому вимірюванні опорів нагрівника і термопари вимірювачем $L C R$ MСP BR2820. Такий підхід дає можливість уже на початковому етапі досліджень оцінити стан ІТП.

Наступний етап досліджень полягає в пропусканні через нагрівник імпульсу електричного струму з відомою енергією та реєстрації величини термоЕРС термопари. Це дозволяє визначити вольт-джоулеву чутливість ІТП S_Q , яка знаходиться за формулою

$$S_Q = \frac{E_T}{Q}, \quad (1)$$

де E_T – амплітудне значення вихідного сигналу (термоЕРС) при дії на вхід ІТП імпульсу струму, Q – енергія імпульсу. Для такого дослідження використана вимірювальна схема, показана на рис. 1.

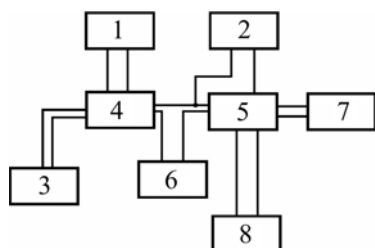


Рис. 1. Структурна схема вимірювання параметрів ІТП. 1 – генератор імпульсів; 2 – $R_{екв}$ (еквівалентний опір); 3 – блок живлення; 4 – підсилювач потужності; 5 – вимірювальна колодка з досліджуваним ІТП; 6 – $R_{обм}$ (обмежувач опір) 7, 8 – осцилограф запам'ятовувачий.

Для визначення вольт-джоулевої чутливості ІТП при заданій енергії ($Q = 150$ мкДж), генератор імпульсів переводиться на ручний режим запуску. Виставляється необхідна тривалість імпульсів ($\tau = 10^{-4}$ с). З блоку живлення на підсилювач потужності подається напруга 5 – 10 В. Імпульси струму подаються на магазин опорів, на якому виставлено попередньо вимірний опір, величина якого є еквівалентною опору нагрівника. Далі генератор імпульсів переводиться в режим генерації прямокутних імпульсів, які можна спостерігати на осцилографі. За формулою

$$U_H = \sqrt{\frac{QR_H}{\tau}}, \quad (2)$$

де U_H – напруга, що подається на нагрівник, τ – тривалість імпульсу, визначається напруга U_H , яка відповідає енергії $Q = 150$ мкДж при відомому τ і R_H .

Наступний етап досліджень полягає в тому, що за допомогою обмежувального опору $R_{обм.}$ та осцилографа виставляється необхідна напруга U_H , яка подається на еквівалентний опір $R_{екв.}$. Генератор імпульсів переводиться в режим ручного запуску, а вимірювальна колодка переключасться в положення перетворювача. Через ІТП за допомогою генератора Г5-63 запускається імпульс енергії заданої величини. Осцилограф, що підключений до виходу ІТП реєструє вихідний сигнал – термоЕРС термопари E_T . Далі за формулою (1) проводиться розрахунок вольт-джоулевої чутливості S_Q .

Останнім етапом у вибраній методиці досліджень є пряме вимірювання ємності між нагрівником і термопарою за допомогою високочастотного вимірювача L C R MCP BR2820.

Результати експериментальних досліджень ІТП.

У якості структурних елементів вимірювальної схеми поданої на рис. 1 були вибрані серійні, повірені в установленому порядку електровимірювальні прилади: осцилограф Fluke 199C, вимірювач L C R MCP BR2820, генератор імпульсів Г5-63 та ін. Однак, через відсутність стандартного підсилювача потужності було створено і виготовлено підсилювач потужності на транзисторі IRF 3808.

Дослідження ІТП проводилися на стенді, зовнішній вигляд якого показаний на рис. 2.



Рис. 2. фото стенду для вимірювання параметрів ІТП

Усереднені за кількістю кожного з номіналів термоперетворювачів параметри досліджених ІТП подані в таблицях 1 і 2.

Таблиця 1

Усереднені параметри імпульсних термоперетворювачів.

Рік вип.	Номинал	n, штук	Усереднені значення					
			R_H , Ом		R_m , Ом		C, пФ	
			за ТУ	факт	за ТУ	факт	за ТУ	факт
1987	0101	42	0.4-0.6	0.543	10-200	20.73	5	1.7
	0104	11	0.8-1.2	1.104		27.1		1.57
	0116	2	8-11	10.578		20.2		1.55
1988	0101	6	0.4-0.6	0.584	10-200	31.23		1.67
	0104	27	0.8-1.2	1.091		19.66		1.57
	0119	2	15-17	15.867		16.16	1.6	
1989	0116	2	8-11	10.117	10-200	36.3	1.6	
1991	0101	2	0.4-0.6	0.6		19.91	1.65	

Таблиця 2

Усереднені електричні характеристики імпульсних термоперетворювачів.

Рік випуску	Номинал	n, штук	Усереднені значення			
			E_{min} , мВ, за ТУ	E_m , мВ факт.	S_{Qmin} , В/Дж, за ТУ	S_Q , В/Дж, факт.
1987	0101	42	0.1	1.64	10	11
	0104	11		2.27		15
	0116	2		4.25		29
1988	0101	6		1.7		11
	0104	27		2.04		14
	0119	2		4.05		27
1989	0116	2		3.5		23
1991	0101	2	1.7	11		

де n – кількість ІТП.

Із таблиць 1 і 2 видно, що величина опору нагрівника R_H , величина опору термопари R_T , ємність C та вольт-джоулева чутливість S_Q знаходяться в межах встановлених ТУ.

Наведені дані показують, що навіть через 20-25 років зберігання значення параметрів досліджених ІТП не відхилились від їх номінальних значень, зазначених у ТУ, у той час як ТУ АЮЖ 3.369.018 ТУ ГК .1987 допускають відхилення параметрів на величину до 15 % від їх номінальних значень.

Значна частина досліджених ІТП повністю відповідає вимогам технічних умов, що вказує на високу стабільність параметрів ІТП та їх надійність.

Конструкції різних типів термоперетворювачів, як одноелементних типу ТП-2 і ТП-4, імпульсних типу ТИ, так і багатоеlementних диференційних типу ДТПТ, розроблено з використанням уніфікованих конструктивних елементів і корпусних деталей, що забезпечують високу надійність і стійкість термоперетворювачів до механічних і кліматичних впливів. А добре відпрацьована досконала техніка виготовлення термопар і термобатареї для термоперетворювачів із застосуванням високоефективних термоелектричних матеріалів, що мало деградують з часом, забезпечують стабільність і ідентичність характеристик створених в Інституті термоелектрики термоперетворювачів.

З врахуванням вищевикладеного, результати роботи можуть бути використані при виборі і оцінці критеріїв надійності ІТП та інших типів термоперетворювачів, що створені в Інституті термоелектрики.

Висновки

1. Напівпровідникові термоелектричні перетворювачі типу ІТП, створені в СКТБ «Фонон» та в Інституті термоелектрики, характеризуються високою надійністю, підтримують стабільність своїх параметрів навіть після 20-25 років зберігання і є одним з найефективніших засобів при дослідженні одноразових або таких, що рідко повторюються імпульсів електричного струму.
2. З метою визначення критичних термінів працездатності досліджених ІТП, доцільним є продовження їх досліджень до повного виходу з ладу.

Література.

1. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник / Л.И.Анатычук.– К.: Наук. думка, 1979.– 768 с.
2. Анатичук Л.І, Боднарук В.І. Термоелектричні перетворювачі змінного струму для вимірювальної техніки// Термоелектрика.– 2007–№1.
3. Грязнов М.И. Интегральный метод измерения импульсов.– М.: Сов.радио, 1975.– 186 с.
4. Рехин Е.И. Глушковский М.Е. Измерение однократных импульсов в современной ядерной физике. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 96 с.
5. Боднарук В.І. Малогабаритні напівпровідникові перетворювачі // Термоелектрика. – 2001. – №3. – С.46-49.
6. Боднарук В.И., Бурачек Е.И., Македон М.А. Полупроводниковый интегрирующий преобразователь // Тез. докл. Вс. конф."Точные измерения энергетич. величин..." – Л.:ВНИИМ, 1988.
7. Боднарук В.И., Бурачек Е.И., Македон М.А. Полупроводниковый интегрирующий преобразователь // Тез. докл. Вс. конф."Точные измерения энергетич. величин..." – Л.:ВНИИМ, 1988.
8. Боднарук В.И., Димитрашук В.Т., Македон М.А. Физическая модель интегрирующего преобразователя // ИФЖ.– 1988. – Т.55. – №6. – С.965-070
9. L.I. Anatyчук, O.J. Luste Reliability Theory in Thermoelectricity// International Conference on Thermoelectrics // – 1996.–P.243–245.
10. Термоэлектрические полупроводниковые интегрирующие преобразователи ТИ–0102, ТИ–0104, ТИ–0114, ТИ–0120// Технические условия главного конструктора// АЮЖ 3.369.018. ТУ ГК.–1987.

Надійшла до редакції 14.09.2017

Микитюк П.Д.^{1,2}, канд. физ.-мат. наук

¹Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatykh@gmail.com;
²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина
e-mail: anatykh@gmail.com

О СТАБИЛЬНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Приведены результаты экспериментальных исследований изменения со временем основных параметров и характеристик термоэлектрических преобразователей. Результаты исследований подтвердили высокую стабильность термопреобразователей после 20 и больше лет их хранения и могут быть использованы при оценке критериев надежности разных типов термоэлектрических преобразователей. Библи. 10, Рис. 2, Табл. 2.

Ключевые слова: термопара, отопитель, термопреобразователь, чувствительность, стабильность, надежность.

P.D. Mykytiuk, Candidate Phys.-math. Sciences

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: anatykh@gmail.com;
Yurii Fedkovych Chenivtsi National University, 2, Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine; e-mail: anatykh@gmail.com

ON THE STABILITY OF PARAMETERS OF THERMOELECTRIC CONVERTERS

The results of experimental studies of the change with time in the main parameters and characteristics of thermoelectric converters are presented.

The results of the studies confirmed the high stability of thermal converters after 20 and more years of their storage and can be used in assessing the reliability criteria of different types of thermoelectric converters. Bibl. 9, Fig. 2, Tables 2.

Key words: thermocouple, heater, thermal converters, sensitivity, stability, reliability.

References

1. Anatykhuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva: spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Anatykhuk L.I., Bodnaruk V.I. (2007). *Termoelektrychni peretvoriuvachi zminnoho strumu dlia vymiriuvanoi tekhniki [Thermoelectric alternating current converters for measuring equipment]*. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 1, [in Ukrainian].
3. Griaznov M.I. (1975). *Integralnyi metod izmereniia impulsiv [Integral pulse measurement]*

- method*]. Moscow: Sovietskoe radio [in Russian].
4. Rekhin E.I., Glushkovskii M.E. (1983). *Izmereniie odnokratnykh impulsov v sovremennoi yadernoi fizike [Measurement of single pulses in modern nuclear physics]*. Moscow: Energoatomizdat [in Russian].
 5. Bodnaruk V.I. (2001). Malohabarytni napivprovodnykovi peretvoriuvachi [Small-scale semiconductor converters]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 3, 46 – 49 [in Ukrainian].
 6. Bodnaruk V.I., Burachek E.I., Makedon M.A. (1988). Poluprovodnikovyi integriruiushchii preobrazovatel [Semiconductor integrating converter]. Abstracts of the All-Union Conference “Precision measurements of energy values”. Leningrad: VNIIM [in Russian].
 7. Bodnaruk V.I., Dimitrashchuk V.T., Makedon M.A. (1988). Fizicheskaiia model integriruiushchego preobrazovatelja [Physical model of integrating converter]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal – J. of Engineering Physics and Thermophysics*, 55 (6), 965 – 970 [in Russian].
 8. Anatyshuk L.I., Luste O.J. (1996). Reliability theory in thermoelectricity. *Proc. of International Conference on Thermoelectrics* (p.243 – 245).
 9. Thermoelectric semiconductor integrating converters TI-0102, TI-0104, TI-0114, TI-120. Specifications of the chief designer АЮЖ 3.369.018. ТУ ГК-1987 [in Russian].

Submitted 14.09.2017



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І. *ак. НАН України,^{1,2}*
Лусте О.Я. *доктор фіз.-мат. наук^{1,2}*

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

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



Лусте О.Я.

МОДЕЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ДЕГРАДАЦІЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ І ПРИКОНТАКТНИХ СТРУКТУР

Проведено аналіз сучасного стану і перспектив фізичних і комп'ютерних моделей деградації термоелектричних матеріалів і приконттактних структур. Розроблено класифікацію наявних комп'ютерних технологій, розглянуто актуальні напрямки їх використання для дослідження і розробки надійних термоелектричних модулів. Бібл. 102, Рис. 16.

Ключові слова: надійність, деградація, термоелектричні матеріали.

Вступ

Стрімке вдосконалення комп'ютерної техніки й програмного забезпечення відкриває нові можливості дослідження фізичних процесів у термоелектричних матеріалах, приладах і пристроях. Комп'ютерні технології усе ширше використовуються в термоелектриці [1]. Однак наявний їх арсенал набагато ширший за ті методи, які вже знайшли застосування в цій галузі, як, наприклад, методи скінчених елементів і програмні комплекси на їх основі [2, 3].

Чисельний експеримент став одним з основних інструментів дослідження [4]. Розробка й використання сучасних комп'ютерних технологій – одна з актуальних проблем моделювання в термоелектриці.

Одну з класифікацій методів комп'ютерного моделювання наведено у праці [5], де розглянуті:

- методи скінчених різниць [6, 7],
- методи скінчених елементів [8-11],
- методи скінчених об'ємів [12, 13],
- моделювання методом часток [5, 14, 15].

Під час розв'язання основних задач термоелектрики [16], а саме генерування електричної енергії, охолодження/нагрівання й створення сенсорів, доводиться досліджувати кілька полів різної природи на основі закону термоелектричної індукції [1], розглядати нелінійні моделі, оптимізувати моделі за багатьма параметрами, досліджувати надійність [17]. Для такого

комплексного аналізу можливе використання винятково чисельних методів і сучасних комп'ютерних технологій на їх основі.

Мета цієї роботи – провести аналіз сучасних чисельних методів і комп'ютерних технологій на їх основі, виявити перспективні методи моделювання й чисельного аналізу для розв'язку задач термоелектрики.

Загальна класифікація методів моделювання термоелектричних приладів і матеріалів

Основні методи моделювання фізичних полів – сіткові методи. Вони переважно використовуються для комп'ютерного моделювання макрооб'єктів. Для повного й всебічного аналізу термоелектричних матеріалів і приладів на їх основі необхідні універсальні й комплексні методи комп'ютерного моделювання.

На рис. 1 подано загальний підхід до комп'ютерного моделювання термоелектричних об'єктів будь-якої складності на різних стадіях дослідження, що наочно ілюструє взаємозв'язок характерних довжин і часів розглянутих у комп'ютерних моделях фізичних процесів.

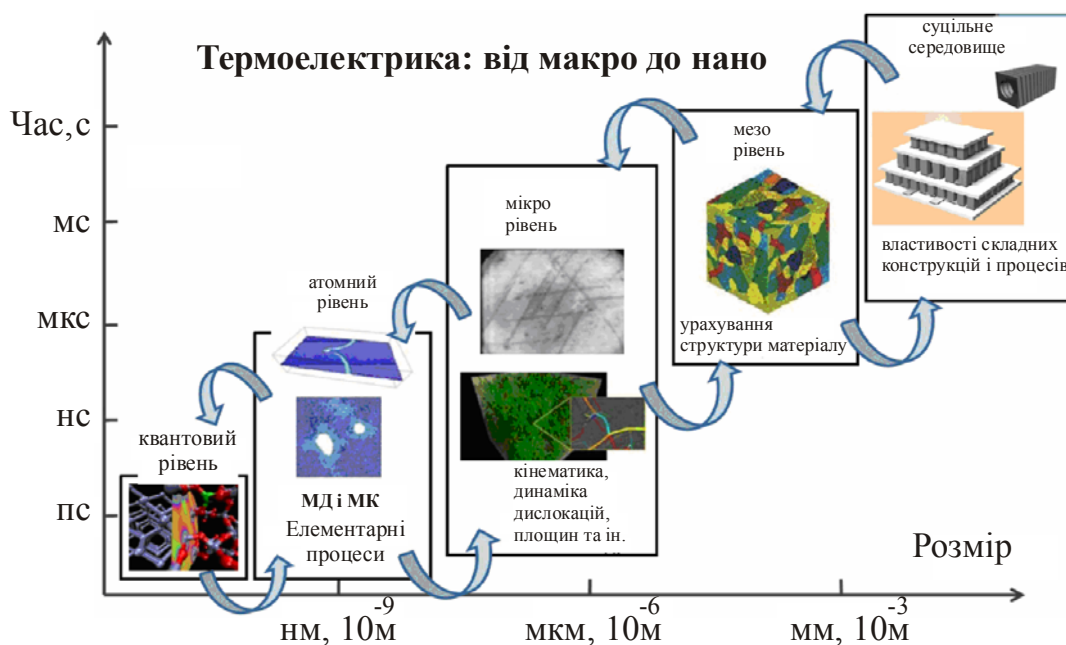


Рис. 1. Комп'ютерне моделювання в термоелектриці від макро до нано.

Загальні принципи побудови фізичних моделей на різних масштабах можна знайти в [18]. Ієрархія мультимасштабного моделювання, методи моделювання, які застосовуються в термоелектриці [19] на основі об'єктно-орієнтованого програмування [20], за різних характерних часів і довжин подано на рис. 2.

Моделювання системи часток з перших принципів (*ab initio*) на сьогодні можливе, коли кількість часток не перевищує 100. Застосуванню методу функцій Гріна, а також інших методів моделювання наноприладів присвячені праці [21 – 23]. Огляд квантових і класичних методів молекулярної динаміки можна знайти в [24 – 26]. Класичним методам Монте-Карло присвячено праці [27 – 28], огляд квантових методів Монте-Карло подано у праці [29].

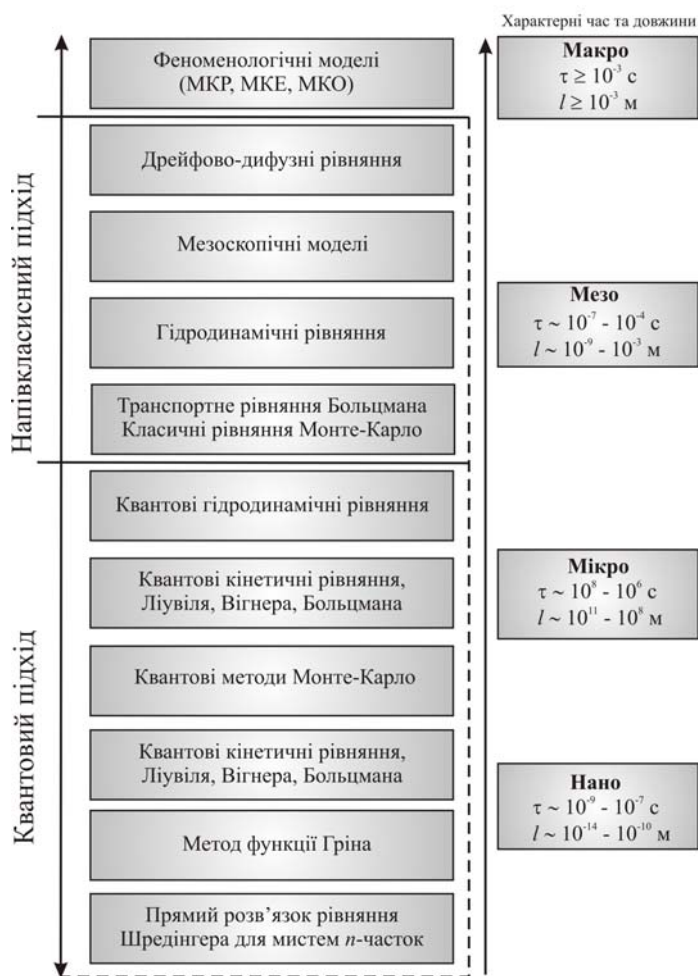


Рис. 2. Ієрархія методів моделювання.

Опису детерміністичного моделювання напівпровідників на основі рівняння Больцмана присвячено монографії [30 – 32]. Феноменологічним моделям термоелектричних приладів присвячено багато праць, зокрема [16, 33].

Структурно-функціональне моделювання

Традиційно методи комп'ютерного моделювання поділяють на дві великі групи, які подано на рис. 3.

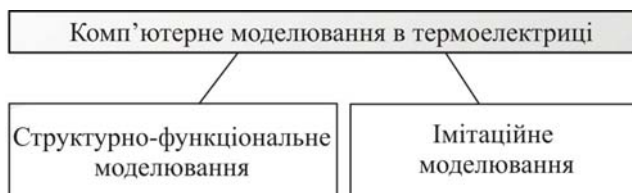


Рис. 3. Основні групи методів комп'ютерного моделювання в термоелектриці.

Перша група – структурно-функціональне моделювання об'єктів, які описуються за допомогою систем диференціальних або інтегро-диференціальних рівнянь.

Класифікацію методів структурно-функціонального моделювання подано на рис. 4.

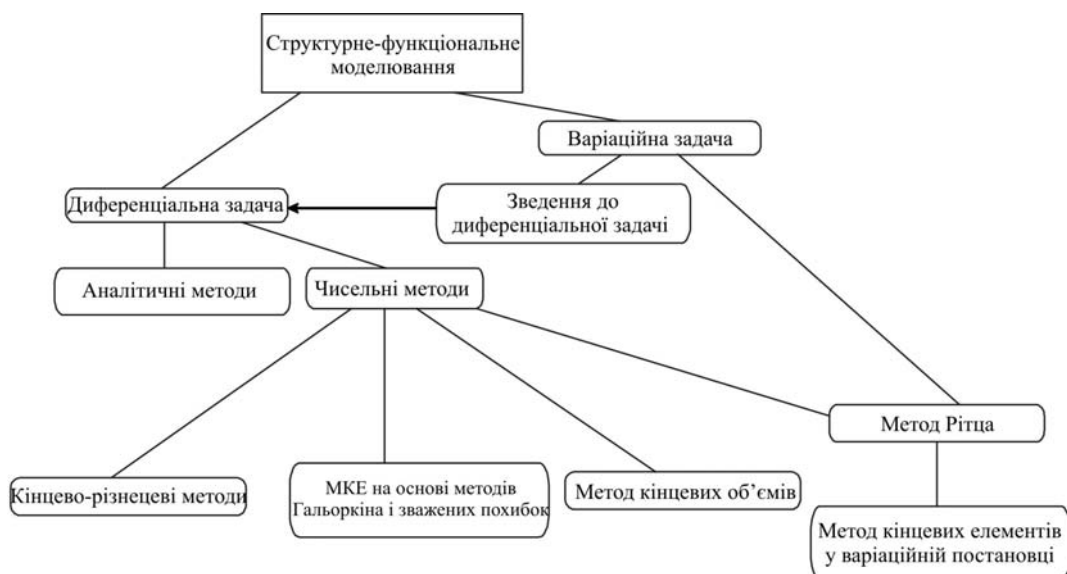


Рис. 4. Класифікація методів структурно-функціонального моделювання.

Другу групу – методи імітаційного моделювання для систем багатьох тіл буде розглянуто нижче.

У більшості випадків термоелектричні моделі зводяться до диференціальних (інтегродиференціальних) рівнянь. Також задачу можна сформулювати у варіаційній постановці пошуку оптимуму функціонала, що у свою чергу зводиться до системи диференціальних рівнянь (якщо це можливо). За допомогою аналітичних методів можна розв'язати вузький клас задач, які переважно штучні й трудомісткі.

Чисельним методам властива універсальність, що дає можливість розв'язувати задачі, для яких аналітичний розв'язок знайти неможливо або занадто трудомістко. Кінцево-різницеві методи трапляються найчастіше, і до цієї групи методів можна віднести більшість відомих чисельних методів. Методи скінчених елементів – широко розповсюджені методи розв'язку задач моделювання фізичних полів у геометричних областях довільної форми. На рис. 4 подано тільки найвідоміші – метод Рітца й метод Гальоркіна. Метод скінчених об'ємів використовується рідко, найчастіше в гідродинаміці, іноді його не виділяють в окрему групу.

Скінчено-різницеві методи

Метод скінчених різниць (МСР) – найпростіший метод інтерполяції, найбільш вивчений і відомий. Його суть полягає в заміні нескінченно малих приростів у диференціальному рівнянні скінченими різницями шуканих функцій і змінних.

Основна ідея методу в тому, що шукана неперервна функція замінюється сукупністю наближених значень у деяких точках області – вузлах. Сукупність вузлів утворює сітку. Для урахування граничних умов утворюється система лінійних/нелінійних (у випадку коефіцієнтів, що залежать від незалежних змінних) алгебраїчних рівнянь щодо значень функції у вузлах сітки. Утворена система розв'язується одним із чисельних методів розв'язку систем рівнянь (Гауса, релаксації, простої ітерації, методами обертань, Якобі, Зейделя, прогону і т.д. [34]). Питання стійкості таких схем обговорюються в роботі [35].

У випадку розгляду моделей термоелектричних приладів, зокрема генераторів на основі термпарного термоелемента [36], використано кілька методів чисельного розв'язку: точні, ітеративні й методи усереднення. Розглянуто одновимірні стаціонарні рівняння для теплового

потоків й електричного струму. Як приклад термоелемента автори вибрали термопарний термоелемент у діапазоні температур $0 \div 900$ К. Результати моделювання узгоджуються із класичною аналітичною теорією термопарного елемента [37]. МКР також використовувалися для дослідження моделі термоелектричного охолоджувача [38], оптимізації концентрації носіїв заряду однодолинного напівпровідника [39]. На основі МКР досліджувалися термоелектричний генератор рулонного типу [40], моделі мікрозонда вимірювання потенціалу в неізотермічному напівпровіднику [41] і моделі термоелектричного холодильника [42, 43]. Розроблено програму розв'язку феноменологічних рівнянь, які описують ефекти Зеєбека, Холла, Нернста, Пельтьє, Еттінгсгаузена й Риги-Ледюка для об'єктів різної геометричної форми [44], МКР застосовувалися для дослідження сегментних термоелементів [45 – 46].

Методи скінчених різниць використовуються практично у всіх теоретичних дослідженнях і як допоміжний та основний інструмент.

Методи кінцевих елементів (МКЕ)

Суть методу

Скінчено-елементний аналіз став основним засобом дослідження в багатьох фізичних і інженерних задачах, у тому числі й у термоелектриці. Властивості термоелектричних приладів багато в чому залежать від геометричної форми компонентів приладу. Для моделювання фізичних полів різної складності МКЕ-аналіз дає універсальний і добре розроблений підхід для розв'язку прикладних задач термоелектричного приладобудування.



Рис. 5. Загальна схема розв'язку задачі методами скінчених елементів.

Загальна схема алгоритму розв'язку задачі моделювання фізичного поля методом скінчених елементів складається з таких етапів [11]:

- дискретизація області розв'язку;
- вибір інтерполяції розв'язку на скінченому елементі;
- формування базисних функцій;

- підрахунок похибки диференціальної задачі з використанням наближеного розв'язку у вигляді рядів;
- формування матриць жорсткості для елементів, ортогоналізація похибки;
- ансамблювання матриць жорсткості за елементами;
- урахування граничних умов;
- розв'язок системи алгебраїчних рівнянь [47, 48].

На рис. 4 подано загальну схему моделювання термоелектричних приладів за допомогою алгоритмів МСЕ.

Питання генерування сітки скінчених елементів обговорюються у праці [49]. Огляд методів триангуляції Делоне зроблено в [50]. Розгляду алгоритму Рапперта, розробленого спеціально для МСЕ, присвячено працю [51]. Можливості побудови сітки скінчених елементів для будь-якої геометричної області, якщо як елементи обрані 2D-трикутники/3D-тетраедри, обговорюються в роботі [52]. Технологічним аспектам застосування векторних скінчених елементів для розв'язання рівнянь Максвелла присвячено працю [53].

Методи кінцевих елементів зарекомендували себе як універсальний інструмент дослідження фізичних об'єктів і є найрозробленішими й найуніверсальнішими.

Використання МСЕ для дослідження термоелектричних моделей

Методи кінцевих елементів широко використовуються для дослідження термоелектричних моделей. Якщо у праці [54] МСЕ розглядається з одномірними елементами без урахування контактної опору з невеликою кількістю ітерацій через невелику потужність комп'ютерної техніки того часу, то в [55] розглядається тривимірне стаціонарне й нестационарне моделювання однокаскадного й багатокаскадного холодильника Пельтьє за допомогою програмного комплексу ANSYS 9.0. Навіть за таких умов у [54] проводиться порівняльний аналіз МСЕ з методами усереднення. Автори праці роблять висновок, що МСЕ точніший і дає кращу оптимізацію. Можна стверджувати, що МСЕ – найбільш універсальний, точний і перспективний метод моделювання для термоелектрики. В 2009 році з'явилася нова 12 версія ANSYS, яка містить окремий термоелектричний модуль, до складу пакета ввійшли також нові модулі, створення геометрії моделі стало значно легшим, а також з'явилася низка нових удосконалень. Зокрема, у праці [56] для моделювання термоелектричних льодогенераторів побутових холодильників застосовувався модуль ANSYS FLUENT, призначений для розв'язку задач обчислювальної гідро-газодинаміки. Висока продуктивність і точність цього модуля дали можливість враховувати ефекти, які до цього не бралися до уваги, і здійснювати моделювання приладу в цілому. Експериментальні дані добре узгоджуються з моделлю. Приклади використання нової версії пакета ANSYS, у тому числі й термоелектричного модуля, можна знайти на сайті [57].

МСЕ знайшов своє застосування в багатьох областях, таких як механіка деформованого твердого тіла, теплообмін, гідродинаміка й електромагнітні поля, а в останні роки й термоелектрика. На прикладі охолоджувача Пельтьє й на основі класичних рівнянь термоелектрики побудована кінцево-елементна схема для знаходження температурного розподілу й профілю розподілу електричного потенціалу [55]. Автори підкреслюють, що

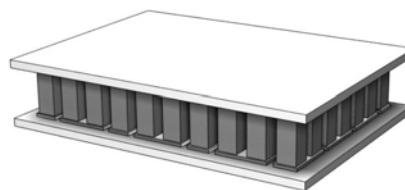


Рис. 6. Модель охолоджувача.

ANSYS дає можливість моделювати спряжені поля і що ANSYS уже заповнив прогалину, якою було термоелектричне моделювання. На рис. 5 подано модель охолоджувача. Моделювання термоелектричних пристроїв потребує урахування не тільки електромагнітних і температурних полів, а й викликаних ними ефектів термопружності й п'єзоефекту. Робота [58]

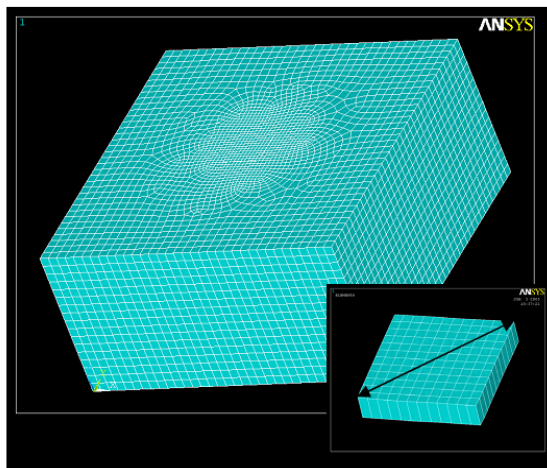


Рис. 7. Сітка скінчених елементів для контакту.

присвячена моделюванню термоелектричного поля в пристрої SP-100 і мінімізації всіх видів деформації за допомогою МСЕ й програмного комплексу ANSYS.

У праці [59] подається огляд функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ) – ще одного перспективного напрямку підвищення термоелектричної ефективності. Автор наголошує на необхідності чисельного моделювання властивостей ФГМ і їх оптимізації. Експериментальні дані дуже добре узгоджуються з моделлю, описаною феноменологічними рівняннями теплового

балансу. Вказується на необхідність урахування об'ємних ефектів Пельтьє, Томсона й на можливість апроксимації коефіцієнтів термоЕРС сплайнами. Сплайни використовувалися також для обчислення методом колокації (один з видів МСЕ) термоЕРС різних термоелектричних приладів [60]. Автор указує на високу точність МСЕ й узгодженість теоретичних розрахунків з експериментом. Таким чином, для розв'язання задач термоелектрики у випадку феноменологічної постановки задачі необхідно використовувати методи скінчених різниць та методи скінчених елементів.

У праці [61] розглядається мікроматричний термоелемент, змодельований із застосуванням 3D МСЕ. На основі законів збереження енергії і заряду будується алгоритм розв'язку для знаходження профілю температури. За допомогою МСЕ досліджується матричного виду термоелемент, кожна з віток якого відділена від інших склом, і зрештою робиться незрозумілий висновок, що коефіцієнт теплопровідності такої конструкції менший, але вихідна потужність не збільшується.

Про ще одне застосування тривимірного МСЕ й ANSYS йдеться в роботі [62], у якій об'єкт дослідження – одновитковий термоелемент Пельтьє на основі Bi_2Te_3 . Досліджується контактний ефект. Автори роблять порівняльний аналіз 3D-моделі й одновимірної моделі. Площа контакту охолоджувальної поверхні в першому випадку менша, і результати моделювання збігаються з одновимірним моделюванням. Таким чином, зменшення площі контакту навіть за рівномірного розподілу напруги не дає виграшу в температурі охолодження. Лише рівномірний розподіл струму по площі контакту дає збільшення температури охолодження на 21 %. Автори відзначають, що технічна реалізація такої умови потребує використання матричної структури точкових контактів і цим можна досягти довільного розподілу потенціалу в кожній комірці й забезпечити максимальне охолодження деяких ділянок.

На рис. 7 подано сітку скінчених елементів для моделі контакту. Ця робота ще раз підтверджує необхідність використання саме тривимірного моделювання для адекватного, найбільш повного опису й урахування термоелектричних ефектів.

Широке використання ANSYS затінило інше програмне забезпечення на основі скінчених елементів. Пакет Comsol Multiphysics на відміну від ANSYS дає можливість моделювати й досліджувати без детального знання особливостей МСЕ. Інтуїтивно-зрозумілий інтерфейс дає можливість дослідникові зосередити увагу саме на фізичній задачі, не замислюючись над алгоритмічно-програмістськими проблемами. Відносно мала поширеність Comsol Multiphysics призвела до відсутності статей, посібників і описів цього програмного пакету за винятком Інституту термоелектрики, у якому вже кілька років ведеться систематичне дослідження термоелементів за допомогою МСЕ й програмного пакета Comsol Multiphysics: дослідження прямокутного спірального анізотропного термоелемента [62], короткозамкнених термоелементів [63]. На основі результатів моделювання розроблено теорію зонально-неоднорідного термоелемента [3].

Можливості Comsol Multiphysics для термоелектрики описуються у праці [64], у якій подаються 4 приклади використання МСЕ для різних термоелектричних приладів – охолоджувача й генератора. Для моделювання температурного й електричного полів використовується PDE-форма (partial differential equation) рівнянь термоелектрики. У статті описано різні можливості МСЕ для моделювання термоелектричних об'єктів, а також можливість створення моделей як стаціонарних, так і нестаціонарних з різними геометріями й полями різної природи. Прикладами використання об'єктно-орієнтованого програмування і МСЕ для створення моделей термоелектричних генераторів і теплообмінників є праці [65, 66].

Застосуванню МСЕ в мікроелектроніці, дослідженню термоелектричних ефектів у MEMS присвячені роботи [67-70], розроблений спеціалізований модуль more4ANSYS на основі алгоритмів [71]. МСЕ також застосовувався для моделювання технологічних процесів, зокрема технології спікання порошку [72].

Хоча моделювання й використання комп'ютерних технологій на основі МСЕ у термоелектриці широко використовується, воно несистематичне або допоміжне, а не є основним методом дослідження. Окрім того, на сьогодні немає спеціалізованого програмного забезпечення для моделювання термоелектричних явищ і приладів.

Таким чином, застосування методів скінчених елементів і комп'ютерних технологій на їх основі відкриває широкі можливості для дослідження нових властивостей термоелектричних матеріалів, моделей, технологій. МСЕ – один з основних методів моделювання, який добре себе зарекомендував, і є одним із найперспективніших методів комп'ютерного моделювання для термоелектричного приладобудування.

Скінчено-об'ємні методи

Метод скінчених об'ємів широко використовується в гідродинаміці. У термоелектриці для комірок з довільною кількістю граней (ребер) формулюються алгебраїчні співвідношення, іноді суттєво нелінійні й більш схожі на гідравлічні формули. На відміну від МСЕ й методу скінчених різниць у них немає вузлових визначальних параметрів середовища, надано перевагу параметрам на ребрах і гранях.

Наявність тривимірних ефектів призводить до необхідності використовувати метод скінчених об'ємів, алгоритм якого можна розділити на такі етапи [36].

1. Визначення керуючих рівнянь:

$$\nabla(\chi * \nabla T) = p\vec{J}^2 - T\vec{J} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial T} \nabla T + (\nabla \alpha)_T \right] = 0, \quad (1)$$

$$\nabla \vec{J} = 0, \quad (2)$$

$$\vec{J} = -\delta \left[\nabla \left(\frac{M}{e} + V \right) + \alpha \nabla T \right], \quad (3)$$

$$\vec{q} = \alpha T \vec{J} - \alpha \nabla T, \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha(T), \chi = \chi(T), \delta = \delta(T), p = p(T), \quad (5)$$

з граничними умовами

$$T = T_0, \vec{q} = \vec{q}_0, \quad (6)$$

$$V = V_0, \vec{J} = \vec{J}_0.$$

Для знаходження стаціонарного розв'язку пропонується розглядати нестационарну систему диференціальних рівнянь

$$\frac{1}{\gamma_T} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\chi \nabla T) + f(T, U),$$

$$f(T, U) = p \vec{J}^2 - T \vec{J} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial T} \nabla T + (\nabla \alpha)_T \right], \quad (7)$$

$$\frac{1}{\gamma_U} \frac{\partial U}{\partial t} = -\nabla \vec{J},$$

де γ_T й γ_U – параметри.

2. Дискретизація області. Область паралелепіпеда розбивається на кубики.
3. Заміна диференціальних рівнянь у частинних похідних алгебраїчними рівняннями.
4. Алгоритм розв'язку системи алгебраїчних рівнянь.

Похідні замінюють кінцевими різницями, ураховуються також граничні умови. Окремо будується різницєва схема на границі області, що призводить до системи нелінійних алгебраїчних рівнянь тридіагонального виду. При цьому бажано використовувати неявні методи розв'язку системи диференціальних рівнянь, які в цьому випадку дають абсолютну збіжність, на відміну від явних методів Адамса або Рунге-Кутта [7]. Робиться висновок, що тривимірне моделювання методом скінчених об'ємів дає можливість установити нові ефекти й відтворювати справжню картину процесу на відміну від класичних методів чисельного розв'язку диференціальних рівнянь.

Можна зробити висновок, що методи скінчених об'ємів – перспективні, але ще не адаптовані до термоелектрики засобами моделювання. Необхідні розробки спеціалізованих алгоритмів і програмного забезпечення для розв'язку задач термоелектрики.

Імітаційне моделювання

Імітаційне моделювання – це дослідження математичної моделі у вигляді алгоритмів, що відтворюють функціонування системи шляхом послідовного виконання великої кількості елементарних операцій. Класифікацію методів імітаційного моделювання для систем багатьох тіл подано на рис. 8. Інший шлях покращення властивостей термоелектричних приладів – це покращення параметрів матеріалів і винайдення нових. Для моделювання властивостей матеріалів використовуються методи Монте-Карло й молекулярної динаміки [73, 74].

Етапи багаторівневого проектування нових матеріалів на основі комп'ютерного моделювання подано на рис. 8. Такий інтегральний підхід дає можливість проектувати нові матеріали із заданими властивостями.



Рис. 8. Класифікація методів імітаційного моделювання.

Традиційно методи моделювання поділяють на основні групи залежно від розміру модельованої системи. Методи молекулярної динаміки, Броунівської молекулярної динаміки, гібридні методи й гідродинамічне моделювання можна позначити одним терміном – моделювання методом часток.

Методи Монте-Карло. Загальні властивості й класифікація

Однозначного визначення методів Монте-Карло немає, але можна стверджувати, що методи Монте-Карло – це чисельні методи розв’язку математичних задач (систем алгебраїчних, диференціальних, інтегральних рівнянь) і пряме статистичне моделювання (фізичних, хімічних, біологічних, економічних, соціальних процесів) за допомогою одержання й перетворення випадкових чисел.

Перша праця, у якій систематично викладався метод Монте-Карло, опублікована 1949 року Метрополісом і Уламом [75], де метод Монте-Карло застосовувався для розв’язку лінійних інтегральних рівнянь. Праці з методів Монте-Карло стали активно публікуватися після Міжнародної Женевської конференції із застосування атомної енергії в мирних цілях. Однією з перших була стаття Владимірова й Соболя [76]. Монографія [77] – перша систематична робота, присвячена розгляду статистичної теорії неідеальних систем, заснованій на вивченні систем багатьох часток.

Методи Монте-Карло поділяють на класичні й квантові. Виділяють також дифузійний метод Монте-Карло [78].

Класичні методи Монте-Карло для системи часток засновані на стохастичному переборі точок фазового простору із переважною вибіркою тих областей, які дають істотний внесок в інтеграл вигляду

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} A(\mathbf{R}) p(H(\mathbf{R})), \quad (8)$$

де A – функція стану системи, $H(\mathbf{R})$ – гамільтоніан системи, $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – задає один стан системи, $\mathbf{r}_i, i = \overline{1, N}$ – задає всі ступені свободи однієї частки, p – функція розподілу, $Z = \int_{\Omega} p(H(\mathbf{R})) d\mathbf{R}$ – статистична сума. Відповідно до функції розподілу генерується ланцюг станів у фазовому просторі, уздовж якого обчислюється інтеграл (8). За прямування кількості

елементів у ланцюзі до нескінченності можна одержати точне значення середнього. У випадку кінцевого числа елементів ланцюга можна одержати значення інтеграла (8) точніше, ніж звичайними методами інтегрування.

Квантові методи Монте-Карло застосовуються для моделювання квантової системи багатьох тіл, наприклад, для розв'язку рівняння Больцмана для системи фононів [79]. В основному група цих методів застосовується для обчислення багатовимірних інтегралів, що виникають під час розв'язання рівняння Шредінгера –

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} \varphi(\mathbf{R}, \tau) = \hat{H} \varphi(\mathbf{R}, \tau). \quad (9)$$

Різні аспекти застосування квантових методів Монте-Карло розглянуті у працях [31, 80].

Моделювання термоелектричних наноприладів і матеріалів

Останнім часом тема нанотехнологій стала дуже популярною, у тому числі й у термоелектриці [81 – 83], і методи Монте-Карло є одним із інструментів моделювання й дослідження властивостей таких пристроїв і матеріалів.

Як відзначалося вище, ще одним підходом до моделювання термоелектричних об'єктів є статистичні методи або методи Монте-Карло. У роботі [84] подано алгоритм Монте-Карло для моделювання термоелектричних властивостей нанокompatитів. Розглянуто як двовимірні, так і тривимірні моделі для вивчення переносу фононів. Тривимірне моделювання дало високі показники ефективної теплопровідності. Автори відзначають, що розміщені випадковим чином наночастки дають теплопровідність дуже близьку до того випадку, коли частки розміщені періодично. Тривимірне моделювання виявляє нові ефекти й визначає інші термоелектричні властивості. Метод Монте-Карло застосовувався також для обчислення нелінійного коефіцієнта Пельтьє [85] для *InGaAs*. Чисельні значення добре узгоджуються з аналітичними виразами. Метод Монте-Карло є також одним з потужних засобів розв'язку рівняння Больцмана.

У праці [86] дається порівняльний аналіз для двох моделей: апроксимація часу релаксації для кінетичного рівняння Больцмана й розв'язок цього рівняння за допомогою сферичних гармонік. У результаті дослідження з урахуванням анізотропії ефективної маси зроблено висновок, що в моделі розсіювання електронного газу на іонізованих домішках вплив анізотропії ефективної маси на величину коефіцієнта Зеєбека невеликий. Навіть зі збільшенням часу релаксації добротність матеріалу також не збільшується.

Ряд праць присвячено теоретичному дослідженню термоелектричних ефектів молекулярної електроніки [87 – 90]; досліджено можливість створення наноструктурних термоелектричних приладів [91] і нових матеріалів [92]; нові термоелектричні ефекти [93, 94]; розглянуто перспективи розвитку нанотехнологій у термоелектриці, зокрема проведено дослідження термоелектричних властивостей наноконтакту двох нанотрубок з *Bi₂Te₃* і *Sb₂Te₃* [95]. У праці [96] змодельовано незворотні ефекти в термоелектричних наноматеріалах на прикладі ґратки із квантових точок.

У роботі [90] розглядається термоелектричний ефект у молекулярних сполуках. Досліджується модель металевий контакт-молекула-металевий контакт. На основі аналітичного опису і чисельного моделювання показано, що термоелектричний потенціал дає важливу інформацію про механізми контролю руху електронів, включаючи слабку електрон-електронну взаємодію й теплове розсіювання. Показано, що за високих температур положення енергії Фермі відносно молекулярних станів можна вивести з термоелектричного потенціалу. Термоелектрична потужність не залежить від матеріалу, з якого зроблені контакти.

Методи Монте-Карло привабливі для комп'ютерного моделювання в термоелектриці. Їх використання веде до кращого розуміння походження термоелектричних явищ, що відкриває можливості для створення й прогнозування властивостей нових термоелектричних матеріалів.

Моделювання методом часток

Моделювання методом часток – відносно новий і мало розроблений порівняно із МСЕ метод – у термоелектриці практично не використовувалось. Метод часток моделює саме імітуванням складових фізичного об'єкта. Опис моделей часток в комірі для термоелектричних ефектів подано в роботі [97] для найпростіших геометрій (два дроти). Як термоелектричні матеріали обрані метали. Термоелектричні явища розглядаються для ансамблю часток, а саме електронного газу. За стану рівноваги розподіл задовольняє закон Фермі-Дірака. Розглядаються ефекти Зеебека, Пельтьє й Томсона. Обчислювальна модель, а також розроблена програма відсутні. У кількох працях на основі формалізму Кубо досліджено одновимірну модель Хаббарда [98, 99]. Обчислено основні кінетичні коефіцієнти – електропровідність, теплопровідність і коефіцієнт термоЕРС.

Хоча моделювання методом часток використовується в основному для дослідження фізико-хімічних властивостей суцільних середовищ, воно знаходить своє застосування й для розв'язку механічних задач сильного непружного деформування й руйнування [100]. У праці зроблено огляд з моделювання методом часток швидкісного руйнування твердих тіл. Розглянуто конкретні задачі: пробиття перешкод ударником, який деформується, руйнування шару під дією сферичної хвилі розтягу, відкольне руйнування у випадку плоскої ударної взаємодії пластин (рис. 9). Даються основні положення цього методу. У разі моделювання методом часток не обов'язково розглядати фізичні частки (електрони, іони, молекули), а можна розглядати віртуальні макрочастки, взаємодія яких описується деякими потенціалами [101]. Кожна частка має свої специфічні властивості. Використання методу часток не вимагає опису складної теорії, багато ефектів з'являється автоматично. У цьому значна перевага саме імітаційного моделювання. Але метод часток вимагає великої потужності комп'ютерів, оскільки для адекватного моделювання необхідна велика кількість часток ($\sim 10^8$). Для реалізації такої імітаційної програми необхідні вже багатопроцесорні мейнфрейми. Дослідження деформацій – перспективний напрямок для дослідження надійності термоелектричних приладів.

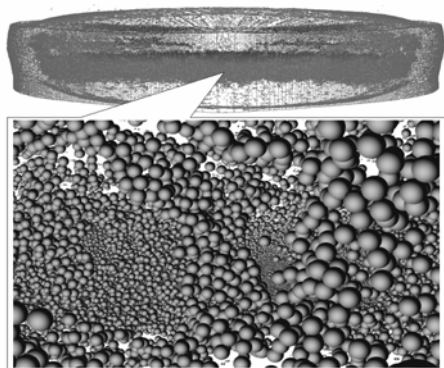


Рис. 9. Тривимірна модель відкольного руйнування тіла. Містить 100 мільйонів частинок.

Предметом огляду [102] є наномасштабне теплоперенесення. Експериментально вивчено теплопровідність багатьох поверхонь розділу твердих тіл, але діапазон спостережуваних властивостей набагато менший за передбачений теорією. Стрімкий розвиток мікроелектроніки відповідно до закону Мура зумовив до необхідності дослідження властивостей наноматеріалів. Мікроелектронні пристрої занадто великі для прямого моделювання на атомному рівні, тому основним методом моделювання є кінетичне рівняння Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{F}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll}, \quad (10)$$

де $F(\mathbf{x}, t)$ – поле зовнішніх сил, $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ – функція розподілу густини в одночастковому фазовому просторі, \mathbf{p} – імпульс, \mathbf{x} – координата, m – маса, $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}$ – член зіткнень.

Моделювання методом часток – ще один перспективний метод комп'ютерного моделювання, що відкриває можливості для виявлення нових термоелектричних ефектів і створення матеріалів із заданими властивостями.

Моделювання інтенсивності відмов термоелектричних модулів в режимі генерації

Як ефективний приклад використання МСЕ й програмного пакета Comsol Multiphysics наведемо результати дослідження інтенсивності відмов термоелектричних модулів 3 типів TEC1 7107, TEC1 12715 та TEC1 12704 в інтервалі температур 80 – 280 °С.

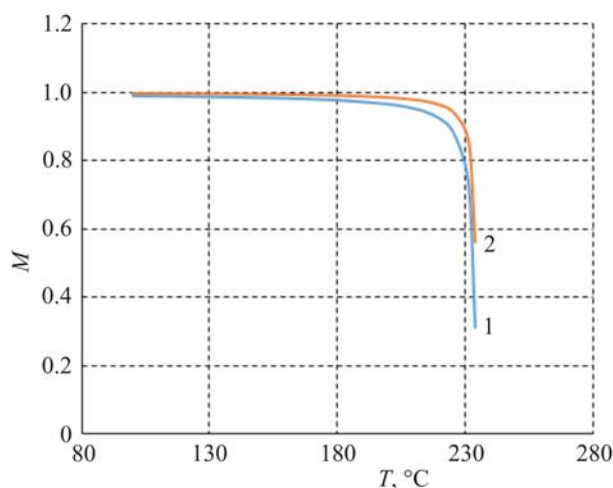


Рис. 10. Температурна залежність інтенсивності відмов, згідно з теорією надійності.

1 – тип TEC1 7107 та TEC1 12715; 2 – тип TEC1 12704

Температурна залежність інтенсивності відмов M , згідно з теорією надійності, задовольняє з довірчою ймовірністю $P = 0.9$ закону Ареніуса з точками Кюрі для температури плавлення припою. Для трьох типів модулів ці залежності наведено на рис. 9.

Враховуючи наведену температурну залежність інтенсивності відмов з експериментальних даних було отримано залежності спадання електричної потужності та ККД модулів від кількості напрацьованих годин (рис. 10 – 15).

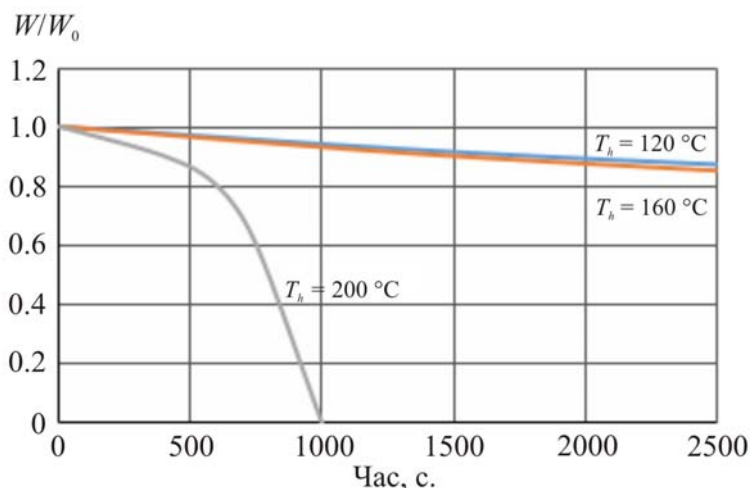


Рис. 11. Залежність електричної потужності модулів типу TEC1 7107 від кількості напрацьованих годин.

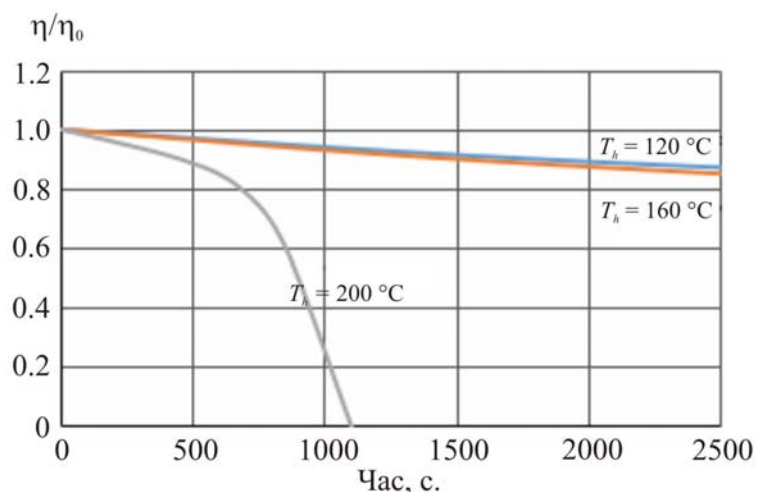


Рис. 12. Залежність ККД модулів типу TEC1 7107 від кількості напрацьованих годин.

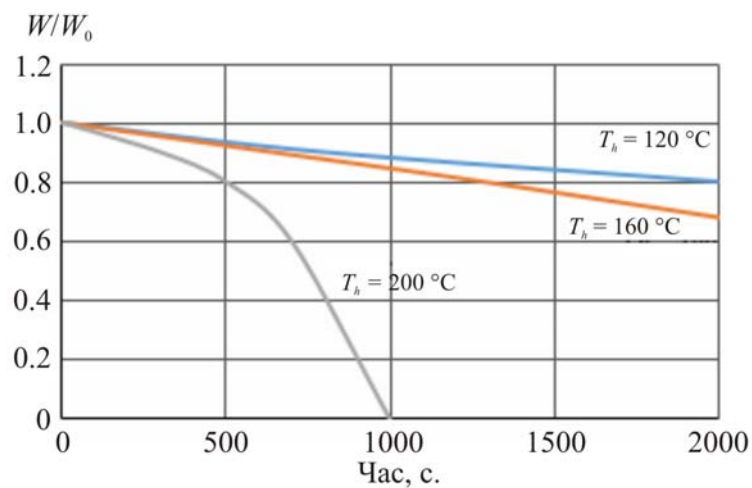


Рис. 13. Залежність електричної потужності модулів типу TEC1 12704 від кількості напрацьованих годин.

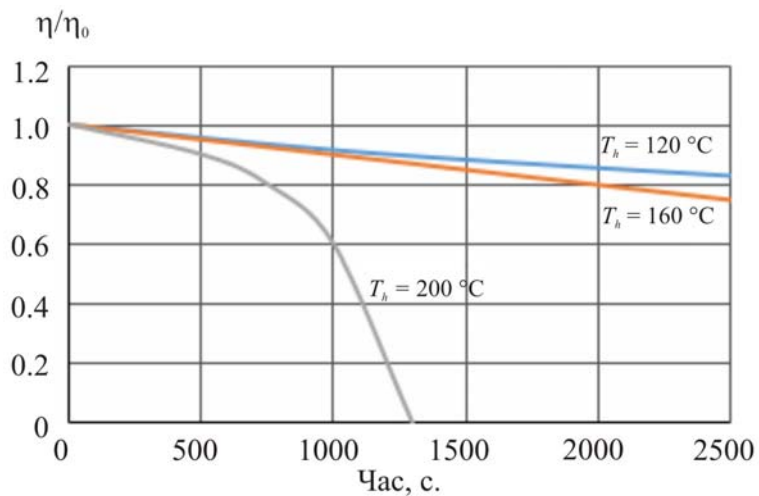


Рис. 14. Залежність ККД модулів типу TEC1 12704 від кількості напрацьованих годин.

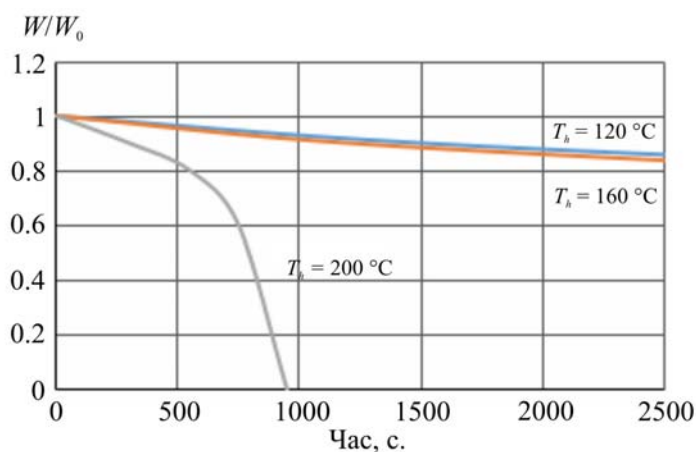


Рис. 15. Залежність електричної потужності модулів типу TEC1 12715 від кількості напрацьованих годин.

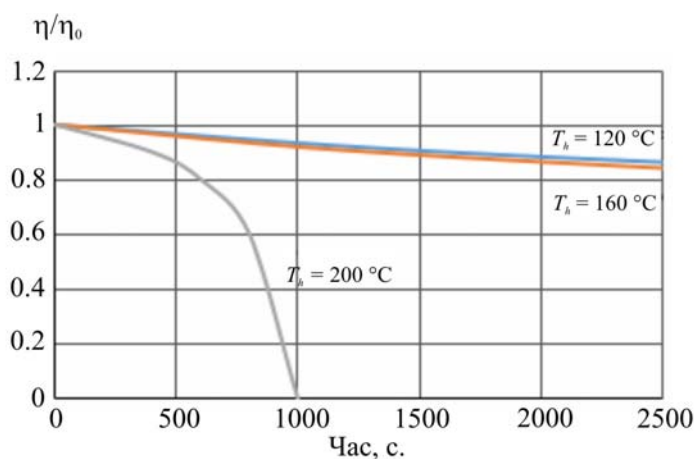


Рис. 16. Залежність ККД модулів типу TEC1 12715 від кількості напрацьованих годин.

Висновки

1. Комп'ютерні технології і здійснення обчислювальних експериментів – основний інструмент теоретичного дослідження термоелектричних моделей.
2. Показано, що методи скінчених елементів – найбільш розроблені й універсальні методи створення і дослідження феноменологічних моделей термоелементів і термоелектричних приладів.
3. Необхідна розробка алгоритмів методу скінчених елементів для термоелектричних явищ, зокрема векторного МСЕ й спеціалізованого програмного комплексу для моделювання термоелектричних приладів.
4. Метод скінчених об'ємів – перспективний метод моделювання фізичних полів, але на сьогодні не застосовується в термоелектриці. Необхідна розробка алгоритмів МСО й програмного забезпечення, що реалізують цей метод.
5. Моделювання методом часток та інші статистичні методи моделювання перспективні для вивчення, моделювання і виявлення нових термоелектричних ефектів і дослідження вже відомих.

6. Методи часток, Монте-Карло й молекулярної динаміки відкривають можливості для проектування нових термоелектричних матеріалів із заданими властивостями. Необхідна розробка алгоритмів, відповідного програмного забезпечення й моделей, що реалізують метод часток. Великі обчислювальні труднощі у випадку використання методу часток призводять до необхідності використання алгоритмів паралельних обчислень.
7. Основний висновок полягає в тому, що всі описані моделі термоелектричних модулів є детермінованими, і що досі не розглянуто можливості комп'ютерного моделювання випадкових відмов термоелектричних модулів. Усі комп'ютери обладнані генераторами псевдовипадкових чисел, що є могутнім засобом вивчення випадкових процесів детермінованими не випадковими комп'ютерами. Алгоритми роботи генераторів псевдовипадкових чисел є секретом фірм, який відомий хіба що компіляторам програм, написаних на мовах високого рівня. Вже доведено високу ефективність дослідження випадкових процесів за допомогою генераторів псевдовипадкових чисел. Настає час використання таких компютерних програм для потреб термоелектрики.

Література

1. Anatyshuk L.I. The law of thermoelectric induction and its application for extending the capabilities of thermoelectricity // Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermo-electrics. La Grande Motte, France. – 2003. – P. 472-475.
2. Jaegle M. Simulating Thermoelectric Effects with Finite Element Analysis using Comsol // European COMSOL Conference - Oral Presentations November 04 - 06, Hannover. – 2008.
3. Кузь Р. В. Вихровий зонально-неоднорідний термоелемент / Р. В. Кузь. – Чернівці, 2007. – 122 с. – (Дис... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01).
4. Самарский А. А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры / А. А. Самарский, А. П. Михайлов. – М.: Физматлит, 2001. – 320 с.
5. Хокни Р. Численное моделирование методом частиц Пер. с англ. / Р. Хокни, Дж. Иствуд – М.: Мир, 1987. – 640 с.
6. Ортега Дж. Введение в численные методы дифференциальных уравнений Пер. с англ.: Под ред. А.А. Абрамова. / Дж. Ортега, У. Пул – М.: Наука, 1986. – 288 с.
7. Самарский А.А. Теория разностных схем. – / А.А. Самарский. – М.: Наука, 1989. – 616 с.
8. Сабоннадьер Ж.К. Метод конечных элементов и САПР Пер. с франц. / Ж.К. Сабоннадьер, Ж.-Л. Кулон – М.: Мир, 1989. – 190 с.
9. Шайдуров В.В. Многосеточные методы конечных элементов. – / В.В. Шайдуров М.: Наука. – 1989. – 288 с.
10. Митчелл П. Метод конечных элементов для уравнений с частными производными Пер. с англ. – / П. Митчелл, Р. Уэйт. – М.: Мир, 1977. – 216 с.
11. Зенкевич О. Конечные элементы и аппроксимация Пер. с англ. – / О. Зенкевич, К. Морган. – М.: Мир, 1986. – 318 с.
12. Ильин В.П. Методы конечных разностей и конечных объемов для решения эллиптических уравнений. – / В.П. Ильин. – Новосибирск: ИМ СОРАН, 2000. – 345 с.
13. Щерба А.А. Моделирование и анализ электрических полей энергетических объектов. – / А.А. Щерба, М.М. Резинкина. – К.: Наук. книга, 2008. – 248 с.
14. Поттер Д. Вычислительные методы в физике. – / Д. Поттер. – М.: Мир, 1975. – 392 с.

15. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation. From algorithms to Applications. – Academic Press. – 2002. – 638 p.
16. Анатичук Л. И. Термоэлектричество. Термоэлектрические преобразователи энергии. – / Л.И. Анатичук. – Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
17. <http://www.ferrotec.com/technology/thermoelectric/thermalRef10.php>
18. Hangos K., Cameron I. Process Modelling and Model Analysis. – London: Academic Press, 2001. – 544 p.
19. Luste O.J. Computer Technologies in thermoelectricity // XIII Международный форум по термоэлектричеству. – 2009.
20. Буч Г. Объектно-ориентированный анализ и проектирование с примерами приложений на C++. 2 изд. Пер. с англ. – / Г. Буч. – М.: Издательство Бином, СПб.: Невский диалект, 1999 г. – 560 с.
21. Anantram M.P., Lundstrom M.S., Nikonov D.E. Modeling of nanoscale devices // Proceedings of the IEEE. – 2008. – Vol. 96, № 9. – P. 1511 - 1550.
22. Paulsson M. Non Equilibrium Green's Functions for Dummies: Introduction to the One Particle NEGF equations // School of Electrical & Computer Eng, Purdue Univ, W. Lafayette IN, – 2004. – P. 1-9.
23. Datta S. Nanoscale Device Modeling: The Green's Function Method // Superlattices & Microstructures. – 2000. – Vol. 28, № 4. – P. 253-278.
24. Sutmann G. Classical Molecular Dynamics // Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, Lecture Notes. — Jülich: John von Neumann Institute for Computing. — 2002. — P. 211-254.
25. Lubich Ch. Integrators for Quantum Dynamics: A numerical Analyst's Brief Review // Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, Lecture Notes. — Jülich: John von Neumann Institute for Computing. — 2002. — P. 459-466.
26. Manthe U. Quantum Molecular Dynamics with Wave Packets // Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, Lecture Notes. — Jülich: John von Neumann Institute for Computing. — 2002. – P. 361-375.
27. Kratzer P. Monte Carlo and kinetic Monte Carlo methods – a tutorial // Multiscale Simulation Methods in Molecular Sciences - Lecture Notes, NIC Series, Jülich, Forschungszentrum Jülich – 2009. – P. 51 – 76.
28. Lewerenz M. Monte Carlo Methods: Overview and Basics // <http://www.fz-juelich.de/nic-series/> Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, Lecture Notes. — Jülich: John von Neumann Institute for Computing. — 2002. – P. 1-24.
29. Foulkes W.M.C. Quantum Monte Carlo simulations of solids // Rev. Mod. Phys. – 2001. – Vol. 73, № 1. – P. 33-83.
30. Galler M. Multigroup equations for the description of the particle transport in semiconductors. – Singapore: World Scientific Publishing, 2005. – 234 p.
31. Weib J.-P. Numerical analysis of Lattice Boltzmann methods for the heat equation on bounded interval. – Universitat Karlsruhe (TH), 2006. – 190 p.
32. Jünger A. Transport Equations for Semiconductors. – Heidelberg, Springer, 2009. – 315 p.
33. Лусте О.Я. Фізика вихрових термоелементів і вимірювальних приладів на їх основі: – / О.Я. Лусте. – Чернівці, 2003. – (Дис. доктора фіз.-мат. наук)

34. Вержбицкий В.М. Численные методы (линейная алгебра и нелинейные уравнения): Учеб. пособие для вузов – / В.М. Вержбицкий. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век», 2005. – 432 с.
35. Голуб Дж. Матричные вычисления. – / Дж. Голуб, Ван Лоу Ч. – М.: Мир, 1999. – 548 с.
36. Rowe D.M. Thermoelectric Handbook // Hogan T., Shih T. Modeling and Characterization of Power Generation Modules Based on Bulk Materials. – Taylor & Francis Group. – 2006.
37. Бурштейн А.И. Физические основы расчёта полупроводниковых термоэлектрических устройств. – / А.И. Бурштейн. – М.: Физматлит, 1962. – 135 с.
38. Markov O. I. Computer Simulation of the Load Characteristics of Low-Temperature Thermoelectric Coolers // Technical Physics Letters. – 2004. – Vol. 30, № 30. – P. 532-534.
39. Markov O. I. On optimization of the Charge Carrier Concentration in a Cooling Thermoelectric Branch // Technical Physics. – 2005. – Vol 50, No 6. – P. 805-806.
40. Suzuki, Ryosuke O.; Tanaka, Daisuke. Mathematical Simulation on Power Generation by Roll Cake Type of Thermoelectric Cylinders // Proceedings ICT'06. 25th International Conference on Thermoelectrics. Vienna, Austria. – 2006 – P. 305 – 310.
41. Lopez A., Villasevil F., Pindado R., Noriega G., Platzek D. Determination of a Mathematical Discrete Model for the Study of Thermoelectric Materials with the Use of the Microprobe // Proceedings ICT'06. 25th International Conference on Thermoelectrics. Vienna, Austria. – 2006. – P.296 – 299.
42. Rodriguez A., Vian J.G., Astrain D. Design and Thermal Analysis of components in a thermoelectric finger ice-maker incorporated in a domestic refrigerator // 6th European Conference on Thermoelectrics –Paris, France. – 2008.
43. Rodriguez A., Vian J.G., Astrain D. Numerical modelization by finite differences of a thermoelectric refrigerator device of “double jump”. Experimental validation. // 5th European Conference on Thermoelectrics. – Odessa, Ukraine – 2007.
44. Okumura H., Yamaguchi S., Nakamura H., Ikeda K., Sawada K. Numerical Computation of Thermoelectric and Thermomagnetic Effects // Proceedings ICT, 98. XVII International Conference Thermoelectrics. Nagoya, Japan. – 1998. – P. 89 - 92.
45. Itoh T., Muto T., Kitagawa K. Perfomance of Segmented Thermoelectric Elements Fabricated by Simultaneous Sintering Method // Proceedings ICT'06. 25th International Conference on Thermoelectrics. Vienna, Austria. – 2006. – P. 623-626.
46. Muller E., Walczak S., Seifert W., Stiewe C. Karpinski, G. Numerical performance estimation of segmented thermoelectric elements // Proceedings ICT'05. 24th International Conference on Thermoelectrics. Clemson, SC USA. – 2005. – P. 364- 369.
47. Эстербю О. Прямые методы для разреженных матриц. – / О. Эстербю, З. Златев. – М.: Мир., 1987. – 120 с.
48. Джордж А. Численное решение больших разреженных систем уравнений Пер. с англ. – / А. Джордж, Дж. Лю. – М.: Мир, 1984. – 333 с.
49. Liu G.R. Mesh Free Methods. – CRC Press. – 2003. – 693 p.
50. Скворцов А.В. Обзор алгоритмов построения триангуляции Делоне / А.В. Скварцов // Вычислительные методы и программирование. – 2002. – Т.3. – №1. – С. 14 – 39.
51. Ruppert J. A Delaunay Refinement Algorithm for Quality 2-Dimensional Mesh Generation // Journal of Algorithms. – 1995. – Vol. 18, №3. – P. 548-585.
52. Liu G.R., Quek S.S. The Finite Element Method: A Practical Course. – Elsevier Science Ltd.,

2003. – 348 p.
53. Баландин М.Ю. Векторный метод конечных элементов. – / М.Ю. Баландин, Э.П. Шурина. – Новосибирск. – 2001. – 69 с.
 54. Lau P.G., Buist R.J. Calculation of thermoelectric power generation performance using finite element analysis // Proceedings ICT'97. XVI International Conference on Thermoelectrics. Dresden, Germany. – 1997. – P. 563 – 566.
 55. Antonova E.E., Looman D.C. Finite Element for Thermoelectric Device in ANSYS // Proceedings ICT'05. 24th International Conference on Thermoelectrics. Clemson, SC USA. – 2005. – P. 215 – 218.
 56. Rodríguez A. Development and experimental validation of a computational model in order to simulate ice cube production in a thermoelectric ice-maker: Thesis doctor. – Pamplona, 2009.
 57. Multi-domain simulation of Lithium Polymer Battery // Ozen Engineering. – 2009.
 58. Soto M.A., Rama Venkatasubramanian. ANSYS-based detailed thermo-mechanical modeling of complex thermoelectric power designs // Proceedings ICT'05. 24th International Conference on Thermoelectrics. Clemson, SC USA. – 2005. – P. 219 – 221.
 59. Rowe D.M. Thermoelectric Handbook // Kuznetsov V.I. Functionally Graded Materials for Thermoelectric Applications. – Taylor & Francis Group. – 2006.
 60. Peterson S.W., Strauss A. Simulation of a thermoelectric element using B-spline collocation methods // AIP Conf. Proc. – 1998. – Vol. 420. – P.1652-1658.
 61. Kuraishi M., Komine T., Teramoto T., Sugita R., Hasegawa Y. Numerical Analysis of Effective Thermal Conductivity in Microwire Array Element // Proceedings ICT'06. 25th International Conference on Thermoelectrics. Vienna, Austria. – 2006. – P. 582-585.
 62. Zhang Y., Bian Z., Shakouri A. Improved maximum cooling by optimizing the geometry of thermoelectric leg elements // Proceedings ICT'05. 24th International Conference on Thermoelectrics. Clemson, SC USA. – 2005. – P. 248 – 251.
 63. Прыбыла А.В. КПД спирального прямоугольного анизотропного термоэлемента с учётом температурной зависимости кинетических коэффициентов // Термоэлектричество. – 2008. – №1. – С. 34-39.
 64. Кобылянский Р.Р. Компьютерное исследование поперечной термоЭДС в короткозамкнутых термоэлементах / Р.Р. Кобылянский // Термоэлектричество. – 2007. – №2. – С. 21 – 27.
 65. Jaegle M., Bartel M., Ebling D., Böttner A. Multiphysics simulation of thermoelectric systems // Proceedings ECT-2008. 6th European Conference on Thermoelectrics. Paris, France. – 2008. – O. 27.
 66. Junior Ch., Richter Ch., Tegethoff W., Lemke N., Köhler J. Modeling and Simulation of a Thermoelectric Heat Exchanger using the Object-Oriented Library TIL // Modelica Association. – 2008. – P. 437-445.
 67. Bechtold T, Rudnyi E.B., Korvink J. G. Dynamic Electro-Thermal Simulation of Microsystems // Journal of Micromechanics and Microengineering. – Vol. 15, № 15. – P. R13-R31(1).
 68. Bechtold T. Model Order Reduction of Electro-Thermal MEMS. – Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für ANgewandte Wissenschaften der Albert-Ludwigs Universität Freiburg im Bresgau – 2005. – 202 p.
 69. Gad-el-Hak M. MEMS: Introduction and fundamentals // Kirby R., Karniadakis G., Mikulchenko O., Kartikeya M. Integrated Simulation for MEMS: coupling Flow-Structure-Thermal-Electrical Domains – Taylor & Francis Group. – 2006.
 70. Huesgen T., Kockmann N., Woias P. Design and Fabrication of a MEMS Thermoelectric Generator

- for Energy Harvesting // Sensors and Actuators A: Physical. – 2008. – Vol. 145-146. – P. 423-429.
71. Баландин М.Ю. Методы решения СЛАУ большой размерности. – / М.Ю. Баландин, Э.П. Шурина. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. – 70 с.
 72. Jing Jang. Numerical Simulation of Thermoelectric phenomena in field activated Sintering. A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University. – 2004. – 154 p.
 73. Galamba N., Nieto C.A. de Castro. Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of molten alkali halides // The Journal of Chemical Physics. – 2007. – Vol. 126, № 20. – P. 204511-204521.
 74. Kan C. E., Zhiping Y., Dutton R.W. Formulation of Macroscopic Transport Models for Numerical Simulation of Semiconductor Devices // VLSI Design. – 1995. – Vol. 3, № 2. – P. 211-224.
 75. Metropolis N., Ulam S. The Monte-Carlo method. // J. Amer. Stat. Assos. 44, № 247, 1949.
 76. Владимиров В.С., Соболев И.М. Расчёт наименьшего характеристического числа уравнения Пайерлса методом Монте-Карло // Вычислит. математика. – 1958.- №3.
 77. Замалин В.М.. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. – / В.М. Замалин, Г.Э. Норман, В.С. Филинов. – М.: Наука, –1977.
 78. Астрахарчик Г.Е. Исследование фазовой диаграммы и физических свойств многочастичных систем методом Монте-Карло. – / Г.Е. Астрахарчик. – Троицк. – 2005. – (Дис. Канд. физ.-мат. наук.)
 79. Essner O., Dollfus P., Galdin-Retailleau S., Saint-Martin J. Improved Monte Carlo algorithm of phonon transport in semiconductor nanodevices // Journal of Physics: Conference Series 92. – 2007. – 4 pp.
 80. Pollock E. L. Path-integral computation of superfluid densities / E.L. Pollock, Ceperly D.M., // Phys Rev. B. – 1987. Vol. 36. – P. 8343.
 81. Tian W., Yang R. Thermal conductivity modeling of compacted nanowire composites // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101, № 5. – p. 054320-054320-5.
 82. Dubi Y. Ventra Di. Theory of non-equilibrium thermoelectric effects in nanoscale junctions // Nano Letters. – 2009. – Vol. 9, № 1. – P. 97-101.
 83. Jeng M., Yang R., Chen G. Monte Carlo Simulation of Thermoelectric Properties of Nanocomposites // Proceedings ICT'05. 24th International Conference on Thermoelectrics. Clemson, SC USA. – 2005. – P. 21-26.
 84. Furukawa Sh., Ikeda D., Kazumitsu S. Thermomagnetic Power and Figure of Merit for Spin-1/2 Heisenberg Chain // Journal of the Physical Society of Japan. – 2005. – Vol. 74, № 12. – P. 3241-3247.
 85. Ikeda, Kazuma Toshihisa, Yago, Matoba, Masanori. Mass anisotropy on the thermoelectric figure of merit and Seebeck coefficient // Proceedings ICT'06. 25th International Conference on Thermoelectrics. Vienna, Austria. – 2006. – P. 293-295.
 86. Paulsson M., Datta S. Thermoelectric effect in molecular electronics. – 2003 // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67, №24. – P. 122-126.
 87. Nakamura H., Hatano N., Shirasaki R. Quantum Nerst Effect. // Foundations of quantum mechanics in the light of new technology ISQM. – Tokyo. – P. 121-127.
 88. O'Dwyer M. F., Lewis R. A., Zhang C., Humphrey T. E. Efficiency in nanostructures thermionic and thermoelectric devices // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72, №20. – P. 214-218.
 89. Segal D. Thermoelectric Effect in Molecular junctions: a tool for revealing of transport mechanism // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72, №16. – P. 23-31.
 90. Rowe D.M. Thermoelectric Handbook // Bo Brummerstedt Iversen. Structural Studies of

- Thermoelectric Materials. – Taylor & Francis Group. – 2006.
91. Humphrey T.E., Linke H. Reversible thermoelectric nanomaterials // Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 94, № 9. – P. 096601-096605.
 92. Zebarjadi M., Esfarjani K., Shakouri A. Nonlinear Peltier effect in semiconductors // Applied Physics Letters. – Vol. 91, № 12, d. 122104 (3 pages) (2007).
 93. Farhangfar Sh. Quantum size effects in solitary wires of bismuth // Physics Review. – 2007. – Vol. 76, № 20. – P. 205437-205442.
 94. Esfarjani K., Zebarjadi M., Shakouri A., Kawazoe Y. Thermoelectric properties of a nanocontact // Physical Review B. – 2004. – Vol. 73, № 8. – P. 212-216.
 95. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. – 1993. – Vol. 47, №19. – P.12727–12731.
 96. Maes C., Van Wieren Maarten H. Thermoelectric phenomena via an interacting particle system // Journal of physics. A, mathematical and general. – 2005. – Vol. 7, №5 –P. 1005-1020.
 97. Peterson M.R., Mukerjee S., Shastry S., Haerter J. Dynamical thermal response functions for strongly correlated one-dimensional systems // Physical Review. – 2007. – Vol. 76, № 12. – P. 125110-125124.
 98. Zemljic M.M., Prelovsek P. Thermoelectric power in one-dimensional Hubbard model // Physical Review. – 2004. – Vol. 71, № 8. – P. 085110- 085116.
 99. Кривцов А.М. Применение метода динамики частиц для описания высокоскоростного разрушения твёрдых тел / А.М. Кривцов, И.Б. Волковец, П.В. Ткачёв, В.А. Цаплин // Физика твёрдого тела. – 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 1025-1030.
 100. Kaplan I.G. Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. — John Wiley & Sons Ltd. — 2006. — 375 p.
 101. Cahill D., Wayne K. Ford, Goodson K., Mahan G., Majumdar A., Maris H., Merlin R., Phillpot S. Nanoscale thermal transport // Journal of Applied Physics. – 2003, Vol. 93, №2. – P. 791-818.
 102. Hagelstein P.L., Kucherov Y. Models for the Thermal Diode Open-Circuit Voltage // Proceedings ICT'05. 24th International Conference on Thermoelectrics. Clemson, SC USA. – 2005. – P. 457-461.

Надійшла до редакції 06.09.2017

Анатичук Л.І. *ак. НАН України*,^{1,2}
Лусте О.Я. *доктор физ.-мат. наук*^{1,2}

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

²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина
e-mail: anatyach@gmail.com

**МОДЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ
ДЕГРАДАЦИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ И ПРИКОНТАКТНЫХ СТРУКТУР**

Проведен анализ современного состояния и перспектив физических и компьютерных моделей деградации термоэлектрических материалов и приконтактных структур. Разработана классификация имеющихся компьютерных технологий, рассмотрены актуальные направления их использования для исследования и разработки надежных термоэлектрических модулей. Библиография 102, Рис 16.

Ключевые слова: надежность, деградация, термоэлектрические материалы.

L.I. Anatyshuk^{1,2} *acad. National Academy of Sciences of Ukraine,*
O.J. Luste^{1,2} *Doctor Phys.-math. Sciences*

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

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

MODEL STUDIES OF DEGRADATION MECHANISMS OF THERMOELECTRIC MATERIALS AND NEAR-CONTACT STRUCTURES

Analysis of current status and prospects of physical and computer models of degradation of thermoelectric materials and near-contact structures is carried out. Classification of available computer technologies is developed, the relevant lines of their use for the research and development of reliable thermoelectric modules are considered. Bibliography 102, Fig. 16.

Key words: reliability, degradation, thermoelectric materials

References

1. Anatyshuk L.I. (2003). The law of thermoelectric induction and its application for extending the capabilities of thermoelectricity. *Proc. of 22nd International Conference on Thermoelectrics*. (La Grande Motte, France, 2003) (p.472 – 475).
2. Jaegle M. (2008). Simulating thermoelectric effects with finite element analysis using Comsol. *European COMSOL Conference - Oral Presentations*. (Hannover, Germany, November 04 – 06).
3. Kuz R.V. (2007). Vykrovoyi zonalno-neodnorodnyi termoelement [Eddy zone-inhomogeneous thermoelement]. *Candidate's thesis (Phys-Math)*. Chernivtsi [in Ukrainian]
4. Samarskii A.A., Mikhailov A.P. (2001). *Matematicheskoye modelirovaniye: Idei. Metody. Primery* [Mathematical simulation: Ideas. Methods. Examples]. Moscow: Fizmatlit [in Russian].
5. Hockney R., Eastwood J. (1987). *Kompiuternoye modelirovaniye metodom chastits* [Computer simulation using particles]. Moscow: Mir [Russian transl].
6. Ortega J., Poole W. (1986). *Vvedeniye v chislennyye metody integralnykh uravnenii* [An introduction to numerical methods of solving differential equations]. A.A.Abramov (Ed.). Moscow: Nauka [Russian transl].
7. Samarskii A.A. (1989). *Teoriya raznostnykh skhem* [Theory of differential circuits]. Moscow: Nauka [in Russian].
8. Sabonnadiere J.-C., Coulomb J.-L. (1989). *Metod konechnykh elementov i SAPR* [Finite element

- method and CAD*]. Moscow: Mir [Russian transl].
9. Shaidurov V.V. (1989). *Mnogosetochnyie metody konechnykh elementov [Finite-element multi-grid methods]*. Moscow: Nauka [in Russian].
 10. Mitchell P., Wait R. (1977). *Metod konechnykh elementov dlia uravnnenii s chastnymi proizvodnymi [Finite element method for equations with partial derivatives]*. Moscow: Mir [Russian transl].
 11. Zenkevich O., Morgan K. (1986). *Konechnyie elementy i approksimatsiia [Finite elements and approximation]*. Moscow: Mir [Russian transl].
 12. Iliin V.P. (2000). *Metody konechnykh raznostei i konechnykh obimov dlia resheniia ellipticheskikh uravnenii [Methods of finite differences and finite volumes for solving elliptical equations]*. Novosibirsk: IM SB RAS [in Russian].
 13. Shcherba A.A., Rezinkina M.M. (2008). *Modelirovaniie i analiz elektricheskikh polei energeticheskikh ob'ektov [Simulation and analysis of electrical fields of energy objects]*. Kyiv: Naukova knyha [in Russian].
 14. Potter D. (1975). *Vychislitelnyie metody v fizike [Computational physics]*. Moscow: Mir [Russian transl].
 15. Frenkel D., Smit B. (2002). *Understanding molecular simulation. From algorithms to applications*. London: Academic Press.
 16. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. Termoelektricheskie preobrazovateli energii [Thermoelectricity. Thermoelectric power converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
 17. <http://www.ferrotec.com/technology/thermoelectric/thermalRef10.php>
 18. Hangos K., Cameron I. (2001). *Process modelling and model analysis*. London: Academic Press.
 19. Luste O.J. (2009). Computer technologies in thermoelectricity. *Proc. of XIII International Forum on Thermoelectricity* (Kyiv, Ukraine, 2009).
 20. Booch G. (1999). *Ob'ektno-orientirovannyi analiz i proektirovaniie s primerami prilozhenii [Object-oriented analysis and design with applications]*. (2nd ed.). Moscow: Binom Publ., Saint-Petersburg: Nevskii dialect [Russian transl].
 21. Anantram M.P., Lundstrom M.S., Nikonov D.E. (2008). Modeling of nanoscale devices. *Proc. of the IEEE*, 96(9), 1511 – 1550.
 22. Paulsson M. (2004). *Non equilibrium Green's functions for dummies: introduction to the one particle NEGF equations*. West Lafayette: School of Electrical & Computer Eng, Purdue Univ.
 23. Datta S. (2000). Nanoscale Device Modeling: The Green's Function Method. *Superlattices & Microstructures*, 28(4), 253 – 278.
 24. Sutmann G. (2002). Classical molecular dynamics. In: *Quantum simulations of complex many-body systems: from theory to algorithms, Lecture notes*. Jülich: John von Neumann Institute for Computing.
 25. Lubich Ch. (2002). Integrators for quantum dynamics: A numerical analyst's brief review. In: *Quantum simulations of complex many-body systems: from theory to algorithms, Lecture notes*. — Jülich: John von Neumann Institute for Computing.
 26. Manthe U. (2002). Quantum molecular dynamics with wave packets. In: *Quantum simulations of complex many-body systems: from theory to algorithms, Lecture notes*. Jülich: John von Neumann Institute for Computing.
 27. Kratzer P. (2009). Monte Carlo and kinetic Monte Carlo methods – a tutorial. In: *Multiscale simulation methods in molecular sciences – Lecture notes, NIC Series*. Jülich: Forschungszentrum Jülich.

28. Lewerenz M. (2002). Monte Carlo methods: overview and basics //http://www.fz-juelich.de/nic-series/ *Quantum simulations of complex many-body systems: from theory to algorithms, Lecture notes*. Jülich: John von Neumann Institute for Computing.
29. Foulkes W.M.C. (2001). Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Rev. Mod. Phys.*, 73(1), 33 – 83.
30. Galler M. (2005). *Multigroup equations for the description of the particle transport in semiconductors*. Singapore: World Scientific Publishing.
31. Weib J.-P. (2006). *Numerical analysis of lattice Boltzmann methods for the heat equation on bounded interval*. Universität Karlsruhe (TH).
32. Jünger A. (2009). *Transport equations for semiconductors*. Heidelberg: Springer.
33. Luste O.J. (2003). Фізика вихрових термоелементів і вимірювальних приладів на їх основі [Physics of eddy thermoelements and measuring instruments on their basis]. *Doctor's thesis* (Phys.-Math). Chernivtsi [in Ukrainian].
34. Verzhbitskii V.M. (2005). Численні методи (лінійна алгебра і нелінійні рівняння): Учебное пособие для вузов [Numerical methods (linear algebra and nonlinear equations): Manual for higher educational institutions]. Moscow: ONIKS 21 Century Publ.
35. Golub G., Van Loan Ch. (1999). *Matrix computations*. Moscow: Mir.
36. Hogan T., Shih T. (2006). Modeling and characterization of power generation modules based on bulk materials. In: *Thermoelectric Handbook*. D.M.Rowe (Ed.) Taylor & Francis Group.
37. Burshtein A.I. (1962). *Фізическіе основи расчиота полупроводниковых термоелектрических устройств* [Physical basics for the calculation of semiconductor thermoelectric devices]. Moscow: Fizmatlit [in Russian].
38. Markov O. I. (2004). Computer simulation of the load characteristics of low-temperature thermoelectric coolers. *Technical Physics Letters*, 30 (30), 532 – 534.
39. Markov O. I. (2005). On optimization of the charge carrier concentration in a cooling thermoelectric branch. *Technical Physics*, 50(6), 805 – 806.
40. Suzuki, Ryosuke O., Tanaka, Daisuke. (2006). Mathematical simulation on power generation by roll cake type of thermoelectric cylinders. *Proc. of 25th International Conference on Thermoelectrics*. (Vienna, Austria, 2006) (p.305 – 310).
41. Lopez A., Villasevil F., Pindado R., Noriega G., Platzek D. (2006). Determination of a mathematical discrete model for the study of thermoelectric materials with the use of the microprobe. *Proc. of 25th International Conference on Thermoelectrics*. (Vienna, Austria, 2006) (p.296 – 299).
42. Rodriguez A., Vian J.G., Astrain D. (2008). Design and thermal analysis of components in a thermoelectric finger ice-maker incorporated in a domestic refrigerator. *Proc. of 6th European Conference on Thermoelectrics*. (Paris, France, 2008).
43. Rodriguez A., Vian J.G., Astrain D. (2007). Numerical modelization by finite differences of a thermoelectric refrigerator device of “double jump”. Experimental validation. *Proc. of 5th European Conference on Thermoelectrics*. (Odessa, Ukraine, 2007).
44. Okumura H., Yamaguchi S., Nakamura H., Ikeda K., Sawada K. (1998). Numerical computation of thermoelectric and thermomagnetic effects. *Proc. of XVII International Conference on Thermoelectrics*. (Nagoya, Japan, 1998) (p. 89 – 92).
45. Itoh T., Muto T., Kitagawa K. (2006). Performance of segmented thermoelectric elements fabricated by simultaneous sintering method. *Proc. of 25th International Conference on Thermoelectrics*. (Vienna, Austria, 2006) (p.623 – 626).
46. Muller E., Walczak S., Seifert W., Stiewe C. Karpinski, G. (2005). Numerical performance

- estimation of segmented thermoelectric elements. *Proc. of 24th International Conference on Thermoelectrics*. (Clemson, SC, USA, 2005) (p. 364 – 369).
47. Osterby O., Zlatev Z. (1987). *Priamnye metody dlia razrezhennykh matrirts [Direct methods for sparse matrices]*. Moscow: Mir.
 48. George A., Lui J. (1984). *Chislennoie resheniie bolshikh razrezhennykh sistem uravnenii [Numerical solution of large sparse equation systems]*. Moscow: Mir [Russian transl].
 49. Liu G.R. (2003). *Mesh free methods*. CRC Press.
 50. Skvortsov A.V. (2002). Obzor algoritmov postroieniia trianguliatsii Delone [Overview of algorithms for constructing Delaunay triangulation]. *Vychislitelnyie Metody i Programirovanie*, 3(1), 14 – 39 [in Russian].
 51. Ruppert J. (1995). A Delaunay refinement algorithm for quality 2-dimensional mesh generation. *Journal of Algorithms*, 18(3), 548 – 585.
 52. Liu G.R., Quek S.S. (2003). *The finite element method: a practical course*. Elsevier Science Ltd.
 53. Balandin M.Yu., Shurina E.P. (2001). *Vektornyie metod konechnykh elementov [Vector finite element method]*. Novosibirsk [in Russian].
 54. Lau P.G., Buist R.J. (1997). Calculation of thermoelectric power generation performance using finite element analysis. *Proc. of XVI International Conference on Thermoelectrics*. (Dresden, Germany, 1997) (p. 563 – 566).
 55. Antonova E.E., Looman D.C. (2005). Finite element for thermoelectric device in ANSYS. *Proc. of 24th International Conference on Thermoelectrics*. (Clemson, SC USA, 2005) (p. 215 – 218).
 56. Rodríguez A. (2009). *Development and experimental validation of a computational model in order to simulate ice cube production in a thermoelectric ice-maker: Doctor's thesis*. Pamplona.
 57. Multi-domain simulation of lithium polymer battery. Ozen Engineering, 2009.
 58. Soto M.A., Venkatasubramanian Rama. (2005). ANSYS-based detailed thermo-mechanical modeling of complex thermoelectric power designs. *Proc. of 24th International Conference on Thermoelectrics*. (Clemson, SC USA, 2005) (pp. 219 – 221).
 59. Kuznetsov V.I. (2006). Functionally graded materials for thermoelectric applications. *In: Thermoelectric Handbook*. D.M.Rowe (Ed.) Taylor & Francis Group.
 60. Peterson S.W., Strauss A. (1998). Simulation of a thermoelectric element using B-spline collocation methods. *AIP Conf. Proc.*, 420, 1652 – 1658.
 61. Kuraiishi M., Komine T., Teramoto T., Sugita R., Hasegawa Y. (2006). Numerical analysis of effective thermal conductivity in microwire array element. *Proc. of 25th International Conference on Thermoelectrics*. (Vienna, Austria, 2006) (p.582 – 585).
 62. Zhang Y., Bian Z., Shakouri A. (2005). Improved maximum cooling by optimizing the geometry of thermoelectric leg elements. *Proc. of 24th International Conference on Thermoelectrics*. (Clemson, SC USA, 2005) (p. 248 – 251).
 63. Prybyla A.V. (2008). KPD spiralnogo priamougolnogo anisotropnogo termoelementa s uchiotom temperaturnoi zavisimosti kineticheskikh koeffitsientov [The efficiency of spiral rectangular anisotropic thermoelement with regard to temperature dependence of kinetic coefficients]. *Termoelektrichestvo – J.Thermoelectricity*, 1, 34 – 39 [in Russian].
 64. Kobylanskii R.R. (2007). Kompiuternoie issledovaniie poperechnoi termoEDS v korotkozamknutykh termoelementakh [Computer research on transverse thermoEMF in short-circuited thermoelements]. *Termoelektrichestvo – J.Thermoelectricity*, 2, 21 – 27 [in Russian].
 65. Jaegle M., Bartel M., Ebling D., Böttner A. (2008). Multiphysics simulation of thermoelectric

- systems. *Proc. of 6th European Conference on Thermoelectrics*. (Paris, France, 2008).
66. Junior Ch., Richter Ch., Tegethoff W., Lemke N., Köhler J. (2008). Modeling and simulation of a thermoelectric heat exchanger using the object-oriented library TIL. *Modelica Association*, 437 – 445.
 67. Bechtold T, Rudnyi E.B., Korvink J. G. (2005). Dynamic electro-thermal simulation of microsystems. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(11), R17 – R31.
 68. Bechtold T. (2005). Model order reduction of electro-thermal MEMS. *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der Albert-Ludwigs Universität Freiburg im Bresgau*.
 69. Kirby R., Karniadakis G., Mikulchenko O., Kartikeya M. (2006). Integrated simulation for MEMS: coupling flow-structure-thermal-electrical domains *In: Gad-el-Hak M. MEMS: Introduction and fundamentals*. Taylor & Francis Group.
 70. Huesgen T., Kockmann N., Woias P. (2008). Design and fabrication of a MEMS thermoelectric generator for energy harvesting. *Sensors and Actuators A: Physical*, 145-146, 423 – 429.
 71. Balandin M.Yu., Shurina E.P. (2000). *Metody resheniia SLAU bolshoi razmernosti [Methods for solving higher-dimensional linear algebraic equations]*. Novosibirsk: NSTU [in Russian].
 72. Jing Jang. (2004). Numerical simulation of thermoelectric phenomena in field activated sintering. *A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University*.
 73. Galamba N., Nieto C.A. de Castro. (2007). Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of molten alkali halides. *The Journal of Chemical Physics*, 126 (20), 204511 – 204521.
 74. Kan C. E., Zhiping Y., Dutton R.W. (1995). Formulation of macroscopic transport models for numerical simulation of semiconductor devices. *VLSI Design*, 3(2), P. 211 – 224.
 75. Metropolis N., Ulam S. (1949). The Monte-Carlo method. *J. Amer. Stat. Assos.*, 44 (247).
 76. Vladimirov V.S., Sobol I.M. (1958). Raschiot naimenshego kharakteristicheskogo chisla uravneniia Paierlsa metodom Monte-Carlo [Calculation of the least characteristic number of the Peierls equation by the Monte-Carlo method. *Vychislitelnaia matematika – Computational mathematics*, 3.
 77. Zamalin V.M., Norman G.E., Filinov V.S. (1977). *Metod Monte-Carlo v statisticheskoi termodinamike [Monte-Carlo method in statistical thermodynamics]*. Moscow: Nauka [in Russian].
 78. Astrakharchik G.E. (2005). Issledovaniie fazovoi diagrammy i fizicheskikh svoistv mnogochastichnykh system metodom Monte Carlo [Research on phase diagram and physical properties of multi-particle systems by Monte Carlo method]. Candidate's thesis (Phys-Math). Troitsk [in Russian].
 79. Essner O., Dollfus P., Galdin-Retailleau S., Saint-Martin J. (2007). Improved Monte Carlo algorithm of phonon transport in semiconductor nanodevices. *Journal of Physics: Conference Series* 92.
 80. Pollock E. L., Ceperly D.M. (1987). Path-integral computation of superfluid densities. *Phys Rev. B*, 36, 8343.
 81. Tian W., Yang R. (2007). Thermal conductivity modeling of compacted nanowire composites. *J. Appl. Phys.*, 101(5), 054320 – 054320 – 5.
 82. Dubi Y. Ventra Di. (2009). Theory of non-equilibrium thermoelectric effects in nanoscale junctions. *Nano Letters*, 9(1), 97 – 101.
 83. Jeng M., Yang R., Chen G. (2005). Monte Carlo simulation of thermoelectric properties of

- nanocomposites. *Proc. of 24th International Conference on Thermoelectrics*. (Clemson, SC USA, 2005) (pp. 21 – 26).
84. Furukawa Sh., Ikeda D., Kazumitsu S. (2005). Thermomagnetic power and figure of merit for spin-1/2 Heisenberg chain. *Journal of the Physical Society of Japan*, 74(12), 3241 – 3247.
85. Ikeda, Kazuma Toshihisa, Yago, Matoba, Masanori. (2006). Mass anisotropy on the thermoelectric figure of merit and Seebeck coefficient. *Proc. of 25th International Conference on Thermoelectrics*. (Vienna, Austria, 2006) (p. 293 – 295).
86. Paulsson M., Datta S. (2003). Thermoelectric effect in molecular electronics. *Physical Review B*, 67(24), 122 – 126.
87. Nakamura H., Hatano N., Shirasaki R. (2005). Quantum Nernst Effect. *In: Proc. of ISQM Foundations of quantum mechanics in the light of new technology*. Tokyo (p.121 – 127).
88. O'Dwyer M. F., Lewis R. A., Zhang C., Humphrey T. E. (2005). Efficiency in nanostructures thermionic and thermoelectric devices. *Physical Review B*, 72(20), 214 – 218.
89. Segal D. (2005). Thermoelectric effect in molecular junctions: a tool for revealing of transport mechanism. *Physical Review B*, 72(16), 23 – 31.
90. Bo Brummerstedt Iversen. (2006). Structural Studies of Thermoelectric Materials. *In: D.M. Rowe. Thermoelectric Handbook*. Taylor & Francis Group.
91. Humphrey T.E., Linke H. (2005). Reversible thermoelectric nanomaterials. *Physical Review Letters*, 94 (9), 096601 – 096605.
92. Zebarjadi M., Esfarjani K., Shakouri A. (2007). Nonlinear Peltier effect in semiconductors. *Applied Physics Letters*, 91(12), 122104.
93. Farhangfar Sh. (2007). Quantum size effects in solitary wires of bismuth. *Physics Review*, 76(20), 205437 – 205442.
94. Esfarjani K., Zebarjadi M., Shakouri A., Kawazoe Y. (2004). Thermoelectric properties of a nanocontact. *Physical Review B*, 73(8), 212 – 216.
95. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. (1993). Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev.*, 47(19), 12727 – 12731.
96. Maes C., Van Wieren Maarten H. (2005). Thermoelectric phenomena via an interacting particle system. *Journal of Physics. A, mathematical and general*, 7(5), 1005 – 1020.
97. Peterson M.R., Mukerjee S., Shastry S., Haerter J. (2007). Dynamical thermal response functions for strongly correlated one-dimensional systems. *Physical Review*, 76(12), 125110 – 125124.
98. Zemljič M.M., Prelovšek P. (2004). Thermoelectric power in one-dimensional Hubbard model. *Physical Review*, 71(8), 085110- 085116.
99. Krivtsov A.M., Volkovets I.B., Tkachev P.V., Tsaplin V.A. (2004). Primeneniie metoda dinamiki chastits dlia opisaniia vysokoskorostnogo razrusheniia tverdykh tel [Application of the particle dynamics method for the description of high-speed destruction of solids]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 46(6), 1025-1030 [in Russian].
100. Kaplan I.G. (2006). *Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials*. John Wiley & Sons Ltd.
101. Cahill D., Wayne K. Ford, Goodson K., Mahan G., Majumdar A., Maris H., Merlin R., Phillpot S. (2003). Nanoscale thermal transport. *Journal of Applied Physics*, 93(2), 791 – 818.
102. Hagelstein P.L., Kucherov Y. (2005). Models for the thermal diode open-circuit voltage. *Proc. of 24th International Conference on Thermoelectrics*. (Clemson, SC USA, 2005) (pp.457 – 461).

УДК 53.082



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І. *ак. НАН України*,^{1,2}
Лисько В.В. *канд. фіз.-мат. наук*^{1,2}

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

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



Лисько В.В.

МЕТОД КОМПЕНСАЦІЇ ВПЛИВУ ЕФЕКТУ ПЕЛЬТЬЄ ПРИ ВИМІРЮВАННІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ДВОЗОНДОВИМ МЕТОДОМ

Наведено опис методу усунення впливу ефекту Пельтьє при вимірюванні електропровідності термоелектричних матеріалів двозондовим методом шляхом компенсації охолоджуючої дії ефекту Пельтьє теплом електричного нагрівника. Представлено результати комп'ютерних досліджень ефективності застосування такого методу та можливих при цьому величин похибок. Запропоновано методику визначення коефіцієнту термоЕРС матеріалу, виходячи із співвідношення Томсона. Бібл. 9, Рис. 6.

Ключові слова: електропровідність, ефект Пельтьє, похибка, термоелектричний матеріал.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Важливу роль при розробці та виготовленні термоелектричних перетворювачів енергії, а також приладів на їх основі, відіграє контроль якості вихідного термоелектричного матеріалу. Він здійснюється шляхом визначення термоелектричних параметрів матеріалу – електропровідності, теплопровідності, термоЕРС та добротності. При цьому найкращими, з точки зору точності вимірювань, є комплексні вимірювання всіх цих параметрів на одному зразку. Такі вимірювання можуть бути реалізовані з використанням абсолютного методу [1].

В основу визначення електропровідності покладено двозондовий метод вимірювання, при якому струм пропускається через торцеві поверхні зразка, а електричний потенціал на його поверхні вимірюється двома зондами з відомою відстанню між ними [2, 3]. Електропровідність обчислюється за значеннями струму і різниці потенціалів між зондами з урахуванням геометричних розмірів (площі перерізу зразка і відстані між зондами). Такий метод вважається загально визнаним для дослідження напівпровідникового матеріалу (міжнародний стандарт SEMI MF397-02 «Test Method for Resistivity of Silicon Bars Using a Two-Point Probe»).

Аналіз літератури. У роботах [4, 5] розглянуто основні джерела похибок двозондового методу для випадку довгих стрижнів (злитків) термоелектричного матеріалу:

- неоднорідність густини струму у злитку через підведення струму до торця злитка не рівномірно по всій його поверхні, а тільки в місцях контакту з струмопідводами;

- неізотермічні умови, викликані впливом ефектів Пельтьє і Джоуля, а також теплообміном з навколишнім середовищем.

З неоднорідністю густини струму борються шляхом розташування вимірювальних зондів по можливості далі від струмових контактів, де електричне поле найбільш одновимірне.

Складніше задовольнити умову ізотермічності зразків. При протіканні струму його порушення призводить до виникнення на зондах крім різниці потенціалів ще і термоЕРС. При цьому неізотермічність в першу чергу виникає через дію ефекту Пельтьє в місцях електричних з'єднань зразка з струмовими контактами. Різниця потенціалів між зондами від протікання струму і термоЕРС від неізотермічності зразка можуть бути величинами одного порядку, що призводить до досить грубих помилок. Для зменшення цієї похибки рекомендується пропускати через зразок змінний струм достатньо високої частоти, який повинен запобігти впливу ефекту Пельтьє [6]. Однак, в цьому випадку виникають труднощі у вимірюванні різниці потенціалів на змінному струмі, викликані недостатньою точністю вимірювальної апаратури та різними наводками.

Використовуються також і вимірювання спаду напруги в момент включення струму, коли вплив ефекту Пельтьє буде незначним через теплоємність матеріалу [7]. У роботі [8] запропоновано використання запису часової залежності перехідного процесу при виключенні струму через зразок та знаходження омичної складової напруги U_{σ} як різниці між стаціонарним значенням напруги ($U_{\alpha} + U_{\sigma}$) та термоЕРС U_{α} . Такі методи вимагають високої швидкодії вимірювальних приладів та автоматизації вимірювального обладнання для усунення суб'єктивного фактора.

Метою даної роботи є дослідження ефективності методу усунення впливу ефекту Пельтьє у стаціонарних умовах шляхом компенсації охолоджуючої дії ефекту Пельтьє теплом електричного нагрівника.

Фізична та комп'ютерна моделі методу компенсації впливу ефекту Пельтьє теплом електричного нагрівника

Фізична модель двозондового методу вимірювання електропровідності з компенсацією впливу ефекту Пельтьє теплом електричного нагрівника наведена на рис. 1. Вона містить зразок термоелектричного матеріалу, розташований між електричним нагрівником та термостатом. На бічній поверхні зразка розміщено два вимірювальні потенціальні зонди та дві термопари для контролю перепаду температур між зондами. У якості вимірювальних зондів можуть бути використані однакові гілки термопар, тоді від двох додаткових потенціальних зондів можна відмовитись.

Через зразок пропускається постійний електричний струм величиною I . Напрямок струму вибирається таким чином, щоб охолоджуюча дія ефекту Пельтьє виявлялась на контакті зразка з нагрівником, а нагріваюча – на контакті з термостатом. За допомогою пропускання струму через електричний нагрівник добиваються рівності температур між термопарами. Після цього вимірюється спад напруги U між зондами. Електропровідність матеріалу зразка визначається за формулою

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

де S – площа поперечного перерізу зразка, l – відстань між вимірювальними зондами.

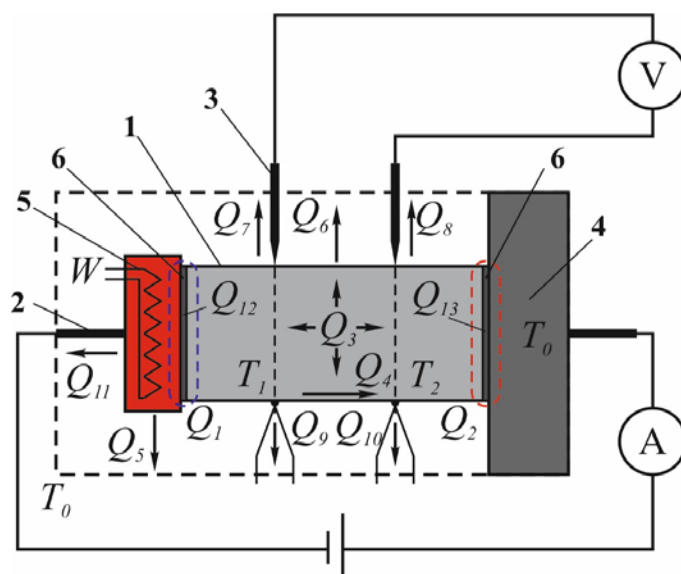


Рис. 1. Фізична модель двозондового методу вимірювання електропровідності термоелектричного матеріалу з компенсацією впливу ефекту Пельтьє теплом електричного нагрівника. 1 – досліджуваний зразок термоелектричного матеріалу; 2 – струмопідводи; 3 – вимірювальні зонди; 4 – термостат; 5 – електричний нагрівник; 6 – контактні опори.

У фізичній моделі враховано теплоти $Q_1 - Q_{13}$, які мають місце при проведенні вимірювань. Це: тепло Пельтьє на контактах зразка з термостатом та нагрівником; тепло Джоуля, що виділяється у зразку; тепло Джоуля, що виділяється на контактних електричних опорах; теплообмін нагрівника з термостатом шляхом випромінювання; теплообмін зразка з термостатом шляхом випромінювання; теплообмін шляхом теплопровідності через провідники термопар, струмопідводи, притискний механізм тощо.

Для дослідження ефективності такого методу вимірювань необхідно знайти розподіли електричного потенціалу φ та температури T у зразку, що можна зробити, виходячи з законів збереження електричного заряду

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \tag{2}$$

та енергії

$$\operatorname{div} \mathbf{w} = 0, \tag{3}$$

де \mathbf{w} – густина потоку енергії

$$\mathbf{w} = \mathbf{q} + \varphi \mathbf{j}, \tag{4}$$

\mathbf{q} – густина потоку тепла

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T + \alpha T \mathbf{j}, \tag{5}$$

\mathbf{j} – густина електричного струму

$$\mathbf{j} = -\sigma \nabla \varphi - \sigma \alpha \nabla T. \tag{6}$$

α , σ , κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності.

Підставивши (5) і (6) в (4), отримаємо

$$\mathbf{w} = -(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha \sigma \varphi) \nabla T - (\alpha \sigma T + \sigma \varphi) \nabla \varphi. \tag{7}$$

Після підстановки (6), (7) у (2), (3) закони збереження електричного заряду та енергії набудуть такого вигляду:

$$\begin{cases} -\nabla((\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha \varphi \sigma) \nabla T) - \nabla((\alpha \sigma T + \varphi \sigma) \nabla \varphi) = 0, \\ -\nabla(\sigma \nabla \varphi) - \nabla(\sigma \alpha \nabla T) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Розв'язавши систему (8) з відповідними граничними умовами, отримаємо розподіли електричного потенціалу та температури у зразку. Для розрахунків були використані комп'ютерні методи об'єктно-орієнтованого моделювання, зокрема, пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics [9].

Результати комп'ютерних розрахунків розподілів електричного потенціалу та температури у зразку. Похибки вимірювань.

Для перевірки ефективності запропонованого методу усунення впливу ефекту Пельтьє було проведено комп'ютерні розрахунки розподілів температури та електричного потенціалу у зразку. Розглядався зразок термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te* діаметром 6 та довжиною 12 мм. Вимірювальні зонди розміщені на бічній поверхні зразка на відстані 5 мм один від одного та симетрично відносно кінців зразка.

На рис. 2 наведено залежність перепаду температур між вимірювальними зондами від величини струму, що пропускається через зразок, для випадку, коли еталонний нагрівник вимкнено. Похибка вимірювань електропровідності при цьому може досягати 40%.

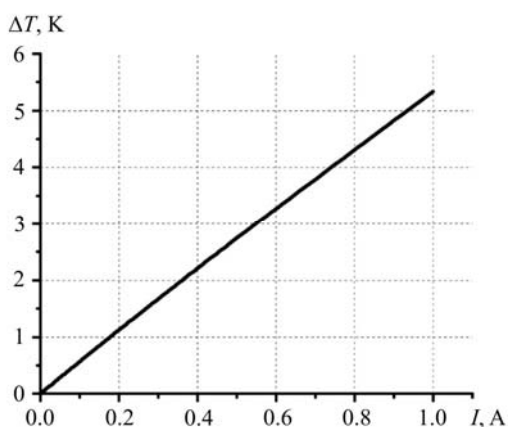


Рис. 2. Залежність перепаду температур між вимірювальними зондами від величини струму, що пропускається через зразок.

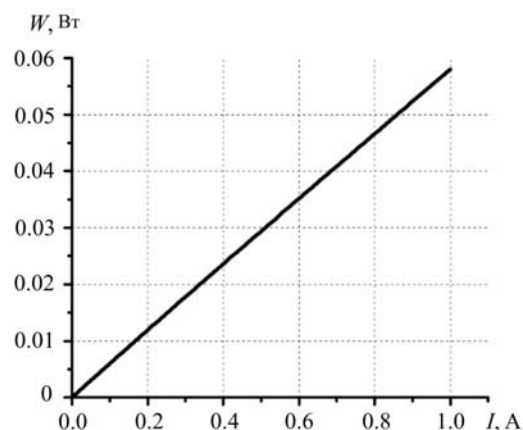


Рис. 3. Залежність потужності електричного нагрівника, необхідної для компенсації впливу ефекту Пельтьє, від величини струму, що пропускається через зразок.

Для усунення цієї похибки охолоджуюча дія ефекту Пельтьє компенсується теплом електричного нагрівника. Залежність необхідної потужності нагрівника від величини струму, що пропускається через зразок, наведена на рис. 3. Розподіли електричного потенціалу та температури вздовж зразка для різних значень струму через зразок показано на рис. 4.

Важливим фактором, що впливає на точність вимірювань при використанні компенсації ефекту Пельтьє теплом еталонного нагрівника, є точність вирівнювання температур між зондами. На рис. 5 наведено залежність похибки вимірювання електропровідності від величини струму через зразок для різних рівнів точності вирівнювання температур між зондами. Як видно, для досягнення зменшення похибки вимірювань нижче 1 – 1.5 % потрібно забезпечити рівність температур між зондами на рівні не гірше 0.05-0.1 К.

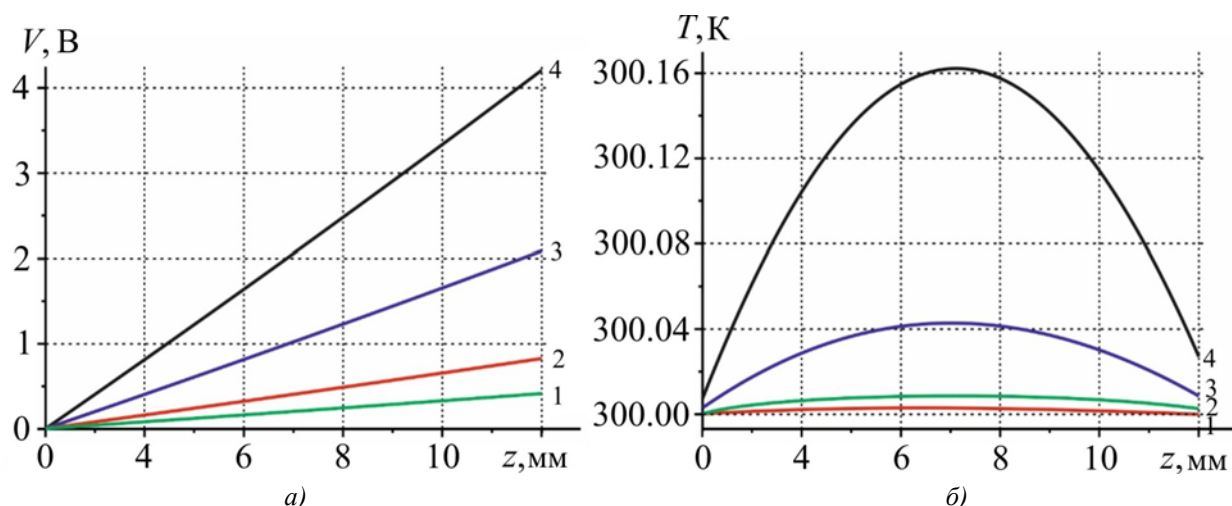


Рис. 4. Розподіли електричного потенціалу (а) та температури (б) вздовж зразка при використанні компенсації тепла Пельтьє теплом еталонного нагрівника для різних значень струму, що пропускається через зразок.

1 – $I = 0.1$; 2 – $I = 0.2$; 3 – $I = 0.5$; 4 – $I = 1$ А;

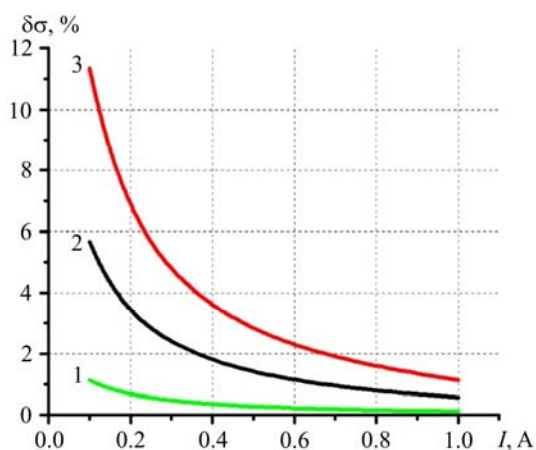


Рис. 5. Залежність похибки вимірювання електропровідності від величини струму, що пропускається через зразок для різних значень точності вирівнювання температур між зондами:

1 – 0.01; 2 – 0.02; 3 – 0.05 К.

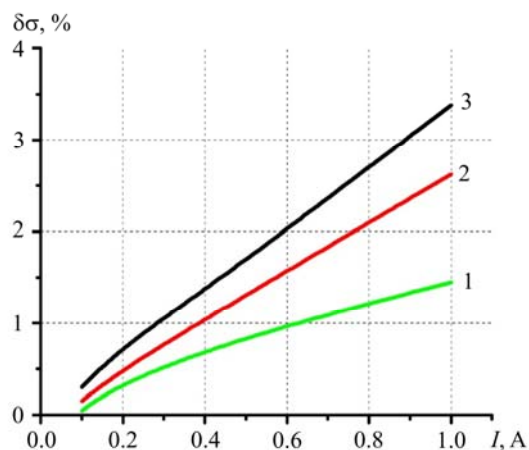


Рис. 6. Залежність похибки вимірювання коефіцієнту термоЕРС від величини струму, що пропускається через зразок для різних значень температури термостату.

1 – $T_0 = 300$; 2 – $T_0 = 500$; 3 – $T_0 = 700$ К.

Розглянутий метод компенсації впливу ефекту Пельтьє дозволяє реалізувати також визначення коефіцієнту термоЕРС зразка, виходячи із співвідношення Томсона

$$Q_{II} = \alpha IT = W, \tag{9}$$

$$\alpha = \frac{IT}{W}. \tag{10}$$

Точність такого методу визначення коефіцієнту термоЕРС буде визначатись співвідношенням теплових потоків у зразку та теплообміном зразка та еталонного нагрівника з

термостатом. Залежності похибки вимірювання термоЕРС від струму через зразок для різних значень температури термостату наведено на рис. 6. Як видно, для достатньо широкого температурного інтервалу та діапазону використовуваних струмів точність вимірювань термоЕРС таким методом може бути на рівні 1-2%. Отже, такий метод може бути корисним як ще один незалежний метод визначення коефіцієнту термоЕРС спільно з вимірюваннями електропровідності.

Висновки

1. Розглянуто можливість усунення впливу ефекту Пельтьє шляхом компенсації охолоджуючої дії ефекту Пельтьє теплом електричного нагрівника. За допомогою комп'ютерного моделювання підтверджено ефективність застосування такого методу. Встановлено, що для досягнення зменшення похибки вимірювань нижче 1 – 1.5 % потрібно забезпечити рівність температур між зондами на рівні не гірше 0.05 – 0.1 К.
2. Показано, що метод компенсації впливу ефекту Пельтьє теплом електричного нагрівника дозволяє реалізувати також визначення коефіцієнту термоЕРС зразка, виходячи із співвідношення Томсона. Точність вимірювань термоЕРС таким методом знаходиться на рівні 1 – 2 % для інтервалу температур від кімнатної до 700К.

Література

1. L.I. Anatyshuk, M.V. Havryliuk, V.V. Lysko. Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials // Materials Today: Proceedings, №2, 2015, pp. 737 – 743.
2. Анатышук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – К.: Наук. думка, 1978. – 768 с.
3. H. Czichos, T. Saito, L. Smith. Springer Handbook of Materials Measurement Methods. – Springer, 2006. – 1207 p.
4. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Високоточний метод вимірювання електропровідності стрижнів термоелектричних матеріалів // Термоелектрика – 2008. – №1. – С. 70-75.
5. Л.І. Анатичук, В.В. Лисько, М.В. Гаврилюк, В.А. Тюменцев. Автоматизоване обладнання для вимірювання властивостей стрижнів термоелектричних матеріалів // Термоелектрика, №5, 2015.
6. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. – М. : Наука, 1974. – 167с.
7. Вайнер А.Л. Термоэлектрические параметры и их измерение. – Одесса: Негоциант, 1998. – 68 с.
8. R.J. Buist. A new methodology for testing thermoelectric materials and devices. Proc. of the 11th Intern. Conf. on Thermoelectrics, Arlington, Texas, 1992, p. 196-209.
9. Martin Jaegle. Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems. – Proceedings of the COMSOL Conference, 2008, Hannover.

Надійшла до редакції 18.09.2017

Анатышук Л.И. *ак. НАН України*,^{1,2}

Лысько В.В. *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}

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

²Черновицький національний університет імені Юрія Федьковича,
ул. Коцюбинського 2, Черновці, 58012, Україна
e-mail: anatykh@gmail.com

МЕТОД КОМПЕНСАЦИИ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТА ПЕЛЬТЬЕ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДВУХЗОНДОВЫМ МЕТОДОМ

Приведено описання методу усунення впливу ефекта Пельтье при вимірюванні електропровідності термоелектричних матеріалів двозондовим методом шляхом компенсації охолоджуючого дії ефекта Пельтье теплом електричного нагрівача. Представлені результати комп'ютерних досліджень ефективності застосування такого методу і можливих при цьому величин погрешностей. Предложено методика визначення коефіцієнта термоЕДС матеріала, виходячи з співвідношення Томсона. Бібл. 9, Рис. 6.

Ключевые слова: електропровідність, ефект Пельтье, погрешність, термоелектричний матеріал.

L.I. Anatykh^{1,2} *acad. National Academy of Sciences of Ukraine,*
V.V. Lysko^{1,2} *Candidate Phys.-math. Sciences*

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

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskiy str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine, *e-mail: anatykh@gmail.com*

METHOD FOR COMPENSATION OF THE INFLUENCE OF THE PELTIER EFFECT WHEN MEASURING THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY BY TWO-PROBE METHOD

This paper describes the method for elimination of the influence of the Peltier effect when measuring the electrical conductivity of thermoelectric materials by two-probe method by compensation of the Peltier cooling effect by the heat of electric heater. The results of computer studies of the effectiveness of using such method and possible errors in this case are presented. The method for determining the Seebeck coefficient of material based on the Thomson relation is proposed. Bibl. 9, Fig. 6.

Key words: electric conductivity, the Peltier effect, error, thermoelectric material.

References

1. Anatykh L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2015). Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials. *Materials Today: Proceedings*, 2, 737 – 743.

2. Anatyshuk L.I. (1978). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
3. Czichos H., Saito T., Smith L. (2006). *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer.
4. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2008). Vysokotochnyi metod vymiryuvannya elektroprovodnosti stryzhniv termoelektrychnykh materialiv [High-precision method for measuring electrical conductivity of thermoelectric material rods]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 1, 70 – 75 [in Ukrainian].
5. Anatyshuk L.I., Lysko V.V., Havryliuk M.V., Tiumentsev V.A. (2015). Automated equipment for measurement of properties of thermoelectric material rods. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 5.
6. Okhotin A.S., Pushkarskii A.S., Borovikova R.P., Simonov V.A. (1974). *Metody izmereniia kharaktersitik termoelektricheskikh materialov i preobrazovatelei [Methods for measuring characteristics of thermoelectric materials and converters]*. Moscow: Nauka [in Russian].
7. Vainer A.L. (1998). *Termoelektricheskiie parametry i ikh izmereniie [Thermoelectric parameters and their measurement]*. Odessa: Negotsiant [in Russian].
8. Buist R.J. (1992). A new methodology for testing thermoelectric materials and devices. *Proc. of the 11th Intern. Conf. on Thermoelectrics* (Arlington, Texas, 1992) (p. 196 – 209).
9. Jaegle Martin (2008). Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems. *Proc. of the COMSOL Conference* (Hannover, 2008).

Submitted 18.09.2017

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 журналу, 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 термоелектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновцы, 2017. 64 с.

Автореферати дисертацій

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

Patent of Ukraine № 85293. Anatychuk L. I., Luste O.Ya., Nitzovych O.V. 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 9th International Conference Heat Transfer*. May 20-25, 1990, Israel.

Автореферати дисертацій

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