Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 5 *2017*

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський
Л.М. Вихор
В.В. Лисько
С.В. Мельничук
Б.І. Стадник
О.Я. Лусте
О.І. Рогачова
А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*
С.П. Ашмонтас, *Литва*
Ж.К. Теденак, *Франція*
Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*
Л. Чен, *Китай*
Т. Кайя, *США*
Ю. Грін, *Німеччина*
А.І. Касіян, *Молдова*
Т. Кадзікава, *Японія*
Т. Трітт, *США*
С.О. Філін, *Польща*
Д. Шарп, *США*
Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

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, Головпоштамт, 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: 27.11.2017 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,
у типографії видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2017

ЗМІСТ

Теорія

Горський П.В. Оптимізація термоелектричних матеріалів на основі сплавів *Zn-Cd-Sb* для анізотропних термоелементів 5

Матеріалознавство

Маник О. М., Маник Т. О., Білинський-Слотило В. Р. Кристалічні структури та хімічний зв'язок *Cd-Sb-Zn* 16

Ромака В.А., Ромака Л.П., Рогль П.-Ф., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Горинь А.М., Опірський І.Р. Особливості механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ 24

Конструювання

Анатичук Л.І., Пасєчнікова Н.В., Кобилянський Р.Р., Прибила А.В., Науменко В.О., Задорожний О.С., Назаретян Р.Е., Мирненко В.В. Комп'ютерне моделювання теплових процесів ока людини 41

Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про вплив якості теплообмінників на властивості термоелектричних теплових насосів рідина-рідина 59

Михайловський В.Я., Разіньков В.В., Максимук М.В., Гаврилюк М.В. Експериментальні дослідження термоелектричного генераторного каскадного модуля для ТЕГ на твердому паливі 65

Термоелектричні вироби

Микитюк П.Д. Про Про фактори впливу на точність термоперетворювачів 76

Анатичук Л.І., Лусте О.Я. Вплив деградації на ресурсні властивості термоелектричних матеріалів 84

УДК 537

Горський П.В.

Горський П. В., *докт. фіз.-мат. наук*

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

ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ *Zn-Cd-Sb* ДЛЯ АНІЗОТРОПНИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ

На основі розрахунку розподілу носіїв заряду та концентраційних залежностей кінетичних коефіцієнтів сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ встановлено, що найбільша анізотропна добротність цього сплаву досягається у площині «2-3», причому тоді, коли він знаходиться в області власної провідності. Розрахунки виконувались для невиродженого електронно-діркового газу носіїв заряду у наближенні ефективної маси. Розглядалось наближення двох еліпсоїдальних долин: однієї електронної та однієї діркової. Для визначення залежностей компонент тензорів ефективних мас електронів та дірок від складу сплаву використовувалась лінійна апроксимація за вмістом цинку, яка робилась на основі результатів розрахунків зонної структури CdSb та $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$. Окрім того вважалось, що залежність рухливостей електронів та дірок від складу сплаву визначається виключно залежностями відповідних компонент тензорів ефективних мас від складу сплаву. Також вважалось,що малий вміст цинку не впливає на граткову теплопровідність сплаву, яка вважалась обернено пропорційною до температури. Розраховані екстремальні значення анізотропних термоелектричних добротностей сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ за температур 300, 400 та 600 К склали $2.45\cdot10^{-8}$, $2.30\cdot10^{-7}$ та $2.1\cdot10^{-6}K^{-1}$ відповідно,що,принаймні за порядком величини,збігається з експериментальними даними. Відповідний до цих добротностей оптимальний кут вирізання кристалу складає близько 34^0. Тим не паче, обговорено також причини розбіжностей отриманих результатів як з експериментом, так і з теоретичними розрахунками попередніх авторів Бібл. 11, Рис. 6.

Ключові слова: анізотропна добротність, електрони, дірки, тензор ефективної маси, ступінь легування, власна провідність, власна концентрація носіїв заряду, рухливість носіїв заряду, оптимальний кут вирізання кристалу, лінійна апроксимація за складом.

Вступ

З технологічної точки зору анізотропні термоелементи у порівнянні з термопарними мають ту перевагу, що їх значно простіше виготовляти з-за відсутності складної системи комутації. Однак їх термоелектрична добротність є істотно нижчою за добротність термопарних термоелементів. Тому і ККД їх, як генераторів електричної енергії, також є істотно нижчим. Однак вони являють певний інтерес для застосування у різноманітних давачах та реєструючих пристроях [1 – 3]. Тому все ще являє певний інтерес дослідження та пошук шляхів оптимізації відповідних монокристалічних матеріалів з метою досягнення якомога більших значень різниці термоЕРС та анізотропної добротності. Саме таке дослідження і є метою даної статті.

Розрахунок анізотропної добротності сплавів *Zn-Cd-Sb* та обговорення отриманих результатів.

Враховуючи, що у випадку матеріалів з параболічним зонним спектром найбільш вигідною з точки зору їх застосування для створення анізотропних термоелементів є участь у процесах переносу тепла та електрики як електронів, так і дірок, розглянемо спочатку статистику носіїв заряду у матеріалі. В однодолинному наближенні кількість електронів n_e у зоні провідності та дірок n_h у валентній зоні для невиродженого газу визначатиметься виразами [4]:

$$n_e = \frac{4\sqrt{2\pi}\left(m_{e1}^* m_{e2}^* m_{e3}^*\right)^{1/2}\left(k_B T\right)^{3/2}}{h^3}\exp\left(\zeta / k_B T\right), \tag{1}$$

$$n_h = \frac{4\sqrt{2\pi}\left(m_{h1}^* m_{h2}^* m_{h3}^*\right)^{1/2}\left(k_B T\right)^{3/2}}{h^3}\exp\left(-\left(\zeta + E_g\right)/k_B T\right). \tag{2}$$

У цих формулах через $m_{e1}^*, m_{e2}^*, m_{e3}^*$, позначено компоненти тензора ефективних мас електронів, а через $m_{h1}^*, m_{h2}^*, m_{h3}^*$ – дірок, h – стала Планка, k_B – стала Больцмана, ζ – хімічний потенціал підсистеми електронів, E_g – ширина забороненої зони.

Тому рівняння нейтральності напівпровідника набуває вигляду:

$$\frac{4\sqrt{2\pi}\left(m_{e1}^* m_{e2}^* m_{e3}^*\right)^{1/2}\left(k_B T\right)^{3/2}}{h^3}\exp\left(\zeta / k_B T\right) + N_a = \frac{4\sqrt{2\pi}\left(m_{h1}^* m_{h2}^* m_{h3}^*\right)^{1/2}\left(k_B T\right)^{3/2}}{h^3}\times \\ \times\exp\left(-\left(\zeta + E_g\right)/k_B T\right) + N_d \tag{3}$$

де через N_a та N_d позначено концентрації однозарядних акцепторних та донорних домішок відповідно.

Отже, зведений хімічний потенціал підсистеми електронів дорівнює:

$$\eta = \ln\left[\frac{-0.5\left(N_a - N_d\right) + \sqrt{0.25\left(N_a - N_d\right)^2 + a_e a_h \exp\left(-E_g / k_B T\right)}}{a_e}\right], \tag{4}$$

а концентрації електронів та дірок відповідно дорівнюють:

$$n_e = -0.5\left(N_a - N_d\right) + \sqrt{0.25\left(N_a - N_d\right)^2 + a_e a_h \exp\left(-E_g / k_B T\right)}, \tag{5}$$

$$n_h = \frac{a_e a_h \exp\left(-E_g / kT\right)}{n_e}. \tag{6}$$

При цьому за наявності декількох сортів як електронів так і дірок величини a_e та a_h можна подати так:

$$a_e = \frac{4\sqrt{2\pi}}{h^3}\left(k_B T\right)^{3/2}\sum_s\left(m_{e1s}^* m_{e2s}^* m_{e3s}^*\right)^{1/2}, \tag{7}$$

$$a_h = \frac{4\sqrt{2\pi}}{h^3}\left(k_B T\right)^{3/2}\sum_s\left(m_{h1r}^* m_{h2r}^* m_{h3r}^*\right)^{1/2}. \tag{8}$$

де підсумовування ведеться за всіма сортами електронів та дірок.

Але за означенням:

$$a_e a_h \exp\left(-E_g / kT\right) = n_i^2, \tag{9}$$

де n_i – власна концентрація носіїв заряду в матеріалі. Тому концентрації електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні відповідно дорівнюють:

$$n_e = n_i\left(\sqrt{0.25d^2+1}-0.5d\right), \tag{10}$$

$$n_h = \frac{n_i}{\sqrt{0.25d^2+1}-0.5d}, \tag{11}$$

де ми ввели ступінь легування матеріалу, який дорівнює:

$$d = \left(N_a - N_d\right)/n_i \ . \tag{12}$$

Для компенсованих матеріалів $d = 0$, для матеріалів електронного типу провідності d – велике за модулем від'ємне число, для матеріалів діркового типу провідності d – велике за модулем додатне число.

Тепер перейдемо до обчислення компонент тензорів електропровідності, термоЕРС, та теплопровідності матеріалу. У наближенні параболічного спектру електронів та дірок діркова та електронна термоЕРС окремо є ізотропними і у випадку невиродженого газу вільних носіїв заряду визначаються за формулою Шоткі-Писаренка [5]:

$$\alpha_e = -\frac{k}{e}\left(2-\eta\right), \tag{13}$$

$$\alpha_h = \frac{k}{e}\left(2+\eta+\frac{E_g}{kT}\right), \tag{14}$$

яку записано для випадку, коли розсіювання носіїв заряду відбувається з незалежним від енергії перерізом, що має місце в разі, наприклад, розсіювання на деформаційному потенціалі акустичних фононів за високих температур.

Тепер визначимо компоненти тензора електропровідності у трьох головних напрямках. Вчиняючи так само, як і у праці [6], для компонент тензора електропровідності знайдемо наступні вирази:

$$\sigma_{1e} = \frac{2n_e e^4}{3\pi S\varepsilon_1\varepsilon_0\sqrt{3\pi}\left(k_B T\right)^{3/2}}\sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s}+m_{e2s}+m_{e3s}}}{m_{e1s}}, \tag{15}$$

$$\sigma_{1h} = \frac{2n_h e^4}{3\pi R\varepsilon_1\varepsilon_0\sqrt{3\pi}\left(k_B T\right)^{3/2}}\sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r}+m_{h2r}+m_{h3r}}}{m_{h1r}}, \tag{16}$$

$$\sigma_{2e} = \frac{2n_e e^4}{3\pi S\varepsilon_2\varepsilon_0\sqrt{3\pi}\left(k_B T\right)^{3/2}}\sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s}+m_{e2s}+m_{e3s}}}{m_{e2s}}, \tag{17}$$

$$\sigma_{2h} = \frac{2n_h e^4}{3\pi R\varepsilon_2\varepsilon_0\sqrt{3\pi}\left(k_B T\right)^{3/2}}\sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r}+m_{h2r}+m_{h3r}}}{m_{h2r}}, \tag{18}$$

$$\sigma_{3e} = \frac{2n_e e^4}{3\pi S\varepsilon_3\varepsilon_0\sqrt{3\pi}\left(k_B T\right)^{3/2}}\sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s}+m_{e2s}+m_{e3s}}}{m_{e3s}}, \tag{19}$$

$$\sigma_{3h} = \frac{2n_h e^4}{3\pi R\varepsilon_3\varepsilon_0\sqrt{3\pi}\left(k_B T\right)^{3/2}}\sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r}+m_{h2r}+m_{h3r}}}{m_{h3r}}. \tag{20}$$

У цих формулах S та R – кількості сортів електронів та дірок.

Повністю аналогічно визначимо компоненти тензора теплопровідності, пов'язані з вільними носіями заряду:

$$\kappa_{1e} = \frac{4n_e e^2 k_B^{1/2}}{3\pi S\varepsilon_1\varepsilon_0\sqrt{3\pi}T^{1/2}}\sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s}+m_{e2s}+m_{e3s}}}{m_{e1s}}, \tag{21}$$

$$\kappa_{1h} = \frac{4n_h e^2 k_B^{1/2}}{3\pi R\varepsilon_1\varepsilon_0\sqrt{3\pi}T^{1/2}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h1r}}, \tag{22}$$

$$\kappa_{2e} = \frac{4n_e e^2 k_B^{1/2}}{3\pi S\varepsilon_2\varepsilon_0\sqrt{3\pi}T^{1/2}} \sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s} + m_{e2s} + m_{e3s}}}{m_{e2s}}, \tag{23}$$

$$\kappa_{2h} = \frac{4n_h e^2 k_B^{1/2}}{3\pi R\varepsilon_2\varepsilon_0\sqrt{3\pi}T^{1/2}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h2r}}, \tag{24}$$

$$\kappa_{3e} = \frac{4n_e e^2 k_B^{1/2}}{3\pi S\varepsilon_3\varepsilon_0\sqrt{3\pi}T^{1/2}} \sum_s \frac{\sqrt{m_{e1s} + m_{e2s} + m_{e3s}}}{m_{e3s}}, \tag{25}$$

$$\kappa_{3h} = \frac{4n_h e^2 k_B^{1/2}}{3\pi R\varepsilon_3\varepsilon_0\sqrt{3\pi}T^{1/2}} \sum_r \frac{\sqrt{m_{h1r} + m_{h2r} + m_{h3r}}}{m_{h3r}}, \tag{26}$$

де ε_0 – діелектрична проникність вакууму, ε_1, ε_2, ε_3 – компоненти тензору діелектричної проникності кристалу.

Тому, якщо «1» вважати напрямком струму, а «2» – напрямком градієнту температури, то анізотропна добротність матеріалу дорівнює [3]:

$$z_{12} = \left(\frac{\alpha_e\sigma_{1e} + \alpha_h\sigma_{1h}}{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}} - \frac{\alpha_e\sigma_{2e} + \alpha_h\sigma_{2h}}{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}} \right)^2 \frac{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}}{\kappa_{2e} + \kappa_{2h} + \kappa_{2l}}, \tag{27}$$

а якщо навпаки, то вона дорівнює:

$$z_{21} = \left(\frac{\alpha_e\sigma_{1e} + \alpha_h\sigma_{1h}}{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}} - \frac{\alpha_e\sigma_{2e} + \alpha_h\sigma_{2h}}{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}} \right)^2 \frac{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}}{\kappa_{1e} + \kappa_{1h} + \kappa_{1l}}. \tag{28}$$

Повністю аналогічно можна ввести анізотропні добротності і для інших напрямків:

$$z_{13} = \left(\frac{\alpha_e\sigma_{1e} + \alpha_h\sigma_{1h}}{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}} - \frac{\alpha_e\sigma_{3e} + \alpha_h\sigma_{3h}}{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}} \right)^2 \frac{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}}{\kappa_{3e} + \kappa_{3h} + \kappa_{3l}} \tag{29}$$

$$z_{31} = \left(\frac{\alpha_e\sigma_{1e} + \alpha_h\sigma_{1h}}{\sigma_{1e} + \sigma_{1h}} - \frac{\alpha_e\sigma_{3e} + \alpha_h\sigma_{3h}}{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}} \right)^2 \frac{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}}{\kappa_{1e} + \kappa_{1h} + \kappa_{1l}}, \tag{30}$$

$$z_{23} = \left(\frac{\alpha_e\sigma_{2e} + \alpha_h\sigma_{2h}}{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}} - \frac{\alpha_e\sigma_{3e} + \alpha_h\sigma_{3h}}{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}} \right)^2 \frac{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}}{\kappa_{3e} + \kappa_{3h} + \kappa_{3l}}, \tag{31}$$

$$z_{32} = \left(\frac{\alpha_e\sigma_{2e} + \alpha_h\sigma_{2h}}{\sigma_{2e} + \sigma_{2h}} - \frac{\alpha_e\sigma_{3e} + \alpha_h\sigma_{3h}}{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}} \right)^2 \frac{\sigma_{3e} + \sigma_{3h}}{\kappa_{2e} + \kappa_{2h} + \kappa_{2l}}. \tag{32}$$

З наведених формул видно, що оптимізація матеріалів для анізотропних термоелементів передбачає по-перше вибір такої площини у кристалі і таких взаємно перпендикулярних напрямків струму та температурного градієнту в ній, які забезпечують максимальне значення термоелектричної добротності. По-друге вона передбачає легування кристалу донорними та (або) акцепторними домішками у відповідній кількості. Наведені формули дозволяють здійснити таку оптимізацію з використанням комп'ютера.

Однак, з цією метою ми розглянемо більш загальний випадок, коли кристал вирізано під певним оптимальним кутом до кристалографічних осей. Якщо це вісі, які ми позначимо через *i* та *k*, то анізотропна термоелектрична добротність для цих напрямків дорівнює [1]:

$$z_{ik} = \frac{(\alpha_i - \alpha_k)^2 \sigma_i \sigma_k \cos^2\varphi \sin^2\varphi}{(\sigma_i \sin^2\varphi + \sigma_k \cos^2\varphi)(\kappa_i \sin^2\varphi + \kappa_k \cos^2\varphi)}. \quad (33)$$

Оптимальний кут φ_{0ik} визначається з рівняння:

$$8\cos 2\varphi(\sin^2\varphi + p\cos^2\varphi)(\sin^2\varphi + q\cos^2\varphi) - (1-\cos 4\varphi)[(1-p)(\sin^2\varphi + q\cos^2\varphi) + (1-q)(\sin^2\varphi + p\cos^2\varphi)] = 0, \quad (34)$$

де $p = \sigma_k / \sigma_i$, $q = \kappa_k / \kappa_i$.

Далі оптимізація здійснювалась у такому порядку. Спочатку шляхом лінійної апроксимації визначалась залежність ефективних мас електронів та дірок від складу сплаву, для чого використовувались результати розрахунків зонної структури *CdSb* та $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$ [6]. Далі за формулами (4 – 6) визначались за різних температур та значень $N_a - N_d \equiv n_0$ хімічний потенціал підсистеми електронів та кількість дірок у валентній зоні та електронів у зоні провідності. Після цього через експериментальні дані для рухливостей електронів та дірок у *CdSb* визначалась залежність цих рухливостей від складу потрійного сплаву у припущенні, що вказана залежність цілком обумовлена залежністю ефективних мас електронів та дірок від цього складу. Цих даних цілком достатньо для визначення компонент тензорів термоЕРС, електропровідності, та теплопровідності, пов'язаної з вільними носіями заряду. Що ж стосується граткової теплопровідності, то автор даної статті цілком свідомо вважав, що за малих концентрацій цинку компоненти відповідного тензора дорівнюють таким у *CdSb* і є обернено пропорційними до температури [7], оскільки дослідження залежності тензору коефіцієнта перекидання від складу потрійного сплаву не є метою даної статті. Після обчислення компонент тензорів кінетичних коефіцієнтів у відповідності з рівнянням (34) визначався оптимальний кут φ_{0ik} та відповідна екстремальна анізотропна добротність z_{ik}. Результати описаних розрахунків для сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ наведено на рис.1 – 6.

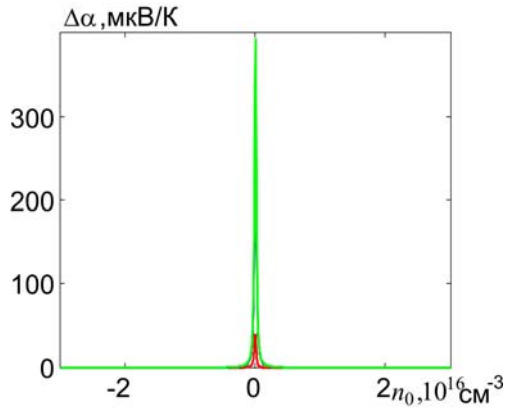


Рис.1. Залежність різниці компонент тензору термоЕРС від ступеня легування за температури 300К. Найменшій різниці відповідає площина «1, 2»,найбільшій – площина «2, 3»

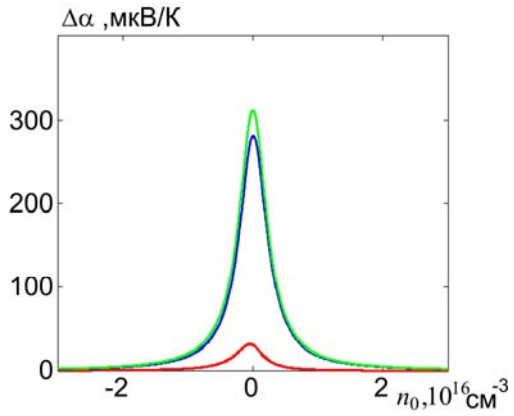


Рис.2. Залежність різниці компонент тензору термоЕРС від ступеня легування за температури 400К. Найменшій різниці відповідає площина «1, 2»,найбільшій – площина «2, 3»

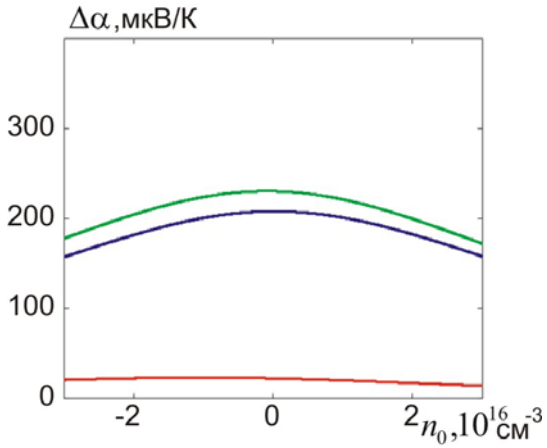


Рис.3. Залежність різниці компонент тензору термоЕРС від ступеня легування за температури 600К. Найменшій різниці відповідає площина «1, 2»,найбільшій – площина «2, 3»

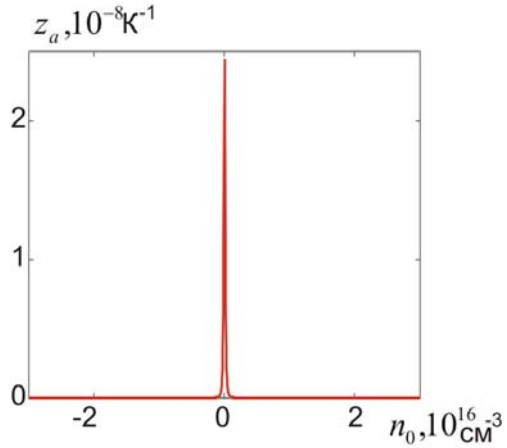


Рис.4. Залежність екстремальної анізотропної добротності у площині «2, 3» від ступеня легування за температури 300 К

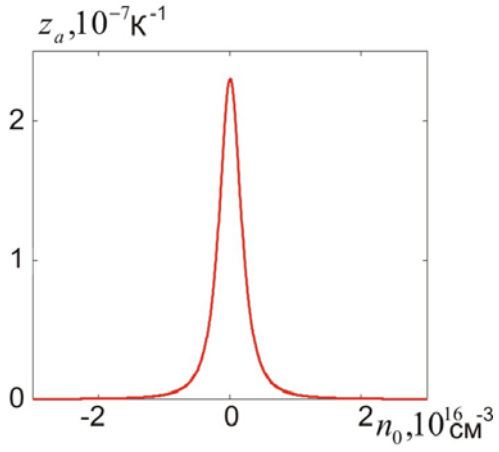


Рис.5. Залежність екстремальної анізотропної добротності у площині «2, 3» від ступеня легування за температури 400 К

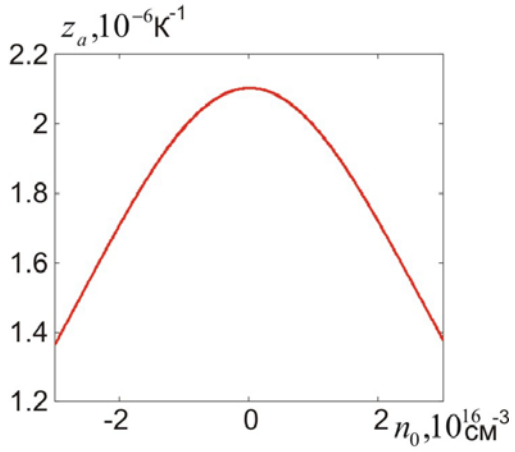


Рис.6. Залежність екстремальної анізотропної добротності у площині «2, 3» від ступеня легування за температури 600 К

З рисунків по-перше видно, що найкращою з точки зору термоЕРС та анізотропної добротності є площина «2, 3», по друге – що найкращим з цієї точки зору є компенсований матеріал, оскільки саме у цьому випадку електрони та дірки виявляють себе однаковою мірою. Однак, чим нижча температура, тим менша власна концентрація носіїв заряду, і, отже, тим менша «декомпенсація» потрібна, щоб різниця компонент тензору термоЕРС та анізотропна добротність матеріалу істотно знизились у порівнянні з екстремальними значеннями. А ці екстремальні значення складають за температур 300, 400 та 600К для термоЕРС 393, 311 та 230 мкВ/К відповідно, а для анізотропних добротностей $2.45\cdot10^{-8}$, $2.30\cdot10^{-7}$ та $2.10\cdot10^{-6}\text{K}^{-1}$ відповідно. Відповідний цим добротностям кут, під яким треба вирізати кристал, складає $34^0 05^{/}$.

Цікаво порівняти отримані результати з експериментальними даними [8]. Однак, перш ніж перейти до цього порівняння, автор даної статті повинен зазначити, що табличні дані, наведені у праці [8], суперечать як текстові вказаної праці, так і одні одним. Тим не паче, після усунення цих суперечностей виходить, що за 300К різниця компонент тензору термоЕРС сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ складає 115мкВ/К замість 393 за повної компенсації, а за 400К – 135мкВ/К замість 311 за повної компенсації. Виходить, що за 300К сплав є слабко розкомпенсованим

($n_0 = 2.3\cdot10^{14}$ см$^{-3}$), але, враховуючи те, що за 400К власна концентрація носіїв заряду більша, ніж за 300 К, виходить, що за 400 К ступінь «розкомпенсації» істотно зростає ($n_0 = 2.9\cdot10^{15}$ см$^{-3}$). Таке твердження, на перший погляд, може видатись абсурдним, якщо матеріал один і той самий. Однак у працях [9 – 11] показано, що антимонід цинку, а, отже, і сплави системи *Zn-Cd-Sb* внаслідок хімічної активності цинку здатні поглинати кисень з повітря з утворенням вакансій акцепторного типу, причому інтенсивність утворення цих вакансій різко зростає з температурою, оскільки енергія активації цього процесу мала [12]. А це, напевне, і є причиною зростання «розкомпенсації», і, отже, зменшення різниці компонент тензору термоЕРС. Таке пояснення видається слушним, оскільки у праці [8] немає вказівок про те, що вимірювання фізичних характеристик досліджених сплавів виконувалось у вакуумі чи в атмосфері інертного газу. Тим же чинником, найбільш імовірно, пояснюється зазначене у згаданій праці «неочікуване» зростання електропровідності у два рази при переході від складу $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ до складу $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$. Такі міркування підтверджуються тим, що взяті окремо компоненти тензору термоЕРС сплаву $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ зберігають додатний знак в усьому дослідженому інтервалі температур, а різниця компонент тензору термоЕРС сплаву $Zn_{0.15}Cd_{0.85}Sb$ істотно більша від різниці компонент тензору термоЕРС сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$.

Що ж стосується значень анізотропної добротності, то після усунення вже згаданих суперечностей виходить, що максимальне спостережуване значення анізотропної добротності сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ за 400 К дорівнює $1.32\cdot10^{-7}$К$^{-1}$. А розрахункова анізотропна добротність сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ за $n_0 = 2.9\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ та температури 400К складає $6.65\cdot10^{-8}$К$^{-1}$ і вона приблизно удвічі менша за спостережувану у праці [8]. Але навіть таке розходження можна вважати цілком задовільним, враховуючи наближеність застосованих модельних апроксимацій. Також слід враховувати, що при визначенні анізотропної добротності у праці [8] значення теплопровідності бралось з літературних даних, однак її анізотропія не враховувалась. Не враховувались також відмінність оптимального кута від 45^0 та анізотропія електропровідності. Однак, якщо вважати, як це робилось у праці [8], що кристал вирізано під кутом 45^0, і, окрім того, що теплопровідність є ізотропною і дорівнює 1 Вт/(м·К), то розрахункове значення анізотропної добротності за $n_0 = 2.9\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ дорівнює $5.85\cdot10^{-8}$К$^{-1}$. Отже, остаточно слід вважати, що розходження між теорією і експериментом пояснюється по-перше відмінністю між істинними та модельними ефективними масами електронів та дірок, а по друге більш різкою, ніж модельна, залежністю рухливості носіїв заряду у сплавах $Zn_xCd_{1-x}Sb$ від вмісту цинку.

Висновки

1. Встановлено, що найбільше значення різниці компонент тензору термоЕРС та анізотропної добротності за наявності двох типів носіїв заряду з різними знаками досягається тоді, коли матеріал знаходиться в області власної провідності, будучи повністю компенсованим.
2. Найбільш вигідною з точки зору досягнення максимального значення анізотропної добротності монокристалічного сплаву $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ є площина «2, 3», а кут вирізання кристалу становить $34^0 05^{/}$.
3. Експериментально спостережувані значення різниці компонент тензору термоЕРС є меншими від їх екстремальних значень тому, що досліджувані сплави не є повністю компенсованими, а мають діркову провідність навіть за 400К. При цьому концентрація дірок у цих сплавах істотно залежить від інтенсивності поглинання цинком кисню з повітря, яка істотно зростає зі збільшенням температури.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку акад. Анатичуку Л. І. за постановку задачі та головному науковому співробітникові Вихор Л. М. за корисне та конструктивне обговорення результатів роботи.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. / Л.И. Анатычук. – К.: Наукова думка, 1979, 766с.
2. Анатычук Л.И. Вихревые термоэлектрические токи и возможности их практического использования / Л.И. Анатычук. Автореф. дисс. д.ф.-м.н. – Львов, 1973. – 28с.
3. Снарский А.А. Анизотропные термоэлементы. Обзор / А.А. Снарский, А.М. Пальти, А.А. Ащеулов // ФТП. – 1997. – Т.31. – №11. – С.1281-1297.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792с.
5. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320с.
6. Глухов К.Е. Анізотропія фізичних параметрів у твердих розчинах *CdSb-ZnSb* / К.Е. Глухов, Л.Ю. Харчаліс, М. Шнайдер // Термоелектрика. – 2010. – №2. – С.48-60.
7. Горський П.В. Граткова теплопровідність термоелектричних матеріалів на основі *Zn-Cd-Sb* / П.В. Горський // Термоелектрика. – 2016. – №2. – С.48-60.
8. Буда И.С. Анизотропия термоЭДС монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Sb$ / И.С. Буда, И.М. Пилат, К.Д. Солийчук // ФТП. – 1973. – Т.7. – Вып.10. – С.1281-1297.
9. Jund P. Physical properties of thermoelectric zinc antimonide using first-principle calculations / P. Jund, R. Viennois, X.Tao et al. // Phys. Rev. B. – Vol.85. – 224105. – P.1-13.
10. Niedziołka K. Influence of exchange correlation functional on the electronic properties of *ZnSb* as a promising thermoelectric material / K. Niedziołka, P. Jund // Journal of electronic materials. – 28 October 2014. – P.1-7. – DOI: 10.1007/s111664-014-3459-9.
11. Niedziołka K. Theoretical and experimental search for ZnSb-based thermoelectric materials / K. Niedziołka, R. Pothin, F. Rouessac et al. // J. Phys.: Cond. Mat. – 2014. – Vol.26. – 365401. – 11pp. – DOI: 10.1088/0953-8984-3459-9/26/36/365401.

Надійшла до редакції 03.10.2017

Горский П. В., *докт. физ.-мат. наук*

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

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ *Zn-Cd-Sb* ДЛЯ АНИЗОТРОПНЫХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

На основе расчетов распределения носителей заряда и концентрационных зависимостей кинетических коэффициентов сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ установлено, что наибольшая

анизотропная добротность этого сплава достигается в плоскости «2-3», причем тогда, когда он находится в области собственной проводимости. Расчеты выполнялись для невырожденного электронно-дырочного газа носителей заряда в приближении эффективной массы. Рассматривалось приближение двух эллипсоидальных долин: одной электронной и одной дырочной. Для определения зависимостей компонент тензоров эффективных масс электронов и дырок от содержания сплава использовалась линейная аппроксимация по содержанию цинка, которая делалась на основе результатов расчетов зонной структуры CdSb и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$. Кроме того полагалось, что зависимость подвижностей электронов и дырок от состава сплава определяется исключительно зависимостями соответствующих компонент тензоров эффективных масс от состава сплава. Также полагалось, что малое содержание цинка не влияет на решеточную теплопроводность сплава, которая полагалась обратно пропорциональной температуре. Рассчитанные экстремальные значения анизотропных термоэлектрических добротностей сплава $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ при температурах 300, 400 и 600К составили $2.45\cdot10^{-8}$, $2.30\cdot10^{-7}$ и $2.1\cdot10^{-6}K^{-1}$ соответственно, что, по крайней мере, по порядку величины, совпадает с экспериментальными данными. Соответствующий этим добротностям оптимальный угол вырезания кристалла составляет около 34^0. Тем не менее, обсуждены также причины расхождения полученных результатов с экспериментом. Библ. 11, Рис. 6.

Ключевые слова: анизотропная добротность, электроны, дырки, тензор эффективной массы, степень легирования, собственная проводимость, собственная концентрация носителей заряда, подвижность носителей заряда, оптимальный угол вырезания кристалла, линейная аппроксимация по составу.

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

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

OPTIMIZATION OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON *Zn-Cd-Sb* ALLOYS FOR ANISOTROPIC THERMOELEMENTS

Based on the calculation of the distribution of charge carriers and concentration dependences of the kinetic coefficients of $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ alloy it was established that the highest anisotropic figure of merit of this alloy is achieved in plane "2,3", when it is in the intrinsic region.
The calculations were performed for the nondegenerate electron-hole gas of charge carriers in the approximation of effective mass. Approximation of two ellipsoidal valleys was considered: one electron and one hole. To determine the dependences of components of effective electron and hole mass tensors on the alloy composition, we used a linear approximation by zinc content which was based on the results of calculations of the band structure of CdSb and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Sb$. Moreover, it was considered that the dependence of the mobility of electrons and holes on the alloy composition is determined solely by the dependences of the corresponding components of effective mass tensors on the alloy composition. It was also considered that low zinc content does not affect the lattice thermal conductivity of an alloy that was considered to be inversely proportional to temperature.

The extreme values of anisotropic thermoelectric figures of merit of $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Sb$ alloy, calculated at temperatures 300, 400 and 600K, made $2.45\cdot10^{-8}$, $2.30\cdot10^{-7}$ and $2.1\cdot10^{-6}K^{-1}$, respectively, which, at least in the order of magnitude, agrees with the experimental data. The optimal angle of crystal cut corresponding to these figures of merit is about 34^0. The reasons for the discrepancies between the results obtained with both the experiment and the theoretical calculations of the previous authors were also discussed.. Bibl. 11, Fig. 6.

Key words: anisotropic figure of merit, electrons, holes, effective mass tensor, doping level, intrinsic conduction, intrinsic concentration of charge carriers, charge carrier mobility, optimal angle of crystal cut, linear approximation by composition.

References

1. AnatychukL.I. (1979). *Termoelementyi termoelektricheskiie usroistva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*.Kyiv: Naukovadumka [inRussian].
2. AnatychukL.I. (1973). *Vikhrevyie termoelektricheskiie toki i vozmozhnosti ik hprakticheskogo ispolzovaniia [Eddy thermoelectric currents and possibilities of their practical use]. Extended abstract of Doctor's thesis]*.Lviv [in Russian].
3. SnarskiiA.A., PaltiA.M., AshcheulovA.A. (1997). Anisotropnyietermoelementy. Obzor [Anisotropic thermoelements. Review]. *Fizikaitekhnikapoluprovodnikov – Semiconductors*, 31(11), 1281-1297 [in Russian].
4. KittelCh. (1978). *Vvedeniie v fizikutverdogotela [Introduction to solid state physics*]. Moscow: Nauka [inRussian].
5. GoltsmanB.M., KudinovV.A., SmirnovI.A. (1972). *Poluprovodnikovyie termoelektricheskiie materialy naosnove Bi_2Te_3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]*. Moscow: Nauka [in Russian].
6. Glukhov K.E., KharkhalisL.Yu., Shnaider M.(2010). Anisotropy of physical parameters in *CdSb-ZnSb* solid solutions.*J.Thermoelectricity*, 2, 48-60.
7. Gorskyi P.V. (2016). Lattice thermal conductivity of thermoelectric materials based on *Zn-Cd-Sb*. *J.Thermoelectricity,* 2, 48-60.
8. Buda I.S., Pilat I.M., Soliichuk K.D. (1973). Anisotropiia termoEDS monokristallov tverdykh rastvorov $Zn_xCd_{1-x}Sb$ [ThermoEMF anisotropy of single crystals of $Zn_xCd_{1-x}Sb$ solid solutions]. *Fizikaitekhnikapoluprovodnikov – Semiconductors,* 7(10), 1281-1297 [in Russian].
9. Jund P., Viennois R., Tao X.et al. (2012). Physical properties of thermoelectric zinc antimonide using first-principle calculations. *Phys. Rev. B*, 85, 224105, 1-13.
10. Niedziołka K., Jund P. (2014). Influence of exchange correlation functional on the electronic properties of *ZnSb* as a promising thermoelectric material. *J. Electronic Materials*, 1-7. DOI: 10.1007/s111664-014-3459-9.
11. Niedziołka K., Pothin R., Rouessac, F. et al. (2014). Theoretical and experimental search for ZnSb-based thermoelectric materials. *J. Phys.: Cond. Mat*., 26, 365401, 11. DOI: 10.1088/0953-8984-3459-9/26/36/365401.

Submitted 03.10.2017

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*

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

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК *Cd-Sb-Zn*

Розроблено комплексний підхід для розрахунків параметрів електронної будови гібридних орбіталей, що відповідають нееквівалентним міжатомним відстаням у низькосимметричних кристалічних структурах. Проведено розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів, перерозподілу електронної щільності, енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) у кристалічних структурах системи Cd-Sb-Zn. Отримані результати можуть бути використані при розробці технології одержання нових термоелектричних матеріалів на основі потрійних систем антимонідыв кадмію та цинку. Бібл. 9, Табл. 2.
Ключові слова: хімічний зв'язок, нееквівалентні гібридні орбіталі, кристалічні структури, діаграми станів поліморфні перетворення, фазові переходи, енергія дисоціації.

Вступ

Кристалічні структури системи *Cd-Sb-Zn* є перспективними для використання їх як термоелектричних матеріалів [1]. Однак, для одержання матеріалів із прогнозованими властивостями необхідні дослідження, результати яких дозволять керувати відповідними технологічними режимами. У той же час інформація в цьому напрямку має в основному експериментальний характер [2]. Залежно від режимів термообробки сплави кадмію із сурмою, так само, як і цинку із сурмою, кристалізуються у відповідності зі стабільною або метастабільною діаграмами стану. При вивченні твердофазних перетворень особливий інтерес являють структурні зміни цих сплавів при нагріванні вище критичних й охолодженні до субкристалічних температур.

Діаграма стану системи *Cd-Sb-Zn* згідно [3] складається із трьох частинних діаграм стабільної рівноваги *CdSb-ZnSb*-(*Cd, Sb, Zn*), трьох метастабільної (1): Cd_4Sb_3-Zn_4Sb_3-(*Cd, Sb, Zn*) і трьох метастабільної (2): Cd_3Sb_2-Zn_3Sb_2-(*Cd, Sb, Zn*). У цій системі можуть бути сформовані різні структурні стани розплавів. Розріз *CdSb-ZnSb* є квазібінарним.

Результати рентгенографування сплавів трикомпонентної системи *Cd-Sb-Zn* свідчать, що відбувається утворення неперервного ряду твердих розчинів $Sb_2Zn_{3x}Cdb_{3(1-x)}$, позначених γ-фазою, що утворюється на основі двокомпонентних сполук ζ- Zn_3Sb_2 і Cd_3Sb_2, нестійких при кімнатній температурі.

Діаграма стану системи *CdSb-ZnSb*, побудована за кривими нагрівання, являє собою систему неперервного ряду твердих розчинів з мінімум на кривій ліквідусу в області 85 мол. % *CdSb*. Також відзначається утворення неперервного ряду твердих розчинів у рівноважних умовах, а в нерівновазі має місце утворення евтектики.

У роботі [4] була побудована стабільна діаграма квазібінарного розрізу *CdSb-ZnSb*. Виявлено явище термічної нестійкості структури розплавів, що полягає в можливості кристалізації різних за ступенем стабільності фаз. В окремому випадку швидке охолодження розплавів веде до нерівноважної кристалізації за стабільною діаграмою незалежно від ступеня перегріву. Наявність такої кількості експериментальної інформації дає можливість наблизитися до розв'язку проблеми теоретичного опису процесів плавлення та кристалізації.

Теоретичні міркування що, використовують класичні підходи при аналізі розплавленого стану речовин [5] ґрунтуються на відповідності обраної інтерпретаційної моделі до результатів конкретних експериментальних досліджень. Утруднення, що виникають при такому трактуванні експериментального матеріалу, призвели до необхідності розробки мікроскопічної теорії, що поєднує класичні схеми застосування різних методів до вирішення проблем матеріалознавства з позицій хімічного зв'язку [6].

За допомогою цих підходів у роботі [7] були проведені розрахунки коефіцієнтів пружності нееквівалентних хімічних зв'язків у кристалах твердих розчинів *CdSb-ZnSb*. Дана робота є продовженням початих в [7] досліджень природи хімічного зв'язку в кристалічних структурах системи *Cd-Sb-Zn*. Необхідність виконання такої роботи викликана тим, що низка питань, які стосуються технології одержання високоякісних матеріалів системи *Cd-Sb-Zn*, залишаються відкритими й мають суперечливий характер; термодинамічні константи майже не досліджені. У зв'язку із цим особливо актуальним стає проведення досліджень, що дають можливість кількісно описати взаємозалежність макроскопічних властивостей досліджуваних матеріалів з їхніми мікроскопічними параметрами з позицій хімічного зв'язку. З врахуванням наведених вище міркувань у даній роботі було поставлено завдання: узагальнити методи розрахунків, наведені в [8] на випадок кристалічних структур систем *Cd-Sb-Zn* і на основі квантовохімічного підходу провести розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів, перерозподілу електронної щільності, енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО), що відповідають нееквівалентним міжатомним відстаням у кристалічних структурах системи *Cd-Sb-Zn*; провести співставлення отриманих результатів з наявними в літературі даними й дати рекомендації по розробці технологічних підходів одержання високоякісних термоелектричних матеріалів на основі кристалічних структур системи *Cd-Sb-Zn*.

Квантовохімічні розрахунки параметрів НГО системи *Cd-Sb-Zn*

У роботі [8] аналіз емпіричної інформації про властивості елементів та електронну будову утворених ними сполук проводився з позицій іонних радіусів R_u. Найбільш прості співвідношення були отримані шляхом постулювання лінійної залежності числа електронів n у зовнішній оболонці атома від логарифма його фермієвського радіуса. Взаємозв'язок тангенса кута нахилу прямолінійних залежностей $\mathrm{tg}\alpha = \Delta \log R_u / \Delta n$ та електронегативностей дозволив записати співвідношення, яке дає добре узгодження комплексу дослідних даних у вигляді:

$$\log R_{UA}^{x} = \log R_{UA}^{0} - x\mathrm{tg}\alpha \qquad (1)$$

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

Оскільки рівняння (1) описує зміни *Ru* атомів *A* и *B* при зміні числа електронів на орбіталях кожного з них, то необхідно проаналізувати залежність міжатомних відстаней d_i від ефективних зарядів: $d_i = f(z_{ef})$. Виявилося що в будь-якій точці цієї залежності, крім $d_i = d_{\min}$ щільність заряду на границі іонів різна. Утворення зв'язку (*A*-*B*) з $d_i < d_{\min}$ супроводжується перерозподілом заряду на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто зв'язок стає донорним. При цьому зменшення заряду ($+\Delta q$) або його локалізації ($-\Delta q$) на даному напрямку зв'язку однаково змінює значення заряду, яке має дана пара при $d_i = d_{\min}$.

З врахуванням зазначених вище зауважень залежність (1) набуває вигляду системи рівнянь:

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^{0} - (Z_{\min A} + \frac{\Delta q}{2})\mathrm{tg}\alpha_A \tag{2}$$

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^{0} - (Z_{\min A} + \frac{\Delta q}{2})\mathrm{tg}\alpha_B \tag{3}$$

$$d_i = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB} \tag{4}$$

Функція $d_i = f(z_{ef})$ розрахована у рамках кристалохімічного підходу за рівних валентностей ($X_A = -X_B$) коректна з квантовомеханічної точки зору лише за $d_i = d_{min}$, але цього досить, щоб системи (2) – (4) розв'язувалася за відомого d_i.

Тому для розв'язання задачі необхідно було мати параметри гратки, нееквівалентні міжатомні відстані як у підгратці *CdSb* так і в підгратці *ZnSb*. У такий спосіб ми маємо 5 НГО в підгратці *CdSb*; 5НГО в підгратці *ZnSb* і одну НГО, коли в підгратці *CdSb* атом *Cd* буде заміщуватися атомом *Zn* і навпаки – зв'язок *Cd-Zn*. Чисельні значення цих міжатомних відстаней були отримані нами шляхом розв'язку оберненої задачі: за відомими експериментальними даними [9] щодо концентраційних залежностей періодів граток та щільностей *CdSb-ZnSb* було проведено розрахунки параметрів кристалічних структур $Cd_xZn_{1-x}Sb$ різного складу ($0 \le x \le 1$) з інтервалом $\Delta x = 0.1$; було знайдені параметри гратки та міжатомні відстані в наближенні закону Вегарда за методикою, розробленою в [6]. Результати розрахунків міжатомних відстаней у підгратках *CdSb* і *ZnSb* наведено в табл 1.

Таблиця 1

Концентраційні залежності міжатомних відстаней d_i у кристалічних структурах $Zn_xCd_{1-x}Sb$

% *Zn*	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
d_1(*Cd-Sb*) Å	2.80	2.784	2.768	2.752	2.736	2.72	2.704	2.688	2.672	2.656	-
d_2(*Cd-Sb*) Å	2.81	2.794	2.778	2.762	2.746	2.73	2.714	2.698	2.682	2.666	-
d_3(*Cd-Sb*) Å	2.91	2.895	2.88	2.865	2.85	2.835	2.82	2.805	2.79	2.771	-
CdSb d_4(*Sb-Sb*) Å	2.81	2.809	2.808	2.807	2.806	2.805	2.804	2.803	2.802	2.801	-
Cd-Sb d_5(*Cd - Cd*) Å	2.99	2.973	2.956	2.939	2.922	2.905	2.888	2.871	2.854	2.837	-

Продовження таблиці 1

d_6(*Zn-Sb*) Å	-	2.789	2.773	2.757	2.741	2.725	2.709	2.693	2.677	2661.	2.645
d_7(*Zn-Sb*) Å	-	2.793	2.777	2.76	2.744	2.727	2.71	2.694	2.677	2.66	2.64
d_8(*Zn-Sb*) Å	-	2.895	2.88	2.865	2.85	2.835	2.82	2.805	2.79	2.775	2.76
ZnSb d_9(*Sb-Sb*) Å	-	2.809	2.808	2.807	2.806	2.805	2.804	2.803	2.802	2.801	2.80
ZnSb d_{10}(*Zn-Zn*)	-	2.973	2.956	2.939	2.922	2.905	2.888	2.871	2.854	2.837	2.82
d_{11}(*Cd-Zn*)	2.99	2.973	2.956	2.939	2.922	2.905	2.888	2.871	2.854	2.837	2.82

У таблиці прийнято наступні позначення: φ_i позначає i – орбіталь з відповідною їй міжатомною відстанню d_i; φ_1, φ_2, φ_3 – орбіталі зв'язків *Cd-Sb* з міжатомними відстанями d_1, d_2, d_3; φ_4 – *Sb-Sb* з міжатомною відстанню d_4; φ_5 відповідає зв'язку *Cd – Cd* з міжатомною відстанню d_5. Далі йдуть зв'язки φ_6, φ_7, φ_8 – (*Zn-Sb*) з міжатомними відстанями d_6, d_7, d_8; φ_9 відповідає зв'язку (*Sb-Sb*), але вже у підгратці *ZnSb* і φ_{10} – (*Zn- Zn*) з відстанню d_{10}.

Наведені також міжатомні відстані для зв'язків (*Cd-Zn*) позначені відповідно φ_{11} – (*Cd-Zn*) і d_{11}.

Для знаходження ефективних зарядів, перерозподілу електронної щільності система рівнянь (2) – (4) записувалася для кожної *i*-тої орбіталі, а потім шляхом розв'язання оберненої задачі за відомими міжатомними відстанями $d_i(1 \le x \le 11)$ знаходились R_{uCd}, R_{uZn}, R_{uSb}. Необхідні для проведення розрахунків значення R^0_{Cd}, R^0_{Zu}, R^0_{Sb} й tgα_{Cd}, tgα_{Zn}, tgα_{Sb} були знайдені за методикою [8]. У результаті проведених розрахунків були отримані числові значення:

$$\begin{aligned} &R^0_{UCd} = 1.51\text{Å};\ R^0_{UZu} = 1.37\text{Å};\ R^0_{USb} = 1.45\text{Å};\\ &\text{tg}\alpha_{Cd} = 0.097;\ \text{tg}\alpha_{Zn} = 0.135;\ \text{tg}\alpha_{Sb} = 0.074. \end{aligned} \tag{5}$$

Далі в даній роботі, у результаті врахування квантовомеханічної інтерпретації емпіричного матеріалу шляхом поєднання принципів теоретичного та експериментального підходів була отримана залежність енергії зв'язку НГО від міжатомних відстаней, ефективних радіусів і електронних конфігурацій атомів у кристалах *CdSb-ZnSb* у вигляді:

$$D^{(j)}_{A-B} = \frac{c_1(R^0_{UA} + R^0_{UB})}{(\text{tg}\alpha_A + \text{tg}\alpha_B)} \cdot \left(\frac{c_2 d_j}{d_j^2 - R_{UA} - R_{UB}} - \frac{1}{d_j} \right), \tag{6}$$

де R^0_{UA} й tg$\alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2) – (4) для атомів *A* и *B*, R_{UA} і R_{UB} – ефективні радіуси їх іонів у зв'язку (*A* – *B*) довжиною $dj(1 \le j \le 11)$; C_1 і 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 виміряється в ангстремах C_1 – має розмірність в електрон-вольтах. C_2 – коефіцієнт, що залежить від типу кристалічної структури, хімічному зв'язку. З урахуванням вимог теорії подібності коефіцієнт C_2 вибирається безрозмірним.

Результати розрахунків енергії зв'язків окремих НГО для сполуки $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ наведені в табл. 2. При цьому значення коефіцієнта C_1 і C_2 в першому наближенні вибирались рівними одиниці.

Таблиця 2

Ефективні заряди, ефективні радіуси й енергії дисоціації НГО в кристалічних структурах $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$

φ_j	φ_1 (*Cd-Sb*)	φ_2 (*Cd-Sb*)	φ_3 (*Cd-Sb*)	*Cdsb* φ_4 (*Cd-Cd*)	*Cdsb* φ_5 (*Cd-Cd*)	φ_6 (*Zn-Sb*)	φ_7 (*Zn-Sb*)	φ_8 (*Zn-Sb*)	*Znsb* φ_9 (*Cd-Sb*)	*Znsb* φ_{10} (*Cd-Sb*)	φ_{10} (*Cd-Zn*)
d_j (Å)	2.72	2.73	2.835	2.805	2.905	2.725	2.727	2.835	2.805	2.905	2.905
R_U^{Cd} (Å)	1.127	1.13	1.17	-	1.4525	-	-	-	-	-	1.515
R_U^{Zn} (Å)	-	-	-	-	-	1.015	1.012	1.05	-	1.4525	1.39
R_U^{Sb} (Å)	1.593	1.6	1.665	1.4025	-	1.71	1.715	1.785	1.4025	-	-
Δq_j %	8	8	3.2	18.5	3	3.2	2	2	3.3	18.8	4.7
D_j (eB)	2.04	2.031	1.953	2.328	1.768	1.51	1.506	1.447	2.329	1.165	1.421

У табл. 2 також наведені значення ефективних радіусів R_{UCd}, R_{UZu}, R_{USb}, перерозподілу електронних щільностей Δq_i $(1 \le i \le 11)$ і міжатомних відстаней для яких розраховувалися значення D_i.

Обговорення результатів

Аналіз отриманих результатів показав, що наведені в роботі залежності можна використовувати не тільки для розрахунків енергії зв'язків окремих НГО в кристалах $Zn_xCd_{1-x}Sb$, але й для розробки технологічних режимів одержання нових матеріалів із прогнозованим набором фізико-хімічних властивостей. Отримані в роботі результати узгоджуються з наведеними в роботах [2], [3] результатами досліджень діаграм стану стабільної й метастабільної рівноваги, уточнюють можливості фазових переходів і поліморфних перетворень при формуванні фізико-хімічних властивостей у нових синтезованих матеріалах залежно від атомних розмірів вихідних компонентів та їх фізико-хімічних параметрів.

Отримані в роботі результати також узгоджуються з результатами досліджень термічного перегрупування атомів у розплавах [4]. У зв'язку з цим особливого інтересу набуває інформація про механізм переходів від одних кластерних мікроугруповань атомів до інших при формуванні структури розплавів здатних кристалізуватися за стабільним або метастабільним режимами. Результати наведені в даній роботі дозволяють установити способи зміни й з'ясувати потенційні можливості структурного стану розплавів системи *Cd-Sb-Zn.*

Висновки

1. Розроблено методика застосування НГО для розрахунків міжатомної взаємодії в кристалічних структур системи *Cd-Sb-Zn.*

2. Розроблено методику й проведено розрахунки перерозподілу зарядів на НГО, що характеризують утворення донорного або акцепторного зв'язку.
3. Проведено розрахунки ефективних радіусів, міжатомних відстаней і енергії дисоціації в кристалах $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$.
4. Отримані в роботі результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії, результатами досліджень термічного перегрупування атомів у розплавах і можуть бути використані у процесі розробки технологічних режимів синтезу нових матеріалів на основі $Zn_xCd_{1-x}Sb$.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – К.: Наукова думка, 1979. – 786. с.
2. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{V}$. – М.: Наукова, 1978. – 252 с.
3. Дремлюженко С.Г. Системы на основе *CdSb*: диаграммы состояния, получение и свойства сплавов. Справочник. – Черновцы: Рута, 2002. – 127 с.
4. Псарев В.И., Кирий В.Г., Викторов В.В. Особенности кристаллизации твердых растворов квазибинарного разреза *ZnSb-CdSb* // Изв. АНСССР неорганические материалы. – 1979. – 15, №3. – С. 395-399.
5. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
6. Маник О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. – Чернівці: Прут, 1999. – 432 с.
7. Ерёменко А.И., Лотоцкий В.Б., Маник О.Н., Раранский Н.Д., Исследование особенностей химической связи в кристаллах твердых растворов *CdSb-ZnSb* // Термоэлектричество. – 2007, №1. – С. 53-65.
8. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonite crystals. // Journal of Thermoelectricity/ – 2016. – №5 – P. 57-64.
9. Балазюк В.М., Грицюк Б.М., Драпак Л.С., Лотоцький В.Б., Новіков С.М. Раренко А.І. Анізотропія пружності і мікротвердості монокристалів твердих розчинів системи *CdSb-ZnSb*. // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2001, випуск 112. Фізика. Електроніка. – С. 71-74.

Надійшла до редакції 10.10.2017

Маник О. Н. *канд. физ.-мат. наук,* [1,2]
Маник Т. О. *канд. фіз.-мат. наук,* [1,2]
Билинский-Слотыло В. Р. *канд. физ.-мат. наук* [1,2]

[1]Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина

e-mail: anatych@gmail.com

КРИСТАЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ *Cd-Sb-Zn*

Разработан комплексный подход для расчетов параметров электронного строения гибридных орбиталей, соответствующих неэквивалентным межатомным расстояниям в низкосимметричных кристаллических структурах. Проведены расчеты эффективных зарядов, эффективных радиусов, перераспределения электронной плотности, энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО) в кристаллических структурах системы Cd-Sb-Zn. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии получения новых термоэлектрических материалов на основе тройных систем антимонидов кадмия и цинка. Библ. 9, Табл. 2.

Ключевые слова: химическая связь, неэквивалентные гибридные орбитали, кристаллические структуры, диаграммы состояний, полиморфные превращения, фазовые переходи, 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]

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

CRYSTALLINE STRUCTURE AND CHEMICAL BOND OF *Cd-Sb-Zn*

A complex approach was developed for calculating the electronic structure of hybrid orbitals corresponding to nonequivalent interatomic distances in low-symmetry crystalline structures. Calculations of effective charges, effective radii, redistribution of the electron density, dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHO) in Cd-Sb-Zn crystalline structures were carried out. The results can be used in the development of technology for obtaining new thermoelectric materials based on ternary systems of cadmium and zinc antimonides. Bibl. 9, Table 2.

Key words: chemical bond, nonequivalent hybrid orbitals, crystalline structures, state diagrams, polymorphous transformations, phase transitions, dissociation energy.

References

1. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyie soiedineniia gruppy $A^{II}B^{V}$ [Semiconductor compounds of $A^{II}B^{V}$ group]*. Moscow: Nauka [in Russian].

3. Dremliuzhenko S.G. (2002). *Sistemy na osnove CdSb: diagramma sostoianiia, polucheniie i svoistva splavov. Spravochnik [Systems on the basis of CdSb: state diagram, manufacture and properties of alloys. Handbook]*. Chernivtsi: Ruta [in Russian].
4. Psarev V.I., Kirii V.G., Viktorov V.V. (1979). Osobennosti kristallizatsii tverdykh rastvorov kvazibinarnogo razreza *ZnSb-CdSb* [Crystallization features of solid solutions of *ZnSb-CdSb* quazi-binary section]. *Izvestiia Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskiie materialy – Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials*, 15 (3), 395 – 399 [in Russian].
5. Ubbelohde A.R. (1982). *Rasplavlennoie sostoianiie veshchestva [The molten state of matter]*. Moscow: Metallurgiia [Russian transl].
6. Manik O.M. (1999). *Bahatofaktornyi pidhid v teoretychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials research]*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
7. Yeremenko A.I., Lototskii V.B., Manik O.N., Raranskii N.D. (2007). Peculiarities of chemical bond in crystals of *CdSb-ZnSb* solid solutions. *J.Thermoelectricity*, 1, 53 – 65.
8. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2016). Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals. *J. Thermoelectricity*, 5, 57 – 64.
9. Balaziuk V.N., Hrytsiuk B.M., Drapak L.S., Lototskyi V.B., Novikov S.M., Rarenko A.I. (2001). Anizotropiia pruzhnosti i mikrotverdosti monokrystaliv tverdykh rozchyniv systemy *CdSb-ZnSb* [Elasticity and microhardness anisotropy of single crystals of solid solutions of *CdSb-ZnSb* system]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho Universytetu. Fizyka. Elektronika – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics. Electronics*, 112, 71 – 74 [in Ukrainian].

Submitted 10.10.2017

УДК 537.32

Ромака В.А. *док. техн. наук.*[1,2], **Ромака Л.П.** *канд. хім. наук.*[3],
Рогль П.-Ф. *док. фізики*[4], **Ромака В.В.** *док. техн. наук.*[2,4],
Стадник Ю.В. *канд. хім. наук.*[3], **Горинь А.М.** *канд. хім. наук.*[3],
Опірський І.Р. *канд. техн. наук.*[2]

[1]Інститут прикладних проблем механіки і математики
імені Я.С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна,
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;
[2]Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,
e-mail: vromakal@gmail.com;
[3]Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;
[4]Віденський університет, вул. Верінгерштрасе, 42,
Відень, А-1090, Австрія,
e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at.

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, кінетичні, магнітні і термодинамічні характеристики термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у діапазонах: $T = 80 – 400$ K, $x = 0.005 – 0.10$. Встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають електропровідність матеріалу, а також залежність ширини забороненої зони ε_g від концентрації Rh. Показано, що енергетично доцільним є зайняття атомами Rh ($4d^8 5s^1$) кристалографічної позиції 4c атомів Ni ($3d^8 4s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у Ni більше s-електронів) та акумулювання частини атомів Ni у тетраедричних пустотах структури (генерування донорів). Зроблено висновок, що експериментально встановлена донорна природа дефектів сполуки ZrNiSn («апріорне легування») спричинена заповненням атомами Ni тетраедричних пустот, що генерує донори. Бібл. 16, рис. 10.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

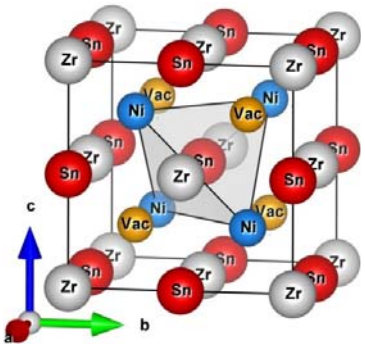
Вступ

Продовжуючи програму пошуку нових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1], досліджено особливості механізмів електропровідності напівпровідникового термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Матеріали на основі напівпровідників *n-ZrNiSn*, *n-HfNiSn* та *n-TiNiSn* володіють

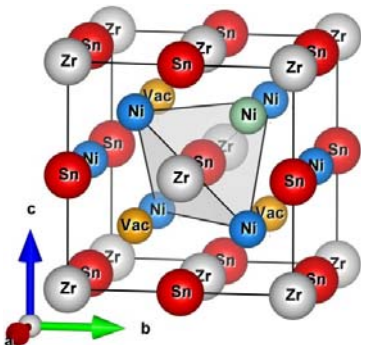
високими значеннями термоелектричної добротності Z, стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні [2,3], а значення ZT відповідають кращим показникам телуридів, клатратів та скутерудитів [4-6]. Оптимізація характеристик матеріалів на основі згаданих напівпровідників здійснюється шляхом сильного легування донорними і/або акцепторними домішками, а самі матеріали є сильно легованими і сильно компенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [7]. Розуміння механізмів електропровідності у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ дозволить ретельніше визначити умови синтезу для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Природу електронного типу провідності *n-ZrNiSn* у [8] пов'язали з невпорядкованістю кристалічної структури (стр. тип *MgAgAs*, пр. група $F\bar{4}3m$ [9]) суть якої у частковому, до ~1%, зайнятті атомами *Ni* ($3d^8 4s^2$) позиції 4*a* атомів *Zr* ($4d^2 5s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи (у *Ni* більше *d*-електронів). Легування *n-ZrNiSn*, зокрема, атомами рідкісноземельних та 3*d*- і/або 4*p*-металів, упорядковує структуру (*Ni* залишає позицію *Zr*) і зникають донори, породжені «апріорним легуванням» [2, 8].

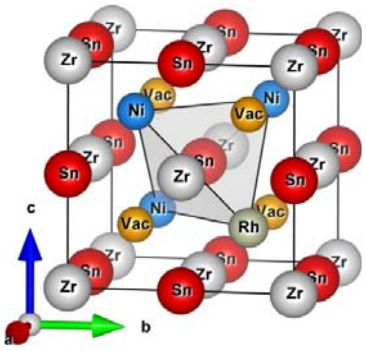
З іншого боку, структура сполуки *ZrNiSn* містить значні тетраедричні пустоти (рис. 1, *а,б*) [9]. Автори [10] виявили ефект акумулювання атомів *Ni* у цих пустотах, у тому числі і надлишкових атомів Ni_{1+x} до концентрацій $x \le 0.30$, які породжують дефекти донорної природи. Виявилося також, що ширина забороненої зони ε_g суттєво залежить від концентрації атомів Ni_{1+x} у таких пустотах. Зроблено висновок, що у напівпровідниках кубічної симетрії з ковалентними зв'язками та тетраедричними пустотами, останні відіграють роль вакансій Vac (пасток) як для власних атомів, так і домішкових, генеруючи при цьому структурні дефекти, які визначають його властивості. Вивчення термодинамічних процесів у системі *Zr-Ni-Sn* [11] підтвердили результати [10] стосовно акумулювання атомів *Ni*(Ni_{1+x}) у тетраедричних пустотах сполуки *ZrNiSn*.



а)



б)



в)

Рис. 1. Моделі кристалічних структур ZrNiSn (а),
$(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ (б) та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (в).

Дослідження кінетичних характеристик $ZrNi_{1-x}M_xSn$, де *M = Cr, Mn, Fe, Co*, виявили, що навіть за гігантських концентрацій домішки ($N_A^M \approx 3.8 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$ ($x \approx 0.20$)) всі генеровані акцептори іонізуються (захоплюють електрони), а рівень Фермі ε_F розташовується біля середини забороненої зони ε_g [2]. Схожий результат отримано і при дослідженні $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ [12]. Тобто, при легуванні напівпровідника *n*-типу провідності акцепторною домішкою одночасно з акцепторами виявляють себе донори невідомого походження. У той же час у [2, 12] припускали, що генеруватимуться лише акцептори (у *Ni* більше *d*- та *s*-електронів, ніж у M та *Rh* ($4d^85s^1$), відповідно).

Виникає питання, а якою є природа цих донорів в $ZrNi_{1-x}M_xSn$ та $HfNi_{1-x}Rh_xSn$? Важливо знайти відповідь, оскільки об'єктом дослідження є схожий напівпровідник $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Якщо взяти до уваги результати [10,11], то у базовій сполуці *ZrNiSn* частина атомів *Ni* розташується у пустотах структури, генеруючи дефекти донорної природи («апріорне легування») [2]. Іншими словами, можна припустити, що експериментально встановлена донорна природа дефектів *n-ZrNiSn* [2] викликана не так невпорядкованістю структури [8], як зайняттям атомами *Ni* тетраедричних пустот, генеруючи донори. З іншого боку, можемо також припустити, що у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ частина атомів *Ni* та домішки *Rh* у різних співвідношеннях можуть займати як позицію *Ni* (4*c*), так і вакансію, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи, відповідно.

Нижче, на основі результатів розрахунків та експериментальних досліджень показано, що у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ одночасно генеруються дефекти акцепторної та донорної природи. Термодинамічні розрахунки встановили, що енергетично доцільним є зайняття атомами *Rh* кристалографічної позиції 4*c* атомів *Ni*, що генерує структурні дефекти акцепторної природи та акумулювання частини атомів *Ni* у тетраедричних пустотах, що породжує структурні дефекти донорної природи.

Методики досліджень

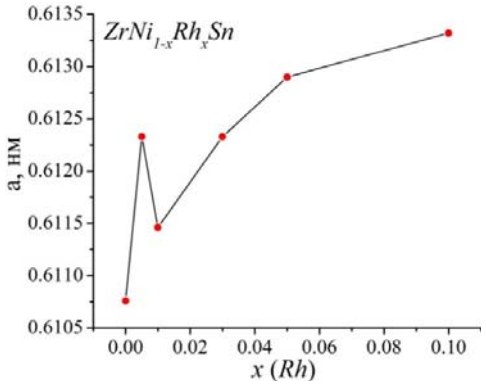
Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту хімії матеріалів Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, Cu$K\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [13] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive *X*-ray analyzer). Розрахунки

електронної структури поводили методами Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [14] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [15] та LMTO у рамках теорії функціоналу густини DFT. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 8$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у діапазонах: $T = 80 – 400$ К, $N_A^{Rh} \approx 9.5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ – $1.9 \cdot 10^{21} \cdot$см$^{-3}$ ($x = 0.005 – 0.10$) та напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

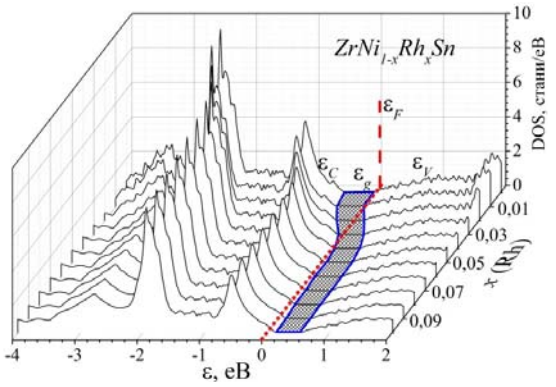
Дослідження кристалічної та електронної структур $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків не містять інших фаз. Очікували, що заміщення атомів *Ni* ($r_{Ni} = 0.124$ нм) атомами більшого розміру *Rh* ($r_{Rh} = 0.136$ нм) приведе до росту періоду елементарної комірки $a(x)$. Однак поведінка $a(x)$ носить складний характер (рис. 2*а*), відображаючи процеси структурних змін. Так, максимум на залежності $a(x)$ є характерною особливістю матеріалів на основі *ZrNiSn* [2] і слугує одним з аргументів щодо запропонованої у [8] невпорядкованої моделі структури.

Уточнення структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ показало, за *Rh* $x \geq 0.01$ структура упорядкована, тобто зайнятість позиції *Zr* становить 100 %, а дефекти донорної природи «заліковуються» шляхом витіснення невеликих атомів *Ni* ($r_{Ni} = 0.124$ нм) з позиції 4*a* більшими атомами *Zr* ($r_{Zr} = 0.160$ нм). Одночасно відбувається заміщення у позиції 4*c* невеликих атомів *Ni* на *Rh* (рис. 1*в*).



а)



б)

Рис. 2. Зміна значень періоду елементарної комірки a(x) (а) та розподілу густини електронних станів DOS (б) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Оскільки різниця атомних радіусів *Zr* та *Ni* (r_{Zr}–r_{Ni})=0.036 нм є більшою за таку для *Rh* та *Ni* ($r_{Rh} - r_{Ni}$) = 0.011 нм, зрозумілою природа максимуму на $a(x)$. Так, амплітуда зміни значень $a(x)$ на ділянках $0 \le x \le 0.01$ та $0.01 < x \le 0.10$ є різною. У першому випадку ці зміни більші через витіснення атомів *Ni* з позиції 4*a* атомами *Zr* (ріст залежності $a(x)$). Після витіснення *Ni* з позиції *Zr* (упорядкування структури) ріст значень $a(x)$ на ділянці $0.01 \le x \le 0.10$ виникає через заняття позиції *Ni* (4*c*) атомами *Rh*.

Збільшення концентрації *Rh* у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, окрім структурних особливостей, вносить суттєві зміни у перерозподіл електронної густини, які зумовлені двома процесами:

– ліквідація дефектів донорної природи при витіснення ~1 % атомів *Ni* з позиції *Zr* (4*a*);

– генерування дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів *Ni* (4*c*) на *Rh*.

Таким чином, на основі *структурних* досліджень $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ можемо стверджувати, що збільшення концентрації *Rh* змінює співвідношення донорів та акцепторів – ступінь компенсації, а основними носіями за $x \ge 0.02$ будуть дірки. Наявність акцепторів та донорів вплине на зонну структуру і проявиться при дослідженні електронної структури та кінетичних характеристик.

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F, ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 2*б*). Оскільки кристалічна структура $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \ge 0.01$, упорядкована, розрахунок DOS проведено для такого варіанту структури. Як видно з рис. 2*б*, за найменших концентрацій домішки *Rh* рівень Фермі ε_F $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ починає дрейфувати від зони провідності ε_C, на відстані ~ 97.6 меВ від якої він був у *n-ZrNiSn* [2], до середини забороненої зони ε_g і далі до валентної зони ε_V, яку перетне за $x \approx 0.04$. При перетині рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони ($x \approx 0.02$) і подальшому русі до валентної зони ε_V, зміниться тип провідності і дірки стануть основними носіями. Окрім дрейфу ε_F, викликаного зміною компенсації матеріалу, зменшується ширина забороненої зони ε_g (рис. 2*б*).

Таким чином, результати розрахунку розподілу густини електронних станів DOS $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, виконані на основі структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу генерованих дефектів, лінійну залежність швидкості дрейфу рівня Фермі ε_F, зміну типу основних носіїв та реалізацію переходу провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [16]. Результати кінетичних та магнітних досліджень покажуть відповідність цих розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ наведені на рис. 3, 4. Залежності $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 3) є типовими для СЛСКН, а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду [2, 7, 16]. Залежності $\ln\rho(1/T)$ апроксимуються за допомогою відомого співвідношення [7]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^{\rho}}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1}\left(-\frac{\varepsilon_3^{\rho}}{k_B T}\right), \qquad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^{ρ} з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, –

стрибкову провідність ε_3^{ρ}. У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ *ZrNi*$_{1-x}$*Rh*$_x$*Sn* можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності [16]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e}\left(\frac{\varepsilon_i^{\alpha}}{k_B T} - \gamma + 1\right), \qquad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації ε_1^{α}, які, як показано у [2], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій (рис. 1), а з низькотемпературної – значення енергії активації ε_3^{α}, пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [2, 7].

Для *n-ZrNiSn* розраховано значення енергії активації електрона з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності $\varepsilon_1^{\rho} = 97.6$ меВ. На таку активацію вказують від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС в усьому температурному інтервалі. Наявність низькотемпературної активації на залежності $\ln\rho(1/T)$ свідчить про стрибкову провідність по домішкових донорних станах з енергією активації $\varepsilon_3^{\rho} = 11.9$ меВ. З високо- та низькотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ розраховано значення енергій активації: $\varepsilon_1^{\alpha} = 83.8$ меВ та $\varepsilon_3^{\alpha} = 11.5$ меВ. Оскільки значення ε_1^{α} відображає амплітуду великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛСКН то близькість значень ε_1^{α} та ε_1^{ρ} є ознакою сильної компенсації *n-ZrNiSn* [2, 7].

Легування *n-ZrNiSn* домішкою *Rh* змінює як характер поведінки залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$, так і значення $\rho(x)$ і $\alpha(x)$ (рис. 3, 4). Уведення найменшої концентрації *Rh* ($x = 0.005$) стрімко збільшує значень електроопору, наприклад, за температури 80 К від $\rho(x = 0) = 129.1$ мкОм·м до $\rho(x = 0.005) = 2042.6$ мкОм·м. При цьому відбувається зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ *ZrNi*$_{1-x}$*Rh*$_x$*Sn* з від'ємного на додатний: $\alpha(x = 0) = -88.6$ мкВ/К та $\alpha(x = 0.005) = 7.0$ мкВ/К. Зміна знаку $\alpha(x)$ випливала з результатів структурних досліджень і розрахунків електронної структури, оскільки виходило, що у позиції 4*c* атомів *Ni*(*Rh*) генеруються структурні дефекти акцепторної природи.

З іншого боку, зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ *ZrNi*$_{1-x}$*Rh*$_x$*Sn*, $x = 0.005$, за низьких температур свідчить, що число іонізованих акцепторів перевищує число іонізованих донорів, дірки є основні носії струму, а рівень Фермі ε_F ближче до рівня валентної зони. Така поведінка ε_F є природньою реакцією на легування напівпровідника *n*-типу акцепторами, що збільшує ступінь компенсації (відношення іонізованих акцепторів та донорів) СЛСКН [2,7]. Однак, при підвищенні температури ($T_{\text{inv.}} \geq 254$ К) знак коефіцієнта термо-ерс неочікувано стає від'ємним, засвідчуючи, що електрони знову, як в *n-ZrNiSn*, є основними носіями струму.

Виходить, що в *ZrNi*$_{1-x}$*Rh*$_x$*Sn*, $x = 0.005$, рівень Фермі ε_F з ростом температури дрейфує від валентної зони (низькі температури) до зони провідності (високі температури), перетинаючи при цьому середину забороненої зони ε_g за $T_{\text{inv.}} \approx 254$ К. При даній температурі має місце стан повної компенсації, якому відповідають однакові концентрації іонізованих акцепторів та донорів.

З високотемпературної ділянки залежності $\ln\rho(1/T)$ *ZrNi*$_{1-x}$*Rh*$_x$*Sn,* $x = 0.005$, розраховано значення енергії активації $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0.005) = 127.2$ меВ (рис. 5*a*). Оскільки знак коефіцієнта термо-ерс за цих температур від'ємний, то бачимо відхід рівня Фермі ε_F від зони провідності у порівнянні з *n-ZrNiSn*, де $\varepsilon_1^{\rho} = 97.6$ меВ. Окрім того, поява максимуму на залежності $\alpha(1/T)$ за температури $T_{\text{ext.}} \approx 190$ К (рис. 3) показує, що у провідності термоелектричного матеріалу

одночасно беруть участь електрони та дірки, концентрації та співвідношення між якими змінюється з температурою.

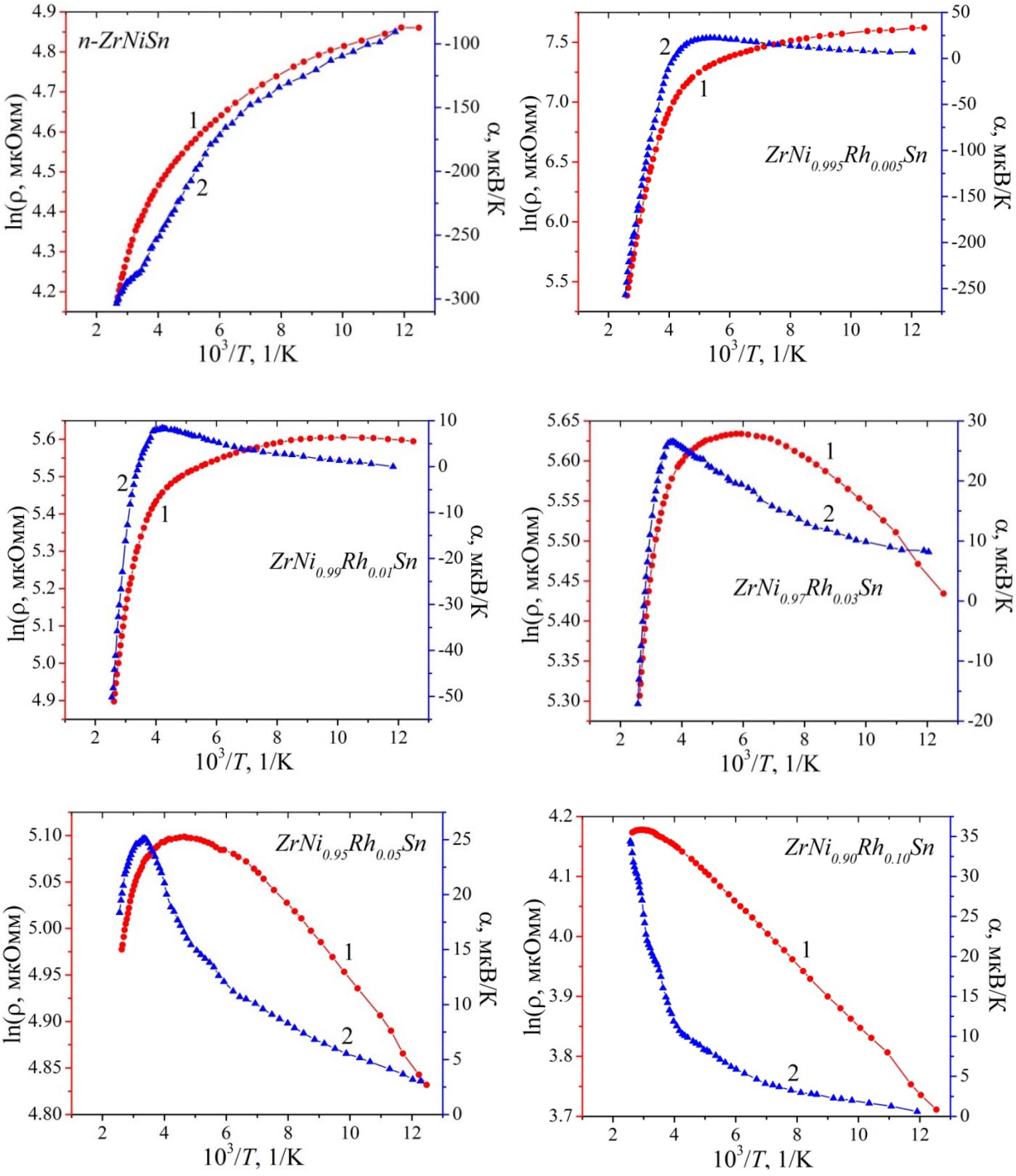
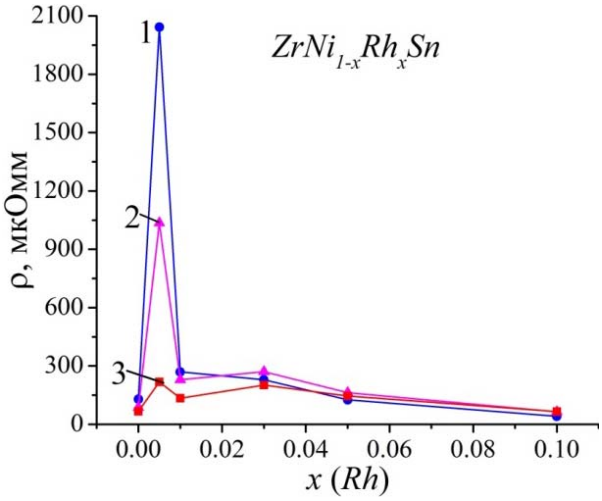


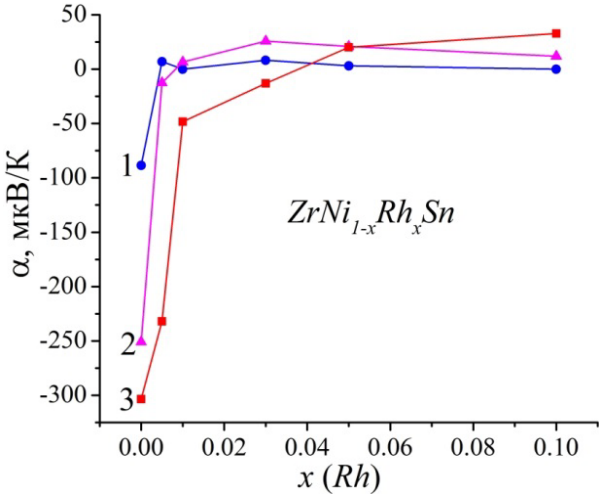
Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору lnρ(1/T) (1) та коефіцієнта термоЕРС α(1/T) (2) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

На зростання ступеню компенсації $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, x=0.005, вказує збільшення значень енергії активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0.005) = 186$ меВ (рис. 5*б*). Так, якщо в *n-ZrNiSn* амплітуда великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій становила $\varepsilon_1^{\alpha} = 83.8$ меВ, то у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, вона зросла у ~ 2.2 рази, що і обумовило розташування рівня Фермі ε_F біля

середини забороненої зони ε_g за температури $T_{inv.} \approx 254$ К, а напівпровідник став повністю компенсованим (у повністю компенсованого напівпровідника $\varepsilon_1^{\alpha} = \varepsilon_g/2$) [6].



а)



б)

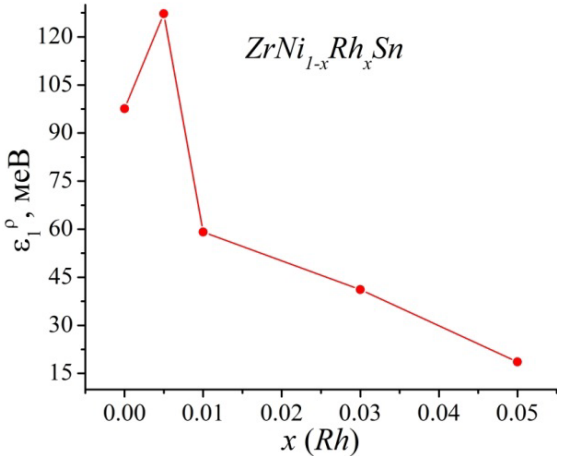
Рис. 4. Зміна значень питомого електроопору ρ(x) (а) та коефіцієнта термоЕРС α(x) (б) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за різних температур: 1 – 80 К, 2 – 250 К, 3 – 380 К.

Ми вважаємо, що за низьких температур та найменших концентрацій *Rh* ($x = 0.005$) енергія електрона недостатня для переходу у зону провідності (для іонізації донора), а домішкові акцепторні стани є дрібними, температура 80 К є достатньою для їхньої іонізації і дірки стають основними носіями струму. При збільшенні температури, коли можливою є іонізація донорів, збільшується концентрація електронів та їх внесок у провідність. За цих умов коефіцієнт термоЕРС змінює знак з додатного на від'ємний, а рівень Фермі ε_F за температури $T_{inv.} \approx 254$ К перетинає середину забороненої зони ε_g. Використовуючи залежність ступеню компенсації від температури, а також те, що за повної компенсації

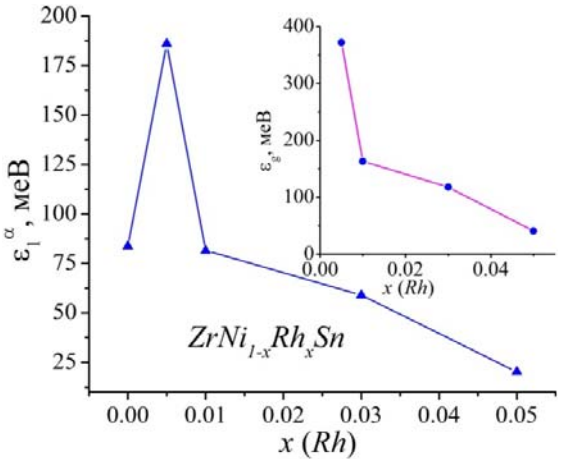
амплітуда великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій дорівнює $\varepsilon_g/2$ [6], для $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, оцінено ширину забороненої зони: $\varepsilon_g \approx 372$ меВ (рис. 5*б*, вставка).

У припущенні, що концентрація дірок в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ пов'язана з генеруванням дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів *Ni* на *Rh*, концентрація вільних електронів, які присутні в *n-ZrNiSn*, мала би зменшуватися за таким же законом при їхньому «виморожуванні» на акцептори. В ідеалі, на число генерованих акцепторів мало б зменшитись число електронів.

З іншого боку, якщо виходити з невпорядкованої моделі *n-ZrNiSn* [8], то поведінка $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, обумовлена не лише зменшенням концентрації електронів при їхньому «виморожуванні», але і зменшенням числа електронів при витісненні *Ni* з позиції 4*a* атомів *Zr* та ліквідацією дефектів донорної природи за $x \approx 0.01$. Тобто, в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за концентрацій $0 < x \le 0.01$ швидкість зменшення числа електронів через ліквідацію донорів переважає швидкість збільшення концентрації дірок, а провідність за усіх температур мають визначати дірки. У той же час результати експерименту фіксують значне число електронів невідомого походження та не узгоджуються з висновками, зробленими на основі невпорядкованої моделі структури *ZrNiSn* [8].



а)



б)

Рис. 5. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ (а) та ε_1^{α} (б) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$. Вставка (б): зміна значень ширини забороненої зони ε_g $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Для перевірки коректності невпорядкованої моделі структури *n-ZrNiSn* [8] дослідимо поведінку кінетичних та енергетичних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0.01$, коли число уведених акцепторів відповідає або переважає число донорів, утворених при частковому ($x \approx 0.01$) зайнятті *Ni* позиції 4*a* атомів *Zr*. Так, при збільшенні концентрації *Rh* ($x > 0.005$) та температурі 80 К значення питомого опору $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ стрімко зменшуються від $\rho(x = 0.01) = 269.0$ мкОм·м до $\rho(x = 0.05) = 125.4$ мкОм·м та $\rho(x = 0.10) = 40.9$ мкОм·м. Додатні значення коефіцієнта термоЕРС за низьких температур свідчать, що число іонізованих акцепторів переважає число таких донорів, а рівень Фермі ε_F розташований ближче до валентної зони. Це сприяє росту концентрації дірок, а металізація провідності (відсутність стрибкової провідності) (рис. 3), показує, що весь дрібномасштабний рельєф валентної зони «залитий» дірками [6]. Можемо зазначити, що поведінка $\rho(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за низьких температур узгоджується з результатами структурних досліджень, зокрема, щодо моделі невпорядкованості структури *ZrNiSn* [8] та розподілу густини електронних станів (рис. 2).

Однак, при підвищенні температури у зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.01$ та $x = 0.03$, за $T_{inv.} \geq 295$ К та $T_{inv.} \geq 362$ К, відповідно, знак коефіцієнта термоЕРС, як і за $x = 0.005$, змінюється з додатного на від'ємний (рис. 6), а електрони стають основними носіями струму. І це при тому, що концентрація акцепторів набагато перевищує концентрацію донорів у моделі невпорядкованої структури *n-ZrNiSn*. Така поведінка коефіцієнта термоЕРС є можливою за умови, що у матеріалі одночасно з акцепторами або генеруються донори невідомого походження, або вони були присутні у базовій сполуці *ZrNiSn* з більшою, ніж в акцепторів, енергією іонізації. Окрім того, ступінь компенсації та положення рівня Фермі ε_F у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ залежать як від концентрації домішки, так і температури. Враховуючи, що дефекти донорної природи виявляються при значно більших концентраціях, ніж якби вони були зумовлені невпорядкованістю структури *ZrNiSn* ($x \approx 0.01$), запропонована у [8] модель дефектності кристалічної структури сполуки *ZrNiSn* вимагає корекції.

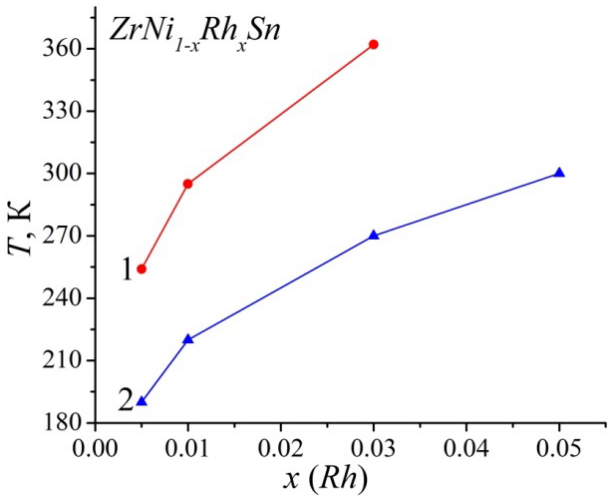


Рис. 6. Зміна значень температури інверсії $T_{inv.}$ знаку коефіцієнта термоЕРС (1) та максимуму $T_{ext.}$ на залежності $\alpha(1/T)$ (2) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Висновок про те, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ одночасно виявляють себе акцептори та донори, випливає з аналізу поведінки рівня Фермі ε_F для зразків з концентраціями $x = 0.01$ та $x = 0.03$. Так, якщо зрозумілим є дрейф рівня Фермі ε_F від зони провідності в глибину забороненої

зони $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за найменшої концентрації *Rh*, то зворотній його рух знову до зони провідності за $x \geq 0.01$ неможливо пояснити у рамках моделі, яка припускає, що заміщення *Ni* на *Rh* генерує лише акцептори. Зменшення значень енергії активації ε_1^{ρ} від $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0.005) = 127.2$ меВ до $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0.01) = 59.1$ меВ та $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0.03)=41.2$ меВ, а також від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС на ділянках $\ln\rho(1/T)$, з яких обчислювали значення цих енергій, свідчить, що має місце активація у зону провідності. Але таке є можливим лише за умови, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ існують донори, походження яких нам невідоме.

Беручи до уваги, що у зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ з $x = 0.01$ та $x = 0.03$ за температур $T_{\text{inv.}} \approx 295$ К та $T_{\text{inv.}} \approx 362$ К (рис. 6) рівень Фермі ε_F перетинає середину забороненої зони ε_g і реалізується стан повної компенсації, оцінено ширину забороненої зони на основі залежності $\varepsilon_1^{\alpha} \approx \varepsilon_g/2$ [6]. Виявилося, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ значення ε_g стрімко зменшується при збільшенні концентрації *Rh* з $\varepsilon_g(x = 0.01) \approx 163$ меВ до $\varepsilon_g(x = 0.03) \approx 118$ меВ (вставка рис. 5*б*).

У зразках $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0.05$, знак коефіцієнта термо-ерс за усіх температур залишається додатним (рис. 3,4). Наявність високотемпературної активації на залежності $\ln\rho(1/T)$ вказує на розташування рівня Фермі ε_F поблизу валентної зони на відстані $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0.05)=18.2$ меВ. З іншого боку, екстремум на залежності $\alpha(1/T)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, x=0.05, за $T_{\text{ext.}} \approx 300$ К (рис. 3) вказує на участь в провідності електронів та дірок, однак за температури $T \leq 400$ К число іонізованих акцепторів перевищує число таких донорів. Оскільки ми не досягли стану повної компенсації, то не можемо коректно оцінити значення ширини забороненої зони ε_g для $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за x=0.05.

У зразках складу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.10$, коли в температурному інтервалі $T = 80 – 400$ К на залежності $\ln\rho(1/T)$ відсутні будь-які активаційні ділянки (рис. 3), можемо стверджувати, що рівень Фермі ε_F перетнув рівень протікання валентної зони: відбувся перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [6,16]. Однак наявність максимуму на залежності $\ln\rho(1/T)$ та початок формування високотемпературної активації може свідчити, що за вищих температур рівень Фермі ε_F залишить валентну зону і вийде у заборонену зону: відбудеться «зрив» металічної провідності [6]. Таке у напівпровіднику діркового типу провідності є можливим лише за умови появи вільних електронів невідомого нам походження, які іонізують акцептори, збільшуючи ступінь компенсації та змушуючи Фермі ε_F залишити валентну зону.

Результати дослідження магнітної сприйнятливості χ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 7) також вказують на одночасне генерування дефектів акцепторної та донорної природи. Зразки $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x > 0.01$, є парамагнетиками Паулі, магнітна сприйнятливість χ яких визначається електронним газом та пропорційна густині станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. За концентрацій $x > 0.03$ залежність $\chi(x)$ стрімко змінює нахил, виходить на плато і незначно змінює значення до $x = 0.10$. Враховуючи, що $\chi \sim g(\varepsilon_F)$ [6], приходимо до висновку, що незначна зміна значень $\chi(x)$ у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ означає малу зміну густини станів $g(\varepsilon_F)$ на рівні Фермі, а це є можливим лише за умови одночасної появи носіїв протилежного знаку як результат одночасного генерування донорів та акцепторів. Зазначимо, що *n*-*ZrNiSn* є слабким діамагнетиком, на що вказують від'ємні значення магнітної сприйнятливості $\chi(x = 0) = -0.07$ см^3/г, а ріст значень $\chi(x)$ на ділянці $x = 0 – 0.01$ не пов'язаний з ростом $g(\varepsilon_F)$.

Отже, проведені дослідження напівпровідникового термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ свідчать про складні процеси перебудови електронної структури, спричинені як генеруванням структурних дефектів донорної та акцепторної природи, так і зміною температури, змінюючи ширину забороненої зони та ступінь компенсації (відношення

іонізованих донорів та акцепторів). Однак проведених досліджень недостатньо для розуміння механізму появи донорів у напівпровіднику при легуванні акцепторною домішкою. З іншого боку, точність рентгенівських методів дослідження структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ не дозволила встановити, чи акумулюються атоми *Ni* і/або *Rh* у тетраедричних пустотах, генеруючи структурні дефекти донорної природи. Для практичного вирішення завдання стосовно способу генерування донорів у $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ необхідно використати більш чутливі методи дослідження, зокрема, термодинамічні розрахунки.

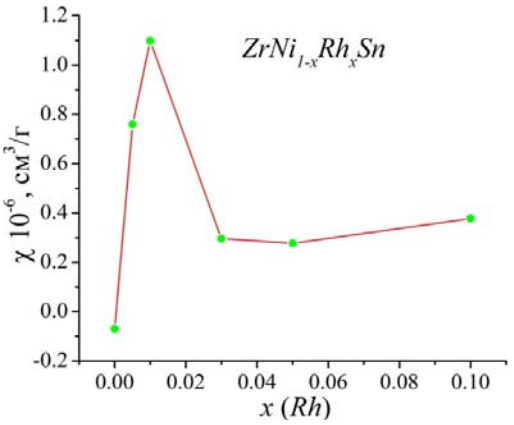


Рис. 7. Зміна значень магнітної сприйнятливості χ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ при T = 300 K.

Дослідження термодинамічних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Термодинамічні розрахунки проведено для наступних моделей $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$:

а) ідеальна модель $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, де атоми *Ni* заміщаються атомами *Rh* у кристалографічній позиції 4*c*, генеруючи акцептори, при цьому жодний атом не займає тетраедричних пустот (Vac) (рис. 8). Для цієї моделі спостерігається зменшення значень ентальпії утворення, що вказує на відсутність розчинності за температури $T = 0$ К. Однак, зі зростанням температури, вклад конфігураційної ентропії, у рівнянні якої загальна кількість атомів у комірці залишається сталою, стає більш суттєвим і на кривій залежності $\Delta G(T)$ виникає мінімум, який з ростом температури зсувається у бік більших концентрацій *Rh*. Таким чином, у даній моделі ентропійна складова термодинамічного потенціалу є визначальною в утворенні напівпровідникового твердого розчину.

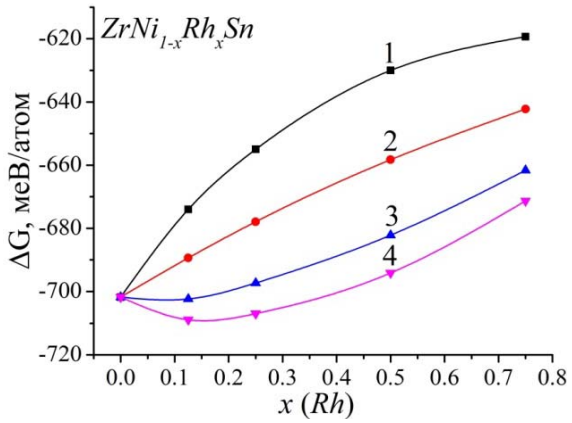


Рис. 8. Зміна значень термодинамічного потенціалу ΔG(x) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ для випадку заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c за різних температур: 1 – 0 K, 2 – 473 K, 3 – 873 K, 4 – 1273 K.

б) модель $Zr(Ni_{1-x}Rh_x)Ni_ySn$, яка передбачає заміщення атомів *Ni* на *Rh* у кристалографічній позиції 4*c*, при цьому атоми *Ni* частково займають тетраедричні пустоти (Vac) (рис. 9). У даній моделі, враховуючи результати досліджень [10, 11], розглянуто випадки, коли атоми *Ni*, з одного боку, витісняються з кристалографічної позиції 4*c* атомами *Rh*, генеруючи акцептори, а з іншого – частково займають тетраедричні пустоти (Vac), генеруючи структурні дефекти донорної природи. Заміщення атомів *Ni* на *Rh* у позиції 4c за наявності д атомів *Ni* в тетраедричних пустотах підвищує ентальпію утворення сплавів, однак, через збільшення кількості атомів у комірці, максимум конфігураційної ентропії зміщується у бік менших концентрацій *Rh*.

Це призводить до суттєвого зменшення термодинамічного потенціалу за температури 1273 К у порівнянні із впорядкованим твердим розчином . Отже наявність атомів *Ni* у тетраедричних пустотах (Vac) робить процес заміщення *Ni* на *Rh* енергетично вигідним за високих температур.

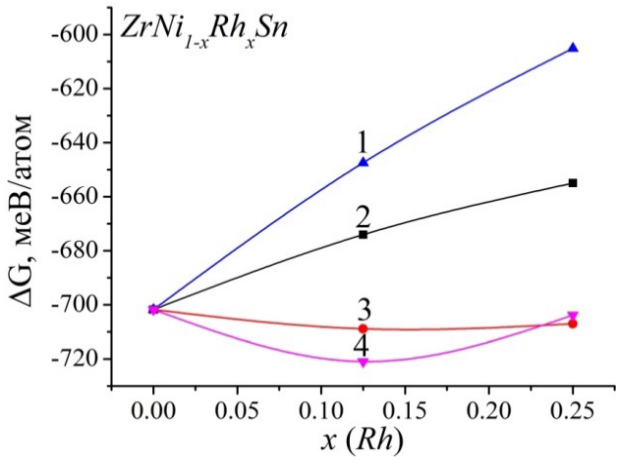


Рис. 9. Зміна значень термодинамічного потенціалу ΔG(x) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за різних температур для випадків: 1 – заміщення Ni на Rh у позиції 4c та Ni займає Vac за 0 K; 2 – заміщення Ni на Rh у позиції 4c за 0 K (фрагмент рис. 8); 3 - заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c за 1273 K (фрагмент рис. 8); 4 – заміщення атомів Ni на Rh у позиції 4c та Ni займає Vac за 1273 K.

в) модель $ZrNiRh_xSn$, в якій атоми *Ni* повністю заповнюють кристалографічну позицію 4*c*, а атоми *Rh* частково займають тетраедричні пустоти (Vac), витісняючи атоми *Ni* та генеруючи структурні дефекти донорної природи (рис. 10). З результатів розрахунку випливає, що заміщення атомів *Ni* на *Rh* у Vac є енергетично невигідним навіть за високих температурах. З результатів термодинамічних розрахунків однозначно випливає, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ енергетично доцільним є зайняття атомами *Rh* кристалографічної позиції 4c атомів *Ni*, що генерує структурні дефекти акцепторної природи та одночасне генерування донорів шляхом акумулювання частини атомів *Ni* у тетраедричних пустотах (Vac) структури.

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних, магнітних та термодинамічних характеристик термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ встановлено способи одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, а також залежність ширини забороненої зони ε_g від

концентрації *Rh*. Показано, що енергетично доцільним є зайняття атомами *Rh* ($4d^8 5s^1$) кристалографічної позиції 4c атомів *Ni* ($3d^8 4s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у *Ni* більше *s*-електронів) та акумулювання частини атомів *Ni* у тетраедричних пустотах структури (генерування донорів). Зроблено висновок, що експериментально встановлена донорна природа дефектів базової сполуки *ZrNiSn* («апріорне легування») спричинена заповненням атомами *Ni* тетраедричних пустот, що генерує донори.

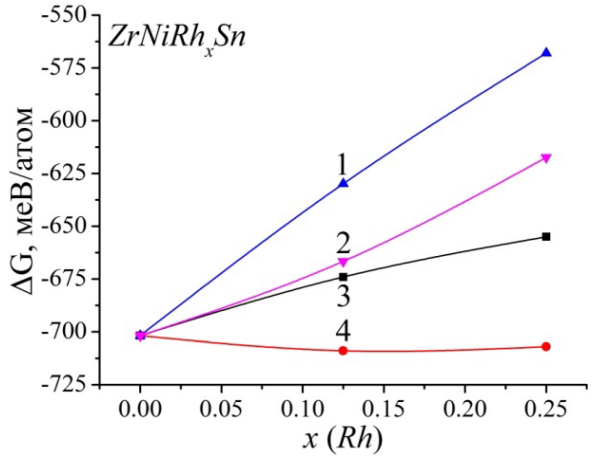


Рис. 10. Зміна значень термодинамічного потенціалу ΔG(x) $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за різних температур для випадків: 1 – Ni у позиції 4c та Rh займає Vac за 0 K; 2 – Ni у позиції 4c та Rh займає V_{ac} за 1273 K; 3 – заміщення Ni на Rh у позиції 4c за 0 K (фрагмент рис. 8); 4 – заміщення Ni на Rh у позиції 4c за 1273 K (фрагмент рис. 8).

Робота виконана у рамках гранту Austrian BMWFW Ernst Mach grant (ICM-2017-06580).

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев, Наукова думка, 1979, 768 с.
2. Ромака В.А., В.В. Ромака, Ю.В. Стадник. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів, Львівська політехніка, 2011, 488 с.
3. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. Prediction of the thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases from the Density Functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, ed. by Artini C. (London-NY, Taylor & Francis Group, 2017, P. 286–323) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].
4. Gurth M., Rogl G., Romaka V.V., Bauer E., Rogl P. Thermoelectric high *ZT* half-Heusler alloys $Ti_{1-x-y}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \le x \le 1$; $0 \le y \le 1$). Materialia, № 104, 210–222 (2016).
5. Romaka L., Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Horyn A.M. Features of Structural, Electrokinetic and Energy State Characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$, Phys. and chem. of the solid state, 15(№3), 328–332 (2017).
6. Carlini R., Fanciulli C., Boulet P., Record M.C., Romaka V.V. and Rogl P.-F. Skutterudites for Thermoelectric Applications: Properties, Synthesis and Modeling. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, ed. by Artini C. (London-NY, Taylor & Francis Group, 2017, P. 324–356) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].

7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. Москва, Наука, 1979, 416 с.
8. Romaka V.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Krayjvskii R.V. Features of an Intermetallic *n-ZrNiSn* Semiconductor Heavily Doped with Atoms of Rare-Earth Metals, Semiconductors, 44(№ 3), 293–302 (2010).
9. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. Львів, Львівська політехніка, 2015, 224 с.
10. Romaka V.A., Rogl P., Stadnyk Yu.V.,. Romaka V.V, Hlil E.K., Krajovskii V.Ya., and A.M. Goryn. Features of Conduction Mechanisms in *n-HfNiSn* Semiconductor Heavily Doped with a *Rh* Acceptor Impurity, Semiconductors, 47(№ 9), 2245–1152 (2010).
11. Sauerschnig P., Grytsiv A., Vrestal J., Romaka V.V., Smetana B., Giesterg G., Bauer E., Rogl P. On the constitution and thermodynamic modelling of the system *Zr-Ni-Sn*. Journal of Alloys and Compounds, (in press: https://doi.org/10.1016/ j.jallcom.2017.12.012).
12. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., and Goryn' A.M. Effect of the Accumulation of Excess *Ni* Atoms in the Crystal Structure of the Intermetallic Semiconductor *n-ZrNiSn*, Semiconductors, 47(№ 7), 892–898 (2010).
13. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123 (2001).
14. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, Phys. Rev. B 52, 188–209 (1995).
15. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated Electronic Properties of Metals, NY, 1978, 348 P.
16. Мотт Н., Дэвис Т. Электронные процессы в некристаллических веществах, Москва, Мир, 1982, 368 с.

Надійшла до редакції 18.08.2017

Ромака В.А. *док. техн. наук.*[1,2], **Ромака Л.П.** *канд. хим. наук.*[3],
Рогль П.-Ф. *док. физики*[4], **Ромака В.В.** *док. техн. наук.*[2,4],
Стадник Ю.В. *канд. хим. наук.*[3], **Горинь А.М.** *канд. хим. наук.*[3],
Опирский И.Р. *канд. техн. наук.*[2]

[1]Институт прикладных проблем механики и математики
им. Я.С. Пидстригача НАН Украины, ул. Научная, 3-б,
Львов, 79060, Украина, *e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua*;
[2]Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина,
e-mail: vromakal@gmail.com;
[3]Львовский национальный университет им. І. Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;
[4]Венский университет, ул. Веринерштрассе, 42,
Вена, А-1090, Австрия,
e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, кинетические, магнитные и термодинамические характеристики термоэлектрического материала $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ в диапазонах: T=80–400 K, x=0.005-0.10. Установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы, которые определяют электропроводность материала, а также зависимость ширины запрещенной зоны ε_g от концентрации Rh. Показано, что энергетически выгодным является занятие атомами Rh ($4d^8 5s^1$) кристаллографической позиции 4c атомов Ni ($3d^8 4s^2$), что приводит к генерированию структурных дефектов акцепторной природы (в Ni больше s-электронов) и аккумулированию части атомов Ni в тетраэдрических пустотах структуры (генерирование доноров). Сделан вывод об экспериментальном установлении донорной природы дефектов соединения ZrNiSn, («априорное легирование») обусловленной заполнением атомами Ni тетраэдрических пустот, приводящим к генерации доноров. Библ 16, Рис 10.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

V.A. Romaka *Doctor tech sciences*[1,2], **L.P. Romaka** *Candidate chem sciences*[3], **P.-F.Rogl** *Doctor physics*[4], **V.V. Romaka** *Doctor tech sciences*[2,4], **Yu.V.Stadnyk** *Candidate chem sciences*, **A.M.Horyn** *Candidate chem sciences*, **I.R.Opirskyy** *Candidate tech. science*[2]

[1]Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine;
[2]National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;
[3]Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine;
[4]Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich

FEATURES OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY MECHANISMS OF $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ THERMOELECTRIC MATERIAL

The crystalline and electronic structures, the kinetic, magnetic and thermodynamic characteristics of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ thermoelectric material in the ranges T=80–400 K, x=0.005–0.10 were studied. The mechanisms of simultaneous generation of structural defects of acceptor and donor nature which determine the electrical conductivity of material, as well as the dependence of the bandgap ε_g on the concentration of Rh were established. It is shown that it is energetically favourable to substitute Ni atoms ($3d^8 4s^2$) at 4c crystallographic site by Rh atoms ($4d^8 5s^1$), which generates structural defects of acceptor nature (more s-electrons in Ni) with accumulation of part of Ni atoms at the tetrahedral vacant sites (generation of donors). It is concluded that the experimentally established donor nature of the defects of ZrNiSn compound ("a priori doping") is due to filling of the tetrahedral vacant sites by donor-generating Ni atoms. Bibl. 16, Fig. 10.

Key words: electronic structure, resistivity, the Seebeck coefficient.

References

1. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Romaka V.A., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V. (2011). *Intermetalichni napivprovidnyky: vlastyvosti ta zastosuvannia [Intermetallic semiconductors]*. Lviv: Lvivska Politechnica [in Ukrainian].
3. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. (2017). Prediction of the thermoelectric properties of Half-Heusler phases from the density functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds.* C.Artini (Ed.). London-NY: Taylor & Francis Group.
4. Gurth M., Rogl G., Romaka V.V., Bauer E., Rogl P. (2016). Thermoelectric high *ZT* half-Heusler alloys $Ti_{1-x-y}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \le x \le 1$; $0 \le y \le 1$). *Materialia*, 104, 210 – 222.
5. Romaka L., Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Horyn A.M. (2017). Features of structural, electrokinetic and energy state characteristics of $V_{x+y}Co_{1-y}Sb_3$. *Phys. and Chem. of Solid State*, 15(3), 328 – 332.
6. Carlini R., Fanciulli C., Boulet P., Record M.C., Romaka V.V. and Rogl P.-F. Skutterudites for Thermoelectric Applications: Properties, Synthesis and Modeling (2017). In *Alloys and Intermetallic Compounds.* C. Artini (Ed.). London-NY: Taylor & Francis Group.
7. Shklovskii B.I., Efros A.L. (1979). *Elektronnyie svoistva legirovannykh poluprovodnikov [Electronic properties of doped semiconductors]*. Moscow: Nauka [in Russian].
8. Romaka V.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Krayjvskii R.V. (2010). Features of an intermetallic *n-ZrNiSn* semiconductor heavily doped with atoms of rare-earth metals. *Semiconductors*, 44(3), 293 – 302.
9. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkisnozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare-earth and transient metals]*. Lviv: Lvivska politechnica [in Ukrainian].
10. Romaka V.A., Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V, Hlil E.K., Krajovskii V.Ya., A.M. Goryn (2010). Features of conduction mechanisms in *n-HfNiSn* semiconductor heavily doped with a *Rh* acceptor impurity. *Semiconductors*, 47(9), 2245 – 1152.
11. Sauerschnig P., Grytsiv A., Vrestal J., Romaka V.V., Smetana B., Giesterg G., Bauer E., Rogl P. On the constitution and thermodynamic modelling of the system *Zr-Ni-Sn*. *Journal of Alloys and Compounds*.
12. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., and Goryn' A.M. (2010). Effect of the accumulation of excess *Ni* atoms in the crystal structure of the intermetallic semiconductor *n-ZrNiSn. Semiconductors*, 47(7), 892 – 898.
13. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378 – 381, 118 – 123.
14. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B 52*, 188 – 209.
15. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY.
16. Mott H., Davis T. (1982). *Elektronnyiie processy v nekristallicheskikh veshchestvakh [Electronic processes in noncrystalline substances]*. Moscow: Mir [Russian transl].

Submitted 18.08.2017

vУДК 617.7-578.087.86-537.32.001.57

Анатичук Л.І. *ак. НАН України*,[1,2]
Пасєчнікова Н.В. *доктор мед. наук, НАМН України*,[3]
Кобилянський Р.Р. *канд. фіз.-мат. наук*[1,2],
Прибила А.В. *канд. фіз.-мат. наук*[1,2],
Науменко В.О.[3], **Задорожний О.С.** *канд. мед. наук*[3],
Назаретян Р.Е.[3], **Мирненко В.В.**[3]

[1]Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна, *e-mail: anatych@gmail.com*;
[3]ДУ «Інститут очних хвороб і тканинної терапії ім. В.П. Філатова НАМН України», Французький бульвар, 49/51, Одеса, 65061, Україна, *e-mail:zadoroleg2@gmail.com.*

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВИХ ПРОЦЕСІВ ОКА ЛЮДИНИ

У роботі наведено результати комп'ютерного моделювання теплових процесів ока людини. Побудовано схематичну, математичну та комп'ютерну моделі ока людини з врахуванням його теплофізичних особливостей, кровообігу, процесів метаболізму і теплообміну. Визначено закономірності розподілів температури в різних відділах ока людини при контрольованій локальній гіпотермії поверхні рогівки. Встановлено, що необхідне зниження температури сітківки ока на 2°С досягається шляхом охолодження поверхні рогівки до температури +18°С. Бібл. 39, Рис. 6, Табл. 2.
Ключові слова: око людини, комп'ютерне моделювання, діагностика та лікування офтальмологічних захворювань.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. У даний час терапевтична гіпотермія широко використовується для захисту біологічних тканин і органів від ішемії в різних сферах медицини, зокрема в кардіохірургії, нейрохірургії та реаніматології [1 - 3]. Терапевтична гіпотермія розглядається як найбільш ефективний фізичний метод захисту нервових клітин (головного мозку, сітківки ока тощо), оскільки з позицій доказової медицини не існує жодного ефективного методу фармакологічної нейропротекції в нейрореанімаційній практиці. В офтальмологічній практиці також є дані про те, що локальна гіпотермія призводить до зниження внутрішньоочного тиску, зменшення больового синдрому, зменшення запальної реакції, сприяє зупинці кровотеч, в умовах гострої ішемії зменшує пошкодження нервових клітин сітківки, сприяє зменшенню набряку і травматизації рогової оболонки при хімічних опіках очей і має інші корисні властивості [4, 5].

У світовій літературі зустрічаються дані про динаміку біохімічних процесів, а також гемо- та гідродинамічних показників в оці тварин і людини при впливі на око низьких температур [6 - 11], а також про методи вимірювання внутрішньоочної температури [12 - 20]. Однак, до теперішнього часу питання розподілу внутрішньоочної температури при впливі різних фізичних факторів залишається недостатньо вивченим [21 - 25].

Розуміння закономірностей розподілу внутрішньоочної температури, а також оцінка взаємозв'язку температурних показників зовнішніх і внутрішніх відділів ока за різних умов зовнішнього середовища, в нормі і при патології, при впливі на око фізичних факторів, дозволить розробити комп'ютерну модель розподілу внутрішньоочної температури. Таким чином, в біологічних системах, які не піддаються прямому дослідженню, таких як людське око, комп'ютерне моделювання може бути використане як альтернативний метод оцінки внутрішньоочної температури, який є кращим інструментом для прогнозування внутрішньоочних теплових процесів. За наявності такої комп'ютерної моделі стане можливим більш точно уявити динаміку теплових процесів в оці під впливом різних зовнішніх теплових факторів (гіпотермія і гіпертермія), що застосовуються в клінічній офтальмології. Отже, з'явиться додаткова можливість підвищити ефективність і безпеку деяких методів лікування офтальмологічних захворювань.

Слід зазначити, що вивчення динаміки інтраокулярної температури в умовах гіпотермії дозволить розробити технологію контрольованої гіпотермії ока, більш ефективно використовувати корисні ефекти низьких температур для лікування очних хвороб і знизити ризик розвитку ряду ускладнень в процесі офтальмохірургії. Перспективи нейропротекції з використанням помірної локальної гіпотермії в офтальмохірургії також вимагають створення комп'ютерної моделі для оцінки теплових процесів в оці за умов впливу одного або декількох зовнішніх факторів [26, 27]. Для створення адекватної комп'ютерної моделі теплових процесів в оці людини недостатньо температурних даних, зареєстрованих на зовнішній поверхні рогівки [28]. Необхідне розуміння загальних закономірностей розподілу температури в різних відділах ока, а також взаємозв'язку температурних показників зовнішніх і внутрішніх відділів ока за різних умов зовнішнього середовища і за наявності впливу на око фізичних факторів.

Перспективною видається розробка термоелектричних приладів для контрольованої локальної гіпотермії очей з метою використання таких приладів для обстеження та лікування хворих з гострою (травми очей) та хронічною (захворювання на цукровий діабет) патологією ока. Також доцільним є використання таких приладів у хворих з травматичними пошкодженнями очей, відшаруванням сітківки та іншою гострою патологією органу зору на догоспітальному етапі (в тому числі в умовах бойових дій), що дозволить зменшити ризик виникнення ускладнень і зберегти життєздатність структур очей до моменту доставки хворого в спеціалізований медичний заклад для надання висококваліфікованої допомоги. Отже, розробка та впровадження у медичну практику такої термоелектричної апаратури є актуальними, оскільки надасть медикам простий та ефективний метод діагностики і лікування різноманітних офтальмологічних захворювань. Однак, для розробки конструкції та вибору оптимальних динамічних режимів роботи термоелектричних приладів для контрольованої локальної гіпотермії очей також необхідно розробити комп'ютерні методи моделювання теплових процесів та визначити закономірності розподілів температури і теплових потоків ока людини.

Тому, *метою даної роботи* є розробка комп'ютерної моделі та комп'ютерних методів моделювання теплових процесів ока людини для визначення закономірностей розподілів температури в різних відділах ока при контрольованій локальній гіпотермії поверхні рогівки.

Схематична модель ока людини

Було розроблено схематичну модель ока людини з врахуванням його анатомічної будови, теплофізичних особливостей, кровообігу, процесів метаболізму і теплообміну (рис.1*а,б*-2*а,б*).

Очне яблуко людини складається з трьох оболонок (зовнішня оболонка (рогівка і склера), середня (судинна оболонка), внутрішня (сітчаста оболонка)) і внутрішнього вмісту (склоподібне тіло, кришталик, водяниста волога передньої і задньої камер ока) [29].

Зовнішня (фіброзна) оболонка ока представлена рогівкою і склерою. Рогова оболонка – прозора безсудинна частина зовнішньої оболонки ока. Рогівка виконує функцію проведення і заломлення променів світла, а також захисту вмісту очного яблука від несприятливих зовнішніх впливів. Діаметр рогівки становить в середньому 11.0 мм, товщина в центрі близько 0,5 мм, рефракційна здатність – 43.0 дптр. У нормі рогова оболонка – гладка, прозора, блискуча, сферична. Трофіка рогової оболонки відбувається за рахунок перикорнеальної мережі судин, вологи передньої камери ока і сльози. Прозорість рогівки забезпечується її однорідною структурою, відсутністю судин і строго визначеним вмістом води. Склера – непрозора частина зовнішньої фіброзної оболонки ока. Її товщина сягає 1 мм. Функції склери – захисна і формотворча.

Середня (судинна) оболонка ока, або увеальний тракт, складається з трьох частин: райдужки, циліарного тіла і хоріоїдеї. Райдужна оболонка є діафрагмою ока. Товщина райдужки складає всього 0.4-0.6 мм. Райдужка складається з сполучнотканинної строми, судин, епітелію, що покриває райдужку спереду і двох шарів пігментного епітелію ззаду, що забезпечують її непрозорість. Зіниця – круглий отвір в центрі райдужки. Завдяки зміні свого діаметра зіниця регулює потік світла, що падає на сітківку. Циліарне тіло – частина судинної оболонки ока, яка у вигляді кільця проходить між коренем райдужної оболонки і хоріоїдеєю. Межа між циліарним тілом і хоріоїдеєю проходить по зубчастій лінії. Циліарне тіло виробляє внутрішньоочну рідину і бере участь в акті акомодації (забезпечує чіткий зір на різних відстанях, за рахунок зміни кривизни кришталика). Хоріоїдея – частина увеального тракту, відокремлена від циліарного тіла зубчастою лінією. Хоріоїдея складається з декількох шарів судин. Шар широких хоріокапілярів прилягає до сітківки і відокремлений від неї тонкою мембраною Бруха. Зовні розташований шар середніх судин (переважно артеріол), за яким знаходиться шар більш великих судин (венул). Між склерою і хоріоїдеєю є супрахоріоїдальний простір, в якому транзитом проходять судини і нерви. Хоріоїдея забезпечує трофіку зовнішніх шарів сітківки (фоторецепторних клітин).

Внутрішня оболонка очного яблука (сітчаста оболонка) – високодиференційована нервова тканина, що забезпечує сприйняття світлових стимулів. На ділянці від диска зорового нерва до зубчастої лінії розташовується оптично активна частина сітківки. Спереду від зубчастої лінії, розташованої у 6-7 мм від лімба, вона редукується до епітелію, що покриває внутрішні відділи циліарного тіла і райдужки. Ця частина сітківки не бере участі в акті зору. Трофіка сітківки здійснюється за рахунок хоріоїдеї і судин системи

центральної артерії сітківки. Найбільш активна в зоровому відношенні частина сітківки – жовта пляма (макула). Найбільш світлочутлива частина жовтої плями – центральна ямка, або фовеола. У сітківці розташовані нейрони зорового аналізатора: фоторецептори (перший нейрон) – палички і колбочки, біполярні клітини (другий нейрон) і гангліозні клітини (третій нейрон). Палички і колбочки є рецепторною частиною зорового аналізатора і знаходяться в зовнішніх шарах сітківки, безпосередньо у її пігментному епітелії. Палички, розташовані на периферії, відповідальні за периферичний зір – поле зору і світлосприйняття. Колбочки, основна маса яких зосереджена в області жовтої плями, забезпечують центральний зір (гостроту зору) і кольоровідчуття. Аксони гангліозних клітин сходяться, утворюючи зоровий нерв. Диск зорового нерва відповідає місцю виходу нервових волокон з очного яблука і не містить світлочутливих елементів.

Внутрішній вміст очного яблука – склоподібне тіло, кришталик, водяниста волога передньої і задньої камер ока.

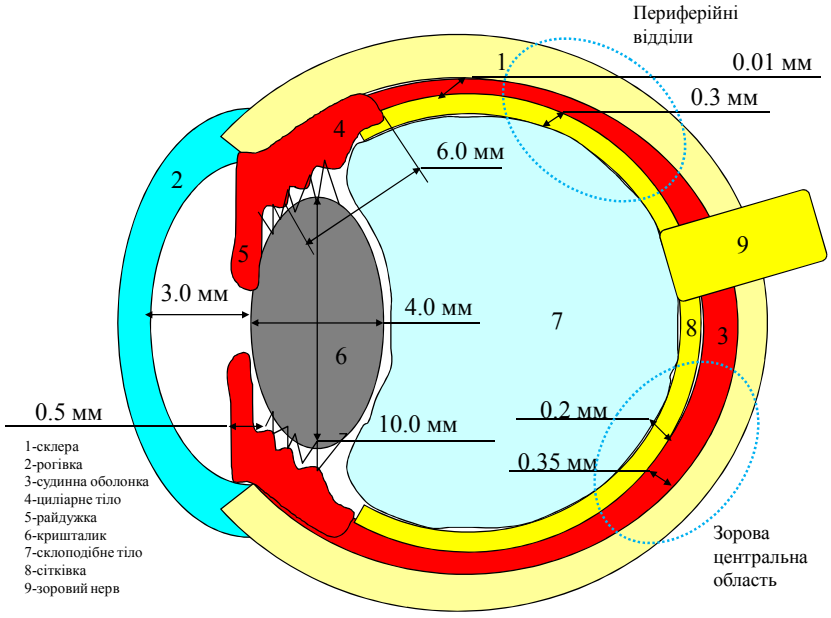
Склоподібне тіло за вагою й обсягом становить приблизно 2/3 очного яблука. Це прозора безсудинна желеподібна структура, що заповнює простір між сітківкою, циліарним тілом, волокнами ціннової зв'язки і кришталиком. Склоподібне тіло покрите тонкою мембраною, усередині якої знаходиться остов з тонких фібрил та гелевидна речовина. Склоподібне тіло більш ніж на 99% складається з води, в якій розчинено невелику кількість білка, гіалуронової кислоти та електролітів.

Кришталик – прозоре, безсудинне еластичне утворення, що має форму двоопуклої лінзи товщиною 3.5-4 мм і діаметром 9-10 мм. Речовина кришталика має щільну консистенцію та укладена в тонку капсулу. Функції кришталика – проведення і заломлення світла, а також участь в акомодації. Оптична сила кришталика становить близько 18-19 дптр. Кришталик розташовується безпосередньо за райдужкою і підвішений на волокнах ціннової зв'язки, які вплітаються в капсулу кришталика біля його екватора. Екватор поділяє капсулу кришталика на передню і задню. Під передньою капсулою кришталика розташовується субкапсулярний епітелій, який продукує волокна протягом усього життя. При цьому кришталик стає більш плоским і щільним, втрачаючи свою еластичність. Поступово втрачається здатність до акомодації, оскільки ущільнена речовина кришталика не може змінювати свою форму. Кришталик майже на 65 % складається з води, а вміст білка досягає 35 % – більше, ніж в будь-якій іншій тканині нашого організму.

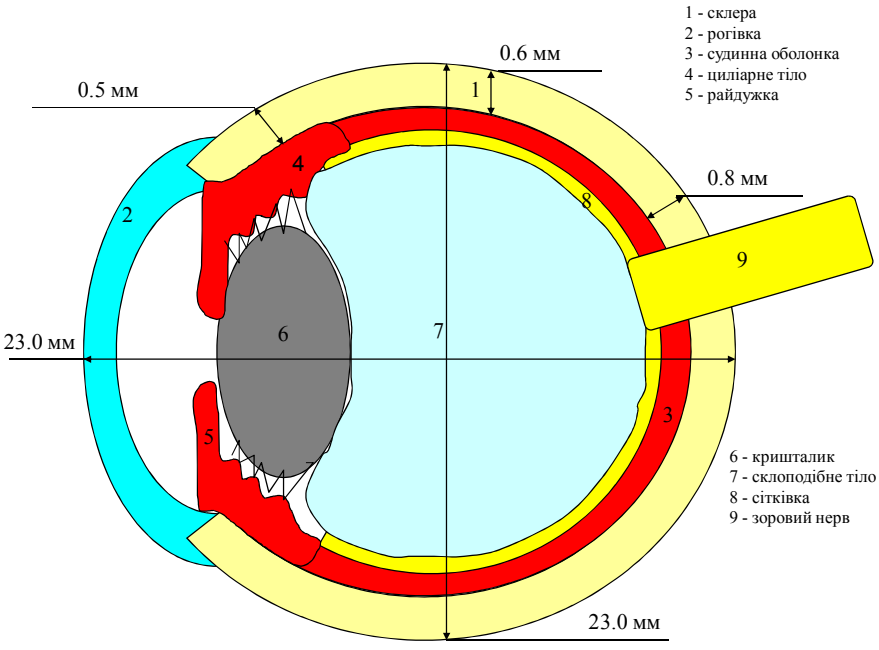
Внутрішньоочна рідина продукується в циліарному тілі та заповнює передню і задню камери ока. Передня камера ока – простір між рогівкою, райдужкою і кришталиком. Задня камера ока – вузька щілина між райдужкою і кришталиком з ціннювою зв'язкою. Водяниста волога бере участь в трофіці безсудинних середовищ ока, а її обмін в значній мірі визначає величину внутрішньоочного тиску. Основний шлях відтоку внутрішньоочної рідини – кут передньої камери ока, утворений коренем райдужки і роговою оболонкою. Через систему трабекул і шар клітин внутрішнього епітелію рідина надходить у шлеммів канал (венозний синус), звідки відтікає у вени склери.

Вся артеріальна кров надходить в очне яблуко по очній артерії (a. Ophthalmica) – гілці внутрішньої сонної артерії. Очна артерія розгалужена на такі гілки, що йдуть до очного яблука: центральна артерія сітківки, яка забезпечує кровопостачання внутрішніх шарів сітківки; задні короткі циліарні артерії, діхотомічно розгалужуються в хоріоїдеї і супроводжують її кров'ю; задні довгі циліарні артерії, які проходять в супрахоріоїдальний простір до циліарного тіла; передні циліарні артерії відходять від м'язових гілок очної

артерії. Задні довгі і передні циліарні артерії, анастомозуючи між собою, утворюють велике артеріальне коло райдужної оболонки. Від нього в радіальному напрямку відходять судини, що формують навколо зіниці мале артеріальне коло райдужки. За рахунок задніх довгих і передніх циліарних артерій кров'ю забезпечуються райдужка і циліарне тіло, утворюється перикорнеальна мережа судин, яка бере участь в трофіці рогової оболонки. Відтік крові з очного яблука здійснюється по вортикозних венах, передніх циліарних венах і центральній вені сітківки. Вортикозні вени збирають кров від увеального тракту і залишають очне яблуко, косо пронизуючи склеру поблизу екватора ока. Передні циліарні вени і центральна вена сітківки відводять кров з басейнів однойменних артерій [29].

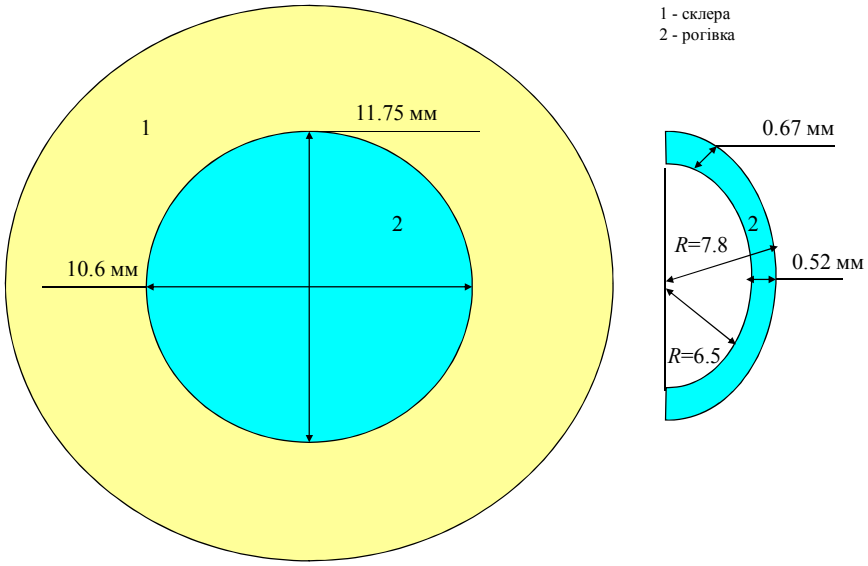


а)

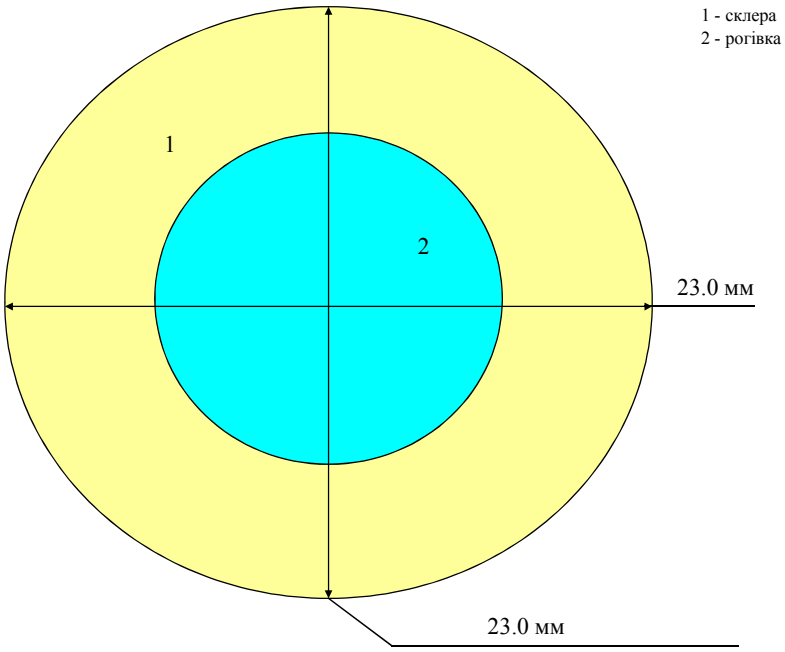


б)

Рис. 1 а,б. Схематична модель ока (вигляд збоку)



а)



б)

Рис. 2 а,б. Схематична модель ока (вигляд спереду)

Кровообіг в хоріоїдеї є основним джерелом тепла в оці тварин і людини. Кров, надходить в око з температурою, яка практично дорівнює температурі тіла, формує тепловий градієнт, який індукує перехід тепла від крові до тканин ока. Чим інтенсивніший кровообіг, тим більша кількість тепла передається тканинам ока. Кровообіг у райдужній оболонці і циліарному тілі також є джерелом тепла. Однак, в меншій мірі, оскільки кровообіг у райдужній оболонці і циліарному тілі відносно малий в порівнянні з

кровотоком хоріоїдеї. Тепло, розподілене по тканинах ока, переходить в навколишнє середовище через поверхню рогівки шляхом конвекції і випромінювання [30].

На наведених вище рис. 1 *а,б*-2 *а,б* представлено схематичне розміщення структур ока людини та їх розміри.

Теплофізичні властивості структур ока людини (рогівки, вологи передньої камери, кришталика, склоподібного тіла і сітківки), а саме значення теплопровідності, густини і питомої теплоємності, які беруться за контрольні значення, наведені в таблиці 1. Значення теплопровідності, густини та питомої теплоємності райдужної оболонки і циліарного тіла вважались рівними показникам вологи передньої камери. Для рогівки та для склоподібного тіла фізичні константи близькі до значень відповідних констант води, але значення теплопровідності та питомої теплоємності для кришталика істотно нижчі [31].

Таблиця 1

Теплофізичні властивості ока людини [31]

Структури ока	Теплопровідність Вт/(м·К)	Густина кг/м^3	Питома теплоємність Дж/(кг·К)
Рогівка (температура зовнішньої поверхні – 32.0-34.0 ºС)	0.580	1050	4178
Волога передньої камери ока (об'єм 0.25-0,3 мл)	0.580	1000	3997
Кришталик	0.400	1050	3000
Склоподібне тіло (об'єм 3.5-4мл, температура 34,0-36.0 ºС)	0.603	1000	4178
Сітківка	0.628	1000	4190
Кров Плазма (36.85 ºС)	0.53-0.55 0.599	1050 1025	4050 3820
Вода (20 ºС)	0.6	993.4	4184
Перфузія сітківки кров'ю – 0.012 с$^{-1}$.			

Математичний опис

Для опису процесу теплообміну у «живих» біологічних тканинах використовують рівняння Пеннеса (1) [32]. Генерація метаболічного тепла вважається рівномірно розподіленою по всій біологічній тканині, перфузія крові також вважається однорідною та ізотропною. Згідно із моделлю Пеннеса теплова рівновага виникає безпосередньо в капілярному колі мікроциркуляторного русла (кров при температурі T_b надходить у капіляри, де відбувається теплообмін і температура крові знижується до температури біологічної тканини T).

Пеннес змоделював вплив крові як ізотропного джерела тепла, інтенсивність якого пропорційна до швидкості потоку крові та різниці між температурою тіла і локальною температурою тканини у вигляді наступного рівняння [33 – 37]:

$$k\nabla^2 T + \rho_b c_b \omega_b (T_b - T) + Q_m + Q_i = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}, \tag{1}$$

де k – теплопровідність біологічної тканини;
T – температура біологічної тканини;
ρ_b – густина крові;
c_b – питома теплоємність крові;
ω_b – перфузія крові;
T_b – температура артеріальної крові (T_b = 37 °C);
Q_m – тепло, що виділяється внаслідок метаболізму;
Q_i – внутрішнє джерело тепла;
ρ – густина біологічної тканини;
c – питома теплоємність біологічної тканини;
t – змінна часу.

У рівнянні (1) ∇^2 означає оператор Лапласа, який для тривимірної моделі має наступний вигляд:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{2}$$

Доданок у правій частині рівняння (1) представляє собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у лівій частині цього рівняння являють собою відповідно швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності при градієнті температур, перфузії крові та тепла метаболізму.

Для стаціонарного випадку $\partial T/\partial t = 0$, тому рівняння (1) спрощується до вигляду:

$$k\nabla^2 T + \rho_b c_b \omega_b (T_b - T) + Q_m + Q_i = 0. \tag{3}$$

Рівняння (3) необхідно розв'язувати з наступними граничними умовами:

1. Температура крові приблизно рівна температурі біологічної тканини $T_b = T$ =37°C.

2. Густина теплового потоку (конвекція) з поверхні біологічної тканини q_0 визначається за допомогою рівняння Ньютона-Ріхмана (4):

$$q_0 = \alpha(T_{ext} - T), \tag{4}$$

де α = 12 – коефіцієнт тепловіддачі, T_{ext} = 20°C – температура оточуючого середовища.

3. Густина теплового потоку (випромінювання) з поверхні біологічної тканини q визначається за допомогою рівняння Стефана-Больцмана (5):

$$q = \sigma S \varepsilon_{1,2}(T_{ext}^4 - T^4), \tag{5}$$

де σ – стала Стефана-Больцмана, S – площа поверхні, з якої відбувається випромінювання, ε_{12} – коефіцієнт чорноти.

4. Сумарний тепловий потік Q з поверхні біологічної тканини визначається виразом:

$$Q = q_0 + q\ . \tag{6}$$

Аналітичний розв'язок рівняння (3) з граничними умовами (4 – 6) є досить складним, тому було використано пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics [38], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині.

Комп'ютерна модель ока людини та результати моделювання

З метою визначення розподілу температури в оці людини було створено тривимірну комп'ютерну модель ока людини з врахуванням його теплофізичних особливостей, кровообігу, процесів метаболізму і теплообміну. Для цього було використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [38], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з врахуванням кровообігу та метаболізму.

Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків в оці людини здійснювався методом скінчених елементів, суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінчених елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференційним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінчених елементів [38].

За допомогою об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання було отримано розподіли температури і теплових потоків у різних структурах ока людини, що наведені на рис. 3 – 4*а,б*.

Відомо, що основою нейропротекторної дії гіпотермії є зниження індукції апоптозу нейронів шляхом зменшення швидкості метаболічних процесів в них. Так, зниження температури головного мозку на 1°C забезпечує зменшення споживання нейронами кисню і метаболізм глюкози на 5 % [39]. Таким чином, у відповідності з вимогами для розробки технології контрольованої локальної гіпотермії ока необхідно визначити температуру поверхні рогівки, яка забезпечує зниження температури сітківки ока на 2 – 5 °C.

Також було виконано комп'ютерне моделювання розподілів температури у різних структурах ока людини при охолодженні рогівки до необхідних температур. Як приклад, на рис. 5 – 6 наведено розподіли температури в оці людини при температурах на поверхні рогівки T = 18 °C і T = -5 °C.

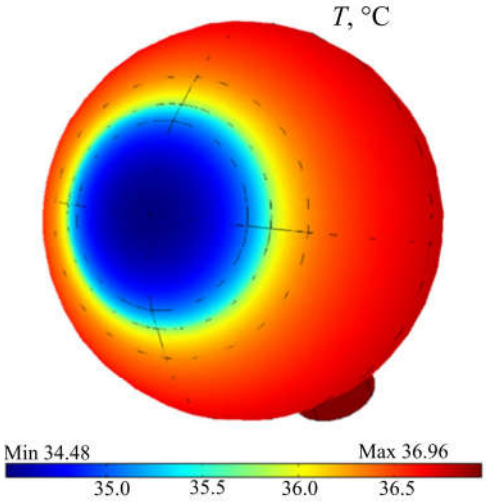
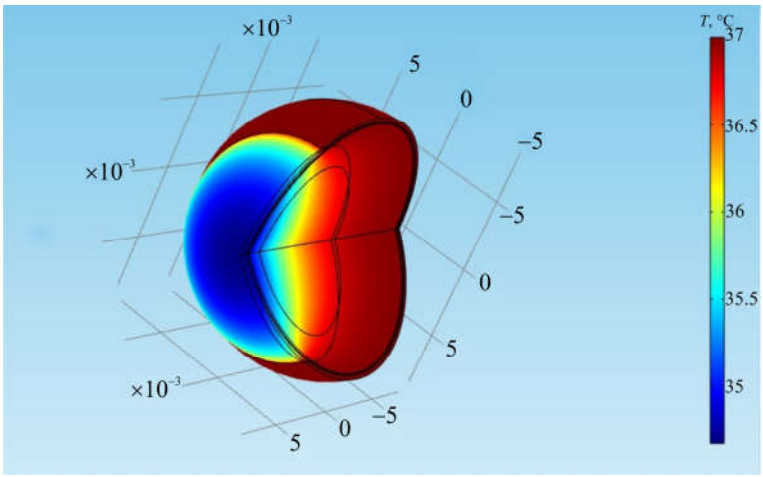
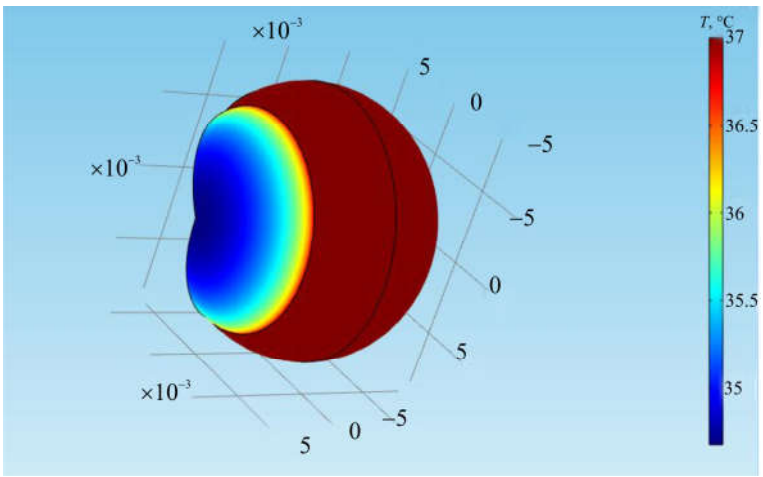


Рис. 3. Комп'ютерна модель ока людини в програмі Comsol Multiphysics



а)



б)

Рис. 4 а, б. Розподіл температури в оці людини при температурі навколишнього середовища T = 22 °C

За допомогою комп'ютерного моделювання встановлено, що необхідне зниження температури склоподібного тіла і, відповідно, сітківки ока на 2 °С досягається шляхом охолодження поверхні рогівки до температури +18 °С, а для пониження температури сітківки на 5 °С необхідно охолодити поверхню рогівки до температури -5 °С. Отримані результати дають можливість розробити технологію контрольованої локальної терапевтичної гіпотермії в офтальмології.

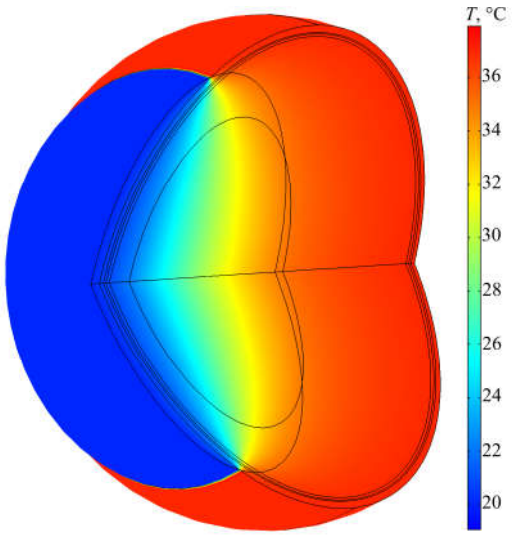


Рис. 5. Розподіл температури в оці людини при температурі на поверхні рогівки T = 18 °C

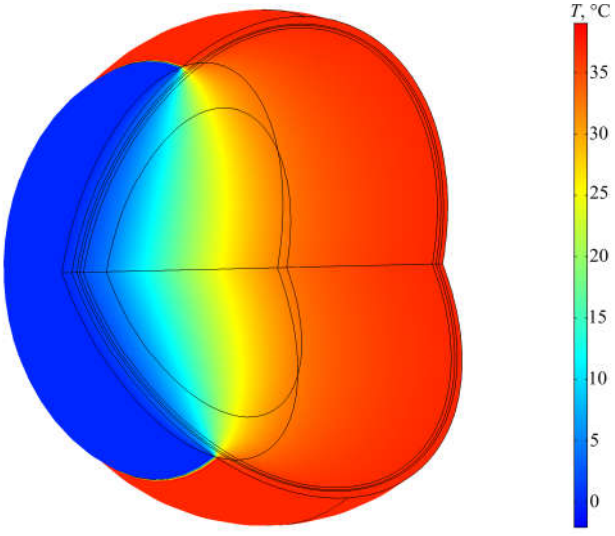


Рис. 6. Розподіл температури в оці людини при температурі на поверхні рогівки T = -5 °C

Результати комп'ютерного моделювання наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Результати комп'ютерного моделювання

Структури ока	Температура оточуючого середовища T = +22 °C	Температура при охолодженні поверхні рогівки до T = +18 °C	Температура при охолодженні поверхні рогівки до T = -5 °C
Рогівка	+34	+18	-5
Склоподібне тіло (і відповідно сітківка ока)	+37	+35	+32

Висновки

1. Побудовано схематичну, математичну та комп'ютерну моделі ока людини з врахуванням його теплофізичних особливостей, кровообігу, процесів метаболізму і теплообміну.
2. Розроблено комп'ютерні методи моделювання теплових процесів ока людини. Визначено розподіли температури і теплових потоків ока людини. Встановлено, що необхідне зниження температури сітківки ока на 2 °C досягається шляхом охолодження поверхні рогівки до температури +18 °C.
3. Отримані результати будуть використані для створення новітньої термоелектричної медичної апаратури для діагностики і лікування офтальмологічних захворювань, що дозволить підвищити ефективність діагностики патології органу зору, дасть можливість спостерігати в динаміці за розвитком патологічного процесу в структурах ока, підвищить ефективність лікування гострих і хронічних захворювань ока, дозволить розробити та впровадити технологію контрольованої локальної терапевтичної гіпотермії в офтальмології.

Література

1. Усенко Л.В. Искусственная гипотермия в современной реаниматологии / Л.В. Усенко, А.В. Царев // Общая реаниматология. – 2009. – № 1. – С. 21-23.
2. Tiainen M. Arrhythmias and heart rate variability during and after therapeutic hypothermia for cardiac arrest / M. Tiainen, H. Parikka, M. Makijarvi, O. Takkunen, S. Sarna, R. Roine // Critical Care Medicine. – 2009. – V. 37(2). – P. 403-409.
3. Deakin C.D. European Resuscitation Council Guidelines for Resuscitation 2010. Section 4. Adult advanced life support / C.D. Deakin, J.P. Nolan, J. Soar, K. Sunde, R.W. Koster, G.B. Smith, G.D. Perkins // Resuscitation. – 2010. – V. 81. – P. 1305-1352.
4. Абрамов В.Г. Артамонов В.П. Применение холода в офтальмологии. – Ярославль, 1973. – 140 с.
5. Tamai K. Local hypothermia protects the retina from ischaemic injury in vitrectomy / K. Tamai, E.Toumoto, A. Majima // Brit. J. Ophthalmol. – 1997. – Vol.81, (9) . – P. 789-794.
6. Alzaga A.G. Therapeutic hypothermia / A.G. Alzaga, M. Cerdan, J. Varon // Resuscitation – 2006. – Vol.70, (3). – P. 369-380.
7. Iguchi Y. Changes in vitreous temperature during intravitreal surgery / Y. Iguchi, T. Asami,

S. Ueno, [et al.] // Invest. Ophthalmol. Vis. Sci. – 2014. – Vol.55. – P.2344-2349.

8. Oosterhuis JA, Journee-de Korver HG, Kakebeeke-Kemme HM, Bleeker JC. Transpupillary thermotherapy in choroidal melanomas. Arch Ophthalmol 1995;113:315-321.
9. Rem AI, Oosterhuis JA, Journee-de Korver HG, de Wolff-Rouendaal D, Keunen JE. Transscleral thermotherapy: short- and long-term effects of transscleral conductive heating in rabbit eyes. Arch Ophthalmol. 2003;121:510-6.
10. Machemer R. Vitrectomy: a pars plana approach. Technical improvements and further results / R. Machemer, J.M. Parel, E.W. Norton // Trans. Am. Acad. Ophthalmol. Otolaryngol. – 1972. – Vol.76. – P.462-466.
11. Tan J.H. Infrared thermography on ocular surface temperature: A review / J.H. Tan, E.Y.K Ng, U. R. Acharya, C. Chee // Infrared Physics & Technology, 2009. – Vol. 52. – P. 97–108.
12. Schwartz B. Temperature gradients in the rabbit eye / B. Schwartz, M.R. Feller // Investigative Ophthalmology, 1962. – Vol. 1(4). – P. 513-521.
13. May D. R. Ocular hypothermia: anterior chamber perfusion / D. R. May, R. J. Freedland // British Journal of Ophthalmology, 1983. – Vol. 67. – P. 808-813.
14. Fatt I. Errors in eye tissue temperature measurements when using a metallic probe / I. Fatt, J.F. Forester // Exp. Eye Res., 1972. – Vol. 14. – P. 270-276.
15. Буйко А. С. Локальная СВЧ-гипертермия в комплексном лечении злокачественных опухолей век и орбиты / А. С. Буйко, В. А. Елагина, С.И. Мазохин, И. М. Логай, И. Я. Шитова // Мед. радиология, 1988. – № 8. – С. 7-11.
16. Purslow C. Ocular surface temperature: a review / C. Purslow, J. Wolffsohn // Eye and Contact Lens, 2005. – Vol. 31. – P. 117–123.
17. Анатычук Л.И., Пасечникова Н.В., Задорожный О.С., Кобылянский Р.Р., Гаврилюк Н.В., Назаретян Р.Э., Мирненко В.В. Термоэлектрическое устройство для измерения внутриглазной температуры // Термоэлектричество. − № 3. – 2015. – С. 31-41.
18. Анатычук Л.И., Пасечникова Н.В., Кобылянский Р.Р., Гаврилюк Н.В., Науменко В.А., Мирненко В.В., Назаретян Р.Э., Задорожный О.С. Термоэлектрические датчики для регистрации внутриглазной температуры // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології(Sensor Electronics and Microsystem Technologies). – Т. 13. – № 3. – 2016. – С. 30-38.
19. Пат. 117677 Украина, МПК H01L 35/00. Термоэлектрический прибор для измерения и регистрации внутриглазной температуры / Анатычук Л.И., Пасечникова Н.В., Кобылянский Р.Р., Науменко В.А., Задорожный О.С., Гаврилюк М.В., Назаретян Р.Э. , Мирненко В.В .; Институт термоэлектричества. - № u201611627; заявл. 30.01.2017; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13.
20. Анатычук Л.И., Пасечникова Н.В., Задорожный О.С., Назаретян Р.Э., Мирненко В.В., Кобылянский Р.Р., Гаврилюк Н.В. Распределение температуры в различных отделах глаза кролика в зависимости от температуры окружающей среды // Офтальмология. Восточная Европа – 2015. – № 4. – С. 60-68.
21. Анатычук Л.И., Пасечникова Н.В., Задорожный О.С., Назаретян Р.Э., Мирненко В.В., Кобылянский Р.Р., Гаврилюк Н.В. Особенности распределения температуры в глазу кролика // OFTALMOLOGİYA: Elmi-Praktik Jurnal (г.Баку, Азербайджан). – № 19. – 2015. – с. 44-51.
22. Анатычук Л.И., Пасечникова Н.В., Задорожный О.С., Назаретян Р.Э., Мирненко В.В., Кобылянский Р.Р., Гаврилюк Н.В. Оригинальное устройство и подходы к изучению

распределения температуры в различных отделах глаза // Офтальмологический журнал – 2015. – № 6. – С. 50-53.

23. Anatychuk L., Pasyechnikova N., Zadorozhnyy O., Kobylianskyi R., Nazaretyan R., Myrnenko V. Experimental study of intraocular temperature distribution in the rabbit under various environmental conditions // Acta Ophthalmologica (Abstracts from the 2016 European Association for Vision and Eye Research Conference). – Volume 94. – Issue Supplement S 256. – October 2016 (DOI: 10.1111/j.1755-3768.2016.0267).
24. Анатычук Л.И., Пасечникова Н.В., Задорожный О.С., Кобылянский Р.Р., Назаретян Р.Э., Мирненко В.В., Гаврилюк Н.В. Устройство для интраокулярной термометрии и особенности распределения температуры в различных отделах глаза кролика // Журнал НАМН Украины. – 2016. – 2016. – Т. 22. – № 1. – С. 103-108.
25. Peksayar G., Altan-Yaycioglu R., Onal S. Excision and cryosurgery in the treatment of conjunctival malignant epithelial tumours. Eye (Lond). 2003 Mar;17(2):228-32.
26. Ooi E.H. and Ng E.Y.K. Ocular Temperature Distribution: A Mathematical Perspective Journal of Mechanics in Medicine and Biology Vol. 9, No. 2 (2009) 199–227.
27. Вит В.В. Строение зрительной системы человека / В.В. Вит // Одесса «Астропринт». – 2003. – 655с.
28. Mapstone R. Determinants of ocular temperature / R. Mapstone // British Journal of Ophthalmology, 1968. – Vol. 52. – P. 729-741.
29. Scott J.A. A finite element model of heat transport in the human eye. / J.A. Scott // Phys Med Biol. – 1988. – Vol.33(2). – P.227-241
30. Pennes H.H. Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm J. Appl. Physiol. 1948. Vol. 1. no. 2. P. 93 – 122.
31. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries // Burns. – 28. – 2002. – p. 713-717.
32. Cetingul M.P., Herman C. Identification of skin lesions from the ransient thermal response using infrared imaging technique // IEEE. – 2008. – p. 1219-1222.
33. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose // Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science, 1(10) 2011, p. 11-20.
34. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan, Iulia Maria Carstea. Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue // Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements. – 2010. − p. 53-59.
35. Daniela Carstea, Ion Carstea, Iulia Maria Carstea. Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies // WSEAS Transactions on Systems and Control. – V.6. − №4. − 2011. – p. 115-124.
36. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.
37. Yenari M.A. Neuroprotective mechanisms of hypothermia in brain ischaemia / M.A. Yenari, H.S. Han // Nat. Rev. Neurosci. – 2012. – Vol.13. – P. 267-278.

Надійшла до редакції 26.06.2017

Анатычук Л.И. *ак. НАН Украины*,[1,2]
Пасечникова Н.В. *доктор мед. наук, НАМН Украины*,[3]
Кобылянский Р.Р. *канд. физ.-мат. наук,*[1,2]
Прибила А.В. канд. *канд. физ.-мат. наук,*[1,2]
Науменко В.О.[3]**, Задорожный А.С.** *канд. мед. наук*,[3]
Назаретян Р.Е.,[3] **Мирненко В.В.**[3]

[1]Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина,
e-mail: anatych@gmail.com;
[3]ГУ «Институт глазных болезней и тканевой терапии
им. В.П. Филатова НАМН Украины»,
Французский бульвар, 49/51, г. Одесса, 65061, Украина,
e-mail:zadoroleg2@gmail.com.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ГЛАЗА ЧЕЛОВЕКА

В работе приведены результаты компьютерного моделирования тепловых процессов глаза человека. Построены схематическая, математическая и компьютерная модели глаза человека с учетом его теплофизических особенностей, кровообращения, процессов метаболизма и теплообмена. Определены закономерности распределения температуры в разных отделах глаза человека при контролируемой локальной гипотермии поверхности роговицы. Установлено, что необходимое снижение температуры сетчатки глаза на 2°С достигается путем охлаждения поверхности роговицы до температуры +20°С. Библ. 39, Рис. 6, Табл. 2.
Ключевые слова: глаз человека, компьютерное моделирование, диагностика и лечение офтальмологических заболеваний.

L.I.Anatychuk *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*[1,2],
N.V.Pasechnikova *Doctor med. sciences, National Academy of medical sciences of Ukraine*[3]**, R.R. Kobylianskyi** *Candidate Phys.-math. sciences*[1,2],
A.V. Prybyla *Candidate Phys.-math. Sciences*[1,2],
V.O. Naumenko *Doctor med. sciences*[3], **O.S. Zadorozhnyi** *Candidate med. sciences*[3],
R.E. Nazaretian[3], V.V. Myrnenko[3]

[1]Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;
[2]Yu. Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsyubinsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

[3]State Institution "The Filatov Institute of Eye Diseases and Tissue Therapy
of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine",
49/51, Frantsuskiy Boulevard, Odessa, 65061, Ukraine.

COMPUTER SIMULATION OF THERMAL PROCESSES IN HUMAN EYE

The paper presents the results of computer simulation of thermal processes in human eye. The schematic, mathematical and computer models of human eye were built with regard to its thermophysical features, blood circulation, metabolic and heat exchange processes. The patterns of temperature distribution in different segments of human eye at controlled local hypothermia of corneal surface were determined. It was established that the required temperature decrease of eye retina by 2°C is achieved by cooling corneal surface to +20°C. Bibl. 39, Fig. 6, Table. 2.

Key words: human eye, computer simulation, diagnosis and treatment of ophthalmologic diseases.

REFERENCES

1. Usenko L.V., Tsarev A.V. (2009). Iskusstvennaia hipotermia v sovremennoi reanimatologii [Artificial hypothermia in modern resuscitation]. *Obshchaia reanimatologiia – General Resuscitation*, 1, 21-23 [in Russian].
2. Tiainen, H. Parikka, M. Makijarvi, O. Takkunen, S. Sarna, R. Roine. (2009). Arrhythmias and heart rate variability during and after therapeutic hypothermia for cardiac arrest. *Critical Care Medicine*, 37(2), 403-409.
3. Deakin C.D., Nolan J.P., Soar J., Sunde K., Koster R.W., Smith G.B., Perkins G.D. (2010). European Resuscitation Council Guidelines for Resuscitation 2010. Section 4. Adult advanced life support. *Resuscitation*, 81, 1305-1352.
4. Abramov V.G., Artamonov V.P. (1973). *Primeneniie kholoda v oftalmologii [Use of cold in ophthalmology]*. Yaroslavl [in Russian].
5. K. Tamai, E.Toumoto, A. Majima. (1997). Local hypothermia protects the retina from ischaemic injury in vitrectomy. *Brit. J. Ophthalmol*, 81(9), 789-794.
6. Alzaga A.G., Cerdan M., Varon J. (2006). Therapeutic hypothermia. *Resuscitation*, 70(3), 369-380.
7. Iguchi Y., Asami T., Ueno S., et al. (2014). Changes in vitreous temperature during intravitreal surgery. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci*., 55, 2344-2349.
8. Oosterhuis J.A., Journee-de Korver H.G., Kakebeeke-Kemme H.M., Bleeker J.C. (1995). Transpupillary thermotherapy in choroidal melanomas. *Arch Ophthalmol*, 113, 15-321.
9. Rem A.I., Oosterhuis J.A., Journee-de Korver H.G., de Wolff-Rouendaal D., Keunen J.E. (2003). Transscleral thermotherapy: short- and long-term effects of transscleral conductive heating in rabbit eyes. *Arch Ophthalmol*. 121, 510-6.
10. Machemer R., Parel J.M., Norton E.W. (1972). Vitrectomy: a pars plana approach. Technical improvements and further results. *Trans. Am. Acad. Ophthalmol. Otolaryngol*, 76, 462-466.
11. Tan J.H., Ng E.Y.K, Acharya U.R., Chee C. (2009). Infrared thermography on ocular surface temperature: A review. *Infrared Physics & Technology*, 52, 97–108.

12. Schwartz B., Feller M.R. (1962). Temperature gradients in the rabbit eye. *Investigative Ophthalmology*, 1(4), 513-521.
13. May D.R., Freedland R.J. (1983). Ocular hypothermia: anterior chamber perfusion. *British Journal of Ophthalmology*, 67, 808-813.
14. Fatt I., Forester J.F. (1972). Errors in eye tissue temperature measurements when using a metallic probe. *Exp. Eye Res.*, 14, 270-276.
15. Buiko A.S., Yelagina V.A., Mazokhin S.I., Logai I.M., Shitova I.Ya. (1988). Lokalnaia SVCH-hypertermiia v kompleksnom lechenii zlokachestvennykh opukholei vek i orbity [Local UHF-hyperthermia in combined therapy of malignant tumors of eyelids and orbital cavity]. *Meditsinskaia radiologiia - Medical Radiology*, 8, 7-11.
16. Purslow C., Wolffsohn J. (2005). Ocular surface temperature: a review. *Eye and Contact Lens*, 31, 117–123.
17. Anatychuk L.I., Pasechnikova N.V., Zadorozhnyi O.S., Kobylianskyi R.R., Havryliuk M.V., Nazaretian R.E., Myrnenko V.V. (2015). Thermoelectric device for measurement of intraocular temperature. *J.Thermoelectricity*, 3, 31-40.
18. Anatychuk L.I., Pasechnikova N.V., Kobylianskyi R.R., Havryliuk M.V., Naumenko V.A., Myrnenko V.V., Nazaretian R.E., Zadorozhnyi O.S. (2016). Termoelektricheskiie datchiki dlia registratsii vnutriglaznoi temperatury [Thermoelectric sensors of recording of intraocular temperature]. *Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnologii - Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 13(3), 30-38 [in Russian].
19. *Patent of Ukraine № 117677*. (2017). Anatychuk L.I., Pasechnikova N.V., Kobylianskyi R.R., Naumenko V.O., Zadorozhnyi O.S., Havryliuk M.V., Nazaretian R.E., Myrnenko V.V. Thermoelectric device for measurement and recording of intraocular temperature [in Ukrainian].
20. Anatychuk L.I., Pasechnikova N.V., Zadorozhnyi O.S., Nazaretian R.E., Myrnenko V.V., Kobyliankyi R.R., Havryliuk M.V. (2015). Raspredeleniie temperatury v razlichnykh otdelakh glaza krolika v zavisimosti ot temperatury okruzhaiushchei sredy [Temperature distribution in different segments of rabbit eye depending on ambient temperature]. *Oftalmologiia. Vostochnaia Yevropa – Ophthalmology. Eastern Europe*, 4, 60-68 [in Russian].
21. Anatychuk L.I., Pasechnikova N.V., Zadorozhnyi O.S., Nazaretian R.E., Myrnenko V.V., Kobyliankyi R.R., Havryliuk M.V. (2015). Osobennosti raspredeleniia temperatury v glazu krolika [Peculiarities of temperature distribution in rabbit eye]. *OFTALMOLOGİYA: Elmi-Praktik Jurnal*, 19, 44-51 [in Russian].
22. Anatychuk L.I., Pasechnikova N.V., Zadorozhnyi O.S., Nazaretian R.E., Myrnenko V.V., Kobyliankyi R.R., Havryliuk M.V. (2015). Originalnoie ustroistvo i podkhody k izucheniiu raspredeleniia temperatury v razlichnykh otdelakh glaza [Original device and approaches to the study of temperature distribution in different eye segments]. *Oftalmologicheskii Zhurnal - J. Ophthalmology*, 6, 50-53 [in Russian].
23. Anatychuk L., Pasechnikova N., Zadorozhnyy O., Kobylianskyi R., Nazaretyan R., Myrnenko V. (2016). Experimental study of intraocular temperature distribution in the rabbit under various environmental conditions. *Acta Ophthalmologica (Abstracts from the 2016 European Association for Vision and Eye Research Conference),* 94, S 256. – October 2016 (DOI: 10.1111/j.1755-3768.2016.0267).
24. Anatychuk L.I., Pasechnikova N.V., Zadorozhnyi O.S., Kobylyanskyi R.R., Nazaretian

R.E., Myrnenko V.V., Havryliuk M.V. (2016). Ustroistvo dlia intraokuliarnoi termometrii i osobennosti raspredeleniia temperatury v razlichnykh otdelakh glaza krolika [Intraocular thermometry device and peculiarities of temperature distribution in different segments of rabbit eye]. *Zhurnal Natsionalnoi Akademii meditsinskikh nauk Ukrainy – J. of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine*, 22(1), 103-108 [in Russian].

25. Peksayar G., Altan-Yaycioglu R., Onal S. (2003). Excision and cryosurgery in the treatment of conjunctival malignant epithelial tumours. *Eye (Lond).* 2003 Mar;17(2):228-32.
26. Ooi E.H. and Ng E.Y.K. (2009). Ocular temperature distribution: a mathematical perspective. *Journal of Mechanics in Medicine and Biology*, 9(2), 199–227.
27. Vit V.V. (2003). *Stroieniie zritelnoi sistemy cheloveka [Structure of human visual system]*. Odessa: Astroprint [in Russian].
28. Mapstone R. (1968). Determinants of ocular temperature. *British Journal of Ophthalmology*, 52, 729-741.
29. Scott J.A. (1988). A finite element model of heat transport in the human eye. *Phys Med Biol*., 33(2), 227-241.
30. Pennes H.H. (1948). Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm *J. Appl. Physiol*., 1(2), 93 – 122.
31. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. (2002). Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries. *Burns*, 28, 713-717.
32. Cetingul M.P., Herman C. (2008). Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique. *IEEE*, 1219-1222.
33. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. (2011). Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science*, 1(10), 11-20.
34. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan, Iulia Maria Carstea. (2010). Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue. *Proc. of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements*. (Bucharest, Romania, 2010) (pp. 53-59).
35. Daniela Carstea, Ion Carstea, Iulia Maria Carstea. (2011). Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies. *WSEAS Transactions on Systems and Control*, 6(4), 115-124.
36. *COMSOL Multiphysics User's Guide*. COMSOLAB, 2010.
37. Yenari M.A., Han H.S. (2012). Neuroprotective mechanisms of hypothermia in brain ischaemia. *Nat. Rev. Neurosci.*, 13, 267-278.

Submitted 26.06.2017

УДК 536.24

Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І. *ак. НАН України*,[1,2]
Прибила А.В. *кандидат фіз.-мат. наук*[1,2]

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

Прибила А.В.

ПРО ВПЛИВ ЯКОСТІ ТЕПЛООБМІННИКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕПЛОВИХ НАСОСІВ РІДИНА-РІДИНА

У роботі наводяться результати розрахунків впливу якості системи теплообміну на властивості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина., зокрема для їх використання у якості високоефективного нагрівника для приладу очистки води космічного призначення. Бібл. 7, Рис. 2.

Ключові слова: термоелектричний тепловий насос, ефективність, дистилятор, теплообмінник.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Підвищення ефективності термоелектричних теплових насосів (ТТН), що знайшли своє застосування у системах кондиціонування різноманітного призначення [1 – 5], є важливою та складною задачею, що може бути розв'язана із використанням сучасних методів комп'ютерного проектування [6, 7]. Її особливістю є також те, що досягнуті значення ефективності ТТН близькі до граничних, що вимагає проведення їх дослідження з врахуванням максимально точних і повних фізичних моделей.

В роботі [8] проведено дослідження з метою встановлення граничних можливостей термоелектричного теплового насоса рідина-рідина. Проте отримані дані є наближеними, адже при розрахунках була використана спрощена фізична модель ТТН, що не враховує якості системи теплообміну, що забезпечує передачу теплового потоку до і від термоелектричних модулів.

Мета нашої роботи – є визначення впливу якості системи теплообміну на властивості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина.

Фізична модель ТТН

Фізична модель термоелектричного теплового насоса рідина-рідина представлена на рис. 1. Вона складається з системи теплообмінників 1, що забезпечують проходження теплового потоку $Q_Г$ 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.

В моделі враховані втрати в перепаді температур між теплоносієм і поверхнею термоелектричних модулів, що призводять в цілому до зниження ефективності термоелектричного теплового насоса.

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

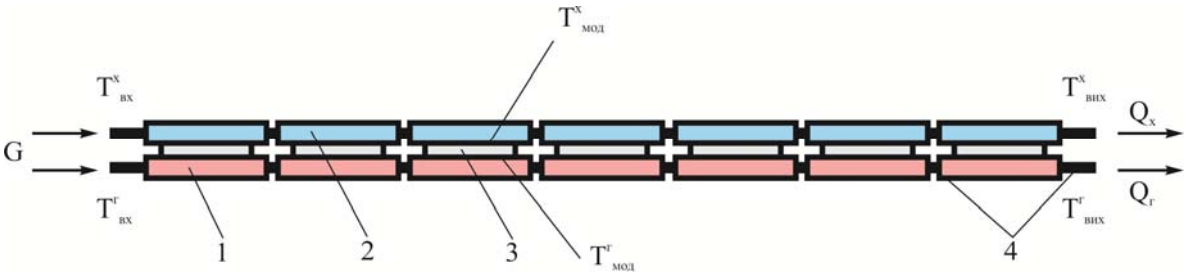


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного теплового насоса.

Математичний та комп'ютерний опис моделі

Для опису потоків тепла й електрики скористаємося законами збереження енергії

$$div\vec{E} = 0 \tag{1}$$

та електричного заряду

$$div\vec{j} = 0, \tag{2}$$

де

$$\vec{E} = \vec{q} + U\vec{j}, \tag{3}$$

$$\vec{q} = \kappa\nabla T + \alpha T\vec{j}, \tag{4}$$

$$\vec{j} = -\sigma\nabla U - \sigma\alpha\nabla T. \tag{5}$$

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

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

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

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

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

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:

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

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 $I_{опт}$ кожного з модулів для забезпечення найвищого інтегрального холодильного коефіцієнту ε^{int} із врахуванням реальних втрат перепаду температури у системі теплообміну $\Delta T^{втр}$ (від $\Delta T^{втр}$ = 0 до 2 К).

Вхідні дані для розрахунків:
холодопродуктивність – 600 Вт;
температура теплоносія на вході в гарячий теплообмінний контур – 36 ºС;
температура теплоносія на вході в холодний теплообмінний контур – 31 ºС;
витрати теплоносія в кожному контурі – 22 мл/с.

Отже, в результаті моделювання встановлено, що з погіршенням якості системи теплообміну (зростання втрат у перепаді температур від $\Delta T^{втр}$ = 0 до 2 К) холодильний коефіцієнт термоелектричного теплового насосу зменшується. Так при забезпеченні необхідної холодопродуктивності ТТН Q_0 = 600 Вт холодильний коефіцієнт зменшується від ε = 2.5 ($\Delta T^{втр}$ = 0 К) до ε = 1.7 ($\Delta T^{втр}$ = 2 К). При цьому загальна кількість термоелектричних модулів, необхідних для забезпечення холодопродуктивності Q_0 = 600 Вт, зменшується від 110 штук ($\Delta T^{втр}$ = 0 К) до 95 штук ($\Delta T^{втр}$ = 2 К). Таке зменшення кількості модулів пов'язане із зростанням струму їх живлення при зростанні перепаду температур на них. Порівняння отриманих результатів із результатами експериментальних досліджень термоелектричного теплового насоса [7], свідчить про те, що досягнуте на сьогоднішній день значення холодильного коефіцієнту ТТН ε = 1.85 відповідає рівню найгіршого з розглянутих варіантів втрат у системі теплообміну. Це дозволяє зробити висновок про необхідність подальших досліджень по оптимізації системи теплообміну ТТН з метою наближення його ефективності до гранично можливих значень.

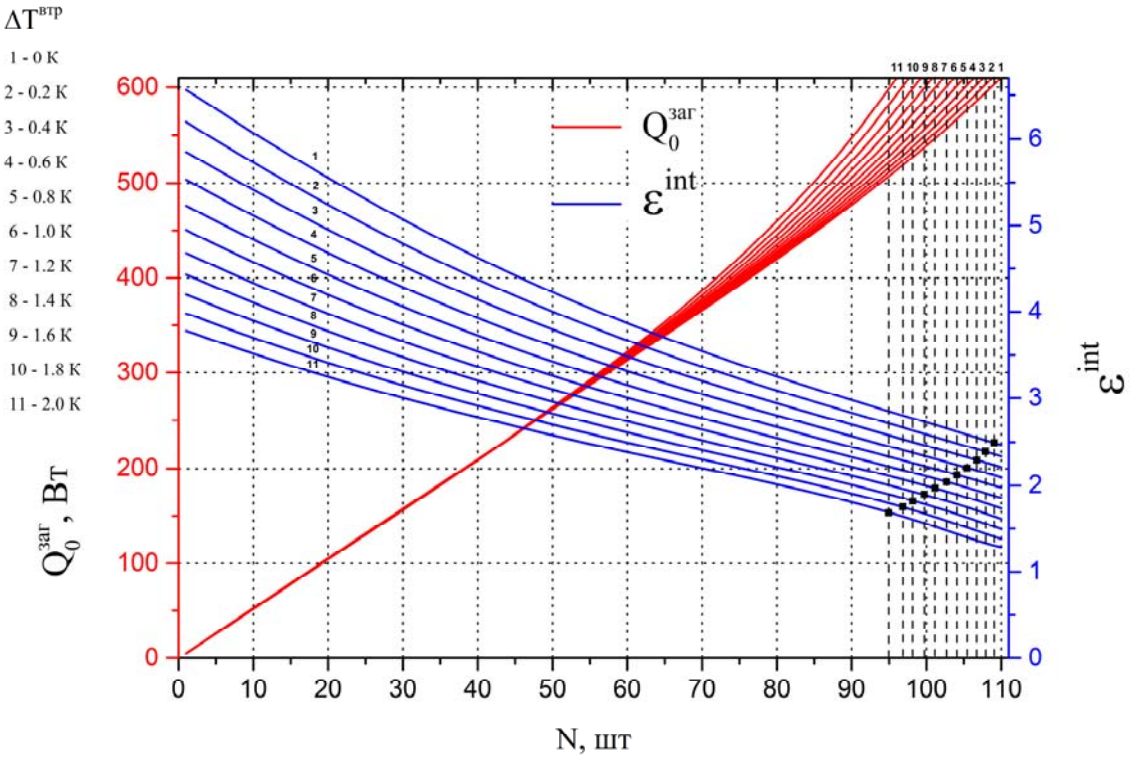


Рис. 2. Залежність сумарної холодопродуктивності та інтегрального холодильного коефіцієнту термоелектричного теплового насоса від кількості термоелектричних модулів для випадків різних втрат перепаду температур у теплообмінниках

Висновки

1. Встановлено, що з погіршенням якості системи теплообміну холодильний коефіцієнт термоелектричного теплового насосу зменшується від ε = 2.5 (для $\Delta T^{втр} = 0$ К) до ε = 1.7 (для $\Delta T^{втр} = 2$ К) (при забезпеченні необхідної холодопродуктивності ТТН $Q_0 = 600$ Вт).
2. Загальна кількість термоелектричних модулів, необхідних для забезпечення холодопродуктивності $Q_0 = 600$ Вт, зменшується від 110 штук ($\Delta T^{втр} = 0$ К) до 95 штук($\Delta T^{втр} = 2$ К).
3. Порівняння отриманих результатів із результатами експериментальних досліджень ТТН, свідчить про те, що досягнуте на сьогоднішній день значення холодильного коефіцієнту ТТН ε = 1.85 відповідає рівню найгіршого з розглянутих варіантів втрат у системі теплообміну.

Література

1. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів // Термоелектрика. − № 2. – 2003. − С. 52 – 56.
2. Анатычук Л.И., 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 / Анатычук Л.И., Барабаш П.А., Риферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.И., Черкез Р.Г. // Термоэлектричество. – 2013. – № 6. – С. 78 – 83.
6. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про граничні можливості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. – №4. – С. 33 – 39.
7. 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 15.11.2017

Анатычук Л.И.[1,2] *ак. НАН Украины*,
Прибыла А.В.[1,2] *канд.физ.-мат. наук*

[1]Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина; *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58000, Украина *e-mail: anatych@gmail.com*

О ВЛИЯНИИ КАЧЕСТВА ТЕПЛООБМЕННИКОВ НА СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

В *работе приводятся результаты расчетов влияния качества системы теплообмена на свойстве термоэлектрического теплового насоса жидкость-жидкость., в частности для них использование в качестве высокоэффективного нагревателя для прибора очистки воды космического назначения. Библ. 7, Рис. 2.*

Ключевые слова: термоэлектрический тепловой насос, эффективность, дистиллятор, теплообменник.

L. I. Anatychuk[1,2] *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*,
A. V. Prybyla[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: anatych@gmail.com*;
[2]Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine
e-mail: anatych@gmail.com

THE INFLUENCE OF QUALITY OF HEAT EXCHANGERS ON THE PROPERTIES OF THERMOELECTRIC LIQUID-LIQUID HEAT PUMPS

The paper presents the results of calculations of the influence of quality of heat exchange system on the properties of thermoelectric liquid-liquid heat pumps, in particular, for their use as a high-performance heater for a space-purpose water purifying device. Bibl. 7, Fig. 2.
Key words: thermoelectric heat pump, efficiency, distiller, heat exchanger.

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. Anatychuk L.I., Vikhor L.N., Rozver Yu.Yu. (2004). Issledonaniie kharakteristik termoelektricheskogo okhladitelia potokov zhidkosti ili gaza [Investigation on performance of thermoelectric cooler of liquid or gas flows*]*. *Termoelektrichestvo - J. Thermoelectricity*, 1, 73-80 [in Russian].
3. Anatychuk 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 othodov zhiznedeiatelnosti na bortu pilotiruemykh kosmicheskikh apparatov s ispolzovaniiem 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]. *Termoelektrichestvo – J.Thermoelectricity*, 2, 63-74 [in Russian].
5. Anatychuk 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 sistem ochistki vody pri kosmicheskikh polyotakh [Thermoelectric heat pump as a means of improving efficiency of water purification systems on space missions]. *Termoelektrichestvo – J.Thermoelectricity*, 6, 78-83 [in Russian].
6. Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2017). Pro hranychni mozhlyvosti termoelektrychnoho teplovoho nasosa ridyna-ridyna [Limiting possibilities of thermoelectric heat pump liquid-liquid]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity,* 4. 33-39 [in Ukrainian].
7. Anatychuk L.I., Rozver Yu.Yu., Prybyla A.V. (2017). Elsperymentalne doslidzhennia termoelektrychnoho teplovoho nasosa ridyna-ridyna [Experimental study of thermoelectric liquid-liquid heat pump]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity,* 3, 33-39 [in Ukrainian].

Subminited 15.11.2017

УДК 621.362.2

Михайловський В.Я. *доктор фіз-мат. наук*,
Разіньков В.В., Максимук М.В., Гаврилюк М.В.

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

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРНОГО КАСКАДНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ ТЕГ НА ТВЕРДОМУ ПАЛИВІ

Наведено результати експериментальних досліджень термоелектричного генераторного каскадного модуля із матеріалів на основі Bi_2Te_3-PbTe-TAGS для використання в термоелектричних генераторах на твердому паливі. Описано технологічні аспекти виготовлення низькотемпературного і високотемпературного каскадів, представлено загальну конструкцію модуля, наведено результати вимірювання енергетичних характеристик каскадного модуля за температур холодної сторони 30°C і гарячої 200-500°C. Бібл. 12, Рис. 9.

Ключові слова: каскадний модуль, термоелектричний генератор, термоелемент, ефективність.

Вступ

Термоелектричні генераторні модулі каскадного типу в основному використовуються в промисловому виробництві для рекуперації відходів тепла різноманітного енергетичного устаткування великої теплової потужності (500 - 800 °C): двигунів внутрішнього згорання, газових турбін, цементних та сталеварних печей і т.п [1 – 4]. В той же час у термоелектричних генераторах (ТЕГ) призначених для побутових цілей традиційним залишається застосування однокаскадних модулів на основі телуриду вісмуту з максимальною робочою температурою гарячої сторони 300 °C [5 – 8]. Тому, незважаючи на ряд переваг, якими володіють такі ТЕГ в порівнянні з іншими автономними джерелами живлення, існують суттєві недоліки, що обмежують їх можливості: низька ефективність, перевищення робочої температури модулів, що призводить до зменшення ресурсу роботи ТЕГ, необхідність в системах захисту від перегріву, які суттєво ускладнюють конструкцію генераторів [9].

Використання каскадних модулів оптимізованих на рівень гарячих температур 500 °C в якості термоелектричних перетворювачів для ТЕГ побутового призначення дозволяє вирішити наведені проблеми, що, на наш погляд, є доволі очевидним фактом. Проте реальних застосувань каскадних конструкцій в цьому напрямку поки немає.

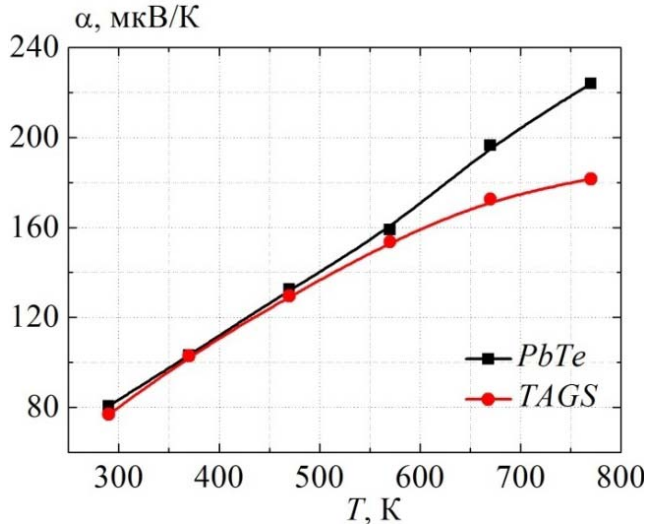
Ідею створення генераторного каскадного модуля з матеріалів на основі Bi_2Te_3-*PbTe*-TAGS вихідною електричною потужністю 20 Вт для термоелектричних генераторів, що працюють від тепла нагрітих поверхонь твердопаливних печей запропоновано в [10].

Методами комп'ютерного проектування авторами розроблено конструкцію та знайдено оптимальні умови, за яких досягається максимальна електрична потужність модуля і ефективність термоелектричного перетворення.

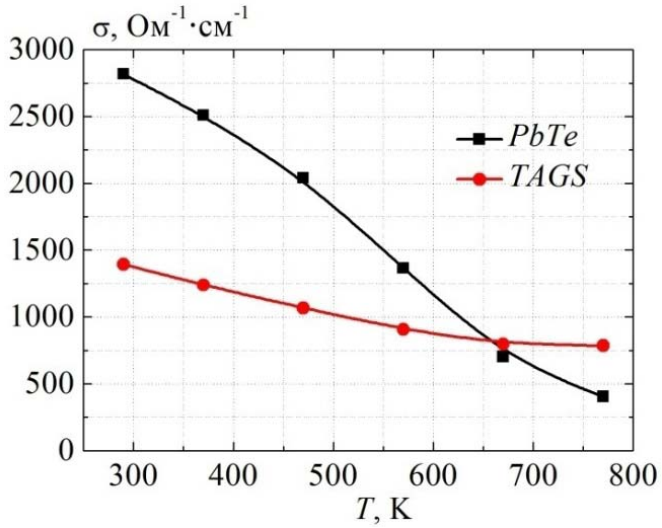
Метою даної роботи є виготовлення термоелектричного генераторного двокаскадного модуля на основі Bi_2Te_3-*PbTe*-TAGS матеріалів та експериментальні дослідження його характеристик.

Особливості виготовлення гарячого каскаду

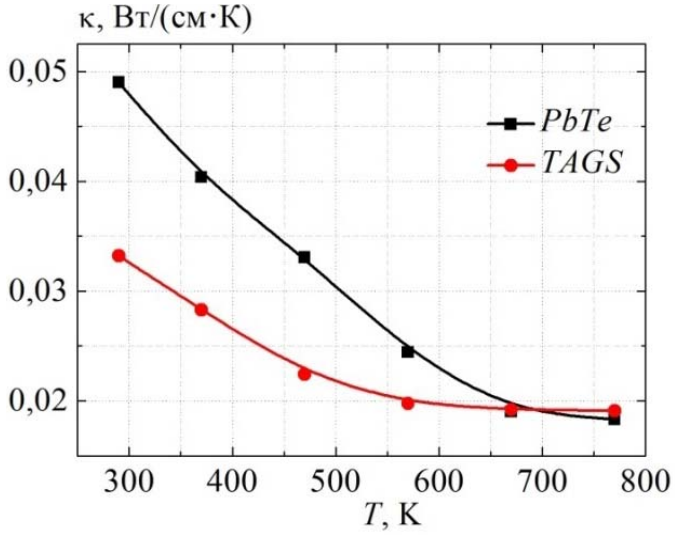
Для створення термоелементів високотемпературного (гарячого) каскаду використано гілки n-типу провідності з *PbTe* та *p*-типу провідності з TAGS (рис. 1) отримані методом спільного гарячого пресування [11].



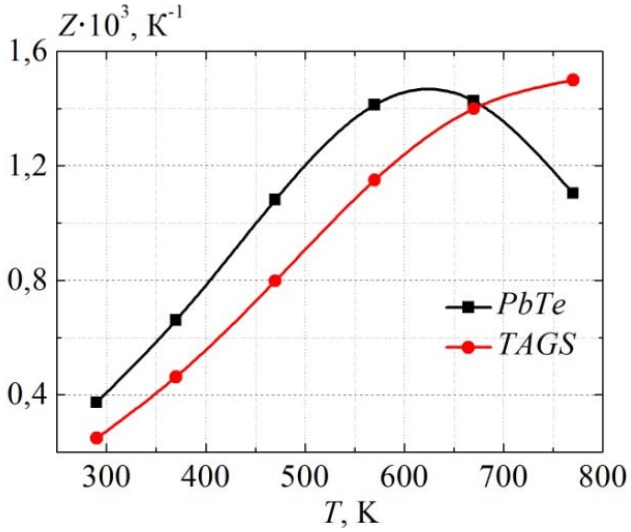
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Температурні залежності параметрів термоелектричних матеріалів на основі n- PbTe і p-TAGS: а) коефіцієнт термоЕРС; б) електропровідність; в) теплопровідність; г) добротність.

Комутація гілок термоелементів на основі матеріалів *PbTe* і TAGS здійснювалась срібними комутаційними пластинами методом дифузійного зварювання. Схему пристрою для комутації термоелементів гарячого каскаду наведено на рис. 2.

Пристрій складається з розбірної гратчастої оснастки 1, в яку вставляються вітки термоелементів 2 і срібні комутаційні пластини 3. Оснастку з гілками та комутаційними пластинами встановлюють в нагрівник 4 та притискають притискним механізмом 5. Для зниження температури елементів притискання проміжну пластину 6 охолоджували проточною водою. З метою попередження прогрівання основи 7, нагрівник 4 розташований на перфорованій теплоізолюючій підставці 8.

Конструктивною особливістю пристрою комутації є використання методу гідропластичного пресування, що дозволяє створювати тиск на кожну вітку

термоелектричного матеріалу окремо. Це важливо, особливо у випадках, коли необхідно здійснити комутацію гілок із матеріалів з різною здатністю пластично деформуватися. Крім того метод гідропластичного пресування дозволяє модифікувати пристрій для випадків комутації різної кількості гілок.

Комутацію гілок термоелементів *n*- і *p*-типів срібними пластинами здійснювали у вакуумі при температурі 500 °С. Отримані методом дифузійного зварювання лінійки з 16-ти послідовно комутованих гілок однакової висоти монтували в модуль гарячого каскаду.

У зв'язку з можливою сублімацією компонентів термоелектричних матеріалів при робочих температурах 450-500 °С на бічні поверхні гілок наносили шар термостійкого антисублімаційного покриття на основі силіконових смол та композитів легкоплавких емалей.

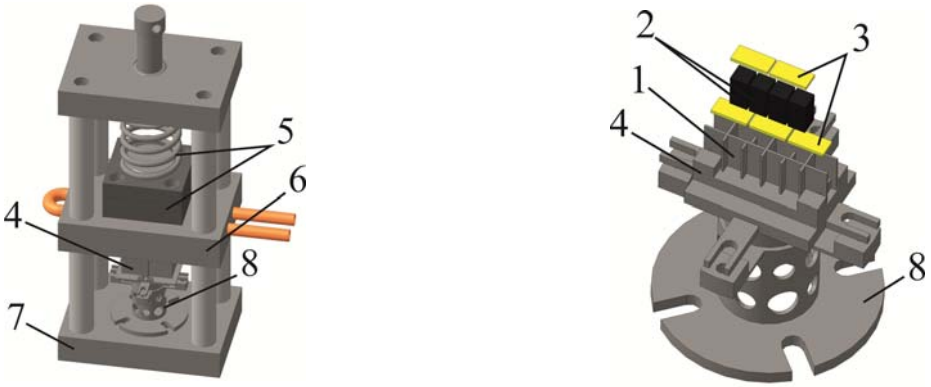


Рис. 2. Схема пристрою для комутації термоелементів гарячого каскаду:
1 – решітчаста оснастка, 2 – вітки термоелементів; 3 – комутаційні пластини;
4 – нагрівник; 5 – прижимний механізм; 6 – проміжна пластина;
7 – основа, 8 – теплоізолятор..

Антисублімаційні покриття наносили на бічні поверхні гілок методом розпилення. Висушування покриття проводили в два етапи: на повітрі при температурі 20-30 °С та в термостаті при температурі 170-180 °С.

Для комутації гарячого каскаду лінійки з нанесеними антисублімаційними шарами встановлювали в спеціальну оснастку, схему якої представлено на рис. 4. Лінійки розміщували паралельно одну одній у відповідності зі схемою наведеною на рис. 5.

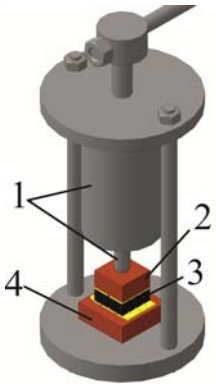


Рис. 3. Оснастка для комутації гарячого каскаду:
1 – прижимний механізм; 2 – верхня прижимна пластина;
3 – термоелектричний модуль;
4 – нижня теплоізоляційна прижимна пластина.

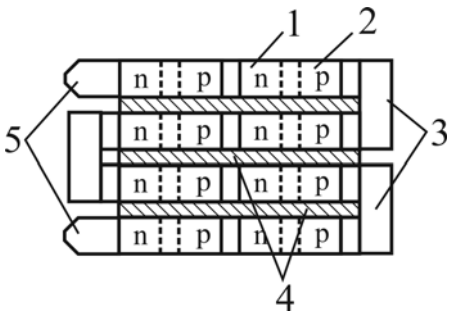
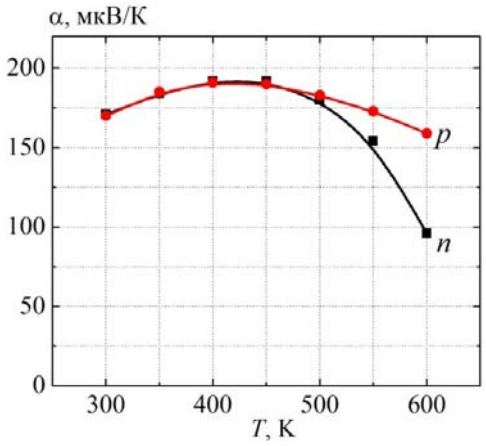


Рис. 4. Схема розміщення лінійок в гарячому каскаді:
1 – вітки n-типу провідності; 2 – вітки p-типу провідності;
3 – комутаційні пластини; 4 – електроізоляція; 5 – електричні контакти.

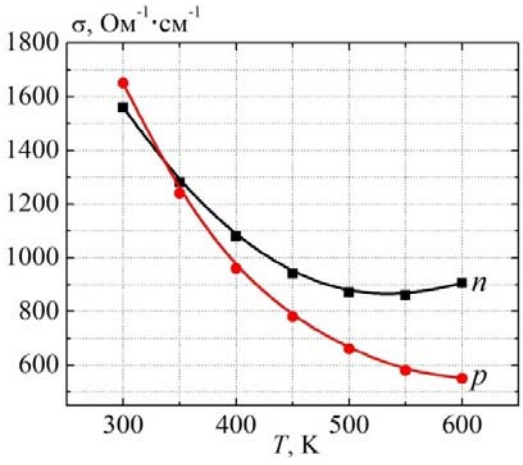
Комутація лінійок в модуль гарячого каскаду здійснювалась за допомогою комутаційних пластин 3 методом паяння з використанням високотемпературного припою та водного розчину $ZnCl_2$.

Особливості виготовлення холодного каскаду

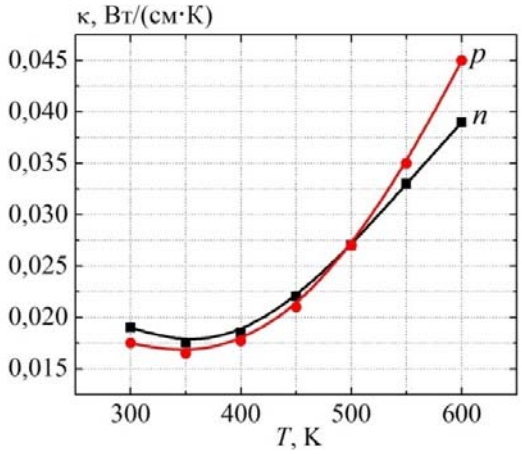
Для виготовлення гілок термоелементів низькотемпературного (холодного) каскаду використано матеріали на основі Bi_2Te_3 *n*- і *p*- типу провідності, температурні залежності термоелектричних параметрів яких наведено на рис. 5. Гілки термоелементів отримували з монокристалічного зразка вирощеного методом зонного плавлення.



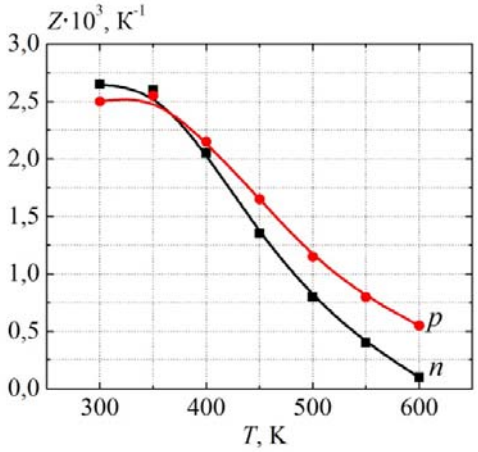
а)



б)



в)



г)

Рис. 5. Температурні залежності параметрів термоелектричних n- і p- типів провідності на основі Bi_2Te_3: а) коефіцієнт термоЕРС; б) електропровідність; в) теплопровідність; г) добротність.

Комутацію холодної та гарячої сторони здійснювали мідними пластинами у спеціальній оснастці, схему якої наведено на рис. 6.

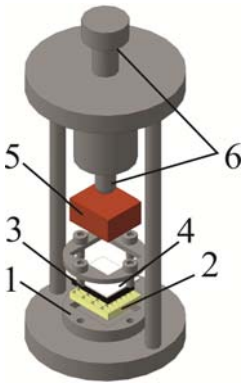
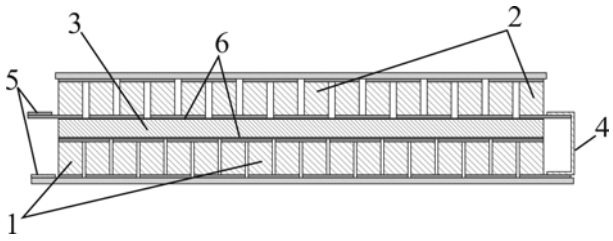


Рис. 6. Оснастка для комутації холодного каскаду: 1 – основа; 2 – силіконова матриця; 3 – вітки термоелементів; 4 – керамічна пластина; 5 – нагрівник; 6 – прижимний механізм.

Для цього основу 1 з матрицею 2 і вітками 3 модуля розміщували в оснастці та встановлювали на торці віток керамічну пластину 4 з нанесеними комутаційними пластинами. Після пайки комутаційних пластин гарячу сторону модуля вирівнювали методом шліфовки.

Результати вимірювань

На рис.7а наведено схематичну будову отриманого двокаскадного генераторного модуля з матеріалів на основі Bi_2Te_3-*PbTe*-TAGS.



а)

б)

Рис.7 – Термоелектричний двокаскадний генераторний модуль з матеріалів на основі Bi_2Te_3-PbTe-TAGS для ТЕГ на твердому паливі:
а). схематичне зображення; б). зовнішній вигляд в герметизованому корпусі:
1 – низькотемпературний каскад; 2 – високотемпературний каскад;
3 – теплопровідна пластина; 4 – комутуюча шина; 5 – електричні контакти;
6 – електроізоляційні слюдяні прокладки.

Двокаскадний модуль складається з низькотемпературного каскаду 1, високотемпературного каскаду 2 та міжкаскадної теплопровідної пластини 3. Каскади сполучені між собою послідовно в електричне коло комутуючою шиною 4. Для під'єднання споживача електричної енергії або комутації модулів у батареї електричні контакти 5 виведено за межі модуля. Електроізоляцію гарячого і холодного каскадів від пластини 3 здійснено прокладками із слюди 6.

Низькотемпературний та високотемпературний каскади містять 72 та 64 термоелементи відповідно. Поперечний переріз гілок становить 4×4 мм, висота яких з урахуванням нанесених шарів складає 6 мм.

З метою попередження деградації контактів внаслідок протікання процесів окиснення за робочих температур каскадний модуль герметизовано в тонкостінному металічному корпусі, внутрішній об'єм якого заповнено інертним газом (рис. 7*б*).

Дослідження параметрів каскадного модуля здійснювали за температури холодної сторони T_x = 30 °C та температури гарячої сторони $T_г$ від 200 до 500 °C. Результати вимірювань наведено на рис. 8, 9

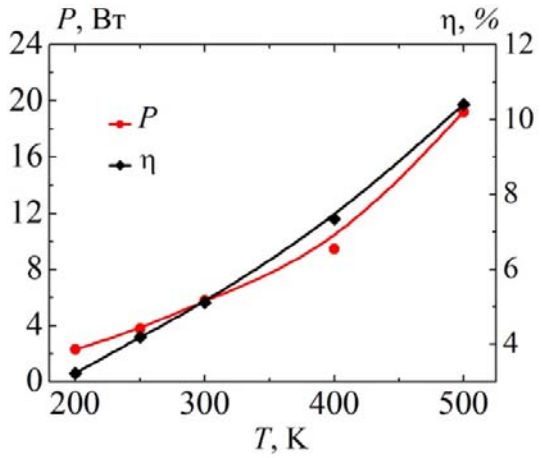


Рис. 8. Залежність електричної потужності P і ККД η двокаскадного генераторного модуля з матеріалів на основі Bi_2Te_3-PbTe-TAGS від температури $T_г$

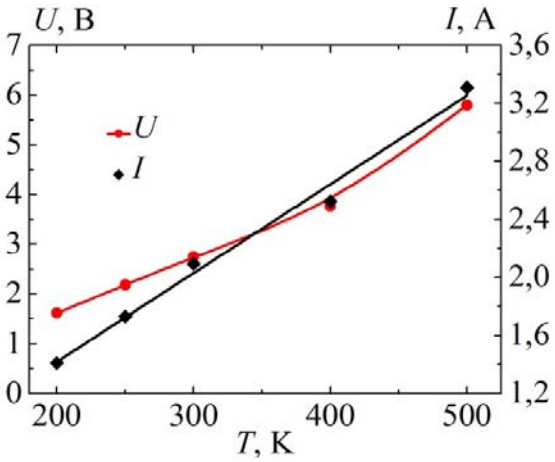


Рис. 9. Залежність електричної напруги U і сили струму I генераторного модуля з матеріалів на основі Bi_2Te_3-PbTe-TAGS від температури $T_г$

Експериментальні температурні залежності енергетичних характеристик модуля з матеріалів на основі Bi_2Te_3-*PbTe*-TAGS отримано на автоматизованому обладнанні «Алтек-10002», розробленому в Інституті термоелектрики [12].

З наведених даних видно, що максимальна вихідна електрична потужність та напруга модуля досягається за температури гарячої сторони 500 °С і складають відповідно P = 19.2 Вт і U = 5.8 В, При цьому ефективність термоелектричного перетворення η знаходиться на рівні 10.4 %.

При подальшому підвищенні $T_г$ на рівень температур 550 °С спостерігалось підвищення електричної потужності та ККД до 24 Вт та 12.5%. Однак такі температури є небажаними для роботи модуля, особливо р-гілок на основі TAGS внаслідок пришвидшення деградаційних процесів.

Висновки

1. Розроблено технологічну схему виготовлення термоелементів високотемпературного каскаду з матеріалів на основі *n- PbTe* і *p*-TAGS, яка включає в себе дифузійне зварювання попередньо спресованих гілок з комутаційними пластинами в "лінійки"

термоелементів, нанесення антисублімаційних шарів на бічні поверхні гілок та комутацію "лінійок" в модуль високотемпературного каскаду.

2. Показано технологію створення низькотемпературного каскаду з матеріалів на основі Bi_2Te_3 *n*- і *p*- типу провідності, яка включає спільну комутацію гілок термоелементів в модуль низькотемпературного каскаду.
3. Визначено, що максимальна вихідна електрична потужність та напруга отриманого двокаскадного генераторного модуля з матеріалів на основі Bi_2Te_3-*PbTe*-TAGS досягаються за температури гарячої сторони 500 °С і складають 19.2 Вт і 5.8 В відповідно. При цьому ефективність термоелектричного перетворення становить 10.4 %.

Література

1. Струтинська Л.Т. Проектування секційних модулів на основі *PbTe*/TAGS для термоелектричних генераторів. / Струтинська Л.Т., Білинський-Слотило В.Р., Михайловський В.Я. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т.13. – №4. – С.1032-1036.
2. Вихор Л.М. Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла. / Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т.15. – №1. – С. 206-213.
3. Михайловский В.Я. Двухкаскадные модули на основе Bi_2Te_3 и *SiGe* для термоэлектрических генераторов. / Михайловский В.Я., Билинский-Слотыло В.Р. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2013. – №2-3. – С.39-42.
4. Михайловський В.Я. Термоелектричні каскадні модулі із матеріалів на основі Bi_2Te_3-*PbTe*-TAGS. // Михайловський В.Я., Білинський-Слотило В.Р. // Термоелектрика. – 2012. – №4. – С. 67-74.
5. D. Champier, C. Favarel, J.P. Bedecarrats, T.Kousksou, J.F. Rozis Prototype combined heater/thermoelectric power generator for remote applications. Journal of Electronic materials. –2013. –№42. –pp. 1888–1899.
6. A. Montecucco, J. Siviter, A.R. Knox Combined heat and power system for stoves with thermoelectric generators. Applied Energy. –2017. –№185(2). –pp. 1336–1342.
7. A.M. Goudarzi, P. Mazandarani, R. Panahi, H. Behsaz, A.Rezania, L.A. Rosendahl Integration of Thermoelectric Generators and Wood Stove to Produce Heat, Hot Water, and Electric Power. Journal of Electronic materials. –2013. – №42. – pp. 2127-2133.
8. Анатичук Л.І. Термоелектричний генератор, що використовує тепло нагрітих поверхонь. / Анатичук Л.І., Мочернюк Р.М., Гаврилюк М.В., Андрусяк І.С. // Термоелектрика. – 2017. – №2 – С. 84–95.
9. L.E. Juanico, F.Rinalde, E.Taglialavore, M.Molina Novel Heat Controller for Thermogenerators Working on Uncontrolled Stoves / L.E. Juanico // Journal of Electronic materials. – 2013. -№7. –pp.1776-1780.
10. Вихор Л.М. Проектування термоелектричних каскадних модулів для ТЕГ на твердому паливі. / Вихор Л.М., Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2017. – №4.
11. Михайловський В.Я. Дослідження термоелементів з матеріалів на основі *n*-*PbTe* і *p*-TAGS термоелектричного генераторного каскадного модуля. / Михайловський В.Я., Лисько В.В., Антонюк В.В, Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2017. – №3.
12. L.I. Anatychuk and M.V. Havrylyuk. Procedure and Equipment for Measuring Parameters of Thermoelectric Generator Modules. Journal of Electronic materials. –2011. –№5. –pp. 1292-1297.

Надійшла до редакції 19.11.2017

Михайловский В.Я.*доктор физ-мат. наук*,
Разиньков В.В., Максимук Н.В., Гаврилюк Н.В.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРНОГО КАСКАДНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ ТЭГ НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ

Приведены результаты экспериментальных исследований термоэлектрического генераторного каскадного модуля из материалов на основе Bi_2Te_3-PbTe-TAGS для использования в термоэлектрических генераторах на твердом топливе. Описаны технологические аспекты изготовления низкотемпературного и высокотемпературного каскадов, представлена общая конструкция модуля, приведены результаты измерения энергетических характеристик каскадного модуля при температурах холодной стороны 30 °С і горячей 200-500 °С. Библ. 12, Рис. 9.
Ключевые слова: каскадный модуль, термоэлектрический генератор, термоэлемент, эффективность.

V. Ya. Mykhailovsky *Doctor Phys.-math. Sciences*,
V.V.Razinkov, M.V.Maksimuk, M.V.Havryliuk

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

EXPERIMENTAL RESEARCH ON A THERMOELECTRIC GENERATOR CASCADE MODULE FOR SOLID FUEL TEG

This paper presents the results of experimental research on a thermoelectric generator cascade module of Bi_2Te_3-PbTe-TAGS-based materials to be used in solid fuel thermoelectric generators. The technological aspects of manufacturing the low-temperature and high-temperature stages are described, the general module design is represented, and the results of measuring energy characteristics of a cascade module at the cold side temperature of 30°C and the hot side temperatures of 200-500°C are given. Bibl. 12, Fig. 9.
Key words: cascade module, thermoelectric generator, thermoelement, efficiency.

References

1. Strutynska L.T., Bilinsky-Slotylo V.R., Mykhailovsky V.Ya. (2012). Proektuvannia sektsiinykh moduliv na osnovi PbTe/TAGS dlia termoelektrychnykh heneratoriv [Design of segmented modules based on PbTe/TAGS for thermoelectric generators]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 13 (4), 1032-1036 [In Ukrainian].

2. 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 kmimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 15(1), 206-213 [in Ukrainian].
3. Mykhailovsky V.Ya., Bilinskyi-Slotylo V.R. (2013). Dvukhkaskadnyie moduli na osnove Bi_2Te_3 i SiGe dlia termoelektricheskikh generatorov [Two-stage modules based on Bi_2Te_3 i *SiGe* for thermoelectric generators]. *Tekhnologiya i Konstruirovaniie v Elektronnoi Apparature*, 2-3, 39-42 [in Russian].
4. Mykhailovsky V.Ya., Bilinskyi-Slotylo V.R. (2012). Termoelektrychni kaskadni moduli iz materialiv na osnovi Bi_2Te_3-PbTe-TAGS [Thermoelectric cascade modules of Bi_2Te_3-*PbTe*-TAGS based materials]. *Termoelektryka- J.Thermoelectricity*, 4, 67-74 [in Ukrainian].
5. Champier D., Favarel C., Bedecarrats J.P., Kousksou T., Rozis J.F. (2013). Prototype combined heater/thermoelectric power generator for remote applications. *Journal of Electronic Materials*, 42, 1888–1899.
6. Montecucco A., Siviter J., Knox A.R. (2017). Combined heat and power system for stoves with thermoelectric generators. *Applied Energy*, 185(2), 1336–1342.
7. Goudarzi A.M., Mazandarani P., Panahi R., Behsaz H., Rezania A., Rosendahl R.A. (2013). Integration of thermoelectric generators and wood stove to produce heat, hot water, and electric power. *Journal of Electronic Materials*, 42, 2127-2133.
8. 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].
9. Juanico L.E., Rinalde F., Taglialavore E., Molina M. (2013). Novel heat controller for thermogenerators working on uncontrolled stoves. *Journal of Electronic Materials*, 7, 1776-1780.
10. Vikhor L.M., Maksimuk M.V. (2017). Proektuvannia termoelektrychnykh kaskadnykh moduliv dlia TEG na tverdomu palyvi [Design of thermoelectric cascade modules for solid fuel TEG]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 4, [in Ukrainian]..
11. 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 heneratornoho kaskadnoho modulia [Research on thermoelements based on *n-PbTe* and *p*-TAGS materials for thermoelectric genertaor cascxade module]. *Termoelektryka-J.Thermoelectricity,* 3, 38-46 [in Ukrainian].
12. Anatychuk L.I. and Havrylyuk M.V. (2011). Procedure and equipment for measuring parameters of thermoelectric generator modules. *Journal of Electronic Materials*, 5, 1292-1297.

Submitted 19.11.2017

УДК 537

Микитюк П. Д.

Микитюк П. Д., *канд. фіз.-мат. наук*[1,2]

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

ПРО ФАКТОРИ ВПЛИВУ НА ТОЧНІСТЬ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

Проведено аналіз теплового режиму роботи напівпровідникового термоперетворювача (ТП). Розраховано розподіл температури в нагрівнику ТП з врахуванням впливу оточуючого середовища. Запропоновано метод визначення коефіцієнту теплообміну нагрівника ТП з оточуючим середовищем. Отримані результати можуть бути використані при конструюванні ТП з підвищеними параметрами і характеристиками. Бібл. 8, Рис. 2, Табл. 1.

Ключові слова: термоперетворювач, нагрівник, термопара, оточуюче середовище.

Вступ

Широке запровадження енергозберігаючих технологій в усіх галузях народного господарства вимагає все якіснішого контролю енергетичних величин змінного струму різної частоти та форми сигналу.

Незважаючи на бурхливий розвиток засобів вимірювань, заснованих на інших принципах, прилади на основі термоперетворювачів посідають чільне місце, і провідні метрологічні центри різних країн [1 – 3] проводять роботи, направлені на розробку та вдосконалення термоперетворювачів для державних еталонів та зразкових засобів вимірювання сили струму, напруги, потужності та коефіцієнта потужності.

Відсутність в Україні первинного державного еталону електричної напруги зумовлює необхідність користування еталонами інших країн (Росії) для метрологічного забезпечення одиниці електричної напруги, зокрема для діапазону частот, у якому працює значна частина військової техніки. Збройних сил України. Відсутність первинного еталона негативно впливає на якість роботи такої техніки.

Важливим компонентом еталону є термоелектричний перетворювач [4] змінного струму, від якості якого вирішальним чином залежить якість еталону в цілому. Причому, для створення державних еталонів необхідні ТП підвищеної точності.

Наукові дослідження та розробка ТП змінного струму для вимірювальної техніки є традиційним напрямком досліджень Інституту термоелектрики. В Інституті створена теорія термоелектричних перетворювачів і термоелектричних матеріалів для приладів вимірювальної техніки; розроблено і методом багатофакторного комп'ютерного моделювання досліджено фізичну, математичну і комп'ютерну моделі ТП [5]. Досліджено вплив фізичних

ефектів, явищ і процесів на параметри і характеристики ТП на постійному і змінному струмах. Зокрема, досліджено вплив на точність ТП ефекту Томсона [6], який приводить до порушення симетрії в розподілі температур нагрівника і до зміщення ділянки максимального нагрівання в залежності від напрямку струму через нагрівник. Вивчено вплив ефекту Пельтьє на спаях нагрівника з струмопідвідними колодками, який приводить до перерозподілу температури в нагрівнику. Досліджено температурні залежності властивостей матеріалів термопар і нагрівника.

Однак, на точність ТП суттєвий вплив мають багато інших факторів, зумовлених особливостями конструктивних елементів ТП, теплообміном між ними, теплообміном з оточуючим середовищем, дослідження яких є метою даної роботи.

1. Тепловий режим роботи ТП

Підвищення чутливості ТП $S_W = \alpha/\kappa^*$, де α – коефіцієнт термоЕРС термопари, а $\kappa^* = W/\Delta T$, де W – потужність на нагрівнику при робочому перепаді температур ΔT, може досягатися або за рахунок підвищення термоелектричної добротності матеріалу термопар Z, або за рахунок покращання ефективності використання тепла в ТП. Так як реального збільшення Z у найближчий час не варто очікувати, проаналізуємо тепловий режим роботи ТП. Для цього, перш за все, необхідно знати розподіл температури вздовж нагрівника і її значення в його центрі з врахуванням при цьому різних механізмів теплових втрат, що мають місце в ТП. Розрахунок проводився для моделі, показаної на рис. 1.

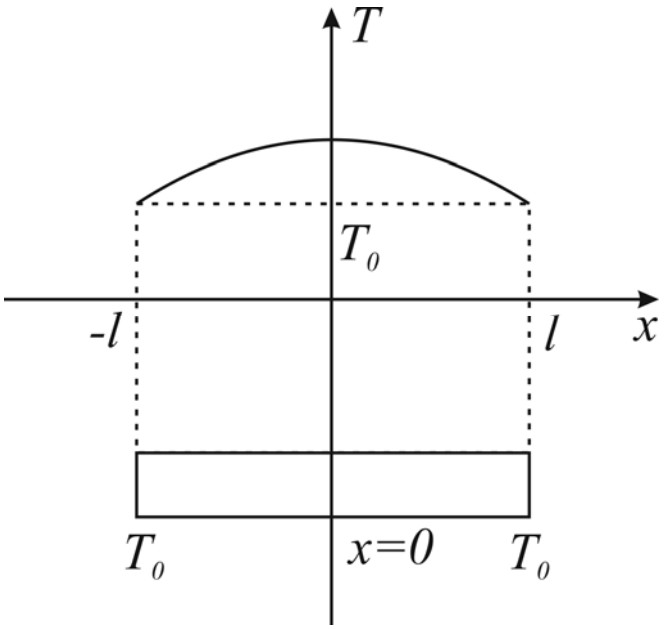


Рис. 1. Модель для розрахунку розподілу температури в нагрівнику ТП.

У стаціонарних умовах величина і розподіл температур в нагрівнику знаходиться із рівняння теплового балансу [1, 2].

$$\kappa_{\text{н}} S_{\text{н}} \frac{d^2T}{dx^2} - C_0 P_{\text{н}} (T - T_0) - \varepsilon\sigma_{\text{б}} P_{\text{н}} (T^4 - T_0) + \frac{\rho_0 I_{\text{н}}^2}{S_{\text{н}}} [1 + \beta(T - T_0)], \qquad (1)$$

де: $\kappa_{\text{н}}$ – коефіцієнт теплопровідності матеріалу нагрівника;

$S_н$ – поперечний переріз нагрівника;

T – абсолютна температура, що визначається біжучою координатою x;

C_0 – коефіцієнт теплообміну з оточуючим середовищем;

$P_н$ – периметр перерізу $S_н$;

ε – коефіцієнт випромінювання;

$\sigma_б$ – стала Больцмана;

$\rho(\rho_0)$ – питомий опір матеріалу нагрівника при температурі $T_0(T)$;

$I_н$ – струм, що протікає по нагрівнику;

ρ – температурний коефіцієнт опору (ТКО) матеріалу нагрівника.

У рівнянні (1) перший член описує тепловий потік, зумовлений теплопровідністю матеріалу; другий член враховує наявність теплообміну поверхні нагрівника з оточуючим середовищем; третій член – втрати тепла на випромінювання; четвертий член – тепло Джоуля, що виділяється при проходженні струму через нагрівник.

Граничні умови для рівняння (1) записувались з врахуванням того, що струмопідводи нагрівника термостатовані при температурі оточуючого середовища T_0, K.

Розв'язок рівняння (1) з врахуванням граничних умов приводить до виразу для різниці температур у нагрівнику довжиною $2l$.

$$T_x - T_0 = \frac{\rho_0 I_н^2}{P_н S_н (C_0 + \varepsilon\sigma_б 4T_0^3 - \frac{\rho_0 \beta I_н^2}{P_н S_н})}\left[1 - \frac{\mathrm{ch}\left(Nal_x\right)}{\mathrm{ch}\left(Nal\right)}\right], \qquad (2)$$

де T_x – температура нагрівника в точці l_x, що знаходиться на відстані x від середини нагрівника, а

$$N = \sqrt{\frac{C_0 P_н + \varepsilon\sigma_б 4T_0^3 P_н - \frac{\rho_0 \beta I_н^2}{S_н})}{xS}} \qquad (3)$$

Проаналізуємо вклад різних механізмів теплопередачі, що впливають на температуру в центрі нагрівника, величиною якої визначається чутливість ТП.

Розрахунки проводилися для манганінового нагрівника в скляній ізоляції. Опір нагрівника складав 16 Ом. Теплофізичні властивості скла враховувались введенням "ефективних" значень теплопровідності та інших характеристик нагрівника.

У найпростішому випадку втрати тепла, що виділяється в нагрівнику, мають місце за рахунок його теплопровідності. Тоді справедливою буде формула [4]

$$\Delta T_{max} = \frac{U_н^2}{8 x_н \rho_н} \qquad (4)$$

де $U_н$ – електрична напруга на нагрівнику.

Підставивши параметри для нагрівника, для струму $I_н = 5\,mA$, отримуємо, що максимальний перепад температур в нагрівнику $\Delta T_{max} = 44^{\circ}$.

У реальних конструкціях ТП суттєвий вплив мають і інші механізми теплових втрат. Врахування теплових втрат по теплопровідності матеріалу та шляхом конвективного теплообміну дає наступний вираз:

$$\Delta T_{max} = \frac{\rho_0 I_н^2}{S_н P_н C_0}\left[1 - \frac{1}{\mathrm{ch}\left(Na'l\right)}\right] \tag{5}$$

де $Na' = \sqrt{\frac{C_0 P_н}{\kappa_н S_н}}$.

У формулу (5) входить коефіцієнт теплообміну C_0, точне значення якого необхідно визначити для кожного конкретного випадку.

Визначення коефіцієнту теплообміну з навколишнім середовищем

Відомий [7, 8] вираз для коефіцієнту теплообміну C_0, з оточуючим середовищем нескінченної тонкої нитки діаметром d, розміщеної в необмеженому просторі, заповненому газом з теплопровідністю $\kappa_г$.

$$C_0 = \frac{\kappa_г}{2d} \tag{6}$$

Однак вираз (6) для коефіцієнту теплообміну отриманий при умові ряду припущень, які в реальних системах важко виконати. Крім того, на коефіцієнт теплообміну великий вплив мають конкретні умови (форма і геометричні розміри нагрівника і корпусу ТП, їх взаємне розташування, орієнтація відносно гравітаційного поля, тиск і температура оточуючого середовища та ін.), які важко врахувати при теоретичних розрахунках. Розрахунки показують, що на повітрі у варіантах конструкцій ТП втрати на випромінювання є набагато меншими за втрати від конвективного теплообміну, що складає основну долю теплових втрат. Тому був розроблений метод визначення коефіцієнту теплообміну з оточуючим середовищем C_0. Суть методу полягає в наступному: теоретично розраховується залежність температури нагрівника від величини коефіцієнту теплообміну C_0 і експериментально визначається температура нагрівника (за температурною залежністю опору). Співставлення експериментальних даних з теоретичними розрахунками дає числове значення коефіцієнту C_0.

Перевірка дієвості запропонованого методу визначення C_0 полягала в наступному.

При проходженні струму через провідник опір лінійного однорідного нагрівника $2l$ із термостатованими кінцями може бути визначений із виразу

$$R = \frac{1}{S_н}\int_0^{2l} \rho_0[1 + \beta(T(x) - T_0)]dx\,, \tag{7}$$

а розподіл температури по довжині нагрівника задається виразом (2). Якщо підставити (2) в (7) і провести певні перетворення, то отримаємо

$$\Delta R_н = \frac{I_н^2 R_0 l\beta}{\kappa_н S_н y^2}\left[1 - \frac{\mathrm{th}\left(y\right)}{y}\right], \tag{8}$$

де $y = Nal$, $R_0 = \rho_0 \frac{2l}{S_н}$, $\Delta R_н = R_н - R_0$

Вираз (8) представляє собою трансцендентне рівняння відносно невідомої величини y. Визначити експериментально зміну опору $\Delta R_н$ у залежності від величини сили струму $I_н$ і

розв'язавши рівняння (8) можна визначити величину y, а отже і C_0.

На рис. 2 наведені експериментально отримані залежності $\Delta R_н$ від $I_н^2$ для трьох нагрівників, параметри яких подані в таблиці.

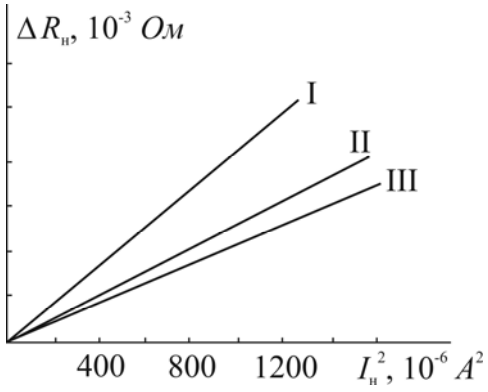


Рис. 2. Залежність зміни опору $\Delta R_н$ від квадрата сили струму $I_н$:
I – срібний мікропровід, $R_н$=1 Ом; II – мідний мікропровід, $R_н$=0,51 Ом;
III – мідний мікропровід, $R_н$=0,57 Ом;

Як видно з рис. $2\Delta R_н$ залежить від $I_н^2$ лінійно, що добре узгоджується з виразом (8) при умові, що Na від $I_н$ не залежить, тобто замість (3) справедливим є наступний вираз

$$Na = \sqrt{\frac{C_0 P_н + \varepsilon\sigma_б 4T_0^3}{\kappa_н S_н}} \tag{9}$$

Проведені оцінки підтверджують правильність припущення при виводі формули (9). Відмітимо, що наявність лінійного зв'язку між $\Delta R_н$ і $I_н^2$ спрощує визначення коефіцієнту теплообміну C_0. Для цього можна використати інше трансцендентне рівняння, а саме:

$$\frac{d(\Delta R_н)}{d(I_н^2)} = \frac{R_0 l\beta}{\kappa_н S_н y^2}\left[1 - \frac{\mathrm{th}(y)}{y}\right] \tag{10}$$

Отримані значення C_0 наведені в таблиці.

Таблиця

Параметри нагрівників

Тип нагрівника у скляній ізоляції	Діаметр металевої жили d, 10^{-6} м	Діаметр мікропроводу в ізоляції d_c, 10^{-6} м	Електричний опір нагрівника R, Ом	ТКО $10^{-3}К^{-1}$	Коефіцієнт теплообміну з навколишнім середовищем, 10^{-3} Вт/м^{2}К
Срібний мікропровід	7	18	1	4.033	1.8
Мідний мікропровід	10	20	0.51	4.033	2.3
Мідний мікропровід	9,6	20	0.57	4.033	2.4

Порівняємо отримані результати з відомим із [8] виразом (6), що описує теплообмін нескінченно тонкої плівки діаметром d, розміщеної в необмеженому просторі, заповненому газом з теплопровідністю $\kappa_г$:

$$C_0 = \frac{\kappa_г}{2d} = 0.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}, \qquad (11)$$

(числове значення вказане для повітря).

Більш високе значення C_0, отримане для обмеженого лінійного нагрівника свідчить про вплив близько розміщених струмопідвідних виводів і малих розмірів корпусу ТП на процес теплообміну нагрівника з оточуючим середовищем. Різниця в значеннях C_0 для різних нагрівників знаходиться в межах похибки експерименту.

Висновки

1. Суттєвого підвищення чутливості ТП можна досягнути за рахунок мінімізації тепловиз втрат між його конструктивними елементами.
2. Серед ряду факторів, що впливають на параметри ТП важливе місце займає вплив оточуючого середовища.
3. Запропоновано ефективний метод визначення коефіцієнту теплообміну нагрівника ТП з оточуючим середовищем.
4. Отримані результати можуть бути використані при проектуванні конкретних конструкцій ТП.

Література.

1. H. Sasaki, N. Fujiki, K. Shimizume, S.Hidaka. Development of a Thermal Voltage Converter With Calculable High - Frequency Characteristics // IEEJ Trans 2011; 6: 293-298.
2. Lee Y.H., Kwon S.W., Kim K.J., Park S.I., Ihm Y.E. Performance improving of KRISS Micromachined Multijunction Thermal Converter // Conference of Precision Electromagnetic Measurements Digest, 2004.
3. Klonz M., Laiz H., Kessler E. Development of Thin - Film Multijunction Thermal Converters at PTB/IPHT // IEEE Transactions of Instrumentation and Measurement, vol. 50, no. 6, December, 2001.
4. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник / Л.И.Анатычук.– К.: Наук. думка, 1979.– 768 с.
5. Анатичук Л.І. Диференційний термоелектричний перетворювач змінного струму в режимі різночасового компарування. / Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Тащук Д.Д. // Термоелектрика. – 2015. – № 4. – С. 77 – 82.
6. Тащук Д.Д. Оптимізація розподілу температури у термоелектричному вимірювальному перетворювачі. / Тащук Д.Д. // Термоелектрика. – 2012.– №4. – С. 95 – 98.
7. Анатычук Л.И., Андрусяк С.А., Боднарук В.И., Готра З.Ю. Анализ тепловых условий работы дифференциальных полупроводниковых термопреобразователей // Радиодетали и радиокомпоненты. – вып.4(29). – 1978. – с.72-77.
8. Михеев М.А. Основы теплопередачи: учеб. для вузов .-М.; Л.:Госэнергоиздат,1949.-396 с.

Надійшла до редакції 22.11.2017

Микитюк П. Д.[1, 2], *канд. физ.-мат. наук*

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

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

FACTORS OF INFLUENCE ON THE ACCURACY OF THERMAL CONVERTERS

Analysis of thermal operating mode of semiconductor thermal converter (TC) has been made. The temperature distribution in the TC heater with regard to the environmental effect has been calculated. A method for determination of the coefficient of heat exchange of the TC heater with the environment has been proposed. The results obtained can be used in the design of TC with improved parameters and characteristics. Bibl. 8, Fig. 2, Table 1.
Key words: thermal converter, heater, thermocouple, environment.

References

1. Sasaki H., Fujiki N., Shimizume K., Hidaka S. (2011). Development of a thermal voltage converter with calculable high-frequency characteristics.*IEEJ Trans*, 6, 293-298.
2. Lee Y.H., Kwon S.W., Kim K.J., Park S.I., Ihm Y.E. (2004). Performance improving of KRISS micromachinedmultijunction thermal converter.*Conference of Precision Electromagnetic Measurements Digest* (London, England, 27 June-2 July 2004).
3. Klonz M., Laiz H., Kessler E. (2001). Development of thin - film multijunction thermal converters at PTB/IPHT. *IEEE Transactions of Instrumentation and Measurement, 50(6).*
4. 4.AnatychukL.I. (1979). *Termoelementyitermoelektricheskiieustroistva: spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: handbook]*. Kyiv: Naukovadumka [in Russian].
5. Anatychuk L.I., Kuz R.V., Taschuk D.D. (2015). Differential thermoelectric AC converter in the non-simultaneous comparison mode.*J.Thermoelectricity*, 4, 77 – 82.
6. Taschuk D.D. (2012). Optimization of temperature distribution in thermoelectric measuring transducer. *J.Thermoelectricity,* 4, 95 – 98.
7. Anatychuk L.I., Andrusiak S.A., Bodnaruk V.I.,HotraZ.Yu. (1978). Analiz teplovykh uslovii raboty different yalnykh poluprovodnikovykh termopreobrazovatelei [Analysis of thermal operating conditions of differential semiconductor thermal converters].

Radiodetaliiradiokomponenty – Radio Details and Radio Components, 4(29), 72-77 [in Russian].
8. MikheievM.A. (1949).*Osnovyteploperedachi: uchebnikdliavuzov [Fundamentals of heat transfer: manual for higher educational institutions]*. Moscow, Leningrad:Gosenergoizdat [in Russian].

Submited 22.11.2017

УДК 621.3.019

Анатичук Л.І. *ак. НАН України*,[1.2]
Лусте О.Я. *доктор фіз.-мат. наук* [1,2]

Анатичук Л.І.

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

Лусте О.Я.

ВПЛИВ ДЕГРАДАЦІЇ НА РЕСУРСНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Одержання вдосконалених функціональних термоелектричних матеріалів та приконтактних структур підвищеної ресурсної стійкості для термоелектричних пристроїв з довготривалим терміном експлуатації в екстремальних умовах, в тому числі в космічному середовищі вимагає ретельного вивчення узагальнених часових функцій впливу температурних, механічних та інших дій при довготривалій експлуатації термоелектричних матеріалів та приконтактних структур, дослідження механізмів їх деградації, розробки методів проведення прискорених ресурсних випробувань та визначення статистичних закономірностей деградації термоелектричних матеріалів та приконтактних структур. В основу цих досліджень покладено сучасну теорію надійності. Бібл. 19, Рис. 3., Табл. 3.

Ключові слова: надійність, деградація, термоелектричні матеріали.

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕОРІЇ НАДІЙНОСТІ В ТЕРМОЕЛЕКТРИЦІ

Сучасна теорія надійності є частиною прикладної математики. Які ж риси відрізняють сучасну, «робочу» прикладну математику від традиційної, «класичної»? Нова методологія, новий набір прийомів, нова структура дослідження. Нагадаємо, як будувалося «класичне» дослідження із застосуванням математичних методів. Схема така: береться чітка постановка задачі, формулюються припущення, а потім поставлена задача вирішується за допомогою бездоганно точних формальних математичних перетворень. Суперечності, якщо вони виникають, стосуються лише правильності виконаних викладок (якщо вони невірні, робота відкидається), або того, чи найбільш вдалий з математичних методів обрав автор. Довільність, неминуча при постановці завдання (оскільки вона цілком вкладалася в строго сформульовані умови), допускається лише один раз (найчастіше самим автором) і залишається за межами обговорення.

Типовий приклад: відома схема завдань класичної математичної статистики. Одного разу призначений (зауважимо, довільно!) рівень довіри (тобто ймовірність, за якої подія може розглядатися як достовірна) надалі «обговоренню та оскарженню не підлягає». Якщо вважається практично достовірною подія з ймовірністю, скажімо, 99 %, все подальші викладки проводяться вже бездоганно точно і строго, а питання про те, звідки взялися ці

99 % вважається ніби навіть і непристойним.

Інтонація міркувань приблизно така: нехай хтось сторонній призначив рівень довіри. Звідки він його взяв – не справа теорії; задача теорії – відповісти на питання: чи суперечить за встановленим рівнем довіри така-то гіпотеза дослідним даним?

Інший приклад. Вирішується задача оптимального планування випробувань на надійність. Якийсь параметр обирається як показник ефективності випробувань, а далі вже зовсім строгими методами шукається той варіант випробувань, який робить цей показник максимальним.

Чому призначений саме цей показник або вид функції мети – не обговорюється.

Дослідження починається з класичного формулювання: «Нехай задані...» і далі перераховуються параметри, які передбачаються «відомими». Звідки вони відомі, з якого джерела, з якою точністю? Таке питання навіть не ставиться. Відомі – і все. І ось будуються моделі, які з прикладної точки зору інакше не назвеш як «інформаційно неповноцінними».

Ця класична схема дослідження, що розділяє «замовника» і «виконавця», на наших очах старіє.

Для сучасної прикладної математики типово інше: єдність тих хто ставлять завдання і вирішують їх. Звернемо увагу ще на одну обставину. У традиційній математиці після того як завдання поставлене і допущення сформульовані, рішення шукається завжди на максимально доступному рівні точності. Для сучасної прикладної математики, навпаки, характерно вимога рівноточності всіх елементів дослідження. Точність апарату повинна відповідати точності, з якою нам можуть бути відомі вихідні дані. Якщо для виконання розрахунків за даною моделлю необхідне знання параметрів і функцій, які в осяжному майбутньому отримані бути не можуть, треба відмовитися від цієї моделі і замінити її іншою, хай менш точною, але такою, яка спирається на доступну інформацію.

Застосування теорії надійності в ситуаціях, де в наявності статистична стійкість і є потрібна інформація, цілком виправдано і може давати хороші результати. Не так стоїть справа в ситуаціях, де взагалі ніякою інформацією про невідомі фактори ми не володіємо. Такими завданнями (вибором рішення в умовах повної невизначеності) займається теорія статистичних рішень. Повністю заперечувати користь цієї теорії не можна, деякі прикидки вона дозволяє зробити, але не слід переоцінювати її можливості. Там, де немає інформації, рішення виходить неминуче погане, і краще не займатись його обгрунтуванням, а спробувати отримати потрібну інформацію в доступному обсязі. Однак відсутність інформації – біда, а не перевага дослідника, хоча саме в умовах відсутності інформації він має привід застосувати найбільш вишукані математичні методи. Тверезо поставлені завдання повинні і вирішуватися порівняно просто. Сумним є становище, коли математика починає глушити здоровий глузд. З двох крайнощів: «математика без здорового глузду» і «здоровий глузд без математики» перевагу, безумовно, треба віддати другий. Зрозуміло, краще за все, коли працює і те й інше, коли математичні розрахунки весь час перевіряються «здоровим глуздом» та узгоджуються з ним.

Але так буває далеко не завжди. Математичний апарат має якусь гіпнотичну властивість, і дослідники часто схильні беззастережно вірити своїм розрахункам, і тим більше вірити, чим складніший застосовано математичний апарат.

Реальна робота має на меті вказати на важливість відмови від традиційних помилок у використанні математичних методів теорії надійності. Для цього в якості прикладу далі розглянуті дві проблеми надійності термоелектричних приладів і систем – визначення

мінімально допустимого обсягу вибірки для випробувань і побудови надійних складних систем з ненадійних елементів [1].

ВИЗНАЧЕННЯ МІНІМАЛЬНО ДОПУСТИМОГО ОБСЯГУ ВИБІРКИ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ.

Визначення мінімально допустимого обсягу вибірки для випробувань – це завдання математичної статистики про побудову довірчого інтервалу при малому числі дослідів. Для цього розроблено досить тонкий апарат, заснований на припущенні, що нам відомий закон розподілу ознаки в генеральній сукупності (нормальний або експоненціальний). І знову виникає питання: а звідки, власне це відомо? І з якою точністю? І яка, нарешті, практична цінність самого «продукту» – довірчого інтервалу? Мало дослідів – значить мало інформації і справи наші погані. А чи буде при цьому довірчий інтервал трохи більше або менше, не так уже й важливо (тим більше що і довірча ймовірність призначена довільно). І все ж найчастіше цій проблемі приділяється невиправдано велика увага. Тут у наявності явна невідповідність між неточністю постановки задачі, малою цінністю висновків і досконалістю апарату. Взагалі, зловживання формальною стороною теорії ймовірностей на шкоду здоровому глузду – біда багатьох прикладних робіт, де математичний апарат – не засіб, а мета.

На теорію надійності часто дивляться як на свого роду чарівну паличку, що дозволяє отримувати інформацію з повного незнання. Але це неможливо – теорія тільки засіб перетворення однієї інформації в іншу.

Проте можливий і інший підхід, що ілюструється рис. 1.

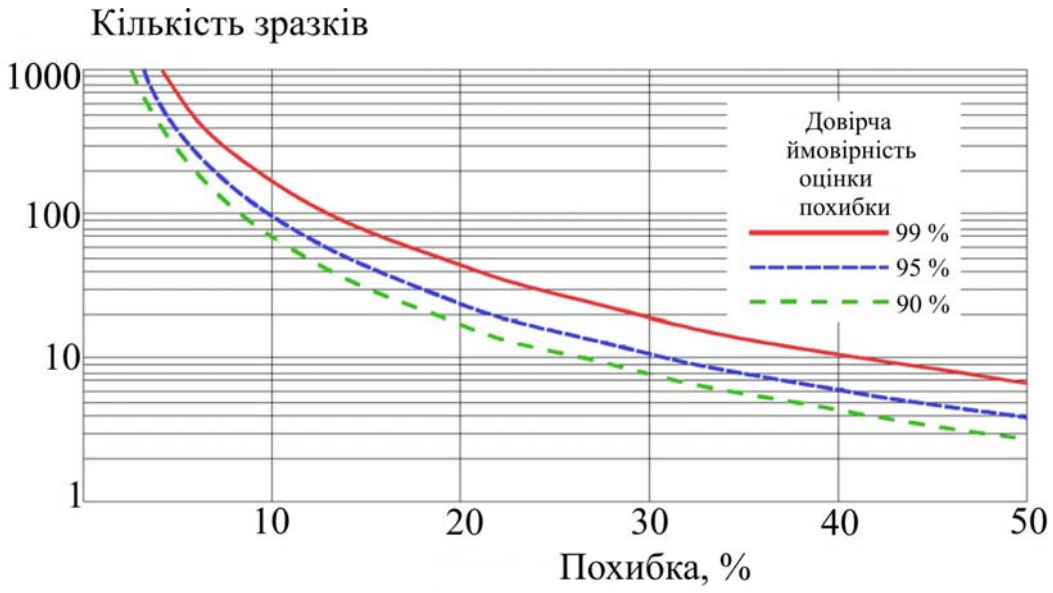


Рис. 1. Зв'язок кількості зразків в досліджуваній партії, похибки визначення параметрів надійності і довірчої ймовірності.

Тут зображено отримані в роботі [2] оцінки кількості зразків термоелектричних модулів в досліджуваній партії, похибки визначення параметрів надійності і довірчої ймовірності. При цьому і закон розподілу у генеральній сукупності, і всі обчислені і представлені на рис. 1 параметри визначені для даного числа зразків, а наведені криві ілюструють можливість вільного вибору замовником рівня довіри для даної похибки

визначення параметрів. Принципова відмінність цих оцінок полягає в тому, що при малому числі зразків деталі закону розподілу в генеральній сукупності, як показано в [3], несуттєві для цих оцінок.

ПОБУДОВА НАДІЙНИХ СКЛАДНИХ СИСТЕМ З НЕНАДІЙНИХ ЕЛЕМЕНТІ

Завдання побудови надійних складних систем з ненадійних елементів може бути сформульовано як знаходження такої структури системи, яка забезпечує необхідний рівень надійності системи при довільно малому рівні надійності її елементів. Прикладом може служити вибір електричної схеми термоелектричного генератора, варіанти якої вказані в табл. 1.

Таблиця 1

Приклади варіантів електричних схем термоелектричного генератора

Варіанти схем	Рівні структури			
	Нижній		Верхній	
	Число з'єднань			
	парал.	послід.	парал.	послід.
1	-	126	4	8
2	-	126	16	4
3	-	126	32	2
4	-	126	64	1
5	63	2	16	4
6	63	2	32	2
7	63	2	64	1

Вихідна електрична потужність ТЕГ $W(t)$ на узгодженому навантаженні визначається з виразу $W(t) = W_0 w_0(t) W_f(t)$, де W_0 – потужність генератора в початковому стані, $w_0(t)$ – відносна втрата потужності внаслідок закономірних процесів старіння, $W_f(t)$ – втрата потужності через випадкові відмови складових частин генератора, $w_0(t) = 1Kt$, де K – константа, яка визначається з результатів досліджень процесів старіння. Втрата потужності через випадкові відмови $W_f(t)$ обчислювалася з результатів статистики відмов на основі теорії надійності складних систем з використанням наступного співвідношення для вірогідності працездатного стану $R(t)$

$$R(t) = \sum_n \left[C_M^n \cdot R_m(t)^{M-n} \left(1 - R_m(t)\right) + \sum_n \left[C_M^n - \frac{L}{n} C_k^{a+1} C_{M-(a+1)}^{n-(a+1)} \right] \left(R_m(t)(1 - R_m(t)\right)^n \right] \quad (1)$$

де k – кількість паралельних включень в схемі генератора, L – кількість послідовних включень, M – загальне число модулів в генераторі, N допустима кількість відмов, D – загальне число відмов, а m – кількість допустимих відмов з k.

T = 200 °C

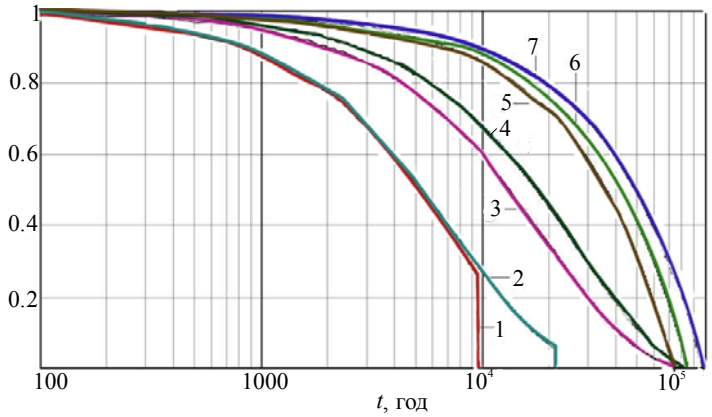


Рис. 2. Спад потужності ТЕГ з часом внаслідок відмов структурних елементів.

Розрахунки проводилися методом дискретних елементів за спеціально розробленою для цього комп'ютерною програмою. Програма дозволяє враховувати будь-які типи відмов елементів ТЕГ, моделюючи їх у вигляді розгалужених Марковських випадкових процесів. Можливий розрахунок і оптимізація електричної схеми пристрою не лише для будь-якого числа типорозмірів структурних елементів ТЕГ, але і за будь-яких обмежень на економічність, габарити, і ін. параметри. Результати наочно показують (рис. 2), що введення надлишкових паралельних з'єднань на все більш низьких рівнях ієрархії структури у міру переходу від схеми 1 до схем 2, 3, 4, 5, 6, 7 веде до різкого підвищення надійності системи.

Таким чином, неодмінною умовою підвищення надійності є наявність достовірної інформації про статистику відмов. Така статистично стійка інформація може бути отримана і при малих обсягах вибірки зразків для випробувань.

Оптимальний вибір структури складної системи дозволяє значно підвищувати рівень надійності системи для будь-якого рівня надійності елементів.

Границі пружності і циклічна стійкість

В роботі [3] визначено діагональні компоненти тензора пружних постійних C_{ijkl} матеріалів на основі Bi_2Te_3, легованих ізовалентними домішками. Величини C_{ijkl} використано для дослідження механічних напруг, що виникають у термоелектричних модулях охолодження при термоциклюванні, а також встановлення меж пружної і пластичної деформацій.

Циклічна стійкість є фундаментальним експлуатаційним параметром модулів охолодження. Останнім часом увага дослідників зосереджена на підвищених вимогах до циклічної стійкості у зв'язку зі створенням апаратури, де використовується багаторазове охолодження, а також позиційне регулювання температури. Результати численних випробувань показали, що звичайні однокаскадні модулі Пельтьє розмірами 40 × 40 × 4 мм при циклічних впливах температур в інтервалі 0÷100°C руйнуються після декількох сотень циклів. З цього погляду підвищення циклічної стійкості термоелектричних модулів охолодження безсумнівно є актуальним. Істотним при цьому є визначення пружних постійних C_{ijkl} термоелектричних матеріалів як вихідних даних для розрахунку циклічної стійкості модулів.

Пружні властивості досконалих монокристалів Bi_2Te_3 досліджувалися в [2 – 4].

Відзначено, що підвищення термоелектричної добротності матеріалів шляхом введення ізовалентних домішок поряд зі зниженням фононної складової теплопровідності приводить, природно, і до погіршення механічних властивостей кристалів.

Було проведено акустичні дослідження пружних властивостей термоелектричних матеріалів $Bi_2Te_3 + 1\ \%\ SbI_3$ і $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + 2.5\ \%\ Te$ (просторова група $R3m$, тригональна сингонія). Анізотропна структура цих матеріалів (відношення $c/a \div 7$) позначається і на високій пружній анізотропії матеріалів, що мають шість незалежних компонентів C_{ijkl} [4, 5]. Виміри адіабатичних C_{ijkl} проведено ультразвуковим імпульсним методом із дискретною затримкою на частоті 10 МГц при кімнатній температурі.

Результати вимірів для $Bi_2Te_3 + 1\ \%\ SbI_3$ наведено в таблиці 1 (C_{ij} у позначеннях В.Фойгта в одиницях 10^{11} дин/см^2), де для порівняння наведено C_{ij} нелегованих кристалів Bi_2Te_3 [2, 3]. Порівнюючи виміряні у [2, 3] C_{ij} з нашими, бачимо, що введення ізовалентних домішок знижує C_{ij} легованих кристалів: постійні поздовжньої жорсткості C_{11} і C_{33} зменшуються відповідно на 20 % і 4 %, а постійна зсуву C_{44} – на 9 %. За пружними постійними C_{ijkl} можна обчислити ряд широко використовуваних пружних параметрів – модулі Юнга E, зсуву G тощо для будь-якої орієнтації $\vec{q}$ в кристалі. Наприклад, модулі Юнга $E(\vec{q})$ залежать від напрямку поздовжнього розтягу таким чином [4, 5]

$$E^{-1}(\vec{q}) = S_{11}\left(1-q_3^2\right)^2 + S_{33}q_3^4 + \left(2S_{13}-S_{44}\right)q_3^2\left(1-q_3^2\right) + 2S_{14}\left(3q_1^2-q_2^2\right)q_2q_3\,, \qquad (2)$$

де S_{ij} – відповідні пружні піддатливості, зворотні тензорові пружних постійних C_{ij}.

Таблиця 2

Пружні постійні термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту

c_{mn}	Джерело даних		
	ITE	[2]	[3]
	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$+1 % SbI_3	Bi_2Te_3	Bi_2Te_3
C_{11}	5.747	6.46	6.847
C_{66}	-	2.88	2.335
C_{33}	4.573	4.73	4.768
C_{44}	2.487	2.50	2.738
C_{13}	-	-	2.703
C_{14}	-	-	1.325

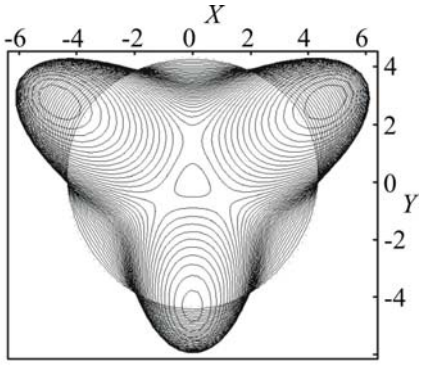


Рис. 3. Перерізи характеристичної поверхні модуля Юнга площинами (001).

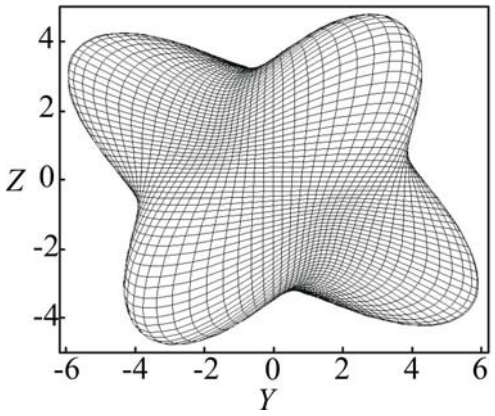


Рис. 4. Перерізи характеристичної поверхні модуля Юнга площинами (100).

Результати розрахунку орієнтаційних залежностей модуля Юнга за (1) наведені на рис. 1-2, наочно демонструють анізотропію пружності при розтягу. На відміну від модуля Юнга, модуль зсуву $G(\vec{p},\vec{q})$ в кристалах залежить від двох напрямків: вектора нормалі до площини ковзання $\vec{p}$ і перпендикулярного до нього вектора напрямку ковзання $\vec{q}$

$$G(\vec{p},\vec{q}) = \frac{1}{S_{im}(\vec{p}\vec{q}+\vec{q}\vec{p})_i(\vec{p}\vec{q}+\vec{q}\vec{p})_j}, \tag{2}$$

де

$$(\vec{p}\vec{q}+\vec{q}\vec{p}) = p_i q_j + p_j q_i \,(i,j \leftrightarrow 1,...6)\,. \tag{3}$$

Характер кутових залежностей модуля зсуву для площин (001) і (100) показано на рис.3. Порівнюючи рис. 1 – 2 і рис. 3, легко помітити, що анізотропія модуля зсуву *G* має той же характер, що й *E*. Площина (001) є площиною пружної ізотропії, однак у площині (100) анізотропія модуля зсуву істотна: $G(\vec{p},\vec{q})$ має максимум при зусиллях зсуву $\vec{p}$ і $\vec{q}$ уздовж осей [010] і [001] і мінімум на бісектрисі кута між цими вісями. При цьому максимуми модуля зсуву в площині (100) у три рази менші ізотропного модуля $G(\vec{p},\vec{q})$ для площини (001). Цей результат підтверджено безпосередніми статичними вимірами модулів зсуву на зразках, що мають форму та геометричні розміри в діапазонах, відповідних гілкам термоелектричних модулів охолодження. Безпосередніми статичними вимірами деформацій зсуву і відповідних тангенціальних напруг зсуву на таких зразках було визначено також межі пружності і межі міцності. Встановлено, що для зсувних деформацій відношення межі пружності в площині (001) до межі пружності в площині (100) лежить в інтервалі 4.5 ÷ 4.9. Для меж міцності подібне відношення близьке до 1.9.

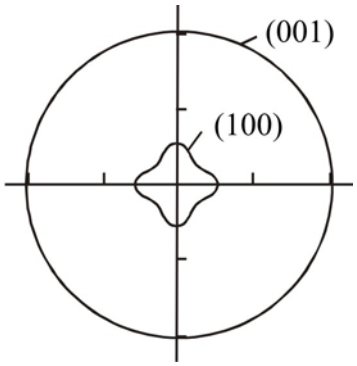


Рис. 5. Кутові залежності модуля зсуву в площинах (100) і (001).

Деформації гілок. Відомі параметри пружності і міцності термоелектричних матеріалів дозволяють розрахувати деформації і механічні напруги при циклічних вмиканнях/вимиканнях струму живлення модулів охолодження і визначити їхню циклічну стійкість.

Оскільки жорсткість керамічних пластин значно вища, ніж гілок, для розрахунків досить розглянути окрему вітку термоелектричного модуля, а механічну взаємодію гілки з керамікою врахувати в граничних умовах для механічних напруг на торцях гілки.

Локальні рівняння рівноваги деформованої гілки з анізотропного матеріалу мають вигляд

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y}+\frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z}=0, \tag{4}$$

$$\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x}+\frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y}+\frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z}=0, \tag{5}$$

$$\frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x}+\frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y}+\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z}=0, \tag{6}$$

де $\hat{\sigma}=\hat{S}\hat{u}$ – тензор напруг, $\hat{u}$ – тензор деформацій, $\hat{S}$ – тензор коефіцієнтів пружних піддатливостей. Направивши вісь z вздовж поздовжньої осі гілок довжиною l, і розташувавши осі x, y в поперечному перерізі гілки площею ab, запишемо граничні умови на гранях $z = 0$ і $z = l$, вважаючи, що на грані $z = 0$ гілка жорстко закріплена, а до грані $z = l$ прикладена розподілена тангенціальна зсувна напруга $\Sigma(x,y)$.

$$u_{xx}\big|_{z=0}=u_{yy}\big|_{z=0}=u_{zz}\big|_{z=0}=0, \tag{7}$$

$$\sigma_{xz}\big|_{z=l}=\Sigma(x,y),\quad \sigma_{xy}\big|_{z=l}=0\quad \sigma_{zz}\big|_{z=0}=0. \tag{8}$$

Розв’язок задачі (4) – (8) для однорідних анізотропних віток удається звести до граничної задачі для рівняння типу бігармонічного з анізотропними коефіцієнтами при старших похідних потенціалу деформацій. Оскільки загальної аналітичної теорії таких задач не існує, для їх розв’язку розроблені числові методи і відповідна комп'ютерна програма, що дозволяє для кожної вітки в залежності від профілю поперечного перерізу, розмірів і впливаючих зсувних зусиль визначити її деформацію і тим самим розрахувати циклічну стійкість усього модуля з урахуванням меж пружності і міцності.

Експериментальна методика випробування модулів. В роботі [3] був розроблений вимірювальний комплекс для проведення циклічних випробувань модулів охолодження, що дозволяє одночасно визначати циклічну стійкість 20 модулів. Комплекс дозволяє реалізувати широкий спектр режимів випробувань. Нами здебільшого проводилися випробування в жорстких умовах, коли на робочій поверхні модуля температура змінювалася в інтервалі 0÷100°C. При цьому температура тепловідвідної пластини підтримувалася в інтервалі 30÷40°C. Час циклу нагрівання і час циклу охолодження – по 5 хвилин. Усі модулі під час

випробувань знаходились в умовах, близьких до експлуатаційних. Для цього використовувалися стандартні теплопровідні пасти, а також стискання модуля зусиллям у 50 кг.

Було проведено випробування на модулях $40 \times 40 \times 3.5$ мм типу АЛТЕК-22. Для забезпечення статистичної вірогідності в кожній партії випробовувалося по 30 – 50 модулів. Випробування проводилися на модулях, виготовлених з матеріалів, отриманих різними методами – Чохральського і зонної рекристалізації.

Отримано наступні результати. Встановлено кореляцію між досконалістю термоелектричних матеріалів і циклічною стійкістю виготовлених з них модулів. Модулі, виготовлені з крупноблочних матеріалів зі значенням ΔT_{max} від 66 – 68 К до 300 К, у звичайних умовах мають найкращу циклічну стійкість 400 – 1500 циклів. Для матеріалів з ΔT_{max} в інтервалі 72 – 74 К циклічна стійкість зменшується до 200 – 400 циклів. При цьому підтримувався надійний контакт гілок з комутаційними пластинами, і тому розриви гілок завжди відбувалися по термоелектричному матеріалу. Стандартні гілки для модулів $1.4 \times 1.4 \times 1.6$ мм розриваються при зсувних навантаженнях $0.5 \div 1$ кг. При цьому найяскравіше виражена анізотропія меж пружності і меж міцності, що знаходиться в співвідношенні $1{:}2 \div 1{:}4$ і істотно залежить від структурної досконалості матеріалів, орієнтації тригональної площини і розміру кристалічних блоків. Привертає увагу та обставина, що між результатами розрахунку і результатами випробувань є істотне розходження, хоча якісно ці результати цілком корелюють, особливо за анізотропією параметрів. Це свідчить про те, що в модулях крім пружних деформацій існують й інші механізми, що істотно впливають на циклічну стійкість. Та обставина, що при циклічних випробуваннях руйнування гілок хоча і відбувається всередині термоелектричного матеріалу, але завжди в приконтактній області, якісно свідчить про те, що ці області, очевидно через технологічні операції, відрізняються більш низькою механічною міцністю. Ці обставини будуть предметом подальших досліджень.

У ході циклічних випробувань, як правило, руйнуванню піддаються периферійні вітки, що відповідає результатам комп'ютерних розрахунків розподілу напруг у модулях. Природно, що величина циклічної стійкості зростає із зменшенням розмірів керамічних пластин. Випробування в інтервалі $0 \div 100$ °С створюють у вітках зсувні деформації, що виходять за межі пружності, тому було здійснено заходи для зменшення величини деформації віток. Для цього робочі керамічні пластини до комутаційних пластин кріпили теплопровідними гумами товщиною $3 \div 10$ мкм. Демпфуюча дія таких гумових прокладок дозволила поліпшити циклічну стійкість модулів більш ніж у 10 разів. Результатом таких досліджень і випробувань було створення конструкції і технології виготовлення модулів підвищеної циклічної стійкості. Параметри деяких з них наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристики термоелектричних модулів підвищеної циклічної стійкості

№ каталогу	$T_h = 27$ °С				Розміри (мм)						
	I_{max} (А)	Q_{max} (Вт)	V_{max} (В)	ΔT_{max} (К)							
Altec-CM-1-S-IR-127-1.4 × 1.4-2.5	3.6	31.9	15.00	72	40	40	46	46	43	43	4.9

Продовження таблиці 3

Altec-CM-1-S-IR-127-1.6 × 1.6-2.0	5.9	51.7	15.00	71	40	40	46	46	43	43	4.4
Altec-CM-1-S-IR-127-1.8 × 1.8-1.3	11.4	97.0	15.00	69	40	40	46	46	43	43	4.3
Altec-CM-1-S-IR-127-2.0 × 2.0-1.15	15.9	141.1	15.00	68	40	40	46	46	43	43	4.7

Гарантована циклічна стійкість для температурного інтервалу $0 \div 100$ °С складає 10 тис.$\div$ 15 тис. циклів. Зі зменшенням амплітуди зміни температури циклічна стійкість стрімко зростає до 150 тис. $\div$ 200 тис. циклів. Істотною є та обставина, що параметри ΔT_{max} циклічно стійких модулів зберігаються при використанні демпфуючих прошарків, а Q_{max} зменшується не більше ніж на 3 %.

Висновки

1. Необхідною умовою поліпшення надійності є наявність реальної інформації про статистику відмов. Така статистично стабільна інформація може бути отримана навіть при невеликих розмірах вибірки для тестування. Оптимальний вибір складної структури системи дозволяє значно покращити рівень надійності системи для будь-якого рівня надійності компонентів.
2. Встановлено кореляцію між досконалістю термоелектричних матеріалів і циклічною стійкістю виготовлених з них модулів. При цьому найяскравіше виражена анізотропія меж пружності і меж міцності, що знаходиться в співвідношенні $1{:}2 \div 1{:}4$ і істотно залежить від структурної досконалості матеріалів, орієнтації тригональної площини і величини кристалічних блоків.

Література

1. O.J.Luste. Reliability of Thermoelectric Devices , Journal of Thermoelectricity, v.4, N 1, 1996
2. 2.L.I.Anatychuk, O.J.Luste, Journal of Thermoelectricity, , N 1, 2001
3. L.I. Anatychuk, V.N. Balazyuk, O.J. Luste, V.V. Malyshko, V.P. Mikhalchenko , Journal of Thermoelectricity, N 4, 2003 p 72
4. P.Click, R.Marlow, “Reliability and failure modes of thermoelectric heat pumps”, Proc. 2nd Intl. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, Texas 1978, pp. 115-120.
5. H.T.Leong, R.T.Martorana, “Finite element stress analysis of a thermoelectric cooler”, Proc. 3rd Intl. Conf. On Thermoelectric Conversion, Arlington, Texas, 1980, pp. 86-91.
6. David D.Allred, On Van Nguyen, “Accelerated life test for thermoelectric junctions: solder element interactions”, Proc. 7th Intern. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, Texas, 1988, pp. 137-140.
7. D.A.Johnson, J.S.Kendrick, “Improvements in reliability of thermoelectric coolers through the use of redundant elements”, Proc. 7th Intern. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, Texas 1988 Ed. K.R.Rao, Ph.D., pp. 95-100.
8. P.A.Dillon, L.McCarthy, M.I.Stephenson, “Effects of thermal cycling on thermoelectric

modules", Proc. 9th Intern. Cons. On Thermoelectrics CIT, Pasadena, 1990, JPL, pp. 136-142.
9. Richard N.Alonso, Dwight A.Johnson, Roger Devilibiss, "Predicting thermoelectric cooler reliability for the telecommunications industry", Proc. XI Intern. Conf. Thermoelectrics, Univ. Texas, Arlington, 1992, pp. 312-318.
10. J.H.Kiely, D.V.Morgan, D.M.Rowe "Failure Analysis of a Thin Film Thermoelectric Generator", Proc. XIII Intern. Conf. On Thermoelectrics, Kansas City, Missouri, USA, 1994.
11. R.M.Redstall, R.Studd, "Reliability of Peltier Coolers in Fiber-Optic Laser Packages", in *CRC Handbook of Thermoelectrics,* Ed. D.M.Rowe, CRC Press, Inc., pp. 641 - 645, 1995.
12. K. Reinschke, *Modelle zurZuverlassigkeits undEmpfindlichkietsanalyse von System,* bd.1, Berlin VEB Verlag Technik,1973; bd.2, Berlin VEB Verlag Technik, 1974.
13. *N.Wiener.,* Extrapolation, interpolation and smoothing of stationary time series, *J.Willey, N-Y,1950.*
14. А.Н.Колмогоров, "Интерполяция и экстраполяция пространственно- однородных случайных последовательностей", Изв.АН СССР,сер.мат.т.5,№ 11, 1941, с. 3-11.
15. Илисавский Ю.В. Упругие постоянные Bi_2Te_3 при 300 К // ФТТ. – 1961. – № 3. – С.3555.
16. Jenkins J.O., Rayne J.A. Elastic Moduli of Bi_2Te_3 from 4.2 K to 300 K // Phys. Letters. – 1969. – Vol. A 30. – № 6. – P.349.
17. Jenkins J.O., Rayne J.A. Ure. Elastic moduli and phonon properties of Bi_2Te_3 // Phys. Rev. – B6, 1609, 1972.
18. Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik. – Leipzig: B. Teubner, (1910, 1928), 1966 (Nachdruck). – 978 p.
19. Nye J. F. Physical properties of crystals. – Oxford: Clarendon Press, 1964. – 362 p.

Надійшла до редакції 15.11.2017

Анатычук Л.И. *ак. НАН Украины*,[1,2]
Лусте О.Я. *доктор физ.-мат. наук* [1,2]

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

ВЛИЯНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НА РЕСУРСНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Получение усовершенствованных функциональных термоэлектрических материалов и приконтактных структур повышенной ресурсной стойкости для термоэлектрических устройств с продолжительным сроком эксплуатации в экстремальных условиях, в том числе в космической среде, требует тщательного изучения обобщенных временных функций влияния температурных, механических и прочих воздействий при продолжительной эксплуатации термоэлектрических материалов и приконтактных структур, исследования механизмов их деградации, разработки методов проведения ускоренных ресурсных испытаний и определения статистических закономерностей

деградации термоэлектрических материалов и приконтактных структур. В основу этих исследований положена современная теория надежности. Библ. 19, Рис. 3., Табл. 3
Ключевые слова: надежность, деградация, термоэлектрические материалы.

L.I. Anatychuk[1,2] *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*,
O.J. Luste[1,2] *Doctor Phys.-math. Sciences*

[1]Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine, *e-mail: anatych@gmail.com*

THE EFFECT OF DEGRADATION ON THE SERVICE LIFE PROPERTIES OF THERMOELECTRIC MATERIALS

Obtaining improved functional thermoelectric materials and near-contact structures of increased service life for thermoelectric devices with a long-term operation under extreme conditions, including in space environment, requires thorough study of generalized time functions of temperature, mechanical and other effects during long-term operation of thermoelectric materials and near-contact structures, research on their degradation mechanisms, development of methods for carrying out accelerated life tests and determination of statistic laws of degradation of thermoelectric materials and near-contact structures. These investigations are based on modern reliability theory. Bibl. 19, Fig. 5, Tables 3.
Key words: *reliability, degradation, thermoelectric materials*.

References

1. Luste O.J. (1996). Reliability of thermoelectric devices. *J. Thermoelectricity*, 1, 5-13.
2. Anatychuk L.I., Luste O.J. (2001). Osobennosti primeneniia teorii nadezhnosti v termoelektrichestve [Peculiarities of using reliability theory in thermoelectricity]. Termoelektrichestvo - *J. Thermoelectricity*, 1, 60-65 [in Russian].
3. Anatychuk L.I., Balazyuk V.N., Luste O.J., Malyshko V.V., Mikhalchenko V.P. (2003). Povysheniie tsiklicheskoi ustoichivosti termoelektricheskikh modulei okhlazhdeniia [Increase of cyclic stability of cooling thermoelectric modules]. Termoelektrichestvo - *J. Thermoelectricity*, 4, 72-76 [in Russian].
4. Click P., Marlow R. (1978). Reliability and failure modes of thermoelectric heat pumps. *Proc. 2nd Intl. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion* (Arlington, Texas, 1978) (pp. 115-120).
5. Leong H.T., Martorana R.T. (1980). Finite element stress analysis of a thermoelectric cooler. *Proc. 3rd Intl. Conf. On Thermoelectric Conversion* (Arlington, Texas, 1980) (pp. 86-91).
6. Allred David D., Nguyen On Van. (1988). Accelerated life test for thermoelectric junctions: solder element interactions. *Proc. 7th Intern. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion* (Arlington, Texas, 1988) (pp. 137-140).
7. Johnson D.A., Kendrick J.S. (1988). Improvements in reliability of thermoelectric coolers through the use of redundant elements. *Proc. 7th Intern. Conf. On Thermoelectric Energy Conversion* (Arlington, Texas, 1988). K.R.Rao (Ed.) (pp. 95-100).

8. Dillon P.A., McCarthy L., Stephenson M.I. (1990). Effects of thermal cycling on thermoelectric modules. *Proc. 9th Intern. Conf. On Thermoelectrics* (Pasadena, JPL, 1990) (pp. 136-142).
9. Alonso Richard N., Johnson Dwight A., Devilibiss Roger. (1992). Predicting thermoelectric cooler reliability for the telecommunications industry. *Proc. XI Intern. Conf. Thermoelectrics* (Univ. Texas, Arlington, 1992) (pp. 312-318).
10. Kiely J.H., Morgan D.V., Rowe D.M. (1994). Failure analysis of a thin film thermoelectric generator. *Proc. XIII Intern. Conf. On Thermoelectrics* (Kansas City, Missouri, USA, 1994).
11. Redstall R.M., Studd R. (1995). Reliability of Peltier coolers in fiber-optic laser packages. *CRC Handbook of Thermoelectrics.* D.M.Rowe (Ed.). CRC Press, Inc. (pp. 641 – 645).
12. Reinschke K. (1973, 1974). *Modelle zur Zuverlassigkeits und Empfindlichkeitsanalyse von System,* Bd.1. Berlin: VEB Verlag Technik, 1973; Bd.2. Berlin: VEB Verlag Technik, 1974.
13. Wiener N. (1950). *Extrapolation, interpolation and smoothing of stationary time series*. New York: J.Wiley.
14. Kolmogorov A.N. (1941). Interpolation and extrapolation of spatially-inhomogeneous random sequences*. Izvestiia Akademii Nauk SSSR. Matematika – Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Mathematics*, 5(11), 3-11 [in Russian].
15. Ilisavskii Yu.V. (1961). Uprugiie postoiannyie Bi_2Te_3 pri 300 K [Elastic constants of Bi_2Te_3 at 300 K]. *Fizika tverdogo tela – Physics of the Solid State*, 3, 3555 [in Russian].
16.16. Jenkins J.O., Rayne J.A. (1969). Elastic moduli of Bi_2Te_3 from 4.2K to 300 K. *Phys.Letters A*, 30 (6), 349.
17.Jenkins J.O., Rayne J.A., Ure R.W. (1972). Elastic moduli and phonon properties of Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. B,* 6, 1609.
18.Voigt W. (1966). *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: B. Teubner.
19.Nye J. F. (1964). *Physical properties of crystals*. Oxford: Clarendon Press.

Subminited 15.11.2017

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

До рукопису додається:

1.Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.

2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – Договір.pdf). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згідні 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 .opj 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 англомовних статей):

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

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

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

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

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

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

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

з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

- назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами напівжирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретною і по можливості короткою;
- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині українською чи російською (для україномовних та російськомовних авторів відповідно) та англійською мовами;
- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, використовувані символи повинні бути пояснені;
- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними; осі графіків - паралельними до країв листка, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні; рисунки у журнал подаються кольоровими, чорно-білі - редакція журналу не приймає;
- таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

• список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

Лисько В.В. *Современное состояние и ожидаемый прогресс в метрологии термоэлектрических материалов.* Материалы XVII Международного форума по термоэлектричеству (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. Thermoelemens [In Ukrainian].

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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