

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 3

2018

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

О.Я. Лусте

В.В. Лисько

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

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

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

Редактори

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

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

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

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

Підписано до друку: 25.07.2018 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, 2018

ЗМІСТ

Теорія

- Горський П.В. Вплив поверхневих явищ на орієнтацію площин спайності монокристалів теллурида вісмуту відносно широких граней щільного контейнера 5

Матеріалознавство

- Никируй Л.І., Возняк О.М., Яворський Я.С., Шендеролвський В.А., Дзумедзей Р.О., Костюк О.Б., Запхляк Р.І. Вплив поведінки носіїв заряду на термоелектричні властивості тонких плівок $PbTe: Vi$ 15
- Гайдар Г.П., Баранський П.І. Концентраційні і температурні залежності термоелектричних характеристик пружно деформованого кремнію 30

Конструювання

- Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Прибила А.В. Вплив мініатюризації на ефективність термоелектричних модулів у режимі нагріву 44

Термоелектричні вироби

- Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Шуленіна О.В., Микитюк О.П., Кобилянський Р.Р. Результати клінічного застосування термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри 52
- Анатичук Л.І., Максимук М.В. Ефективність передпускових нагрівників з термоелектричними джерелами електрики 67
- Ніцович О.В. Дослідження умов формування плоского фронту кристалізації при вирощуванні термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки 76

Метрологія і стандартизація

- Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В., Тюменцев В.А. Автоматизація та комп'ютеризація вимірювань термоелектричних параметрів матеріалів 83

Надійність

- Лусте О.Я. Прискорені методи випробувань для прогнозування надійності 92

УДК 537



Горський П.В.

Горський П. В., докт. фіз.-мат. наук^{1,2}

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

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

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ НА ОРІЄНТАЦІЮ ПЛОЩИН СПАЙНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕЛЛУРИДА ВІСМУТУ ВІДНОСНО ШИРОКИХ ГРАНЕЙ ЩІЛИННОГО КОНТЕЙНЕРА

У статті розглянутий вплив поверхневих явищ на орієнтацію площин спайності монокристалічних пластин термоелектричних матеріалів на основі теллурида вісмуту по відношенню до широких граней контейнера при їх вирощуванні в плоских щілинах методом Бріджмена. Шляхом вирішення рівняння механічної рівноваги зародка твердої фази на вертикальній стінці щілинного контейнера отримано співвідношення для кута між площинами спайності монокристала і відношенню до вертикальних стінок контейнера при обліку дії як сил поверхневого натягнення на кордонах «стінка контейнера – зародок», «стінка контейнера – розплав» і «зародок – розплав», так і сили тяжіння. В результаті проведеного аналізу показано, що для виготовлення контейнерів або прокладок до них слід по можливості вибирати такі матеріали, на плоскій горизонтальній поверхні яких дана маса термоелектричного матеріалу, нагріта до температури плавлення, після розтікання розплаву, що утворився, і його подальшого твердіння утворює шар найбільшої площі, оскільки кут між площинами спайності монокристала і широкими гранями контейнера назад пропорційний четвертій мірі цієї площі. Бібл. 11, рис. 5.

Ключові слова: поверхнєве натягнення, краєвий кут, механічна рівновага зародка твердої фази.

Вступ

Методика вирощування монокристалів термоелектричних матеріалів в плоских щілинах із здобуттям злитків у формі паралелепіпедів і виготовлення з них термоелектричних модулів описана в патенті [1] і роботі [2]. Зокрема, в патенті [1] вказується, що при здобутті монокристалів теллурида вісмуту у вигляді циліндрових злитків їх доводиться надалі розрізати на диски, що розрізають потім уподовж взаємно перпендикулярних вертикальних площин. А оскільки площини спайності перпендикулярні площинам дисків, то диски часто руйнуються. Це вимушує отримувати термоелектричні вітки з неповних дисків або їх ділянок, що наводить до утворення великої кількості відходів. Через довільну орієнтацію площин спайності злитка або вирізаного з нього диска важко отримати з такого злитка пластинчасті елементи однієї довжини, що володіють однаковими характеристиками і однаковим опором різанню. Тому

бажано мати литу пластину шаруватої структури з паралельними площинами спайності, яку потім можна було б розрізати на пластинчасті елементи і потім, – на вітки, що володіють однаковими характеристиками. З результатів робіт [1, 2] виходить, що якщо монокристал у вигляді такої пластини вирощується в щілинному контейнері з плоскими стінками, то для досягнення згаданих вище позитивних результатів кут між широкими гранями контейнера і площинами спайності монокристала теллурида вісмуту не повинен перевищувати 50°C іншої сторони, на противагу цьому, в патенті [3] описується технологія створення тонкоплівкових термоелектричних елементів, яка, навпаки, передбачає кут нахилу площин спайності під кутом від 30° до 90° до підкладки. Через це природним чином виникає завдання аналізу впливу різних чинників на кут між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями щілинного контейнера.

Як відомо, монокристалічні теллурид вісмуту і сплави на його основі володіють площинами спайності (гексагональними шарами), по яких найінтенсивніше зростають. Через анізотропію теплопровідності і електропровідності цих монокристалів термоелектричні модулі вигідно виготовляти так, щоб вектора щільності електричного струму і градієнта температури лежали в площині шарів. А це означає, що площини комутаційних електродів мають бути перпендикулярні площинам шарів. Відхилення від цієї перпендикулярності має бути мінімальним з тим, аби з одного боку ефективність модуля була максимальною, а з іншої – аби він не руйнувався при дії механічних навантажень і температурної напруги, викликаних тепловим розширенням елементів модуля при його нерівномірному нагріві. Для досягнення цих цілей також необхідно забезпечити мінімальний кут між площинами спайності монокристала і широкими гранями щілинного контейнера. Досягти цього можна декількома дорогами. З одного боку можна оптимізувати геометрію контейнера і режим роботи установки Бріджмена так, щоб мінімізувати поперечний градієнт температури і належним чином співвіднести його із швидкістю вирощування монокристала. З іншого боку, можна вибрати дотичні безпосередньо з розплавом і зростаючим монокристалом матеріали прокладок для контейнера так, щоб добитися мінімального кута між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями щілинного контейнера за рахунок управління поверхневими явищами на кордонах «стінка контейнера-розплав» і «стінка тверда для контейнера фаза». Ці підходи можна застосовувати і в поєднанні один з одним. Проте реалізація першого підходу вимагає детального теплового розрахунку контейнера і установки в цілому, що не є метою справжньої статті.

Вплив поверхневих явищ на освіту зародків твердої фази і їх зростання розглядався в роботах [4 – 8] і монографії [9]. Проте це розгляд по перевазі стосувався процесів, що відбуваються при горизонтальній зонній плавці. В той же час нами в роботі [10] було показано, що анізотропія швидкості росту монокристалів теллурида вісмуту і сплавів на його основі і обумовлена нею анізотропія коефіцієнта поверхневого натягнення на кордоні «тверда фаза-розплав» обуславлює бесконкурентний зростання монокристалів по площинах спайності. Це дозволяє отримувати монокристалічні плоскі пластини згаданих сплавів в процесі вертикальної кристалізації методом Бріджмена з використанням спеціальних контейнерів з порожнинами у вигляді прямокутних паралелепіпедів.

У роботі [7] розглядалася кінетика освіти зародків в гетерогенних системах з врахуванням капілярних явищ. Проте в цій роботі стінка контейнера також передбачалася розташованою горизонтально. Ми ж розглянемо цей процес при вертикальному розташуванні широких граней контейнера, яке має місце, наприклад, при вертикальній перекристалізації

методом Бріджмена. В цьому випадку виникає необхідність додаткового обліку впливу сили тяжіння.

Таким чином, метою є розгляд поверхневих явищ на кордоні «стінка контейнера – розплав» і «стінка контейнера – тверда фаза» при вертикальній кристалізації, тобто при дії сили тяжіння, і їх впливи на кут між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями щілинного контейнера.

Аналіз умов механічної рівноваги зародка твердої фази на кордоні із стінкою контейнера і виведення вираження для кута

Фізична модель даного завдання про механічну рівновагу зародка твердої фази на вертикально розташованій плоскій стінці контейнера змальована на рис. 1.

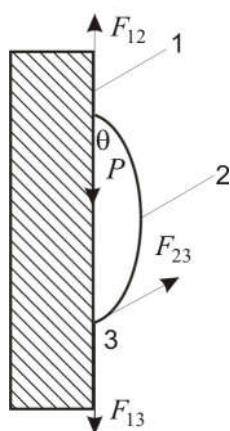


Рис. 1 Фізична модель завдання. 1 – стінка контейнера, 2 – зародок твердої фази, 3 – розплав, θ – кривий кут, P – вага зародка, F_{12} , F_{13} , F_{23} – сили поверхневого натягнення, що діють на кордонах «стінка контейнера – зародок», «стінка контейнера – розплав» і «зародок – розплав» відповідно

Проектуючи сили, що діють на зародок твердої фази, на вертикальний напрям, і вважаючи зародок сферичним сегментом, отримаємо умову механічної рівноваги зародка на вертикальній плоскій стінці контейнера в наступному вигляді:

$$\gamma_{13} + \frac{\rho g r^2}{6} \left[\frac{2(1 - \cos \theta)}{\sin^3 \theta} - \operatorname{ctg} \theta \right] = \gamma_{23} \cos \theta + \gamma_{12}, \quad (1)$$

де γ_{12} , γ_{13} , γ_{23} – коефіцієнти поверхневого натягнення на кордонах «стінка контейнера – зародок», «стінка контейнера – розплав» і «зародок – розплав» відповідно, ρ – щільність твердої фази, g – прискорення вільного падіння, r – радіус підстави сферичного сегменту.

При малих, θ обмежуючись в рівнянні (1) першим незначущим членом по, отримаємо:

$$|\theta| = \frac{8|\gamma_{13} - \gamma_{23} - \gamma_{12}|}{\rho g r^2}. \quad (2)$$

Із співвідношення (2) виходить, що за умови $\gamma_{12} - \gamma_{13} = \gamma_{23}$ орієнтація площин спайності буде найкращою, оскільки вони будуть ідеально паралельні широким граням контейнера.

Деталізуємо вираження (2). З цією метою спочатку оцінимо коефіцієнт поверхневого натягнення γ_{23} на кордоні «зародок-розплав» без врахування анізотропії для теллурида вісмуту,

для чого скористаємося напівемпіричним підходом, розвиненим в роботі [5]. З її результатів виходить, що цей коефіцієнт з достатньою точністю є лінійною функцією теплоти утворення з'єднання ΔH_f і рівний:

$$\gamma_{23} = \frac{0.385 \Delta H_f \rho^{2/3}}{M^{2/3} N_A^{1/3}} \quad (4)$$

де ρ щільність кристала, M – його молекулярна вага, N_A – число Авогадро. З приводу емпіричного коефіцієнта 0.385 відзначимо, що через відсутність конкретних експериментальних даних, що стосуються зародкоутворення в малих краплях розплаву теллурида вісмуту, цей коефіцієнт узятий рівним середньому арифметичному найбільшого і найменшого значень, приведених в роботі [4]. Величини теплоти освіти і щільності теллурида вісмуту узяті з монографії [9]. Після підстановки числових значень у формулу (4) отримаємо $\gamma_{23} = 0.158$ Дж/м². З приводу цього результату відзначимо, що він знаходиться в межах інтервалу значень коефіцієнта поверхневого натягнення на кордоні «зародок-розплав», приведених в роботі [5] для ряду інших матеріалів, а саме, льоду, металів і деяких елементарних напівпровідників (0.024 ÷ 0.240 Дж/м²), але не збігається ні з одним з них.

Далі для того, щоб виключити з вираження (2) невідомі величини γ_{12} і γ_{13} однозначно виразив кут між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями щільного контейнера при вирощуванні методом Бріджмена через, розглянемо додатково умову рівноваги зародка у вигляді сферичного сегменту на горизонтальній плоскій поверхні. Воно виходить з умови (1) при . З нього виходить, що вираження (2) для цього кута може бути представлено так:

$$|\theta| = \frac{216 m^2 \gamma_{23}}{\pi^2 r_h^6 \rho^3 g r_v^2}, \quad (5)$$

де m маса зародка, r_h радіус підстави зародка контейнера, що утворюється на стінці, при її горизонтальному розташуванні, r_v радіус підстави зародка контейнера, що утворюється на стінці, при її вертикальному розташуванні. Звідси ясно, що по можливості для контейнерів або прокладок слід вибирати такі матеріали, на горизонтальній плоскій поверхні яких задана маса термоелектричного матеріалу, будучи нагріта до температури плавлення, при подальшому розтіканні розплаву, що утворився, і його твердінні утворює шар найбільшої площі, оскільки кут між площинами спайності монокристала і широкими гранями контейнера назад пропорційний кубу цієї площі. Але в разі вертикальної поверхні для однієї і тієї ж маси має місце нерівність, $r_v^2 \geq r_h^2$ оскільки дія сили тяжіння сприяє розтіканню розплаву. Отже, можна написати наступну нерівність:

$$|\theta| \leq \frac{216 m^2 \gamma_{23}}{\pi^2 r_h^8 \rho^3 g}. \quad (6)$$

Тому виходить, що кут між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями контейнера при його вирощуванні у вертикальному щільному кристалізаторі назад пропорційний восьмій мірі радіусу або четвертої міри площі шару, що утворюється при розтіканні і подальшому твердінні заданої маси розплаву на горизонтальній поверхні. Таким чином, наприклад, збільшення радіусу шару на 10 % означає зменшення кута між площинами спайності монокристала і широкими гранями щільного контейнера приблизно в 2 рази. Підставивши раніше обумовлене значення γ_{23} і щільність матеріалу $\rho = 6809$ кг/м³, а також вважаючи, що, $\theta = 5^\circ$ отримаємо наступну залежність між масою матеріалу і радіусом шару,

який він утворює після доведення до температури плавлення, розтікання розплаву і його подальшого твердіння:

$$r_h = 1.04m^{0.25}, \quad (7)$$

де r_h вимірюється в сантиметрах, а m – в грамах. Ця залежність змальована на рис. 2

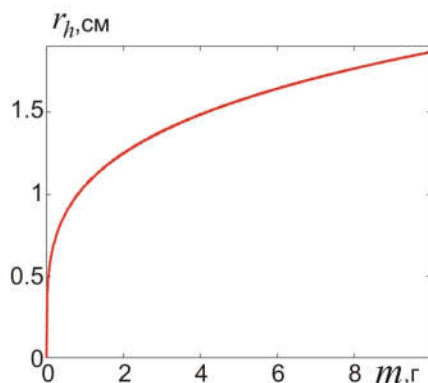


Рис. 2. Залежність радіусу шару, що утворюється термоелектричним матеріалом на основі теллурида вісмуту на горизонтальній поверхні після розплавлення, розтікання розплаву і подальшого твердіння від маси зразка матеріалу, відповідна куту між площинами спайності монокристала і широкими гранями щілинного контейнера, рівному 5°

З цієї залежності виходить, що, наприклад, зразок циліндрової форми з діаметром 11 мм і висотою 3.4 мм, що має масу 2.2 г, при вугіллі між площинами спайності і широкими гранями щілинного контейнера рівному 5° і умові, що справедлива приведена вище оцінка коефіцієнта поверхневого натягнення на кордоні «тверда для розплаву фаза», після розплавлення і подальшого твердіння на горизонтальній поверхні повинен утворювати шар з діаметром близько 25 мм. Але це найбільш жорстка вимога, виконання якої гарантує досягнення необхідного або меншого кута між площинами спайності і широкою гранню щілинного контейнера. Для того, щоб зробити його іншим, необхідно знати співвідношення між радіусами r_h і r_v . Проте для того, щоб радіус шару на горизонтальній поверхні, що гарантує досягнення заданого кута нахилу площин спайності до площини широкої грані контейнера, зменшився, наприклад, удвічі, необхідно, аби радіус шару при його освіті на вертикальній поверхні в 16 разів перевищив радіус шару, що утворюється на горизонтальній поверхні, що навряд чи має місце насправді. А якщо ці радіуси порівнянні, то залежність, змальована на рис. 2, визначає область, в якій необхідна орієнтація площин спайності монокристала по відношенню до широких граней щілинного контейнера досяжна вже через анізотропію швидкості росту монокристала. Вказана область лежить вище кривою, змальованою на рис. 2. Але якщо реальна залежність $r_h(m)$ лежить нижче за цю криву, то слід вважати, що сама по собі анізотропія зростання монокристала на основі теллурида вісмуту здатна забезпечити лише паралельність його площин спайності один одному, але не площині контейнера. Це має місце тому, що не задовольняється рівність $\gamma_{13} - \gamma_{23} - \gamma_{12} = 0$. Отже, прийнятну орієнтацію площин спайності монокристала по відношенню до широких граней щілинного контейнера при вертикальній кристалізації можна забезпечити лише примусово, застосовуючи приманку або вістря. На перший погляд таке твердження противоречит висновкам роботи [10], але це протиріччя є таким, що здається, оскільки в цій роботі розглядалися лише поверхневі явища на кордоні «тверда фаза – розплав», але не на кордоні твердої фази і розплаву із стінкою контейнера.

Отримані результати допускають узагальнення на випадок довільного кута нахилу площин спайності монокристала до площин широких граней щільного контейнера. Отримана для цього випадку залежність згаданого кута від радіусу шару, що утворюється після розплавлення і подальшого твердіння навішуванням матеріалу масою в 2 г на горизонтальній поверхні, змальована на рис.3. Розрахунок виконаний для найгіршого випадку, тобто в припущенні, що радіуси шарів, що утворюються на горизонтальній і вертикальній поверхнях однакові.

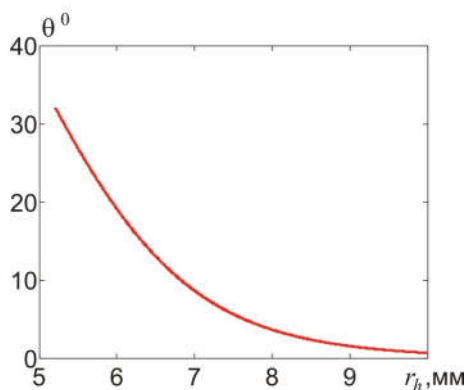


Рис. 3. Залежність кута між площинами спайності монокристала і широкою гранню щільного контейнера від радіусу шару, що утворюється на горизонтальній плоскій поверхні, для довільних кутів

З отриманої залежності виходить, що якщо радіус згаданого шару перевищує 7.65 мм, то кут між площинами спайності не перевищує 5°.

Проте якщо врахувати вплив сили тяжіння на радіус шару, то, вважаючи зародок твердої фази сферичним сегментом, отримуємо наступне рівняння для визначення кута нахилу площин спайності відносно широких граней щільного контейнера:

$$2\pi\gamma_{23}(\cos\theta - \cos\theta_0) \cdot \sqrt[3]{m/[\pi\rho f(\theta)]} - mg = 0, \quad (8)$$

де функція має вигляд:

$$f(\theta) = \frac{2(1 - \cos\theta)}{3\sin^3\theta} - \frac{\text{ctg}\theta}{3}, \quad (9)$$

а кут θ_0 визначається з умови $m/\pi\rho r^3 f(\theta_0) = 1$. Результати цього розрахунку представлені на рис. 4.

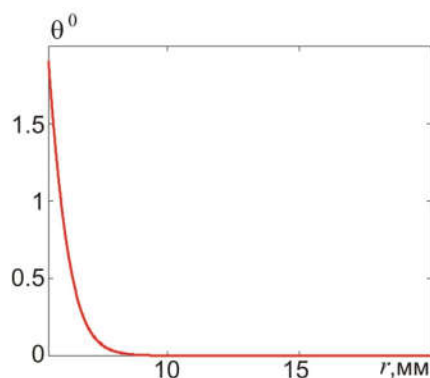


Рис. 4. Залежність кута між площинами спайності монокристала і широкою гранню щільного контейнера від радіусу шару, що утворюється на горизонтальній плоскій поверхні, при обліку впливу сили тяжіння на радіус шару, що утворюється на вертикальній плоскій поверхні

З рис. 4 на перший погляд може здатися, що само по собі дія сили тяжіння при вертикальній перекристалізації автоматично забезпечує прийнятний нахил площин спайності монокристала до широкої грані щілинного контейнера. Але насправді дія сили тяжіння має місце лише у вертикальному напрямі і визначає орієнтацію площин спайності лише по відношенню до цього напрямку. Проте вони можуть виявитися визначеними образом поверненими довкола осі, співпадаючої з вертикальною віссю контейнера. На цей кут повороту сила тяжіння не впливає, і він визначається залежністю, характерною для горизонтальної поверхні. Це залежність змальована на рис. 5.

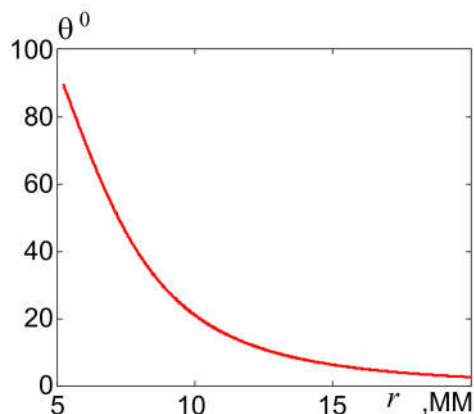


Рис. 5. Залежність кута повороту площин спайності монокристала довкола вертикальної осі контейнера від радіуса шару, що утворюється на горизонтальній плоскій поверхні

А з цієї залежності виходить, що для того, щоб згаданий кут повороту не перевищував 5° , радіус шару має бути не менше 16.5 мм. Інакше необхідну орієнтацію слід створювати примусово, застосовуючи, наприклад, приманку.

Виводи.

1. Шляхом вирішення рівнянь рівноваги зародка твердої фази на плоскій стінці вертикального щілинного контейнера при її горизонтальному і вертикальному розташуваннях показано, що кут разорієнтації площин спайності по відношенню до вертикально розташованих широких граней контейнера прямо пропорційний коефіцієнту поверхневого натягнення на кордоні «тверда фаза – розплав».
2. Показано, що в разі дуже малих кутів згаданий кут обернено пропорційний восьмому ступені радіуса підстави зародка, що утворюється на горизонтальній плоскій поверхні з того ж матеріалу, що і контейнер.
3. Розрахована поверхнева енергія на кордоні «зародок-розплав» для теллурида вісмуту і встановлено, що її значення, що визначає кут разорієнтації площин спайності монокристала по відношенню до широких граней контейнера становить 0.158 Дж/м^2 .
4. Встановлено, що за інших рівних умов найкращим матеріалом для контейнера з точки зору забезпечення максимальної паралельності площин спайності монокристала широким граням контейнера є такий, на горизонтальній плоскій поверхні якого задана маса термоелектричного матеріалу, будучи доведена до температури плавлення, при подальшому розтіканні і твердінні розплаву утворює шар найбільшої площі, оскільки кут разорієнтації

площин спайності монокристала по відношенню до широких граней контейнера убуває із зростанням цієї площі.

5. Показано, що приманку при вирощуванні монокристалів теллурида вісмуту у вертикальному щільному кристалізаторі можна не застосовувати лише тоді, коли радіус шару, що утворюється циліндровим навішуванням матеріалу в 2 г при її розплавленні і подальшому твердінні на горизонтальній плоскій поверхні матеріалу контейнера, складає більш 16.5 мм.

Автор вважає своїм приємним боргом виразити вдячність акад. Л.І. Анатичуку за запропоновану тему дослідження і корисне, конструктивне обговорення результатів роботи.

Література

1. Белов Ю.М., Маекава Н. Литая пластина, изготовленная из термоэлектрического материала. – Патент РФ и Японии. – Оpubл.10.12.2000, заявка от 01.08.1998. –Патентообладатели: Кристалл Ltd., Мацушита Электрик Уорк.
2. Belov Ju. M. Review of methods of thermoelectric materials mass production / Ju. M. Belov, S.M. Maniakin, I. V. Morgunov // In book: Thermoelectric handbook. Macro to nano. Edited by D. M. Rowe, Ph.D., D.Sc. – P.20-1 – 20.12. –Taylor & Francis group, LLC CRC Press. – Boca Raton (FL) – 2006.
3. Böttner H. A method for making a thermoelectric view structure and elements of a thermoelectric layer structure / H. Böttner, C. Künzel, J. Numus, A. Shubert. // Patent DE10230080A1, expired – fee related DE2002130080, grant DE10230080B4, priority date 2002-06-27, current assignee: Micropatent B.V., NL, Fraunhofer gesselshaft zur forderung der Angewandten forschung, original assignee: Infineon Technologies AG.
4. Hillig W. Theory of crystal growth in undercooled pure liquids / W. Hillig, D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1956. –Vol.24. – P.914.
5. Turnbull D. Rate of nucleation in condensed systems / D. Turnbull, J.C. Fisher // J. Chem. Phys. – 1949. –Vol.17. – P.71-73.
6. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals / D. Turnbull // J. Appl. Phys. – 1950. – Vol.21. – P.1022-1028.
7. Turnbull D. Kinetics of heterogeneous nucleation / D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1950. –Vol.18. – P.198-203.
8. Тиллер В. / В. Тиллер. // В сб.: Жидкие металлы и затвердевание. – 1962. – М.: Металлургиздат. – С.409.
9. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации / Н.А. Авдонин // Латвийский государственный ордена Трудового Красного Знамени университет им. П. Стучки. – Рига: Зинатне – 1980. – 180с.
10. Горский П.В. Роль элементарных процессов роста в формировании монокристаллов термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута / П.В. Горский // Термоэлектричество. – 2018. – №1. – С.18-26.
11. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов.// М.: Наука. – 1972. – 320с.

Надійшла до редакції 22.06.2018

Горский П. В., докт. физ.-мат. наук^{1,2}

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

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

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ОРИЕНТАЦИЮ
ПЛОСКОСТЕЙ СПАЙНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА
ВИСМУТА ОТНОСИТЕЛЬНО ШИРОКИХ ГРАНЕЙ ЩЕЛЕВОГО
КОНТЕЙНЕРА**

В статье рассмотрено влияние поверхностных явлений на ориентацию плоскостей спайности монокристаллических пластин термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута по отношению к широким граням контейнера при их выращивании в плоских щелях методом Бриджмена. Путем решения уравнения механического равновесия зародыша твердой фазы на вертикальной стенке щелевого контейнера получено соотношение для угла между плоскостями спайности монокристалла и отношению к вертикальным стенкам контейнера при учете действия как сил поверхностного натяжения на границах «стенка контейнера – зародыш», «стенка контейнера – расплав» и «зародыш – расплав», так и силы тяжести. В результате проведенного анализа показано, что для изготовления контейнеров или прокладок к ним следует по возможности выбирать такие материалы, на плоской горизонтальной поверхности которых данная масса термоэлектрического материала, нагретая до температуры плавления, после растекания образовавшегося расплава и его последующего затвердевания образует слой наибольшей площади, поскольку угол между плоскостями спайности монокристалла и широкими гранями контейнера обратно пропорционален четвертой степени этой площади. Библ. 11, рис. 5.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, краевой угол, механическое равновесие зародыша твердой фазы.

P. V. Gorskiy, Doctor fiz.-mat. science^{1,2}

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

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskiy str., Chernivtsi, 58000, Ukraine,
e-mail: anatyach@gmail.com

**INFLUENCE OF SURFACE PHENOMENA ON THE ORIENTATION
OF CLEAVAGE PLANES OF BISMUTH TELLURIDE SINGLE
CRYSTALS WITH RESPECT TO THE WIDE EDGES OF A
SLOTTED CONTAINER**

The paper considers the influence of surface phenomena on the orientation of cleavage planes of single-crystal plates of bismuth telluride-based thermoelectric materials with respect to the wide edges of the container when grown in flat slots by the Bridgman method. By solving the equation of mechanical equilibrium of solid phase nucleus on the vertical wall of a slotted container, a ratio is obtained for the angle between the single crystal cleavage planes with respect to the vertical walls of the container, when taking into account the action of both surface tension forces at the "container wall – nucleus", "container wall – melt" and "nucleus - melt" boundaries and the force of gravity. As a result of the analysis, it was shown that for the manufacture of containers or gaskets for them, whenever possible, such materials should be chosen, on the flat horizontal surface of which this mass of thermoelectric material, heated to the melting temperature, after spreading of the melt and its subsequent solidification forms a layer of the largest area, since the angle between the cleavage planes of the single crystal and the wide edges of the container is inversely proportional to the fourth power of this area. *Bibl. 11, Fig. 5.*

Key words: surface tension, contact angle, mechanical equilibrium of solid phase nucleus.

References

1. *Patent of Russia and Japan* (2000). Belov Yu.M., Maekawa N. Cast plate made of thermoelectric material.
2. Belov Yu. M., Maniakin S.M., Morgunov I.V. (2006). Review of methods of thermoelectric materials mass production. In: *Thermoelectric handbook. Macro to nano*. D. M. Rowe (Ed.). Boca Raton (FL): CRC Press.
3. Patent DE10230080A1. (2002). Böttner H., Künzel C., Numus J., Shubert A. A method for making a thermoelectric view structure and elements of a thermoelectric layer structure.
4. Hillig W., Turnbull D. (1956). Theory of crystal growth in undercooled pure liquids. *J. Chem. Phys.*, 24, 914.
5. Turnbull D., Fischer J.C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.*, 17, P. 71-73.
6. Turnbull D. (1950). Formation of crystal nuclei in liquid metals. *J. Appl. Phys.*, 21, 1022-1028.
7. Turnbull D. (1950). Kinetics of heterogeneous nucleation. *J. Chem. Phys.*, 18, 198-203.
8. Tiller V. (1962). *V sbornike: Zhidkiiie metally i zatverdevaniie [In: Liquid metals and solidification]*. Moscow: Metallurgizdat [in Russian].
9. Avdonin N.A. (1980). *Matematicheskoiie opisaniie protsessov kristallizatsii [Mathematical description of crystallization processes]*. Riga: Zinatne [in Russian]. .
10. Gorskiy P.V. (2018). The role of elementary growth processes in the formation of single crystals of thermoelectric materials based on bismuth telluride. *J. Thermoelectricity*, 1, 18-26.
11. Goltzman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyyie termoelektricheskiie materialy na osnove Bi_2Te_3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]*. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 22.06.2018

УДК 621.315.592

Никируй Л.І. канд. фіз.-мат. наук, професор¹,
Возняк О.М. канд. фіз.-мат. наук¹,
Яворський Я.С. канд. фіз.-мат. наук¹,
Шендеровський В.А. доктор фіз.-мат. наук, професор²,
Дзумедзей Р.О.¹, **Костюк О.Б.**¹,
Запухляк Р.І. канд. фіз.-мат. наук, доцент¹

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна,
²Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46, м. Київ, 02000, Україна

ВПЛИВ ПОВЕДІНКИ НОСІЇВ ЗАРЯДУ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК *PbTe:Bi*

*Досліджено вплив технологічних факторів осадження тонких плівок методом відкритого випаровування у вакуумі на реалізацію процесів розсіювання носіїв заряду. Для плівок *PbTe:Bi*, осаджених на підкладки (0001) слюди-мусковіт та ситалу визначено внесок у транспортні явища механізмів розсіювання носіїв, пов'язаних із поверхнею (теорія Фукса і Зондгеймера) та із межами зерен (теорія Мейядеса та Шацкіса). Вибором типу матеріалу підкладки та температурних режимів осадження змінювали структуру поверхні плівки та, відповідно, термоелектричні параметри вихідного матеріалу. Зокрема, підбір експериментальних режимів дозволяє маніпулювати розмірами зерен та товщиною плівки. Скло-керамічні підкладки із ситалу сприяють отриманню суттєво менших розмірів зерен у порівнянні із використанням підкладок із слюди. Показано, що ефекти, пов'язані із розсіюванням на межах зерен є домінуючими для всіх плівок. Поверхневі ж ефекти стають суттєвими лише для достатньо тонких плівок, для яких товщина співмірна із довжиною вільного пробігу носіїв заряду. Бібл. 46, рис 3.*

Ключові слова: термоелектрика, тонкі плівки, поверхня, межі зерен, механізми розсіювання носіїв.

Вступ

Термоелектричне перетворення енергії щорічно нарощує потенціал свого практичного застосування. Цьому сприяє цілий ряд чинників: можливість прямого перетворення тепла у електричну енергію без застосування рухомих механізмів, позитивний вплив на навколишнє середовище, надійність та точність в експлуатації [1, 2]. Так, перетворення тепла відпрацьованих газів в електричну енергію при згоранні різних видів палива, позитивно впливає на глобальне зменшення парникового ефекту [3 – 5]. Деколи саме термоелектрика дає можливість отримати електроенергію, коли немає інших доступних джерел, наприклад, ліній електропередач.

Якість кінцевих пристроїв – термоелектричних модулів, чи окремих термоелементів прийнято визначати через величину безрозмірної термоелектричної добротності ZT :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\chi} T, \quad (1)$$

де S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, χ – коефіцієнт теплопровідності, T – абсолютна температура, Z – добротність термоелектричного матеріалу.

Значення ZT для більшості сучасних промислових термоелементів складає 0.4-0.7 [6] чи для найкращих знаходиться у межах 1.0 [7]. Для досліджень лабораторних матеріалів це значення є суттєво вищим: 1.1 для легованого $SnTe$ [8, 9] 1.6-1.8 для $PbTe_{1-x}Se_x$ [10], 1.7 для Mg_3Sb_2 [11] чи 2.2 для $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ [12, 13].

Щодо кінцевих промислових пристроїв – термоелектричних генераторів, то значення їх ККД складає (4 – 6) % [6, 14]. Це достатньо високі значення, якщо враховувати практично безкоштовні джерела тепла для генерування термоелектричної енергії. Ці значення ККД забезпечують гідну економічну конкуренцію термоелектричних генеруючих пристроїв іншим джерелам альтернативної енергетики. З іншої сторони, термоелектричні пристрої характеризуються надійністю, тривалістю у експлуатації та здійснюють позитивний вплив на покращення екологічної ситуації.

Об'єктом, який заслуговує окремої уваги є тонкоплівкові термоелектричні пристрої [15 – 18]. Вони мають ряд особливостей. З однієї сторони, вони генерують у рази менше енергії за традиційні об'ємні макроскопічні пристрої. Але, з іншої сторони, тонкоплівкові мікрогенератори енергії є незамінними для застосування у мініатюрних пристроях, наприклад, для медицини чи електроніки. Також слід зазначити їх суттєво нижчу вартість та вищі технічні характеристики. Так, у [19] показано можливість досягнути значень $ZT \sim 2.5$ для гетероструктур $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$, $PbSnSeTe/PbTe$ та Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 з квантовими крапками. Тонкі плівки викликають інтерес дослідників через різні свої особливості. З одного боку, це можливість суттєвого покращення певних властивостей, зокрема, і термоелектричних, через зниження розмірності [20 – 24]. З іншого боку, важливу роль відіграє саме мініатюризація кінцевих пристроїв. На основі тонких плівок можна створювати термоелектричні мікромодулі, які будуть мати практичне застосування для мініатюрних пристроїв, де звичайні термоелектричні модулі не можна помістити через свої габарити [25 – 27].

У даній роботі проаналізовано можливість застосування тонких плівок $PbTe$, легованих вісмутом для термоелектричного перетворення. З цією метою виконано дослідження термоелектричних властивостей тонких плівок $PbTe:Bi$, осаджених на підкладки із слюди та ситалу.

Експеримент

Леговані плівки $PbTe:Bi$ отримували осадженням з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі. У якості матеріалів підкладки вибирали на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Для плівок на підкладках із слюди були застосовані наступні технологічні режими: температура випарника під час осадження складала $T_B = 970$ К, а температуру підкладок варіювали $T_H = (420-470)$ К. Товщину плівок у межах (0.08-1.2) мкм задавали часом осадження в інтервалі (5-45) хв та визначали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4 та профілографа Dektak ХТ з використанням методів цифрової обробки зображень. При осадженні плівок на підкладки із ситалу, температура випарника змінювалася в інтервалі $T_B = (920 - 1020)$ К, температура підкладок складала $T_H = (420 - 520)$ К, а час осадження вибирався від $\tau = 3$ с до 120 с. Наявність спеціально розробленої пічки із п'яти нагрівників підкладки дозволяла отримати плівки різної товщини в одному технологічному процесі.

На вимірювальному зразку було нанесено чотири холлівські і два струмові контакти. Електричні параметри вимірювали у постійних електричному та магнітному полях. Магнітне поле напрямлене перпендикулярно до поверхні плівки при індукції 2 Тл. В якості омичних контактів використовували плівки срібла. Струм через зразок складав ~ 3 мА.

Структуру плівок досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA). Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11. Обробку результатів АСМ-досліджень здійснено у програмі Gwyddion (топология поверхні, розміри нанокристалів, тощо). АСМ зображення поверхні отриманих плівок показано на рис. 1, технологічні режими осадження плівок PbTe:Bi на підкладках слюди-мусковіт наведено у таблиці 1. Розміри зерен на поверхні кристалітів визначали через обробку зображень, отриманих на мікроскопі-твердомірі Nexus 412 А за допомогою спеціалізованого спеціалізованого програмного пакету HardworX компанії INNOVATEST.

Таблиця 1

Технологічні фактори осадження тонких плівок PbTe:Bi на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та їх морфологічна характеристики.

№ зразка	Матеріал підкладки	Температура випарника T_v , К	Температура підкладки T_o , К	Час наплення τ , с	Товщина d , нм	Середнє значення висоти h_c , нм	Середня шорсткість R , нм
2 м	слюда	970	470	300	320	16	1.8
4 м	слюда	970	470	900	670	47	2.2
7 м	слюда	970	420	900	1080	35	1.2
4 с	ситал	970	420	15	108	14	1.3
5 с	ситал	970	420	60	540	9	0.6
14 с	ситал	970	470	60	890	53	3.2

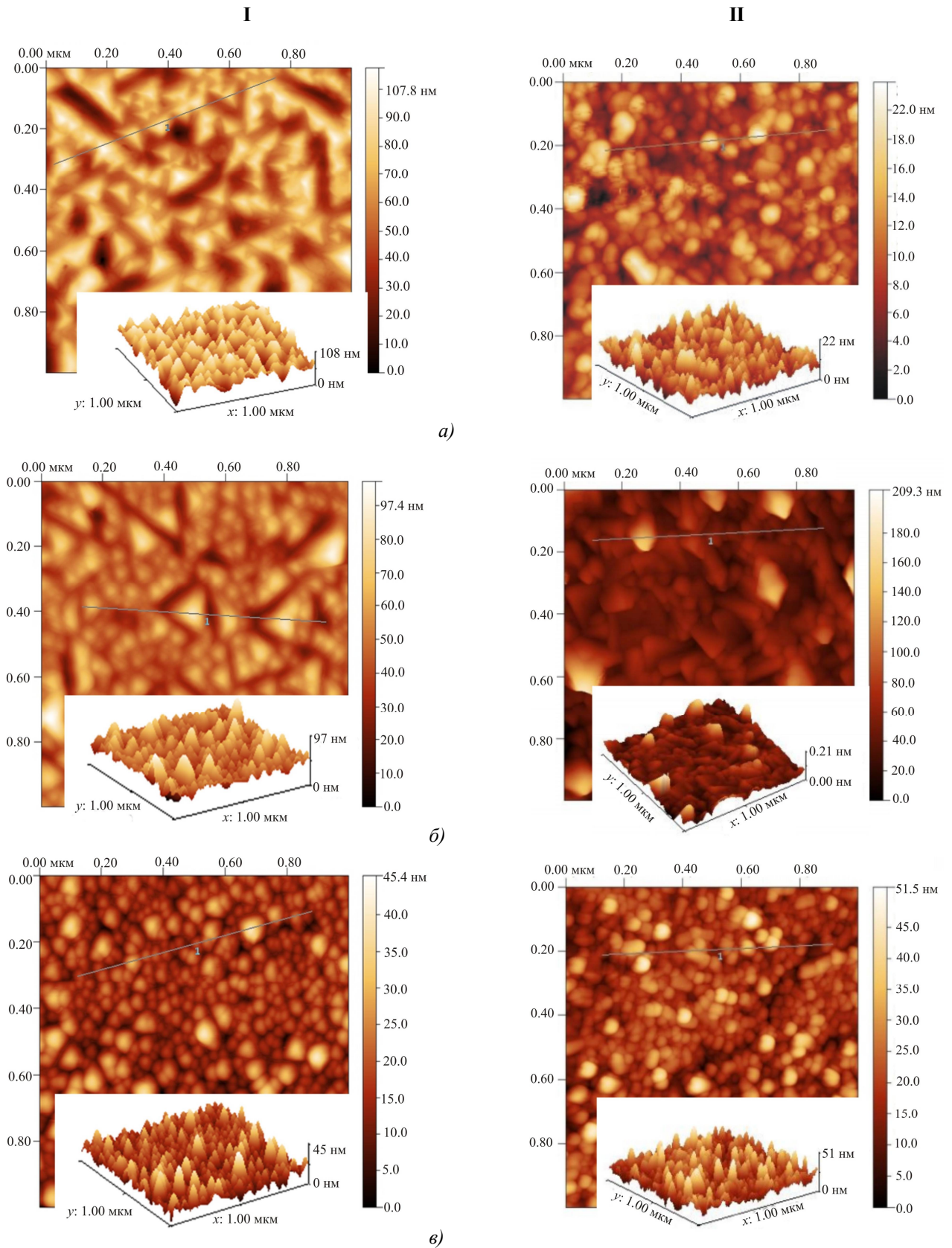


Рис. 1. 2D і 3D АСМ-зображення конденсатів РbТе:Ві, отриманих на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт (I) та ситалу (II) за різних технологічних факторів: а) $T_S = 420$ К, $T_E = 970$ К, $\tau = 900$ с (I), $\tau = 60$ с (II); б) $T_S = 470$ К, $T_E = 970$ К, $\tau = 900$ с (I), $\tau = 60$ с (II); в) $T_S = 470$ К, $T_E = 970$ К, $\tau = 300$ с (I), $\tau = 15$ с (II).

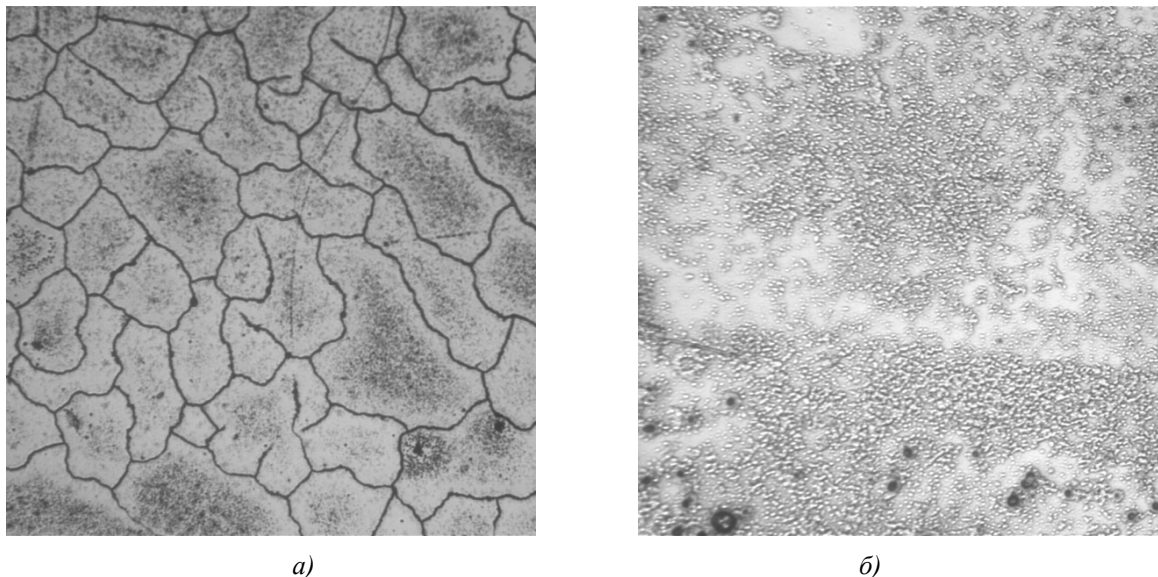


Рис. 2. Зображення поверхні плівок PbTe:Bi, осаджених на підкладки із слюди (а, зразок 4 м, табл. 1) та ситалу (б, зразок 14 с, табл. 1). Зображення поверхні отримано при 400-кратному збільшенні за допомогою оптичного мікроскопу-твердоміра Nexus 412 A (INNOVATEST).

Теорія

Для оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу необхідно коректно описати динаміку електронної та фононної підсистем матеріалу. Щодо об'ємних матеріалів, то ці питання для них досить добре описані, наприклад, в оглядах [28 – 32]. Часто з достатньо високою точністю можна обмежитися врахуванням розсіювання на акустичних фонах. Деколи певну роль може відігравати взаємодія носіїв заряду із оптичними фонами чи вакансіями, особливо, коли суттєвими є непружні ефекти електрон-фононної взаємодії чи розглядається сильно вироджений матеріал.

Якщо ж розглядати плівки, то для них потрібно розглядати додаткові механізми, які визначають розсіювання носіїв заряду. Зокрема, це вплив поверхні та меж зерен.

Врахування поверхневого розсіювання, а також ефектів, пов'язаних із розмірами може суттєво впливати на кінцеві властивості матеріалу [33]. Перші пояснення цих ефектів на прикладі металевих плівок було надано у роботах Фукса і Зондгеймера [34, 35]. Як показано у них, вплив поверхні та інтерфейсів визначається відповідним непружними розсіюваннями носіїв. Довжина ж вільного пробігу носіїв статистично рівномірно розподілена по об'ємі матеріалу. Тому вважається, що саме поверхня відіграє домінуючу роль у такому розподілі значень довжини вільного пробігу. Відповідно до цієї моделі, питомий опір визначається співвідношенням:

$$\frac{\rho_0}{\rho_{FS}} = \frac{k}{\Phi_p(k)} \quad (2)$$

де

$$\frac{k}{\Phi_p(k)} = \frac{1}{k} \frac{3}{2k^2} (1-p) \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1-e^{-kt}}{1-pe^{-kt}} dt. \quad (3)$$

Тут ρ_{FS} – питомий опір, обумовлений впливом поверхні плівки, ρ_0 – значення опору для об’ємного матеріалу, $k = t/\lambda_0$ – це співвідношення, у якому λ_0 є довжиною вільного пробігу в об’ємному матеріалі, p – частка пружно розсіяних електронів поверхнею плівки. Якщо $p = 0$, отримуємо максимальне значення для p , яке повністю відповідає розсіюванню на поверхні. За умови, що $p = 1$ маємо дзеркальні поверхні, що вказує на домінування розсіювання об’ємом та нехтуванням впливом поверхні.

Аналітично внесок цих механізмів у сумарну рухливість можна виразити у вигляді співвідношення:

$$\frac{\mu}{\mu_{об'ємні}} = 1 - \frac{3\lambda}{8D}(1-p), \quad (4)$$

де λ – довжина вільного пробігу, D – товщина плівки, p – коефіцієнт відбивання від поверхні.

Мейядес та Шацкіс розвинули теорію Фуксі і Зондгеймера для випадку врахування розсіювання носіїв на межах зерен [36]. Основним параметром при цьому вважався розмір зерна D :

$$\frac{\rho_0}{\rho_{MS}} = \left[1 - \frac{2}{3}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

Тут $\alpha = \lambda D(R/1-R)$, λ – довжина вільного пробігу R – коефіцієнт відбивання від меж зерен, який приймає значення від 0 до 1.

Тоді врахування впливу меж зерен на рухливість носіїв заряду визначається співвідношенням [36]:

$$\frac{\mu}{\mu_{об'ємні}} = \frac{1}{1 + 1.34(R/R-1)\lambda/d_{зерен}}, \quad (6)$$

де $d_{зерен}$ – середній розмір зерен.

У [37] для тонких плівок запропоновано певну комбіновану модель. Значення коефіцієнтів p і R при цьому бралися із експериментальних результатів. Відповідно, сумарний опір визначався:

$$\rho_{sum} = \rho_{FS} + \rho_{MS} - \rho_0. \quad (7)$$

Для найкращого узгодження із експериментальними даними вибиралися відповідні комбінації значень p та R [38].

Результати та обговорення

Аналіз АСМ зображень виконано із міркувань визначення впливу температури поверхні, часу осадження та матеріалу підкладки на поверхню отриманих конденсатів. Таким чином можна отримати інформацію про механізми зародження і росту отриманих тонких плівок. Теоретичні основи пояснення цих процесів досить повно сформовані у роботах [39, 40].

Як видно із рис. 1, незалежно від умов осадження та матеріалу підкладки, для тонких плівок PbTe:Bi характерним є утворення і зростання окремих структур пірамідальної форми.

Утворення тривимірних окремих зародків вказує на реалізацію механізму росту Фольмера-Вебера. Однак, спостерігаються певні відмінності, залежно від вибору матеріалу підкладки. Так, чітко видно, що на кристалічних підкладках із слюди ростуть пірамідальні наноутворення правильної огранки із трикутною основою. На полікристалічних підкладках із ситалу не спостерігається утворення об'єктів чіткої групи симетрії. Але в обох випадках можна стверджувати про певну рівномірність у розподіленні наноб'єктів по поверхні плівки, для яких як нормальні, так і латеральні розміри перевищують довжину вільного пробігу носіїв заряду і складають (50-200) нанометрів.

Ще одна закономірність, яку можна спостерігати полягає у тому, що при осадженні досліджуваного матеріалу на монокристалічні підкладки більш суттєвим фактором, який формує геометрію поверхневих наноструктур, є час осадження. Зміна температури підкладки незначно змінює їх середню висоту, у той час як зміна часу осадження (зменшення) спричинює утворення у рази менших наноутворень у латеральному напрямку. Щодо зміни підкладки на ситал, то можна побачити, що на розміри пірамідальних структур впливають і зміна часу осадження, і зміна температури підкладки. Але більш визначальним у їх геометрії є все ж таки вибір температури підкладки. Так, незначна зміна температури може спричинити збільшення розмірів наноутворень майже у 10 разів. Тому у випадку осадження на підкладки із ситалу можна однозначно твердити про реалізацію механізму Фольмера – Вебера. Щодо монокристалічних підкладок із слюди, то швидкість росту дещо повільніша, хоча час осадження для них був значно більшим. А виходячи із того, що монокристалічні підкладки є більш структурно досконалішими, можна припустити, що у цьому випадку більш очевидним може бути реалізація росту за механізмом Странскі-Крастанова, коли спершу реалізується пошаровий ріст, а тоді утворюються тривимірні острівці на поверхні.

З іншої сторони, для обох матеріалів підкладок спостерігається логарифмічний нормальний розподіл за висотами поверхневих наноструктур, який підтверджується даними АСМ та описано у [41]. Це свідчить про досконалість осадженого матеріалу у межах зерен. Тому при розгляді термоелектричних параметрів суттєвішими є ефекти, які реалізуються в об'ємних матеріалах та специфічні ефекти, пов'язані із впливом поверхні.

Як показано у [42], перехід від об'ємних матеріалів до плівкових суттєво знижує значення коефіцієнта теплопровідності. Згідно (1) це призводить до суттєвого зростання термоелектричної добротності.

Механізми розсіювання для об'ємних матеріалів, які визначають термоелектричні параметри, детально вивчалися авторами, наприклад, у [31]. Тому у даній публікації виконано оцінку ефектів, пов'язаних із поверхнею у загальне розсіювання носіїв заряду. Зокрема, виконано оцінку впливу поверхні згідно виразу (4) та впливу меж зерен згідно виразу (6). Аналіз виконано для тонких плівок, осаджених на різних підкладках, оскільки різна структура підкладки може сприяти реалізації різних механізмів розсіювання.

Щодо розрахункових значень, то слід звернути особливу увагу на значення довжини вільного пробігу носіїв. У різних роботах наводилися різні значення, які були, однак, приблизно одного порядку. Зокрема, отримано значення λ , яке складало 40 нм [43], 10 нм [44], чи інтервал від 10 нм до 100 нм [45]. Перші два значення є розрахунковими, отримані із перших принципів. Наші розрахунки, згідно методики [46] продемонстрували значення 72 нм, що добре узгоджується із результатами вище наведених досліджень.

Розміри зерен визначали за допомогою оптичного мікроскопа-твердоміра Nexus 412 A (INNOVATEST).

Технологічні режими та характеристики осаджених плівок наведено у табл. 2-3.

Таблиця 2

Технологічні параметри осадження тонких плівок РbТе:Ві, отриманих на підкладках із слюди-мусковіт (зразки 2м, 4м, 7м) та ситалу (зразки 4с, 5с, 14с).

№ зразка	Матеріал підкладки	Температура випарника T_v , К	Температура підкладки T_0 , К	Час наплення τ , с	Товщина d , нм	Розміри зерен, мкм	Середнє значення висоти h_c , нм	Середня шорсткість R , нм
2м	слюда	970	470	300	320	60	16	1.8
4м	слюда	970	470	900	670	80	47	2.2
7м	слюда	970	420	900	1080	65	35	1.2
4с	ситал	970	420	15	108	0.4	14	1.3
5с	ситал	970	420	60	540	0.8	9	0.6
14с	ситал	970	470	60	890	3	53	3.2

Таблиця 3

Експериментальні значення коефіцієнтів питомої електропровідності σ , Холла R_H , концентрації носіїв n (p) та рухливості носіїв заряду μ тонких плівок РbТе:Ві, отриманих на підкладках із слюди-мусковіт (зразки 2м, 4м, 7м) та ситалу (зразки 4с, 5с, 14с).

№ зразка	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	R_H , см ³ /Кл	n (p), см ⁻³	μ , см ² /Вс
2м	627	-0.039	$-1.6 \cdot 10^{20}$	24.2
4м	480	-0.030	$-2.1 \cdot 10^{20}$	14.4
7м	44.0	-0.101	$-6.2 \cdot 10^{20}$	4.4
4с	6.60	3.49	$8.3 \cdot 10^{19}$	23
5с	74.5	0.27	$8.3 \cdot 10^{19}$	20
14с	384	0.13	$8.3 \cdot 10^{19}$	51

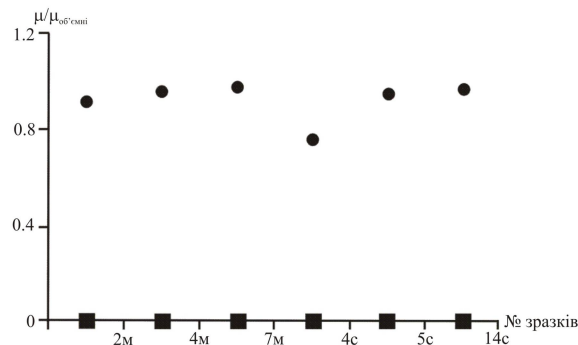


Рис. 3. Відношення $\mu/\mu_{об'ємні}$, отримане при врахуванні впливу поверхні (кружечки) та міжзеренних меж (квадрати).

Оцінка впливу розсіювання носіїв заряду на поверхні та міжзеренних межах продемонстрована на рис. 3. Близькість співвідношення $\mu/\mu_{об'ємні}$ до одиниці свідчить, що сумарна рухливість, яка отримується із врахуванням правила Маттісена, визначається, в основному, механізмами розсіювання, притаманними об'ємним матеріалам (розсіювання на фонах чи вакансіях). Чим більше відхилення від одиниці, тим більший вплив поверхневих ефектів. Як видно із рис. 3, врахування саме впливу поверхні μ_{FS} (теорія Фукса та Зондгеймера) є суттєвим для зразка 4 с. Це добре пояснюється, якщо проаналізувати товщини всіх досліджуваних плівок. Саме для цього зразка товщина є найменшою і складає 108 нм (табл. 2).

Якщо ж розглянути вплив міжзеренних меж, то для всіх плівок цей ефект буде домінуючим (крива 2 – рис. 3) та визначатиметься через рухливість μ_{MS} (теорія Мейядеса та Шацкіса).

Вплив товщини плівки D добре узгоджується із експериментальними даними та застосуванню комбінованої моделі ($\mu_{FS} + \mu_{MS}$) для кількісної оцінки вкладів поверхні та меж зерна до значень рухливості та коефіцієнта питомої електропровідності. Добре узгодження розрахунку та експериментальних даних відбувається при умові, якщо коефіцієнти відбивання p і R змінюються з товщиною. Це може мати місце, коли основний внесок у вимірювані величини спричинює врахування меж зерен. Тобто, можна припустити, що при збільшенні товщини плівки на перших етапах ключову роль відіграє процеси росту плівки, які відповідають за формування меж зерен та спричинюють високі значення провідності (плівки на слюді 2 м, 4 м, табл. 2). Ці результати добре узгоджуються з даними [38], де автори аналізують кореляції між товщиною та розмірами поверхневих утворень з часом росту.

Висновки

Визначено роль ефектів, пов'язаних із поверхнею при аналізі механізмів розсіювання носіїв заряду та, відповідно, їх вплив на термоелектричні властивості тонких плівок. Встановлено домінуючий вплив розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах (теорія Мейядеса та Шацкіса), незалежно від розмірів зерен. Вплив поверхні, який описано теорією Фукса й Зондгеймера стає суттєвим при зменшенні товщини плівок. Зокрема, для PbTe:Bi поверхня плівки суттєво впливає на транспортні явища для товщин ~ 100 нм, тобто для тонких плівок, товщини яких мають порядок, сумірний із довжиною вільного пробігу. Отримані результати дозволяють задавати технологічні режими для оптимізації параметрів матеріалу з метою отримання максимальних значень термоелектричної добротності.

Література

1. Anatyshuk L. I. Current status and some prospects of thermoelectricity. *Journal of Thermoelectricity*, 2, 2007, 7.
2. Rowe D. M. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press, 2005.
3. Bell L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321(5895), 2008, 1457-1461.
4. Mamur H., Ahiska R. A review: Thermoelectric generators in renewable energy. *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, 4(1), 2014, 128-136.
5. Anatyshuk L. I., Rozver Y. Y., Misawa K., & Suzuki N. Thermal generators for waste heat utilization. In *Thermoelectrics, 1997. Proceedings ICT'97. XVI International Conference on* (pp. 586-587). IEEE (1997, August).

6. LeBlanc S., Yee S. K., Scullin M. L., Dames C., & Goodson K. E. Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 2014, 313-327.
7. Snyder G. J. and Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 7, 2008, 105-114.
8. Zhang Q., Liao B., Lan Y., Lukas K., Liu W., Esfarjani K., ... & Ren Z. High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(33), 2013, 13261-13266.
9. Ren Z., Zhang Q., & Chen G. U.S. Patent No. 9,905,744. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2018.
10. Pei Y. Z., Shi X. Y., LaLonde A., Wang H., Chen L. D. and Snyder G. J. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature* 473, 2011, 66-69.
11. Mao J., Shuai J., Song S., Wu Y., Dally R., Zhou J., ... & Wilson S. Manipulation of ionized impurity scattering for achieving high thermoelectric performance in n-type Mg₃Sb₂-based materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 201711725.
12. Horichok I., Ahiska R., Freik D., Nykyruy L., Mudry S., Matkivskiy O., & Semko T. Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the Ag-Pb-Sb-Te System. *Journal of Electronic Materials*, 45(3), 2016, 1576-1583.
13. Haluschak M.O., Mudryi S.I., Lopyanko M.A., et al. Phase composition and thermoelectric properties of materials in Pb-Ag-Te system. *Journal of Thermoelectricity*, 3, 2016, 34-39.
14. Шостаковський П. Термоелектрические генераторы промышленного применения. *Современная электроника*, (1), 2016, 2-5.
15. Dashevsky Z., Kreizman R., & Dariel M. P. Physical properties and inversion of conductivity type in nanocrystalline PbTe films. *Journal of applied physics*, 98(9), 2005, 094309.
16. Фреїк Д. М., Чобанюк В. М., & Никируй Л. І. Напівпровідникові тонкі плівки—сучасний стан (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(3), 2006, 405-417.
17. Bulman G., Barletta P., Lewis J., Baldasaro N., Manno M., Bar-Cohen A., & Yang B. Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature communications*, 7, 2016, 10302.
18. Baumgart H., Chen X., Lin P., & Zhang K. Review of Recent Progress in Nanoscaled Thermoelectric Thin Films. In *Meeting Abstracts (No. 27, pp. 1166-1166)*. The Electrochemical Society (2017, September).
19. Böttner H., Chen G., & Venkatasubramanian R. Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications. *MRS bulletin*, 31(3), 2006, 211-217.
20. Hicks L. D., & Dresselhaus M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19), 1993, 12727.
21. Lan Y., Minnich A. J., Chen G., & Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure of merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 20(3), 2010, 357-376.
22. Anatyshuk L. I., & Luste O. J. Physical principles of microminiaturization in thermoelectricity. In *Thermoelectrics, 1996., Fifteenth International Conference on (pp. 279-287)*. IEEE (1996, March).
23. Alam H., & Ramakrishna S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano energy*, 2(2), 2013, 190-212.
24. Ding D., Wang D., Zhao M., Lv J., Jiang H., Lu C., & Tang Z. Interface Engineering in Solution Processed Nanocrystal Thin Films for Improved Thermoelectric Performance. *Advanced Materials*, 29(1), 2017, 1603444.

25. Venkatasubramanian R., Silvola E., Colpitts T., & O'quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. In *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 120-125) (2011); Moorthy, S. B. K. (Ed.). *Thin film structures in energy applications*. Springer (2015).
26. Moskalyk I. A. Про використання термоелектричних приладів у кріохірургії. *Фізика і хімія твердого тіла*, 16(4), 2015, 742-746.
27. Bulman G., Barletta P., Lewis J., Baldasaro N., Manno M., Bar-Cohen A., & Yang B. Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature communications*, 7, 2016, 10302.
28. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца, *ФТП*, 31, 1997, 217–220.
29. Bilc D. I., Mahanti S. D., and Kanatzidis M. G. Electronic transport properties of PbTe and AgPb m SbTe 2+ m systems, *Physical Review B* 74, 12, 2006, 125202.
30. Ahmad Salameh, and Mahanti S. D. Energy and temperature dependence of relaxation time and Wiedemann-Franz law on PbTe, *Physical Review B* 81, 16, 2010, 165203.
31. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Рувінський М.А., Шперун В.М. and Нижникевич В.В. Розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю n-типу. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(4), 2001, 681-685.
32. HoSung Lee. A theoretical model of thermoelectric transport properties for electrons and phonons, *Journal of Electronic Materials* 45, 2, 2016, 1115-1141.
33. Панченко О. А., & Сологуб С. В. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*, 4(1), 2003, 7-42.
34. Fuchs K., The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34, 1938, 100.
35. Sondheimer E. H., The mean free path of electrons in metals, *Adv. Phys.* 1, 1952, 1.
36. Mayadas A. F. and Shatzkes M., Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces, *Phys. Rev. B*, 1, 1970, 1382.
37. Durkan C., Welland M.E., Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires, *Phys. Rev.*, B 61, 2000, 14215.
38. Camacho J.M., Oliva A.I., Surface and grain boundary contributions in the electrical resistivity of metallic nanofilms, *Thin Solid Films* 515(4), pp. 2006, 1881-1885.
39. Венгреневич Р. Д., Іванський Б. В., & Москалюк А. В. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера, *Фізика і хімія твердого тіла*, 10(1), 2009, 19-23.
40. Ivanskii B. V., Vengrenovich R. D., Kryvetskyi V. I., & Kushnir Y. M. Ostwald Ripening of the InAsSbP/InAs (100) Quantum Dots in the Framework of the Modified LSW Theory, *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 9(2), 2017, 2025-1.
41. Saliy Y., Ruvinskiy M. and Nykyruy L. Statistics of nano-objects characteristics on the surface of PbTe: Bi condensate deposited on ceramic, *Modern Physics Letters B*, 31(03), 2017, 1750023.
42. Nykyruy L.I., Ruvinskiy M.A., Ivakin E.V., Kostyuk O.B., Horichok I.V., Kisialiou I.G., Yavorskyu Y.S., Hrubyak A.B. Low-Dimensional Systems on the Base of PbSnAgTe Compounds for Thermoelectric Application, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2018 (in print); doi: 10.1016/j.physe.2018.10.020.
43. Song Q., Liu T.H., Zhou J., Ding Z. and Chen G. Ab initio study of electron mean free paths and thermoelectric properties of lead telluride, *Materials Today Physics*, 2, 2017, 69-77.
44. Peng-Xian L. and Ling-Bo Q. Electronic structure, lattice dynamics and thermoelectric properties

- of $PbTe$ from first-principles calculation, Chinese Physics Letters, 30(1), 2013, 017101.
45. Liu T.H., Zhou J., Li M., Ding Z., Song Q., Liao B., Fu L. and Chen G. Electron mean-free-path filtering in Dirac material for improved thermoelectric performance, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 201715477.
46. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Класичні розмірні ефекти в плівках $n-PbTe$, Фізика і хімія твердого тіла, 16(4), 2015, 661-666.

Надійшла до редакції 12.06.2018

Никируй Л.І. канд. физ.-мат. наук, професор¹,
Возняк О.М. канд. физ.-мат. наук¹,
Яворський Я.С. канд. физ.-мат. наук¹,
Шендеровський В.А. доктор физ.-мат. наук, професор²,
Дзумедзей Р.О.¹, **Костюк О.Б.**¹,
Запухляк Р.И. канд. физ.-мат. наук, доцент¹

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
ул. Шевченка, 57, г. Івано-Франківськ, 76018, Україна,

²Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46,
г. Київ, 02000, Україна

ВЛИЯНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $PbTe:Bi$

Исследовано влияние технологических факторов осаждения тонких пленок методом открытого испарения в вакууме на реализацию процессов рассеяния носителей заряда. Для пленок $PbTe:Bi$, осажденных на подложки (0001) слюды-мусковит и ситалла определен взнос в транспортные явления механизмов рассеяния носителей, связанных с поверхностью (теория Фукса и Зондгеймера) и с границами зерен (теория Мейядеса и Шацкиса). Выбором типа материала подложки и температурных режимов осаждения изменяли структуру поверхности пленки и, соответственно, значения термоэлектрических параметров исходного материала. В частности, подбор экспериментальных режимов позволяет манипулировать размерами зерен и толщиной пленки. Стеклокерамические подложки из ситалла способствуют получению существенно меньших размеров зерен исходных пленок в сравнении с использованием подложек из слюды. Показано, что эффекты, связанные с рассеянием на границах зерен, являются доминирующими для всех пленок. Поверхностные же эффекты становятся существенными только для достаточно тонких пленок, толщина которых соразмерна с длиной свободного пробега носителей заряда. Библ. 46, рис. 3.

Ключевые слова: термоэлектричество, тонкие пленки, поверхность, границы зерен, рассеяние носителей заряда.

**L.I. Nykyruy Ph.D. Proffesor¹, O.M. Voznyak Ph.D. Proffesor¹,
Y.S. Yavorskiy Ph.D¹, V.A. Shenderovskiy Dr.Sci., Profesor²,
R.O. Dzumedzey¹, O.B. Kostyuk¹, R.I. Zapukhlyak Ph.D.¹**

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko
Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,

²Institute of Physics NAS of Ukraine, 46, Nauky Av., Kyiv, 02000, Ukraine

INFLUENCE OF THE BEHAVIOR OF CHARGE CARRIERS ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF PbTe:Bi

The influence of technological factors of thin film deposition by the method of open evaporation in vacuum on the realization of charge carrier scattering processes is investigated. The contribution to the transport phenomena of carrier scattering for PbTe:Bi films deposited on the muscovite mica and glass ceramic (sitall) (0001) substrates are determined. In particular, the surface-bound carriers (Fuchs and Sondheimer theory) and grain boundaries (Meijdes and Shatskis theory) are analyzed. The choice of the type of substrate material and the temperature modes of the deposition changed the structure of the film surface and, accordingly, the values of thermoelectric parameters of the initial material. In particular, the selection of experimental modes allows manipulating the grain size and the thickness of the film. Glass ceramic (sitall) substrates contribute to a significantly smaller grain size compared with the use of mica substrates. It is shown that the effects of grain boundaries scattering are dominant for all films. The surface effects are only significant for sufficiently thin films the thickness of which is commensurate with the mean free path of charge carriers. Bibl. 46, Fig 3.

Key words: thermoelectricity, thin films, surface, grain boundaries, charge carrier scattering.

References

1. Anatyshuk L. I. (2007). Current status and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7.
2. Rowe D. M. (2005). *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press.
3. Bell L. E. (2008). Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321(5895), 1457-1461.
4. Mamur H., Ahiska R. (2014). A review: Thermoelectric generators in renewable energy. *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, 4(1), 128-136.
5. Anatyshuk L. I., Rozver Y. Y., Misawa K., & Suzuki N. (1997). Thermal generators for waste heat utilization. *Proceedings of XVI International Conference on Thermoelectrics (Dresden, Germany, August 1997)* (pp. 586-587).
6. LeBlanc S., Yee S. K., Scullin M. L., Dames C., & Goodson K. E. (2014). Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 313-327.
7. Snyder G. J. and Toberer E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 7, 105-114.
8. Zhang Q., Liao B., Lan Y., Lukas K., Liu W., Esfarjani K., ... & Ren Z. (2013). High thermoelectric

- performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(33), 13261-13266.
9. Ren Z., Zhang Q., & Chen G. U.S. Patent No. 9,905,744. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2018.
 10. Pei Y. Z., Shi X. Y., LaLonde A., Wang H., Chen L. D. and Snyder G. J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473, 66-69.
 11. Mao J., Shuai J., Song S., Wu Y., Dally R., Zhou J., ... & Wilson S. (2017). Manipulation of ionized impurity scattering for achieving high thermoelectric performance in n-type Mg₃Sb₂-based materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 201711725.
 12. Horichok I., Ahiska R., Freik D., Nykyruy L., Mudry S., Matkivskiy O., & Semko T. (2016). Phase content and thermoelectric properties of optimized thermoelectric structures based on the Ag-Pb-Sb-Te system. *J. Electronic Materials*, 45(3), 1576-1583.
 13. Haluschak M.O., Mudryi S.I., Lopyanko M.A., et al. (2016). Phase composition and thermoelectric properties of materials in Pb-Ag-Te system. *J. Thermoelectricity*, 3, 34-39.
 14. Shostakovski P. (2016). The manufactured thermoelectric generators. *Modern Electronics*, 1, 2-5.
 15. Dashevsky Z., Kreizman R., & Dariel M. P. (2005). Physical properties and inversion of conductivity type in nanocrystalline PbTe films. *J. Applied Physics*, 98(9), 094309.
 16. Freik D.M., Chobanyuk V.M., Nykyruy L.I. (2006). Semiconductors thin films – modern state (the review). *Physics and Chemistry of Solid State*, 7(3), 405-417.
 17. Bulman G, Barletta P., Lewis J., Baldasaro N., Manno M., Bar-Cohen A., & Yang B. (2016). Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature Communications*, 7, 10302.
 18. Baumgart H., Chen X., Lin P., & Zhang K. (2017). Review of recent progress in nanoscaled thermoelectric thin films. *The Electrochemical Society Meeting Abstracts* (2017, September) (No. 27, pp. 1166-1166).
 19. Böttner H., Chen G., & Venkatasubramanian R. (2006). Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications. *MRS Bulletin*, 31(3), 211-217.
 20. Hicks L. D., & Dresselhaus M. S. (1993). Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19), 12727.
 21. Lan Y., Minnich A. J., Chen G., & Ren Z. (2010). Enhancement of thermoelectric figure of merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 20(3), 357-376.
 22. Anatyshuk L. I. & Luste O. J. (1996). Physical principles of microminiaturization in thermoelectricity. *Proc Fifteenth International Conference on Thermoelectrics* (Pasadena, USA, 1996, March) (pp. 279-287).
 23. Alam H., & Ramakrishna S. (2013). A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, 2(2), 190-212.
 24. Ding D., Wang D., Zhao M., Lv J., Jiang H., Lu C., & Tang Z. (2017). Interface engineering in solution of processed nanocrystal thin films for improved thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 29(1), 1603444.
 25. Venkatasubramanian R., Silvola E., Colpitts T., & O'quinn B. (2011). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. In *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 120-125) (2011); Moorthy, S. B. K. (Ed.). *Thin film structures in energy applications*. Springer, 2015.
 26. Moskalyk I. A. (2015). About the use of thermoelectric devices in cryosurgery. *Physics and Chemistry of Solid State*, 16(4), 742-746. Bulman G, Barletta P., Lewis J., Baldasaro N., Manno M., Bar-Cohen A., & Yang B. (2016).

27. Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature Communications*, 7, 10302.
28. Zayachuk D.M. (1997). On the question of the dominant scattering mechanisms in lead telluride. *Semiconductors*, 31, 217–220.
29. Bile D. I., Mahanti S. D., and Kanatzidis M. G. (2006). Electronic transport properties of PbTe and AgPb m SbTe 2+ m systems. *Physical Review B* 74, 12, 125202.
30. Ahmad Salameh, and Mahanti S. D. (2010). Energy and temperature dependence of relaxation time and Wiedemann-Franz law on PbTe. *Physical Review B* 81, 16, 165203.
31. Freik D.M., Nykyruy L.I., Ruvinskiy M.A., Shperun V.M. and Nyzhnykevych V.V. (2001). Scattering of current carriers in n-type lead chalcogenides crystals. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2(4), 681-685.
32. Lee HoSung. (2016). A theoretical model of thermoelectric transport properties for electrons and phonons. *J. Electronic Materials* 45, 2, 1115-1141.
33. Panchenko O.A., Sologub S.V. (2003). Dimensional phenomena and surface scattering of current carriers in metals (review). *Physics and Chemistry of Solid State*, 4(1), 7-42.
34. Fuchs K. (1938). The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34, 100.
35. Sondheimer E. H. (1952). The mean free path of electrons in metals. *Adv. Phys.* 1, 1.
36. Mayadas A. F. and Shatzkes M. (1970). Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Phys. Rev. B*, 1, 1382.
37. Durkan C., Welland M.E. (2000). Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires. *Phys. Rev. B*, 61, 14215.
38. Camacho J.M., Oliva A.I. (2006). Surface and grain boundary contributions in the electrical resistivity of metallic nanofilms. *Thin Solid Films* 515(4), 1881-1885.
39. Vengrenovych R.D., Ivanskyy B.V., Moskalyuk A.V. (2009). The theory of Lifshitz-Slyozov-Wagner. *Physics and Chemistry of Solid State*, 10(1), 19-23.
40. Ivanskii B. V., Vengrenovich R. D., Kryvetskyi V. I., & Kushnir Y. M. (2017). Ostwald ripening of the InAsSbP/InAs (100) quantum dots in the framework of the modified LSW theory. *J. Nano-and Electronic Physics*, 9(2), 2025-1.
41. Saliy Y., Ruvinskiy M. and Nykyruy L. (2017). Statistics of nano-objects characteristics on the surface of PbTe: Bi condensate deposited on ceramic. *Modern Physics Letters B*, 31(03), 1750023.
42. Nykyruy L.I., Ruvinskiy M.A., Ivakin E.V., Kostyuk O.B., Horichok I.V., Kisialiou I.G., Yavorsky Y.S., Hrubbyak A.B. (2018). Low-dimensional systems on the base of PbSnAgTe compounds for thermoelectric application. *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures* (in print); doi: 10.1016/j.physe.2018.10.020.
43. Song Q., Liu T.H., Zhou J., Ding Z. and Chen G. (2017). Ab initio study of electron mean free paths and thermoelectric properties of lead telluride. *Materials Today Physics*, 2, 69-77.
44. Peng-Xian L. and Ling-Bo Q. (2013). Electronic structure, lattice dynamics and thermoelectric properties of PbTe from first-principles calculation. *Chinese Physics Letters*, 30(1), 017101.
45. Liu T.H., Zhou J., Li M., Ding Z., Song Q., Liao B., Fu L. and Chen G. (2018). Electron mean-free-path filtering in Dirac material for improved thermoelectric performance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201715477.
46. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B. and Dzundza B.S. (2015). Classic size effects in n-PbTe films. *Physics and Chemistry of Solid State*, 16(4), 661-666.
47. *Physics and Chemistry of Solid State*, 16(4), 661-666.

Submitted 12.06.2018



Гайдар Г.П.

**Гайдар Г.П. доктор фіз.-мат. наук, ст. н. с.¹,
Баранський П.І. доктор фіз.-мат. наук,
професор²**



Баранський П.І.

¹Інститут ядерних досліджень НАН України
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна;
e-mail: gaidar@Kinr.Kiev.ua

²Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна

КОНЦЕНТРАЦІЙНІ І ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРУЖНО ДЕФОРМОВАНОГО КРЕМНІЮ

Досліджено концентраційні і температурні залежності термоЕРС, тензотермоЕРС, анізотропії термоЕРС і термоелектричної добротності недеформованих і одночасно пружно деформованих кристалів n-Si. Встановлено, що, незважаючи на велику теплопровідність, яка зростає в n-Si зі зниженням температури, ці кристали (в пружно деформованому стані) можуть мати термоелектричну добротність, порівнянну з добротністю найбільш використовуваних термоелектрично-анізотропних матеріалів. Показано, що анізотропія термоЕРС деформованого n-Si, яка визначає чутливість анізотропного термоелемента, перевищує Δα традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів на два-три порядки. Бібл. 23, рис. 5, табл. 3.

Ключові слова: кремній, одночасна пружна деформація, термоЕРС, тензотермоЕРС, анізотропія термоЕРС, термоелектрична добротність.

Вступ

Упродовж останніх років в області термоелектричного перетворення одержано принципово нові результати, які стосуються розробки високоефективних термоелектричних матеріалів, методів розрахунку та оптимізації термоелектричних приладів, створення нових типів термоелементів тощо [1 – 3]. Термоелектричні явища одержують все більш широке практичне застосування [4]. На сьогодні проблема підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів ($ZT > 1$) на основі як традиційних об'ємних напівпровідників, так і просторово-неоднорідних матеріалів, розміри неоднорідностей яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів або фононів, є вельми актуальною і перспективною [5, 6].

Створення ефективних термоелектричних перетворювачів висуває до сучасних матеріалів електронної техніки досить складні вимоги, які не обмежуються розглядом лише динаміки електронів, але рівною мірою стосуються й фононної підсистеми [7]. Адже безрозмірний коефіцієнт термоелектричної добротності $ZT = \alpha^2 \sigma T / \chi$ визначається, крім диференційної термоЕРС α та електропровідності σ , ще й коефіцієнтом теплопровідності χ матеріалу. Таким

чином, термоелектричні матеріали повинні бути хорошими провідниками та одночасно мати низьку теплопровідність.

Донедавна вважалося, що для термоелектричних застосувань кремній зовсім непридатний, оскільки його теплопровідність досить висока внаслідок великого фононного внеску. Проте, термоелектричний кремній нового покоління (у вигляді кремнієвих наноструктур і нанодротів) може значно поліпшити деякі вже сьогодні існуючі пристрої (зокрема паливні елементи), а також забезпечити появу нових продуктів на світовому ринку побутової електроніки [7 – 11].

Для того, щоб використовувати напівпровідникові матеріали, які на сьогоднішній день не вважаються термоелектрично-високоєфективними, потрібно шукати принципово нові підходи, які зможуть не тільки підвищувати термоЕРС α , або її анізотропію $\Delta\alpha$, але й істотно знижувати теплопровідність системи χ , що, ймовірно, забезпечить підвищення термоелектричної добротності Z навіть на основі використання матеріалів, подібних до кремнію (або й самого кремнію). Резервом у цьому плані є здатність направленої пружної деформації істотно підвищувати анізотропію термоЕРС $\Delta\alpha$ у тих випадках, коли технічні складнощі, пов'язані з необхідністю використання зазначеної деформації кристалів, не будуть суттєвими. Варто зауважити, що при дослідженні одноіодно деформованих напівпровідників експерименти, проведені в області прояву ефекту електрон-фононного захоплення, дозволяють визначати важливі параметри й характеристики електрон-фононної взаємодії і можуть мати важливе прикладне значення.

Мета даної роботи полягала у встановленні особливостей концентраційних і температурних залежностей термоелектричних характеристик (термоЕРС, тензотермоЕРС, анізотропії термоЕРС, термоелектричної добротності) одноіодно деформованих монокристалів *n-Si*, що необхідно брати до уваги при розрахунках різних ефектів на основі теорії анізотропного розсіювання.

Залежності термоелектричних характеристик від концентрації електронів у пружно деформованих кристалах *n-Si*

Пошук нових термоелектричних матеріалів і методів створення анізотропії термоЕРС є важливим завданням, оскільки існує обмежене число термоелектрично-анізотропних матеріалів. До того ж, значення анізотропії термоЕРС цих матеріалів $\Delta\alpha$ зазвичай не перевищує $0.2 \div 0.3$ мВ/К (за температур $300 \div 400$ К [12]) (див. табл. 1), причому у разі зниження температури анізотропія термоЕРС зменшується (а в деяких матеріалах навіть змінює знак [12, 13]) і при $T = 150 \div 200$ К становить кілька десятків мкВ/К.

Існуючі термоелементи, залежно від принципу їхньої дії, умовно можна розділити на дві категорії: а) звичайні (так звані ізотропні) термоелементи, б) анізотропні термоелементи, які створюються на основі термоелектрично-анізотропних кристалів.

Таблиця 1

Характеристики деяких термоелектрично-анізотропних матеріалів [12]

Матеріал	T, K	$\Delta\alpha, mV/K$	$\sigma, \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	$\chi, \frac{Wt\cdot cm^{-1}}{K^{-1}}$	Z_{a}, K^{-1}
<i>Bi</i>	350	0.054	$9.9 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{-2}$	$0.9 \cdot 10^{-4}$
<i>Sb</i>	300	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^4$	0.18	$2.7 \cdot 10^{-5}$
<i>Cd</i>	300	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^5$	0.92	$3.8 \cdot 10^{-7}$

Продовження таблиці 1

<i>CdSb</i>	400	0.280	$4 \cdot 10$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$
<i>MnSi_{1.7}</i>	300	0.055	490	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$
<i>Te</i>	300	0.130	4.0	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$9.3 \cdot 10^{-7}$
<i>Zn_{0.1}Cd_{0.9}Sb</i>	400	0.190	5	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$

Термоелектрична добротність Z звичайного термоелемента визначається термоелектричною добротністю його гілок [14].

$$Z = \left[\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 / \sqrt{Z_1} + \alpha_2 / \sqrt{Z_2}} \right]^2, \quad (1)$$

при цьому

$$Z_1 = \frac{\sigma_1}{\chi_1} \alpha_1^2, \quad Z_2 = \frac{\sigma_2}{\chi_2} \alpha_2^2 \quad (2)$$

(Z_i , α_i , σ_i і χ_i , де $i=1$ чи 2 , – добротність, термоЕРС, питома електропровідність і теплопровідність відповідної гілки термоелемента).

Найважливішими характеристиками, що визначають придатність термоелектрично-анізотропних матеріалів до їхнього практичного використання, є анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha$ і термоелектрична добротність Z_a . Анізотропія термоЕРС визначається різницею головних значень тензора термоЕРС:

$$\Delta\alpha = \alpha_{ii} - \alpha_{KK}. \quad (3)$$

Термоелектрична добротність анізотропних термоелементів визначається, в основному, анізотропією термоЕРС [15]:

$$Z_a = \frac{\bar{\sigma}}{4\bar{\chi}} (\Delta\alpha)^2, \quad (4)$$

де $\bar{\sigma}$ і $\bar{\chi}$ – певні комбінації компонентів тензорів електро- і теплопровідності. Вигляд цих комбінацій залежить як від властивостей напівпровідника, так і від конструкції термоелемента на його основі.

Для анізотропного термоелемента і деяких типів вихрових термоелементів [1] комбінація компонент тензора електропровідності, що входить в (4), може бути представлена у вигляді:

$$\bar{\sigma} = 2 \frac{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}, \quad \bar{\chi} = \frac{\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}}{2}, \quad (5)$$

де σ_i і χ_i ($i = \parallel$ та \perp) – головні значення тензорів електро- і теплопровідності.

Значення $\sigma_{\parallel} = 1/\rho_{\parallel} = 1/\rho_{\infty}$ вимірювали безпосередньо на сильно деформованому уздовж кристалографічного напрямку [001] *n-Si*. Тут ρ_{\parallel} – питомий опір вздовж довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда, ρ_{∞} – питомий опір при $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$, \vec{J} – густина

струму, що пропускали крізь зразок при вимірюванні тензоопору та електропровідності σ . Значення σ_{\perp} обчислювали за формулою

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{2} (3\sigma_0 - \sigma_{\parallel}), \quad (6)$$

де σ_0 – питома електропровідність кристала при $X = 0$.

Чутливість звичайних термоелементів прямо пропорційна термоЕРС, а анізотропних термоелементів – анізотропії термоЕРС використовуваних термоелектричних матеріалів.

Кремній має велику теплопровідність, яка зі зниженням температури до $20 \div 40$ К тільки зростає [16], що й стримує здебільшого застосування *n-Si* в якості термоелектричного матеріалу для знижених температур. Поряд із цим кристали *n-Si* мають низку переваг, до яких можна віднести наступні: 1) зростання (внаслідок прояву електрон-фононного захоплення) термоЕРС зі зниженням температури до $20 \div 40$ К; 2) багаторазове (у $3 \div 4$ рази) зростання термоЕРС і поява великої анізотропії термоЕРС [17] (у разі майже незмінної теплопровідності [18]) в умовах накладання на кристал направлено механічного деформуючого зусилля $X \geq 0.6$ ГПа. Зазначені переваги кремнію дозволяли сподіватися, що в дослідях з ним (навіть в області температур $77 \div 85$ К) можна буде отримати задовільні значення Z і термоелектричної чутливості, що й було перевірено експериментально.

Вимірювання проводили на монокристалах *n-Si* з домішкою фосфору в інтервалі концентрацій носіїв заряду від $1.9 \cdot 10^{13}$ до $2.6 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Механічне напруження $0 \leq X \leq 1.2$ ГПа прикладали в кристалографічному напрямку $\vec{X} \parallel [001] \parallel \nabla T$ (або \vec{J}), де ∇T – градієнт температури, який використовували у ході вивчення тензотермоЕРС (при $T = 85$ К). Тензоопір кристалів вимірювали в умовах $\vec{X} \parallel [001] \parallel \vec{J}$ при $T = 77$ К. Різниці температур при визначенні термоЕРС і теплопровідності вимірювали за допомогою мідь-константанових термопар. Теплопровідність визначали за результатами вимірювань теплового потоку крізь зразок. Потік тепла крізь зразок одержували за допомогою датчиків теплового потоку. Електропровідність σ , рухливість μ і концентрацію носіїв заряду n_e визначали загальноприйнятим способом. Значення анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ (де α_{\parallel} і α_{\perp} – термоЕРС уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда) розраховували за методикою, описаною в праці [19].

Основні характеристики досліджуваних зразків наведено в табл. 2 та на рис. 1 і 2, де σ_0 і σ_{∞} , α_0 і α_{∞} , Z_0 і Z_{∞} – значення провідності, термоЕРС і добротності недеформованих і сильно деформованих кристалів *n-Si*; $\Delta\alpha$ і Z_a – анізотропія термоЕРС і добротність анізотропного термоелемента (на основі сильно деформованого *n-Si*).

Таблиця 2

Характеристики досліджуваних зразків n-Si

№ зразка	$n_e \cdot 10^{-14}$, см ⁻³	$\mu_{77\text{К}}$, см ² /В·с	$\sigma_{0\ 77\text{К}}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$\sigma_{\infty\ 77\text{К}}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	0.19	19250	$6.28 \cdot 10^{-2}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$
2	1.29	18700	$4.35 \cdot 10^{-1}$	$1.15 \cdot 10^{-1}$
3	6.55	14550	1.71	$5.48 \cdot 10^{-1}$

Продовження таблиці 2

4	20.0	9300	3.23	1.24
5	62.1	6400	6.45	2.58
6	260	1800	7.14	3

На правій шкалі рис. 2 з метою порівняння нанесено значення Z_a найбільш використовуваних матеріалів з анізотропною термоЕРС (наприклад, для вісмуту Ві $Z_a = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, але анізотропія термоЕРС складає лише $\Delta\alpha = 0.054 \text{ мВ/К}$ [12]). Індексом (0) позначають величини, які вимірювали в умовах відсутності механічного навантаження на зразку (при $X=0$), а індексом (∞) – величини, які вимірювали за таких значень $X \rightarrow \infty$ ($X \geq 0.6 \text{ ГПа}$), що виводять ці величини на насичення.

Значення Z_0 і Z_∞ розраховували за допомогою виразів типу (2), а Z_a – з використанням виразів (4) і (5). Значення електропровідності вздовж (σ_{\parallel}) і поперек (σ_{\perp}) довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда одержували з даних по тензоопору. Зміни тензоопору кристалів n -Si вимірювалися при температурі 77 К. Типовий вигляд залежностей тензоопору $\rho_X = f(X)$ і тензотермоЕРС $\alpha_X = \varphi(X)$, одержаних на кристалах n -Si відповідно в умовах $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$ і $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$, представлено для одного із досліджуваних зразків кремнію на рис. 3.

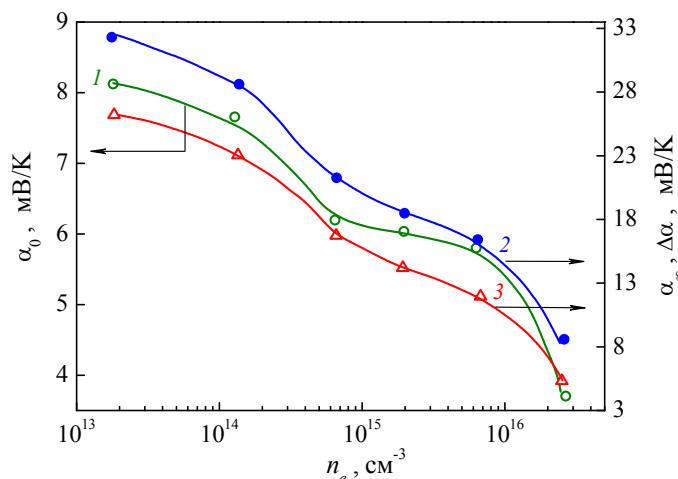


Рис. 1. Концентраційні залежності термоЕРС α_0 (1), тензотермоЕРС α_∞ (2) й анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha$ (3) у монокристалах n -Si при $T = 85 \text{ К}$.

Відповідно до [16], теплопровідність χ чистого Si при $T = 85 \text{ К}$ складає $11,5 \pm 1 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$. У разі підвищення n_e від $1.9 \cdot 10^{13}$ до $2.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ можливим є лише незначне зменшення χ від $11,5 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$ за рахунок деякого зростання ефективності розсіювання фононів на домішках, що лише позитивно може позначитися на значеннях Z і Z_a .

З рис. 1 видно, що залежність $\alpha_0(n_e)$ (крива 1) в області концентрацій носіїв заряду $6 \cdot 10^{14} \leq n_e \leq 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ має слабо виражене "плато", зумовлене комбінованим проявом звичайного механізму утворення термоЕРС з ефектом електрон-фононного захоплення.

У досліджуваному діапазоні концентрацій n_e у разі накладання на n -Si деформуючого зусилля $X \geq 0.6 \text{ ГПа}$ як тензотермоЕРС α_∞ (рис. 1), так і термоелектрична добротність Z_∞ (рис. 2) значно зростають, порівняно з термоЕРС α_0 і добротністю Z_0 за відсутності механічного навантаження (при $X=0$). Спад значень добротності Z_0 , Z_∞ і Z_a (рис. 2) з ростом концентрації

носіїв n_e понад $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ пов'язаний із різким зменшенням термоЕРС α в області значень концентрацій $n_e > 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (див. рис. 1).

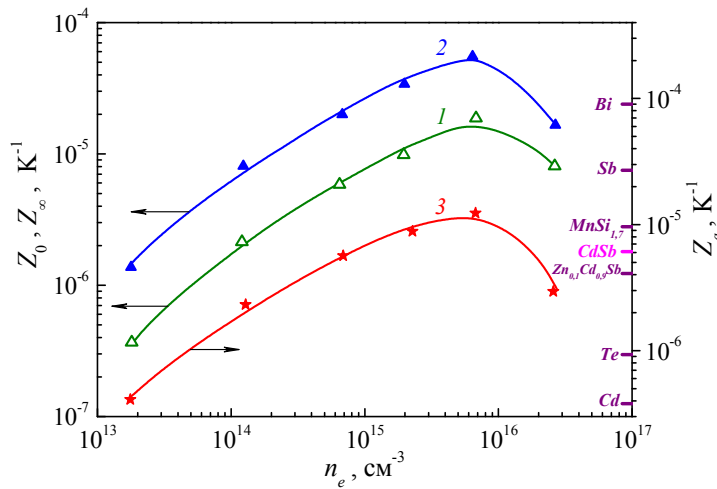


Рис. 2. Концентраційні залежності термоелектричної добротності при $T = 85 \text{ К}$ монокристалів $n\text{-Si}$: за відсутності Z_0 (1) та при наявності сильної одновісної пружної деформації Z_{∞} (2) і Z_a (3). На правій шкалі нанесено для порівняння дані по Z_a для відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів (див. табл. 1 [12]).

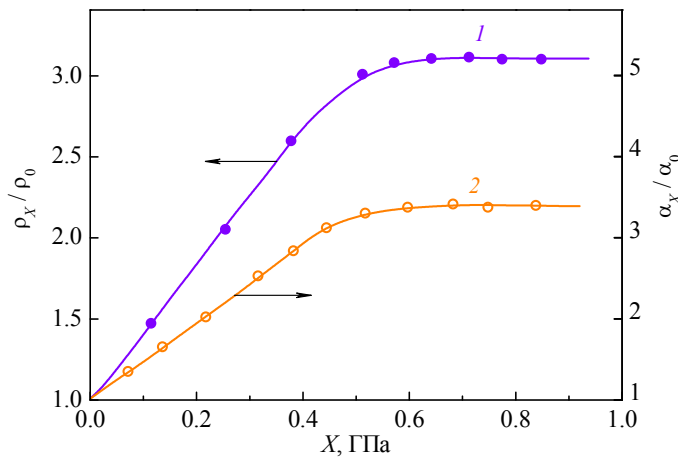


Рис. 3. Типовий вигляд залежностей тензоопору ρ_x/ρ_0 (1) і тензотермоЕРС α_x/α_0 (2) від механічного навантаження X для $n\text{-Si}$.

Значення анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, які виникають в області електрон-фононного захоплення у разі пружного деформування кристалів $n\text{-Si}$ ($\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$), приблизно на два-три порядки (див. табл. 1 [12]) перевищують анізотропію термоЕРС інших (найбільш використовуваних) термоелектричних матеріалів.

Таким чином, проведені дослідження дають змогу стверджувати, що на основі одновісної пружно деформованих монокристалів $n\text{-Si}$ при $T = 85 \text{ К}$ можна створювати анізотропні термоелементи з коефіцієнтами корисної дії (ККД), не гіршими від ККД термоелементів, створюваних на основі інших відомих матеріалів, але з чутливістю, яка приблизно на два-три порядки перевищуватиме чутливість останніх.

Залежності термоелектричних характеристик від температури в пружно деформованих кристалах *n-Si*

Кремній електронного типу провідності навіть в області ефективного прояву електрон-фононного захоплення є термоелектрично-ізотропним матеріалом. Однак якщо за допомогою сильної одновісної пружної деформації в кристалографічному напрямку [001] перевести його із "шести-" у "дводолінний" стан, то це спричинить виникнення анізотропії термоЕРС у разі наявності електрон-фононного захоплення. У цьому випадку величина $\Delta\alpha$ при $T = 85$ К може досягати $20 \div 30$ мВ/К, що в $100 \div 200$ разів більше відповідних значень анізотропії термоЕРС найпоширеніших матеріалів, які характеризуються природною термоелектричною анізотропією.

Для вирішення низки задач прикладного характеру (зокрема при створенні анізотропних термоелементів на основі "дводолінного" *n-Si*, що працюють у широкому діапазоні температур) необхідно мати інформацію щодо температурних залежностей термоелектричних характеристик, дослідження яких і складало мету даної роботи.

На кристалах *n-Si* з концентрацією домішки фосфору $N_p \equiv n_e = 1.75 \cdot 10^{14}$ см⁻³ вивчали особливості змін термоелектричних параметрів залежно від температури в діапазоні від 85 до 355 К. Вимірювання тензотермоЕРС α_∞ проводили у разі накладання механічних напружень, які забезпечували повне переселення носіїв із шести долин, що піднімаються в шкалі енергій під впливом деформації, у дві долини, що опускаються, у всьому досліджуваному інтервалі температур: $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel [001] \parallel \nabla T$. ТермоЕРС α_0 вимірювали за відсутності деформації ($X = 0$). Оскільки в умовах проведених експериментів теплопровідність майже не залежала від величини одновісної пружної деформації [18], то цей коефіцієнт визначався лише для випадку $X = 0$. Основні вихідні дані, які використовувалися в подальших розрахунках, наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристики досліджуваних зразків n-Si за різних температур

T , К	α_0 , мВ·К ⁻¹	$\alpha_\infty \equiv \alpha_{ }$, мВ·К ⁻¹	σ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	σ_∞ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	χ , Вт·см ⁻¹ ·К ⁻¹
85	7.7	29.5	$4.17 \cdot 10^{-1}$	$1.11 \cdot 10^{-1}$	11.2
100	6	21	$3.33 \cdot 10^{-1}$	$8.93 \cdot 10^{-2}$	9.0
120	4.3	13.5	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	6.8
140	3.4	9	$1.92 \cdot 10^{-1}$	$5.49 \cdot 10^{-2}$	5.3
160	2.75	6.3	$1.47 \cdot 10^{-1}$	$4.44 \cdot 10^{-2}$	4.2
180	2.45	4.9	$1.15 \cdot 10^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	3.4
200	2.25	4.1	$9.10 \cdot 10^{-2}$	$3.16 \cdot 10^{-2}$	2.8
220	2.15	3.6	$7.14 \cdot 10^{-2}$	$2.72 \cdot 10^{-2}$	2.4
240	2.05	3.2	$5.71 \cdot 10^{-2}$	$2.38 \cdot 10^{-2}$	2.2
260	1.95	2.85	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$	2.0
280	1.85	2.65	$3.91 \cdot 10^{-2}$	$1.84 \cdot 10^{-2}$	1.9
300	1.84	2.5	$3.28 \cdot 10^{-2}$	$1.61 \cdot 10^{-2}$	1.8
320	1.82	2.45	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	1.8

Відомо, що в області малих концентрацій носіїв заряду ($n_e \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$) фононна й електронна (дифузійна) частини термоЕРС є адитивними [20], а анізотропія термоЕРС в області домішкової провідності (тобто в умовах одного сорту носіїв навіть у разі сильно вираженої анізотропії їхньої ефективної маси) визначається лише анізотропією фононної складової [17] $\alpha^\phi = \alpha - \alpha^e$, де α – експериментально вимірювана термоЕРС; α^e – електронна (дифузійна) складова термоЕРС; α^ϕ – складова термоЕРС, пов'язана із захопленням електронів фононами. Анізотропія термоЕРС захоплення в кубічних кристалах визначається різницею компонент фононної складової термоЕРС уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда, тобто $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \equiv \alpha_{\parallel}^{\phi} - \alpha_{\perp}^{\phi}$. Електронна складова термоЕРС розраховується за формулою Писаренка [21] $\alpha^e = k/e = [2 + \ln 2(2\pi m^* kT)^{3/2} / n_e h^3]$, де n_e – концентрація носіїв заряду; e – заряд електрона; K – стала Больцмана; T – температура; h – стала Планка; $m^* = N^{2/3} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$;

$N = \begin{cases} 6 & \text{при } X = 0 \\ 2 & \text{при } X \geq 0.6 \text{ ГПа, } \vec{X} \parallel [001] \end{cases}$ – кількість ізоенергетичних еліпсоїдів;

m^* – ефективна маса густини станів; m_{\parallel} і m_{\perp} – поздовжня і поперечна ефективні маси електрона в ізоенергетичному еліпсоїді відповідно.

Для того, щоб різниця компонентів термоЕРС вздовж α_{\parallel} і поперек α_{\perp} довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда була відмінною від нуля ($\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \neq 0$), досить, щоб існувала нерівність $m_{\parallel} - m_{\perp} \neq 0$. Але навіть при $m_{\parallel} \neq m_{\perp}$, анізотропія термоЕРС у кремнії може з'явитися ($\Delta\alpha \neq 0$) лише в умовах прояву ефекту електрон-фононного захоплення.

Значення анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha$ визначали за результатами вимірювань термоЕРС, тензотермоЕРС і тензоопору відповідно до наступної формули

$$\Delta\alpha = (\alpha_{\infty}^{\phi} - \alpha_0^{\phi}) \left(1 + \frac{1}{2K} \right), \quad (7)$$

де $K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{[001]}}{\rho_0} - \frac{1}{2}$ – параметр анізотропії рухливості; ρ_0 і ρ_{∞} – питомий опір

недеформованого кристала (при $X=0$) і в насиченні (при $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$); $\alpha_0^{\phi} = \alpha_0 - \alpha^e$ і $\alpha_{\infty}^{\phi} = \alpha_{\infty} - \alpha^e$ – фононні складові термоЕРС і тензотермоЕРС у недеформованих і деформованих зразках відповідно.

На рис. 4 представлено температурні залежності термоЕРС, тензотермоЕРС та анізотропії термоЕРС кристалів *n-Si* $\langle P \rangle$ ($n_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Для порівняння показано також залежність анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{22} - \alpha_{33}$ від температури термоелектрично-анізотропного матеріалу *CdSb*. У *CdSb* при $T \geq 300$ К, відповідно до [12], анізотропія термоЕРС виникає завдяки наявності кількох сортів носіїв (при одному механізмі розсіяння) [22], тоді як в області низьких температур анізотропія термоЕРС для *CdSb* зумовлена наявністю кількох механізмів розсіяння. У пружно деформованому *n-Si* у всьому досліджуваному діапазоні температур ($85 \leq T \leq 355$ К) анізотропія термоЕРС зумовлена дією лише одного механізму, пов'язаного з

фононним захопленням електронів з анізотропною ефективною масою. Зі зниженням температури визначальна роль ефекту захоплення електронів фононами забезпечує зростання анізотропії термоЕРС в *n-Si*.

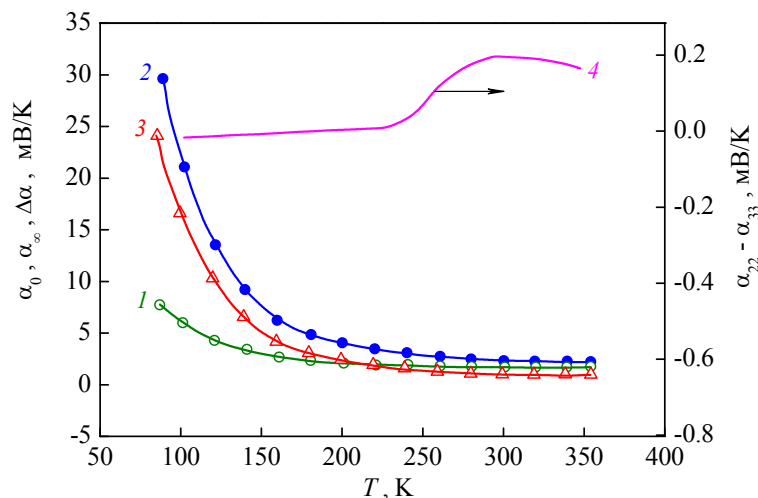


Рис. 4. Температурні залежності термоЕРС α_0 (1), тензотермоЕРС α_∞ (2) й анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha$ (3) монокристалів *n-Si* $\langle P \rangle$ ($n_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) за відсутності та при наявності сильної одновісної пружної деформації. Крива 4 – залежність анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha(T)$ для термоелектрично-анізотропного матеріалу *CdSb* [12].

У всьому дослідженому інтервалі температур значення $\Delta\alpha$, характерні для деформованого *n-Si*, істотно перевищують значення цієї ж величини, типові для відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів. Навіть у найбільш несприятливих умовах (тобто при максимально високих $T \approx 300 \div 355 \text{ K}$) анізотропія термоЕРС захоплення пружно деформованого *n-Si* у $3 \div 3.5$ рази більша від максимальних значень $\Delta\alpha$, якими характеризуються кращі термоелектричні матеріали за відсутності деформації (рис. 4, крива 4). В області ж низьких температур ($\sim 80 \text{ K}$) анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha$ пружно деформованого *n-Si* досягає взагалі гігантських значень ($\sim 24 \text{ mV/K}$) порівняно з 0.2 mV/K для звичайних матеріалів вищого класу за відсутності деформації (тобто більше, ніж на два порядки перевищує анізотропію згаданих матеріалів).

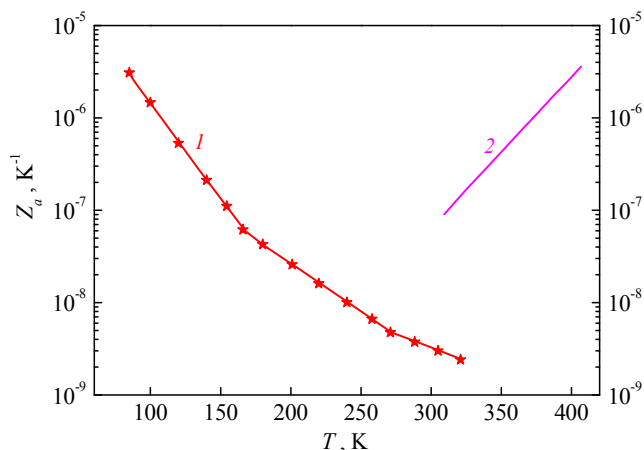


Рис. 5. Температурні залежності термоелектричної добротності Z_a для *n-Si* $\langle P \rangle$ ($n_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) (1) і *CdSb* (2).

За результатами вимірювань температурних залежностей відповідних параметрів розраховано за формулою (4) залежність $Z_a = Z_a(T)$ (рис. 5, крива 1). Там же відрізком прямої 2 наведено залежність термоелектричної добротності $Z_a(T)$ для *CdSb*, розраховану для двох температур (300 і 400 К) за даними праці [23].

Результати проведених досліджень показали, що одновісно деформований *n-Si* є хорошим низькотемпературним термоелектрично-анізотропним матеріалом. У дослідженому діапазоні температур він має досить високу термоелектричну добротність Z_a , яка істотно зростає зі зниженням температури (за рахунок зростання $\Delta\alpha$ (рис. 4, крива 3) і питомої провідності σ (табл. 3)). Анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, якою визначається чутливість анізотропних термоелементів до градієнта температури деформованого *n-Si* у діапазоні температур 85 ÷ 355 К, у багато разів перевищує значення $\Delta\alpha$, характерні для традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів.

Висновки

У результаті проведених експериментів можна зробити наступні висновки.

1. Досліджено концентраційні і температурні залежності термоЕРС α_0 , тензотермоЕРС α_{∞} (в умовах $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$, $X \geq 0.6$ ГПа), анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha$ і термоелектричної добротності Z_a для кристалів *n-Si* (*P*). Показано, що, незважаючи на велику теплопровідність, яка зростає в *n-Si* зі зниженням температури, ці кристали (в пружно деформованому стані) можуть мати термоелектричну добротність, порівнянну з добротністю найбільш використовуваних термоелектрично-анізотропних матеріалів.
2. Анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha$ пружно деформованого *n-Si* навіть за кімнатної температури значно перевищує анізотропію термоЕРС традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів, причому в той час, як анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha$ і термоелектрична добротність Z_a цих матеріалів зі зниженням температури зменшуються, $\Delta\alpha$ і Z_a деформованого *n-Si* у разі зниження температури стрімко зростають.
3. Одержані результати можуть бути корисними як при розрахунках різних ефектів на основі теорії анізотропного розсіювання в широкому інтервалі концентрацій, так і для визначення температурного інтервалу, в якому використання анізотропних термоелементів на основі пружно деформованого *n-Si* буде більш ефективним, ніж анізотропних термоелементів на основі традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів.

Література

1. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. *Термоэлектричество. Т. IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы*. Киев-Черновцы, Институт термоэлектричества, 2012. 180 с.
2. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R.G., Lee H., Wang D.Z., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*. 2007. V. 19, No. 8. P. 1043 – 1053.
3. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science*. 2002. V. 297, No. 5590. P. 2229 – 2232.
4. Tritt T.M., Subramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *MRS Bull*. 2006. V. 31, No. 03. P. 188 – 198.

5. Zhu T.J., Liu Y.Q., Zhao X.B. Synthesis of PbTe Thermoelectric Materials by Aalkaline Reducing Chemical Routes. *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43, No. 11. P. 2850 – 2854.
6. Martin J., Nolas G.S., Zhang W., Chen L. PbTe Nanocomposites Synthesized from PbTe Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90, No. 22. P. 222112 (3).
7. Mori M., Shimotsuma Y., Sei T., SaKaKura M., Miura K., Uono H. Tailoring Thermoelectric Properties of Nanostructured Crystal Silicon Fabricated by Infrared Femtosecond Laser Direct Writing. *Phys. Status Solidi A.* 2015. V. 212, No. 4. P. 715 – 721.
8. MarKussen T., Jauho A.-P., Brandbyge M. Electron and Phonon Transport in Silicon Nanowires: Atomistic Approach to Thermoelectric Properties. *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79, No. 3. P. 035415 (7).
9. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires. *Nature.* 2008. V. 451, No. 7175. P. 163 – 167.
10. BouKai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J., Yu J.K., Goddard W.A. 3rd, Heath J.R. Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials. *Nature.* 2008. V. 451, No. 7175. P. 168 – 171.
11. Гайдар Г. П. Термоелектропреобразователи нового поколения: тенденції розвитку. *Наукові дослідження: перспективи інноваційного розвитку суспільства і технологій* : матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції (20–21 січня 2017, м. Київ). Київ, Інститут інноваційної освіти, 2017. С. 137 – 140.
12. Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник.* Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.
13. Буда И.С., Пилат И.М., Солийчук К.Д. Анизотропия термоЭДС монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Sb$. *ФТП.* 1973. Т. 7, № 10. С. 1925 – 1928.
14. Иоффе А.Ф. *Полупроводниковые термоэлементы.* М.-Л., Изд-во АН СССР, 1956. 104 с.
15. Анатычук Л.И., Лусте О.Я. Вихревые термоэлектрические токи и вихревые термоэлементы. *ФТП.* 1976. Т. 10, № 5. С. 817 – 831.
16. Баранский П.И., Ключков В.П., Потыкевич И.В. *Полупроводниковая электроника. Справочник.* Киев, Наукова думка, 1975. 704 с.
17. Баранский П.И., Савяк В.В., Щербина Л.А. Угловая зависимость пьезотермоЭДС одноосно деформированного n -Si в области электрон-фононного увлечения. *ФТП.* 1979. Т. 13, № 11. С. 2274 – 2276.
18. Баранский П.И., Когутюк П.П., Савяк В.В. Теплопроводность Ge и Si n -типа при сильной одноосной упругой деформации. *ФТП.* 1981. Т. 15, № 9. С. 1826 – 1828.
19. Gaidar G.P., Baranskii P.I. Thermoelectric properties of transmutation doped silicon crystals. *Physica B: Condensed Matter.* 2014. V. 441. P. 80 – 88.
20. Буда И.С., Самойлович А.Г. О фонон-фононном взаимодействии в германии и кремнии. *УФЖ.* 1972. Т. 17, № 10. С. 1730 – 1736.
21. Баранський П.І., Гайдар Г.П. Анізотропія термоЕРС захоплення електронів фононами в n -Ge. *Термоелектрика.* 2012. № 2. С. 29 – 38.
22. Гайдар Г.П. Механізми формування анізотропії термоелектричних і термомагнітних явищ у багатодолінних напівпровідниках. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2013. Т. 14, № 1. С. 7 – 20.
23. Баранский П.И., Савяк В.В., Щербина Л.А. Исследование фонон-фононной релаксации в нейтронно-легированных и обычных кристаллах кремния. *ФТП.* 1980. Т. 14, № 2. С. 302 – 305.

Надійшла до редакції 18.07.2018

Гайдар Г. П., доктор физ.-мат. наук, ст. н. с.¹
Баранский П. И., доктор физ.-мат. наук, профессор²

¹Институт ядерных исследований НАН Украины,
просп. Науки, 47, Киев, 03028, Украина e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua
²Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 45, Киев, 03028, Украина

Исследованы концентрационные и температурные зависимости термоЭДС, тензотермоЭДС, анизотропии термоЭДС и термоэлектрической добротности недеформируемых и одноосно упруго деформированных кристаллов n-Si. Установлено, что, несмотря на большую теплопроводность, которая в n-Si растет с понижением температуры, эти кристаллы (в упруго деформированном состоянии) могут иметь термоэлектрическую добротность, сравнимую с добротностью наиболее широко применяемых термоэлектрически анизотропных материалов. Показано, что анизотропия термоЭДС деформированного n-Si, определяющая чувствительность анизотропного термоэлемента, превышает $\Delta\alpha$ традиционных термоэлектрически анизотропных материалов на два-три порядка. Библ. 23, рис. 5, табл. 3

Ключевые слова: кремний, одноосная упругая деформация, термоЭДС, тензотермоЭДС, анизотропия термоЭДС, термоэлектрическая добротность.

G.P. Gaidar, *Doctor of Physical and Mathematical Sciences,*
*Senior Researcher*¹

P.I. Baranskii, *Doctor of Physical and Mathematical Sciences,*
*Professor*²

¹Institute for Nuclear Research of the NAS of Ukraine,
Nauky Ave., 47, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua
²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine,
Nauky Ave., 45, Kyiv, 03028, Ukraine

CONCENTRATION AND TEMPERATURE DEPENDENCES OF THERMOELECTRIC CHARACTERISTICS OF THE ELASTICALLY DEFORMED SILICON

The concentration and temperature dependences of thermo-EMF, tenso-thermo-EMF, thermoEMF anisotropy and thermoelectric figure of merit of the undeformed and uniaxially elastically deformed n-Si crystals were studied. It was found that despite high thermal conductivity which is increased in n-Si with decreasing temperature, these crystals (in the elastically deformed state) can have thermoelectric figure of merit which is comparable to the figure of merit of the most common thermoelectrically anisotropic materials. It is shown that thermoEMF anisotropy of the deformed n-Si, which determines the sensitivity

of anisotropic thermoelement, exceeds $\Delta\alpha$ for the traditional thermoelectrically anisotropic materials by two-three orders of magnitude. *Bibl. 23, Fig. 5, table 3.*

Keywords: silicon, uniaxial elastic deformation, thermoelectromotive force (thermoEMF), tensor-thermoEMF, thermoEMF anisotropy, thermoelectric figure of merit.

References

1. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Termoelektrichestvo. T. IV. Funktsionalno-gradientnye termoelektricheskie materialy [Thermoelectricity. T. IV. Functionally-graded thermoelectric materials]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
2. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R.G., Lee H., Wang D.Z., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P. (2007). New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 19, 8, 1043 – 1053.
3. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. (2002). Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 297, 5590, 2229 – 2232.
4. Tritt T.M., Subramanian M.A. (2006). Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view. *MRS Bull.*, 31, 03, 188 – 198.
5. Zhu T.J., Liu Y.Q., Zhao X.B. (2008). Synthesis of PbTe thermoelectric materials by alkaline reducing chemical routes. *Mater. Res. Bull.*, 43, 11, 2850 – 2854.
6. Martin J., Nolas G.S., Zhang W., Chen L. (2007). PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 22, 222112 (3).
7. Mori M., Shimotsuma Y., Sei T., Sakakura M., Miura K., Udono H. (2015). Tailoring thermoelectric properties of nanostructured crystal silicon fabricated by infrared femtosecond laser direct writing. *Phys. Status Solidi A*, 212, 4, 715 – 721.
8. Markussen T., Jauho A.-P., Brandbyge M. (2009). Electron and phonon transport in silicon nanowires: atomistic approach to thermoelectric properties. *Phys. Rev. B*, 79, 3, 035415 (7).
9. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. (2008). Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451, 7175, 163 – 167.
10. Boukai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J., Yu J.K., Goddard W.A. 3rd, Heath J.R. (2008). Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451, 7175, 168 – 171.
11. Gaidar G.P. (2017). Termoelektropreobrazovateli novogo pokoleniya: tendentsii razvitiya [Thermoelectroconverters of the new generation: The development trends]. *Scientific Research: Perspectives of Innovative Development of Society and Technologies: Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference*, Kyiv, January 20–21, 2017, pp. 137 – 140 [in Russian].
12. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
13. Buda I.S., Pilat I.M., Soliyshuk K.D. (1973). Anizotropiya termoEDS monokristallov tverdykh rastvorov $Zn_xCd_{1-x}Sb$ [Thermo-emf anisotropy of single crystals of solid solutions $Zn_xCd_{1-x}Sb$]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 7, 10, 1925 – 1928 [in Russian].
14. Ioffe A.F. (1956). *Poluprovodnikovye termoelementy [Semiconductor thermoelements]*. Moscow, Leningrad: Izd-vo AN SSSR [in Russian].
15. Anatyshuk L.I., Luste O.Ya. (1976). Vikhrevye termoelektricheskie toki i vikhrevye termoelementy [Vortex thermoelectric currents and vortex thermoelements]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 10, 5, 817 – 831 [in Russian].

16. Baranskiy P.I., Klochkov V.P., Potykevich I.V. *Poluprovodnikovaya elektronika. Spravochnik [Semiconductor Electronics. Handbook]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
17. Baranskiy P.I., Savyak V.V., Shcherbina L.A. (1979). Uglovaya zavisimost pezo-termoEDS odnoosno deformirovannogo *n-Si* v oblasti elektron-fononnogo uvlecheniya [Angular dependence of piezo-termo-emf of the uniaxially deformed *n-Si* in the region of electron-phonon drag]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 13, 11, 2274 – 2276 [in Russian].
18. Baranskiy P.I., Kogutyuk P.P., Savyak V.V. (1981). Teploprovodnost *Ge* i *Si n*-tipa pri silnoi odnoosnoi uprugoi deformatsii [Thermal conductivity of *Ge* and *Si n*-type under strong uniaxial elastic deformation]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 15, 9, 1826 – 1828 [in Russian].
19. Gaidar G.P., Baranskiy P.I. (2014). Thermoelectric properties of transmutation doped silicon crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 441, 80 – 88.
20. Buda I.S., Samoylovich A.G. (1972). O fonon-fononnom vzaimodeystvii v germanii i kremnii [About the phonon-phonon interaction in germanium and silicon]. *Ukrainskyi Fizychnyi Zhurnal – Ukrainian Journal of Physics*, 17, 10, 1730 – 1736.
21. Baranskiy P.I., Gaidar G.P. (2012). Anizotropiia termoERS zakhoplennia elektroniv fononamy v *n-Ge* [Anisotropy of electron-phonon drag thermo-emf in *n-Ge*]. *Termoelektrichestvo – Journal of Thermoelectricity*, 2, 29 – 38.
22. Gaidar G.P. (2013). Mekhanizmy formuvannia anizotropii termoelektrychnykh i termomagnitnykh yavlyshch u bahatodolynnykh napivprovodnykakh [Mechanisms of the anisotropy formation of thermoelectric and thermomagnetic phenomena in the multivalley semiconductors]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of Solid State*, 14, 1, 7 – 20 [in Ukrainian].
23. Baranskiy P.I., Savyak V.V., Shcherbina L.A. (1980). Issledovanie fonon-fononnoy relaksatsii v neytronno-legirovannykh i obychnykh kristallakh kremniya [Investigation of the phonon-phonon relaxation in the neutron-doped and ordinary silicon crystals]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 14, 2, 302 – 305 [in Russian].

Submitted 18.07.2018

Анатичук Л.І.^{1,2}, Вихор Л.М.¹, Прибила А.В.^{1,2}

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна

ВПЛИВ МІНІАТЮРИЗАЦІЇ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ У РЕЖИМІ НАГРІВУ

У роботі наводяться результати розрахунків впливу мініатюризації на максимальний опалювальний коефіцієнт термоелектричного модуля для різних температурних умов його роботи. Проаналізовані можливості зменшення масогабаритних показників термоелектричного модуля в режимі нагріву за умови мінімальних втрат опалювального коефіцієнту. Бібл. 12, рис. 5.

Ключові слова: термоелектричний тепловий насос, ефективність, мініатюризація, моделювання.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. На сьогодні термоелектричне охолодження і нагрів усе ширше застосовується завдяки своїм привабливим властивостям – відсутності шкідливих холодоагентів, безшумності роботи, можливостям працювати за довільної орієнтації в просторі й з високим ступенем точності підтримувати задані температурні режими. Термоелектричні перетворювачі використовуються для стабілізації температури різноманітних елементів електроніки, в побуті та медицині, для кондиціонування повітря в транспортних засобах, тощо [1 – 3]. Особливо актуальним є їх використання в космічній техніці, зокрема в приладах очищення води [4 – 10], де завдяки термоелектриці досягнуто коефіцієнт перетворення електричної енергії в теплову $K \approx 3$.

В роботах [6 – 10] проведено оптимізацію конструкції та системи живлення термоелектричного теплового насосу для приладу очищення води космічного призначення з метою досягнення максимальних значень коефіцієнту перетворення енергії. Проте питання зменшення маси та об'єму термоелектричних перетворювачів в режимі нагріву для приладів очищення води не розглядалося. А це є особливо важливо при їх використанні в космічних програмах на МКС та підготовці місій освоєння дальніх планет сонячної системи. Окрім того, необхідність мініатюризації диктується також міркуваннями зниження витрат термоелектричного матеріалу, що є найбільш дорогою частиною цих перетворювачів.

Метою роботи є дослідження впливу мініатюризації віток термоелементів на ефективність термоелектричних теплових насосів, які використовуються для нагріву потоків рідин та газів.

Фізична модель

Дослідження проведені із використанням фізичної моделі термоелектричного модуля в режимі нагріву (рис. 1). Вона складається із керамічних ізоляційних пластин 1, що виконують роль електричної ізоляції та проводять тепловий потік Q_h . Електричний струм I проходить через комутаційні пластини 2 та

вітки термоелектричного матеріалу на основі телуриду вісмуту (*BiTe*) *n*- і *p*- типу провідності 3. На контактах термоелектричного матеріалу і комутаційних пластин мають місце контактні шари 4, що призводять до додаткових контактних електричного та теплового опорів.

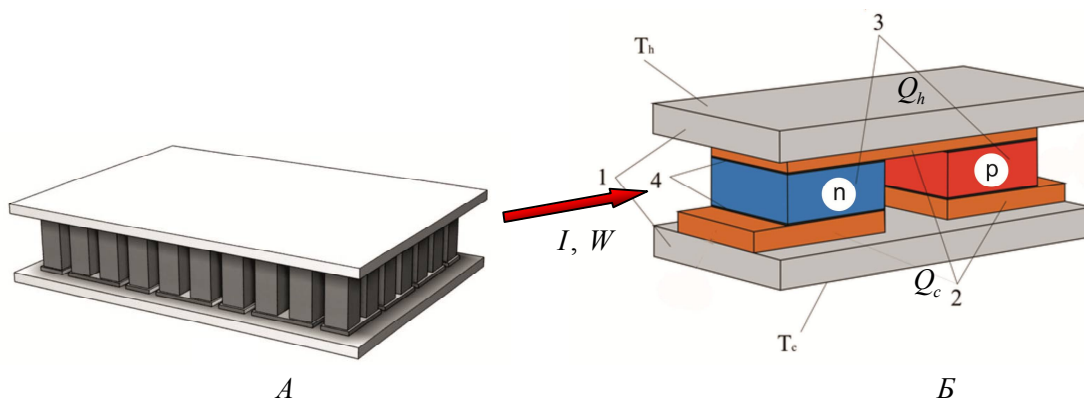


Рис.1. Термоелектричний модуль: А – схематичне зображення; Б – фрагмент елементарної секції модуля; 1 - ізоляційні пластини, 2 - комутаційні пластини, 3 - вітки термоелемента, 4 - контактні шари.

Для розрахунку термоелектричного модуля в режимі нагріву та визначення впливу мініатюаризації на його ефективність використано методи теорії оптимального керування [11, 12]. Нижче наведено детальний опис математичної моделі, що була використана при розрахунках.

Метод оптимального керування для розрахунку максимального опалювального коефіцієнту термоелектричного модуля

Очевидною є вимога, щоб параметри конструкції й струм живлення термоелектричного модуля теплового насосу відповідали умові максимального опалювального коефіцієнта K , який визначається за формулою

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

де $W = Q_h - Q_c$ – споживана електрична потужність, Q_c , Q_h - зовнішні потоки тепла на холодній і гарячій поверхнях термоелектричного модуля відповідно. Це забезпечить нагрів теплоносія в робочому контурі теплового насосу з мінімальними витратами електроенергії.

Для оптимізації термоелектричних модулів в режимах охолодження і генерування електричної енергії успішно використовується теорія оптимального керування [11,12]. Цей метод легко узагальнюється і для розрахунку максимального опалювального коефіцієнту, яким характеризується режим теплового насосу.

Згідно з методами оптимального керування [11, 12], ефективність роботи термоелектричного модуля в режимі нагріву можна оцінити функціоналом

$$J = \ln \frac{Q_h}{Q_c} = \ln \frac{q_h}{q_c} = \ln q_h - \ln q_c, \quad (2)$$

де

$$q_h = \frac{Q_h}{n I}, \quad q_c = \frac{Q_c}{n I} \quad (3)$$

– відповідно питомі (віднесені до сили струму I) потоки тепла на гарячому і холодному спаях термопар, n – кількість термопар в батареї. Мінімум функціонал J відповідає максимальному значенню опалювального коефіцієнта K .

Для обчислення густин теплових потоків q_c , q_h використовується система рівнянь нерівноважної термодинаміки [11,12], яка для віток термоелементів n - і p -типу провідності має вигляд

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha j}{\kappa} T - \frac{q}{\kappa} \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha^2 j^2}{\kappa} T + \frac{\alpha j}{\kappa} q + \frac{j^2}{\sigma} \end{aligned} \right\}_{n,p}, \quad (4)$$

де $j = \frac{I}{S}$ – питома густина струму у вітках, S – переріз віток, I – величина струму живлення.

Коефіцієнти термоЕРС, електропровідності й теплопровідності матеріалів віток є функціями температури: $\alpha_{n,p} = \alpha_{n,p}(T)$; $\sigma_{n,p} = \sigma_{n,p}(T)$; $\kappa_{n,p} = \kappa_{n,p}(T)$ і можуть бути задані на основі апроксимації експериментальних даних вимірювань характеристик термоелектричних матеріалів.

Розв'язок системи (4) для граничних умов

$$T_n(0) = T_p(0) = T_h, \quad T_n(l) = T_p(l) = T_c \quad (5)$$

дасть можливість розрахувати теплові потоки q_c , q_h , використовуючи співвідношення

$$\begin{aligned} q_c &= -\sum_{n,p} [q(l) + j^2 r_0], \\ q_h &= -\sum_{n,p} [q(0) - j^2 r_0], \end{aligned} \quad (6)$$

де l – висота віток термоелементів, r_0 – величина контактного опору на спаях термоелементів.

Зі співвідношень (6) випливає, що q_c , q_h залежать від параметрів густини струму в вітках термоелементів j , та від величини контактного опору. Відповідно до теорії оптимального керування значення $j_{n,p}$, що забезпечують мінімум функціонала J (2), мають задовольняти наступним умовам оптимальності

$$-\frac{\partial J}{\partial j} + \int_0^l \frac{\partial H(\psi, T, q, j)}{\partial j} dx = 0, \quad (7)$$

де функція Гамільтона H має вигляд

$$H = \sum_{n,p} (\psi_1 f_1 + \psi_2 f_2), \quad (8)$$

$(f_1, f_2)_{n,p}$ – праві частини рівнянь (4), $\psi = (\psi_1, \psi_2)_{n,p}$ – вектор імпульсів, метод визначення якого викладений в [1,2].

Співвідношення (1) - (7) є основою для комп'ютерного проектування оптимальних конструкцій та розрахунку оптимальних параметрів термоелектричних модулів в режимі нагріву для теплових насосів.

Алгоритм розрахунку максимального опалювального коефіцієнту реалізується чисельними методами за допомогою засобів комп'ютерного моделювання. При цьому розраховуються оптимальна густина струму у вітках термоелементів j і теплові потоки q_c , q_h , які їм відповідають, та визначається максимальне значення опалювального коефіцієнта $K = \exp J / (\exp J - 1)$.

Розроблений комп'ютерний засіб дає можливість визначити максимальне значення опалювального коефіцієнту, враховуючи електричні втрати в контактах термоелементів.

Результати комп'ютерного моделювання

Таким чином, були розраховані залежності максимального опалювального коефіцієнту термоелектричного модуля від висоти віток термоелементів для різних перепадів температур та температур теплопоглинаючої поверхні. Робочі температури вибиралися із реальних теплових умов роботи термоелектричного теплового насосу приладу очищення води космічного призначення [6, 7]. Величина контактної опору рівна $r_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см².

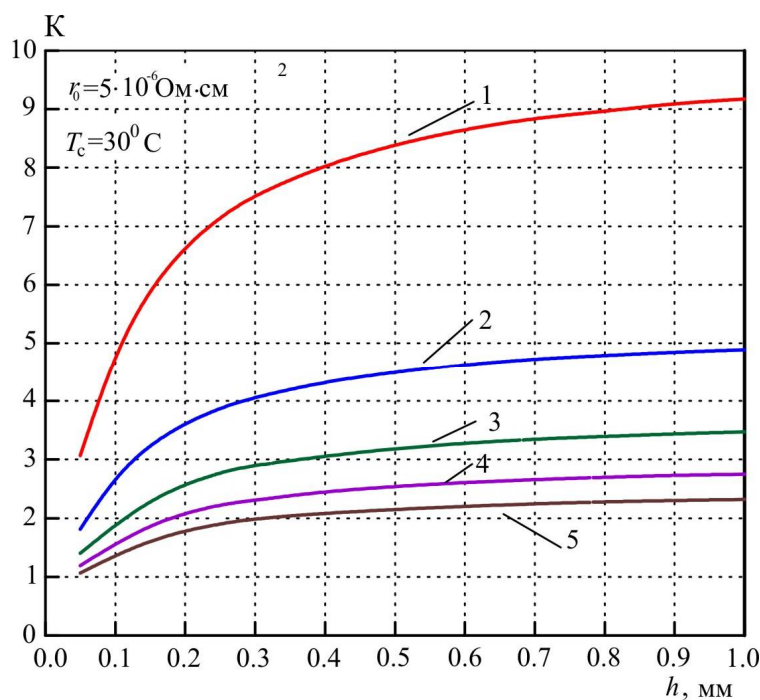


Рис.2. Залежності опалювального коефіцієнта K термоелектричного модуля від висоти віток термоелементів для перепадів температури 1 – $\Delta T=5$ K, 2 – $\Delta T=10$ K, 3 – $\Delta T=15$ K, 4 – $\Delta T=20$ K, 5 – $\Delta T=25$ K. Температура теплопоглинаючої поверхні $T_c=30^\circ\text{C}$

На рис.2 наведено залежність опалювального коефіцієнту термоелектричного модуля від висоти віток термоелементів для перепадів температур $\Delta T=5 - 25$ K за температури теплопоглинаючої поверхні $T_c=30^\circ\text{C}$. Як видно з рисунку, величина опалювального коефіцієнту термоелектричного модуля у діапазоні висот віток термоелементів від 1 до 0.5 мм знижується поступово на $\sim 7 - 8\%$, а від 0.5 до 0.05 мм відносне зниження опалювального коефіцієнту складає вже $\sim 50 - 63\%$ в залежності від значень перепадів температур.

На рис.3 наведено подібну залежність опалювального коефіцієнту термоелектричного модуля від висоти віток термоелементів для перепадів температур $\Delta T=5 - 25$ K за температури теплопоглинаючої поверхні $T_c=27.5^\circ\text{C}$. Як видно з рисунку, якісно картина зміни величини опалювального коефіцієнту повторює залежність зображену на рис. 2, проте значення опалювального коефіцієнту дещо нижчі (на 1 - 2 %), що пов'язано із температурною залежністю параметрів термоелектричного матеріалу.

За температури теплопоглинаючої поверхні $T_c=25^\circ\text{C}$ (рис. 4) відносне зменшення опалювального коефіцієнту складає вже 2 - 3 %, а при $T_c=22.5^\circ\text{C}$ (рис. 5) – 4 - 5 %.

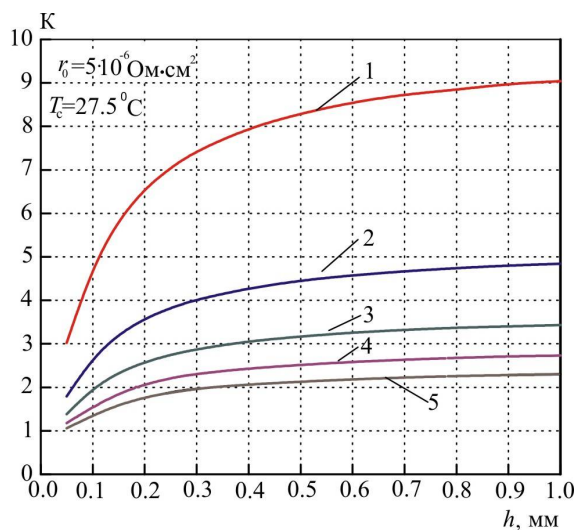


Рис.3. Залежності опалювального коефіцієнта K термоелектричного модуля від висоти віток термоелементів для перепадів температури 1 – $\Delta T=5$ К, 2 – $\Delta T=10$ К, 3 – $\Delta T=15$ К, 4 – $\Delta T=20$ К, 5 – $\Delta T=25$ К. Температура теплопоглинаючої поверхні $T_c=27.5^\circ \text{C}$

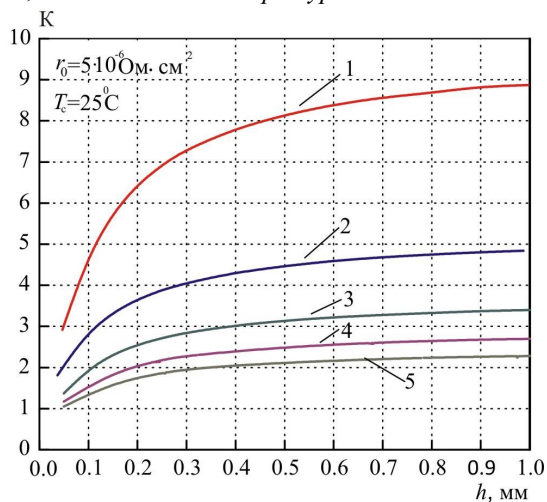


Рис.4. Залежності опалювального коефіцієнта K термоелектричного модуля від висоти віток термоелементів для перепадів температури 1 – $\Delta T=5$ К, 2 – $\Delta T=10$ К, 3 – $\Delta T=15$ К, 4 – $\Delta T=20$ К, 5 – $\Delta T=25$ К. Температура теплопоглинаючої поверхні $T_c=25^\circ \text{C}$

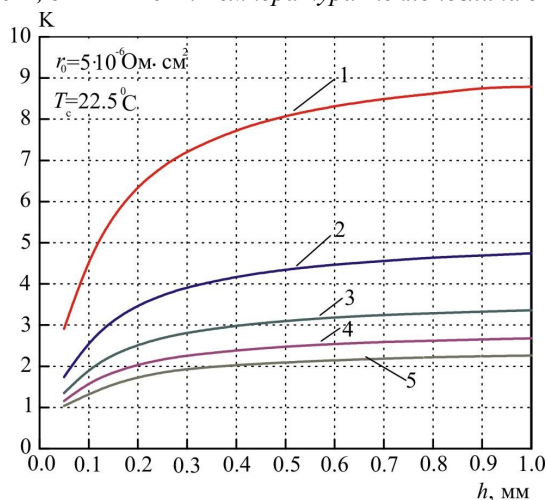


Рис.5. Залежності опалювального коефіцієнта K термоелектричного модуля від висоти віток термоелементів для перепадів температури 1 – $\Delta T=5$ К, 2 – $\Delta T=10$ К, 3 – $\Delta T=15$ К, 4 – $\Delta T=20$ К, 5 – $\Delta T=25$ К. Температура теплопоглинаючої поверхні $T_c=22.5^\circ \text{C}$

Отже, в результаті розрахунків встановлено, що в заданому інтервалі температур опалювальний коефіцієнт термоелектричного модуля в основному залежить від перепаду температур ΔT і слабо залежить від абсолютного значення температури його теплопоглинаючої поверхні T_c . При мініатюризації термоелектричного модуля величина його опалювального коефіцієнту у діапазоні висот віток термоелементів від 1 до 0.5 мм знижується поступово на $\sim 7 - 8\%$, а від 0.5 до 0.05 мм відносне зниження опалювального коефіцієнту складає вже $\sim 50 - 63\%$. Це дозволяє визначити оптимальну висоту віток термоелектричного модуля $h = 0.5$ мм, за якої вплив мініатюризації буде найменше впливати на його ефективність.

Висновки

1. Встановлено, що в заданому інтервалі температур опалювальний коефіцієнт термоелектричного модуля в основному залежить від перепаду температур ΔT і слабо залежить від абсолютного значення температури його теплопоглинаючої поверхні
2. Розраховано, що величина опалювального коефіцієнту термоелектричного модуля у діапазоні висот віток термоелементів від 1 до 0.5 мм знижується поступово на $\sim 7 - 8\%$, а від 0.5 до 0.05 мм відносне зниження опалювального коефіцієнту складає вже $\sim 50 - 63\%$.
3. Визначено оптимальну висоту віток термоелектричного модуля $h = 0.5$ мм, за якої вплив мініатюризації буде найменше впливати на його ефективність.

Література

1. Anatyshuk L.I., Vihor L.N., The limits of thermoelectric cooling for photodetectors. J. of Thermoelectricity, 2013, №5, p. 54-58.
2. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів // Термоелектрика. – № 2. – 2003. – С. 52 – 56.
3. Анатичук Л.И., Вихор Л.Н., Розвер Ю.Ю. Исследование характеристик термоэлектрического охладителя потоков жидкости или газа // Термоэлектричество. – № 1. – 2004. – С. 73 – 80.
4. Разработка и испытание системы регенерации воды из жидких отходов жизнедеятельности на борту пилотируемых космических аппаратов с использованием термоэлектрического теплового насоса / В.Г. Риферт, В.И. Усенко, П.А. Барабаш [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 2. – С. 63 – 74.
5. Термоэлектрический тепловой насос как средство повышения эффективности систем очистки воды при космических полетах / Анатичук Л.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. Оптимізація теплової комутації в термоелектричних теплових насосах рідина-рідина для приладів очищення води космічного призначення // Термоелектрика. – 2015. №4. – С 45 – 51.
7. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Оптимізація системи живлення термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2015. №6. – С 53 – 58.
8. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про граничні можливості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. – №4. – С. 33 – 39.
9. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про вплив якості теплообмінників на властивості термоелектричних теплових насосів рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. №5. – С. 27 – 33.
10. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про холодильний коефіцієнт термоелектричних теплових насосів рідина-рідина з врахуванням енергії на переміщення теплоносія // Термоелектрика. – 2017. №6. – С. 30– 36.

11. Анатычук Л.И., Семенюк В.А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. – Черновцы: Прут, 1992. 263 с.
12. Струтинский М.М. Компьютерные технологии в термоэлектричестве. // Термоэлектричество. – 2009. - №4. – С. 31-47.

Надійшла до редакції .11.07.2018

Анатычук Л.И. *акад. НАН України,*^{1,2}
Вихор Л.Н. *докт. физ.-мат. наук*¹
Прибыла А.В. *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}

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

²Черновицький національний університет
ім. Юрія Федьковича, ул. Коцюбинського, 2,
Черновці, 58012, Україна

ВЛИЯНИЕ МИНИАТЮРИЗАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ В РЕЖИМЕ НАГРЕВА

В работе приводятся результаты расчетов влияния миниатюризации на максимальный отопительный коэффициент термоэлектрического модуля для различных температурных условий его работы. Проанализированы возможности уменьшения массогабаритных показателей термоэлектрического модуля в режиме нагрева при условии минимальных потерь отопительного коэффициента. Библ. 12, рис. 5.

Ключевые слова: термоэлектрический тепловой насос, эффективность, миниатюризация, моделирование.

L.I. Anatyshuk,^{1,2} *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*
Vikhor L.M.¹, *doctor Phys.-math. Science*
A.V.Prybyla,^{1,2} *cand. Phys.-math. Science*

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

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskiyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine,

EFFECT OF MINIATURIZATION ON THE EFFICIENCY OF THERMOELECTRIC MODULES IN HEATING MODE

The paper presents the results of calculations of the effect of miniaturization on the maximum heating coefficient of a thermoelectric module for various temperature conditions of its operation. The possibilities of reducing the mass and size parameters of the thermoelectric module in the heating mode with minimal heating coefficient losses are analyzed. Bibl. 12, Fig. 5.

Key words: thermoelectric heat pump, efficiency, miniaturization, simulation.

References

1. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M. (2013). The limits of thermoelectric cooling for photodetectors. *J. Thermoelectricity*, 5, 54-58.
2. Rozver Yu.Yu. (2003). Thermoelectric air-conditioner for vehicles. *J. Thermoelectricity*, 2, 52-56.
3. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Rozver Yu.Yu. (2004). Investigation on performance of thermoelectric cooler of liquid or gas flows. *J. Thermoelectricity*, 1, 73 – 80.
4. Rifert V.G., Usenko V.I., Barabash P.A., et al. (2011). Razrabotka i ispytaniie sistemy regeneratsii vody iz zhidkikh othodov zhiznedielatnosti na bortu pilotiruemykh kosmicheskikh apparatov s ispolzovaniem termoelektricheskogo teplovogo nasosa [Development and test of water regeneration system from liquid biowaste on board of manned spacecrafts with the use of thermoelectric heat pump]. *Termoelektrichestvo – J. Thermoelectricity*, 2, 63-74 [in Russian].
5. Anatyshuk L.I., Barabash P.A., Rifert V.G., Rozver Yu.Yu., Usenko V.I., Cherkez V.G. (2013). Thermoelectric heat pump as a means of improving efficiency of water purification system on space missions. *J. Thermoelectricity*, 6, 78 – 83.
6. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2015). Optimization of thermal connections in liquid-liquid thermoelectric heat pumps for water purification devices of space application. *J. Thermoelectricity*, 4, 45 – 51.
7. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2015). Optimization of power supply system of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J. Thermoelectricity*, 6, 53 – 58.
8. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2017). Limiting possibilities of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J. Thermoelectricity*, 4, 33 – 39.
9. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2017). The influence of quality of heat exchangers on the properties of thermoelectric liquid-liquid heat pumps. *J. Thermoelectricity*, 5, 27 – 33.
10. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2017). On the coefficient of performance of thermoelectric liquid-liquid heat pumps with regard to energy loss for heat carrier transfer. *J. Thermoelectricity*, 6, 30– 36.
11. Anatyshuk L.I., Semeniuk V.A. (1992). *Optimalnoie upravleniie svoistvami termoelektricheskikh materialovi i priborov [Optimal control of the properties of thermoelectric materials and devices]*. Chernivtsi: Prut [in Russian].
12. Strutynskiy M.M. (2009). Computer technologies in thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 4, 31-47.

Submitted 11.07.18

УДК 537.32

Анатичук Л.І. ак. НАН України,^{1,2}
Денисенко О.І. доктор мед. наук, професор³,
Шуленіна О.В. канд. мед. наук³,
Микитюк О.П. канд. мед. наук³,
Кобилянський Р.Р. канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

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

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com;

³Вищий державний навчальний заклад України
"Буковинський державний медичний університет",
Театральна площа, 2, Чернівці, 58002, Україна

РЕЗУЛЬТАТИ КЛІНІЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПРИЛАДУ ДЛЯ ЛІКУВАННЯ ЗАХВОРЮВАНЬ ШКІРИ

У роботі наведено конструкцію та технічні характеристики модернізованого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри. Проаналізовано механізм дії та методику проведення температурного впливу на поверхню шкіри людини. Представлено результати клінічного застосування термоелектричного приладу у медичній практиці, зокрема у дерматології та косметології. Бібл. 39, рис. 7, табл. 2.

Ключові слова: термоелектричне охолодження, дерматологія, косметологія.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Загальновідомо, що температурний вплив є важливим чинником лікування багатьох захворювань організму людини, у тому числі – й шкіри. Особливо широке застосування у дерматології та косметології знайшли методи кріотерапії – використання з лікувальною метою низьких температур [1 – 8]. Однак, пристрої, що використовують для цієї мети у більшості випадків громіздкі, без належних можливостей регулювання температури та відтворення термічних режимів. Тому використання температурного впливу на організм пацієнта має певні труднощі, а для отримання понижених температур у більшості випадків використовують охолоджені розчини, хлоретил або системи з рідким азотом, проте їх використання не дозволяє забезпечити необхідні контрольовані температурні режими та значно знижує ефективність лікування в цілому.

Вирішити цю проблему дає можливість застосування приладів термоелектричного охолодження [9 – 11]. Проведені протягом багатьох років дослідження щодо використання термоелектричного охолодження в медицині підтверджують його успішне практичне застосування в багатьох галузях медицини, зокрема у дерматології та косметології. Актуальним є створення нової сучасної термоелектричної медичної апаратури, призначеної для відтворення з високою точністю

необхідних температурних режимів з метою підвищення ефективності комплексного лікування різноманітних захворювань людського організму [12 – 15].

Перспективним є використання холоду у дерматології та косметології для проведення кріомасажу (стимуляція обмінних процесів, розгладжування зморшок, прискорення регресу елементів шкірної висипки при різних дерматозах) та кріодеструкції (виморожування бородавок, новоутворень шкіри тощо) [16 – 21]. Слід зазначити, що досі не має повної інформації щодо методик використання термоелектричних приладів для комплексного лікування захворювань шкіри.

Тому *метою даної роботи* є визначення клінічної ефективності застосування модернізованого термоелектричного приладу у комплексному лікуванні захворювань шкіри та усуненні косметологічних дефектів.

Конструкція і технічні характеристики модернізованого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри та вирішення косметологічних проблем

В Інституті термоелектрики НАН та МОН України розроблено модернізований термоелектричний прилад, що призначений для проведення кріомасажу та комплексного лікування захворювань шкіри. Особливістю конструкції такого приладу є можливість проведення терапевтичних процедур в амбулаторних (нестационарних) умовах лікування. Механізм дії приладу полягає у температурному впливі на нервові закінчення шкіри та судинне русло, внаслідок чого покращуються обмінні й репаративні процеси та прискорюється регрес запальних процесів у випадках гострих та хронічних дерматозів. Завдяки позитивному впливові на шкіру людини метод кріомасажу застосовують у комплексному лікуванні таких захворювань шкіри як рожеві та вульгарні вугрі, осередкова алопеція, нейродерміт обмежений, шкірний свербіж, хронічна екзема, червоний плоский лишай, плоскі бородавки, кільцеподібна гранульома та ін. Зовнішній вигляд приладу наведено на рис. 1.

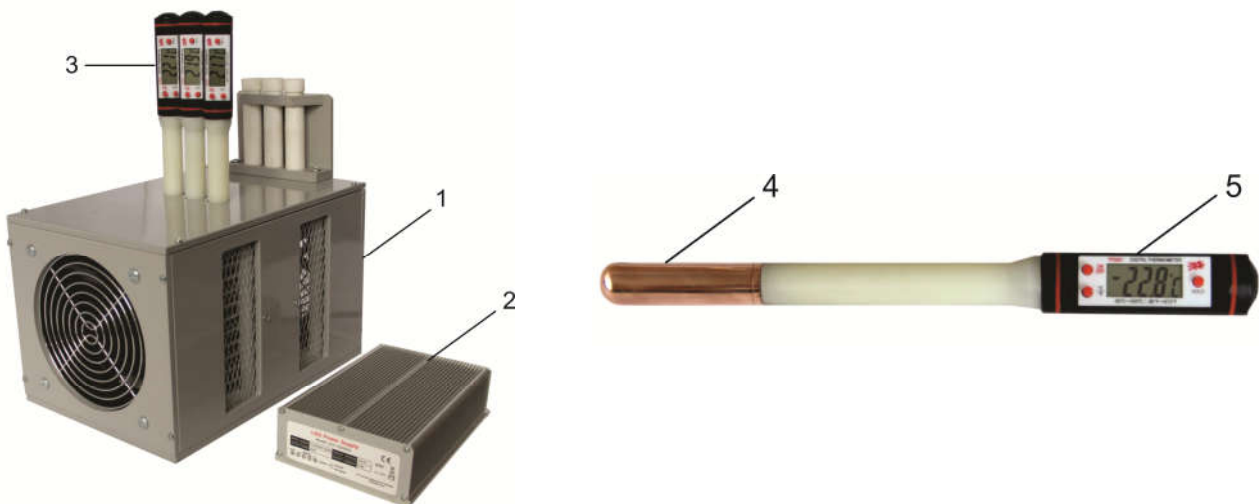


Рис.1. Модернізований термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри:

- 1 – термоелектричний блок охолодження, 2 – блок живлення,*
- 3 – комплект робочих інструментів, 4 – циліндричний контейнер, заповнений рідиною з високою теплоємністю, 5 – вбудований електронний термометр.*

Прилад складається з трьох основних функціональних вузлів: термоелектричного блоку охолодження (1), блоку живлення (2) та комплекту робочих інструментів (3) (рис. 1). У свою чергу,

термоелектричний блок охолодження містить корпус, камеру охолодження для робочих інструментів, високоефективні двокаскадні термоелектричні модулі «Алтек-11» та повітряні радіатори з потужними осьовими вентиляторами для охолодження гарячих сторін термоелектричних модулів. Робочі інструменти приладу містять циліндричні насадки (4), що заповнені акумулятором холоду у вигляді рідини з високою теплоємністю, а також автономні електронні термометри (5) з цифровим дисплеєм для візуального контролю температури наконечника (рис.1). Основними перевагами такого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри є те, що його робочі інструменти гальванічно від'єднанні від електромережі та забезпечують регульовану температуру робочих інструментів, що в цілому створює безпечне та ефективне використання приладу в дерматологічній та косметологічній практиці.

Принцип роботи запропонованого приладу полягає в охолодженні робочих інструментів за допомогою термоелектричних модулів Пельтьє. Охолодженням робочим інструментом здійснюється температурний вплив на відповідні ділянки шкіри людини. До технічних переваг такого приладу слід віднести: наявність електронних термометрів робочих інструментів, відсутність з'єднання робочих інструментів з блоком охолодження та невеликі габаритні розміри робочих інструментів приладу. Технічні характеристики такого приладу наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Технічні характеристики термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри

№	Технічні характеристики приладу	Значення параметрів
1.	Діапазон робочих температур приладу	$(-50 \div +5) \text{ }^{\circ}\text{C}$
2.	Час виходу приладу на температурний режим	10 хв.
3.	Точність вимірювання температури	$\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
4.	Напруга живлення приладу змінним струмом	$(220 \pm 10) \text{ В}$
5.	Споживна потужність приладу	250 Вт
6.	Габаритні розміри термоелектричного блоку охолодження	$(240 \times 160 \times 150) \text{ мм}$
7.	Габаритні розміри робочого інструменту	$(250 \times 23 \times 20) \text{ мм}$
8.	Вага робочого інструменту	0.08 кг
9.	Вага приладу	7 кг
10.	Час безперервної роботи приладу	8 год.

З відомих аналогів найбільш близьким за технічними характеристиками є термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри [12 – 13, 22 – 23]. Такий прилад дає можливість проводити терапевтичні процедури в амбулаторних (нестаціонарних) умовах при одночасній можливості візуального контролю температури робочих інструментів. На основі запропонованого у даній роботі приладу було розроблено медичні методики комплексного лікування захворювань шкіри [24 – 29], механізм дії яких наведено нижче.

Механізм дії та методика проведення кріовпливу

Охолодження біологічної тканини супроводжується зниженням інтенсивності метаболізму, споживання кисню і поживних речовин, зниженням швидкості транспортування поживних речовин через мембрану клітин тощо. Ці процеси мають дозо залежний характер і відбуваються переважно у поверхневих шарах біологічної тканини та носять зворотний характер у випадку кріомасажу. Після підвищення температури охолоджених ділянок шкіри відзначається посилення метаболічних процесів та прискорення регресу елементів шкірної висипки. Водночас явища, що відбуваються у глибоко розташованих тканинах шкіри не пов'язані із прямим впливом холодового подразника та мають вторинне рефлекторне та нейрогуморальне походження. Таким чином, при гострих та хронічних дерматозах кріотерапія виявляє протизапальну, знеболювальну, протинабрякову, трофікорегенераторну, імуностимулювальну дію, нормалізує тонус венозних та лімфатичних судин тощо.

Механізм деструкції біологічної тканини кріогеном у випадку кріодеструкції пояснюється руйнуючим впливом наднизьких температур на клітинні елементи внаслідок утворення кристалів льоду всередині клітин. Під час відтаювання у клітинах підвищується концентрація електролітів, що супроводжується повторною кристалізацією та прискоренням руйнування клітин. Під впливом наднизьких температур виникають мікроциркулярні порушення у вигляді судинного стазу (припинення циркуляції крові в судинах на незначний час). Повторні цикли заморожування супроводжуються максимальною деструкцією клітин. При цьому зберігається структурний склад тканини, колагенові волокна та здатність до регенерації нервових волокон. Це забезпечує нормальне загоєння рани після проведення кріодеструкції [30 – 32].

При проведенні кріодеструкції важливо враховувати три основні фактори [33 – 35]:

- час заморожування та відтаювання тканини;
- поширення заморожування по периферії новоутворення;
- кількість циклів заморожування-відтаювання.

Час заморожування залежить від типу новоутворення та методу кріовпливу. При лікуванні доброякісних новоутворень шкіри, наприклад звичайної бородавки, час контакту з кріогеном повинен бути відносно коротким, оскільки в цьому випадку необхідно заморозити лише епідермальний шар новоутворення з метою відокремлення його від дермоепідермальної поверхні. При заморожуванні пухлин час контакту кріогену з новоутворенням збільшують у зв'язку з необхідністю руйнування всього об'єму пухлини. Для деструкції злоякісного новоутворення шкіри потрібно досягнути температури всередині біологічної тканини до -50°C , при цьому час температурного впливу складає близько 30 секунд. Час відтаювання також є важливим параметром для моніторингу кріодеструкції і приблизно повинен бути в 2-3 рази більшим, ніж час заморожування.

Розповсюдження заморожування за межі новоутворення шкіри є допустимим як у випадку видалення доброякісних новоутворень, так і при кріодеструкції злоякісних пухлин. У першому випадку заморожування може розповсюджуватися за межі новоутворення на 2-3 мм, у другому – на 10-30 мм. Кількість циклів заморожування-відтаювання має важливе значення для якісного проведення кріовпливу. Для досягнення необхідного результату при видаленні доброякісних новоутворень достатньо одного циклу, тоді як при видаленні злоякісних новоутворень необхідно 2-3 таких цикли [33-35].

Результати клінічного застосування приладу

Під спостереженням перебували 62 пацієнти (43 жінки, 19 чоловіків) віком від 19 до 67 років

– хворих на хронічні захворювання шкіри, у тому числі розацеа (вугри рожеві), вугри звичайні (акне) та алопецію вогнищеву, а також 36 пацієнтів (24 жінки, 12 чоловіків) віком від 23 до 69 років із скаргами на наявність косметичних вад шкіри (пост-акне, зморшки шкіри обличчя). У процесі лікування всі пацієнти були розподілені на 2 групи: першу (порівняльну) – 49 осіб, які отримали стандартизовану терапію дерматозів чи косметичних вад шкіри, та другу (основну) – 49 осіб, яким у комплексній терапії застосовували метод кріомасажу із використанням модернізованого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри. Клінічне застосування модернізованого термоелектричного приладу у комплексній терапії дерматозів було проведено на базі кафедри дерматовенерології вищого державного навчального закладу України “Буковинський державний медичний університет”. Приклади клінічного застосування термоелектричного приладу наведено нижче.

Розацеа (вугри рожеві). Серед обстежених пацієнтів у 26 осіб було діагностовано розацеа (вугри рожеві). Розацеа (рожеві вугри) – це хронічний дерматоз із поліфакторним етіопатогенезом, який виникає внаслідок дії низки зовнішніх чинників (аліментарні, метео- та професійні фактори, надмірне розмноження кліщів роду *Demodex*) на тлі ендогенних механізмів розвитку дерматозу (гормональних, мікроциркуляторних, імунних, обмінних порушень тощо). Дерматоз локалізується на шкірі обличчя, проявляється почервонінням (еритема), розширенням поверхневих судин (телеангіектазії), дрібними ущільненими вузликами (папули), гнійничками (пустули), зрідка – вузлами (ринофіма). Згідно відомої класифікації [36, 37], у 14 хворих було діагностовано еритематозно-папуло-пустульозу стадію (форму) розацеа, у решти 12 осіб – еритематозно-папульозу стадію (форму) дерматозу. Всім хворим було призначено стандартну терапію дерматозу, яка включала засоби системної та зовнішньої (топічної) дії, а у комплексній терапії 13 пацієнтів (основна група) – додатково застосовували метод кріомасажу із використанням термоелектричного приладу: 6 хворим на еритематозно-папульозну стадію (форму) дерматозу – з перших днів лікування, а 7 пацієнтам із еритематозно-папуло-пустульозною стадією (формою) – лише після регресу гнійничкових елементів висипки (на 6-8 день після початку лікування).

Сеанси кріомасажу пацієнтам із розацеа основної групи призначали по 30-40 сек 2-3 рази на кожне поле (за загальної експозиції – до 10 хв) щоденно – впродовж 5 днів та через день наступні 10-12 днів (всього на курс – 10-12 процедур).

Для оцінки дерматологічного статусу у хворих на розацеа до і після їх лікування застосовували шкалу діагностичної оцінки розацеа (ШДОР), яка включає суму балів виразності клінічних проявів дерматозу: еритеми (0 – відсутність еритеми; 1 – легка; 2 – помірна; 3 – виразна еритема); визначення кількості папул і пустул (0 – до 10 елементів; 1 – від 11 до 20; 2 – від 21 до 30; 3 – понад 30 елементів); наявність телеангіектазій (0 – відсутність; 1 – займають менше 10 % обличчя; 2 – від 11% до 30%; 3 – понад 30%); сухість шкіри і лущення (0 – сухість відсутня; 1 – слабка; 2 – помірна з незначним лущенням; 3 – сильна з виразним лущенням); відчуття печіння та поколювання (0 – відсутність; 1 – легке; 2 – помірне; 3 – сильне); наявність набряку обличчя (0 – відсутній; 1 – слабкий; 2 – помірний; 3 – виразний) [38].

Статистичну обробку одержаних результатів досліджень проводили з використанням пакетів ліцензованих програм «Microsoft Excel» та «STATISTICA 6.0» StatSoft Inc, для оцінки вірогідності різниці показників використовували *t*-критерій Стьюдента, різницю показників вважали вірогідною за $p < 0,05$. Для оцінки характеру зв'язків між показниками застосовували непараметричний дисперсійний аналіз Фрідмана з визначенням χ -квадрату (χ^2), залежність між показниками вважали вірогідною, якщо значення χ -квадрату перевищувало критичне [39].

Динаміку регресу елементів висипки у хворих на розацеа різних груп – порівняльної

(отримали стандартизоване лікування) та основної, яким у комплексній терапії додатково застосовували сеанси кріомасажу з використанням термоелектричного приладу, представлено у табл.2 та у вигляді фотоілюстрацій на рис.2.

Таблиця 2

Динаміка клінічних проявів розацеа у пацієнтів різних груп*

Значення ШДОР у пацієнтів із різними стадіями розацеа		Хворі на розацеа (n=26)		Вірогідність різниці показників
		I (порівняльна) група (n ₁ =13)	II (основна) група (n ₂ =13)	
Пацієнти із еритематозно-телеангіектичною стадією (n ₁ = 6, n ₂ = 6)	до лікування	5.83 ± 0.54	6.17 ± 0.87	p ₁₋₂ = 0.75
	після лікування	4.17 ± 0.31	2.67 ± 0.42	p ₁₋₂ = 0.017
	P	P = 0.024	P = 0.005	
Пацієнти із папуло-пустульозною стадією (n ₁ = 7, n ₂ = 7)	до лікування	9.71 ± 0.99	10.01 ± 1.31	p ₁₋₂ = 0.86
	після лікування	6.86 ± 0.80	4.00 ± 0.58	p ₁₋₂ = 0.013
	P	P = 0.045	P = 0.001	
Середнє значення показника у групі (n ₁ = 13, n ₂ = 13)	до лікування	7.92 ± 0.79	8.23 ± 0.96	p ₁₋₂ = 0.81
	після лікування	5.62 ± 0.58	3.38 ± 0.41	p ₁₋₂ = 0.004
	P	P = 0.028	P < 0.001	

*Примітка. p₁₋₂ – вірогідність різниці показників у хворих різних груп; P – вірогідність різниці показників до і після лікування.

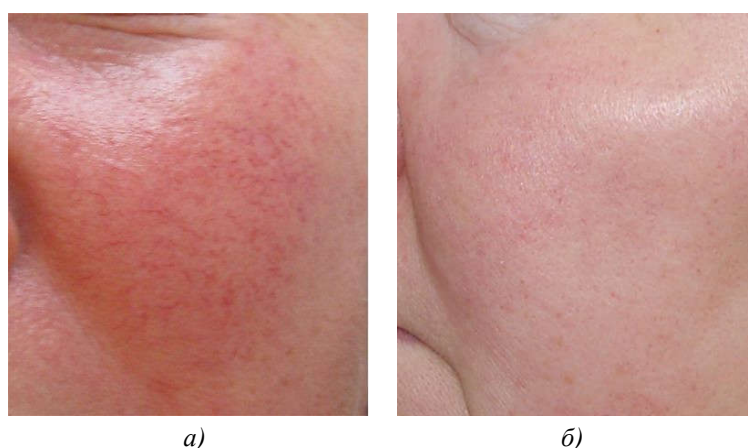


Рис. 2. Хвора К., 49 років. Діагноз: Розацеа, еритематозно-папульоза стадія (форма), до (а) та після курсу лікування (б) із застосуванням кріомасажу (зникнення більшості телеангіектазій, зменшення у розмірах чи регрес папульозних елементів висипки).

Як засвідчили результати досліджень (табл. 2), позитивна динаміка клінічних проявів розацеа після лікування була відзначена у пацієнтів обох груп, однак більш істотне зменшення показника ШДОР було

визначено у хворих основної групи як порівняно з його початковими значеннями до лікування (в 2.43 рази, $p < 0.001$, у тому числі: у пацієнтів із еритематозно-телеангієктичною стадією дерматозу – в 2.31 рази, $p = 0.005$; із папуло-пустульозною стадією – в 2.50 рази, $p = 0.001$), так і відносно значень показника ШДОР після лікування у хворих порівняльної групи (відповідно: в 1.66 рази, $p = 0.004$, у тому числі: у пацієнтів із еритематозно-телеангієктичною стадією дерматозу – в 1.56 рази, $p = 0.017$; із папуло-пустульозною стадією – в 1.72 рази, $p = 0.013$).

Вугри звичайні (акне). Серед обстежених пацієнтів у 25 осіб було діагностовано вугри звичайні. Вугри звичайні (акне) – це мультифакторне хронічне захворювання шкіри, етіологічним чинником якого є певні мікроорганізми (*Propionibacterium acnes*, *Staphylococcus epidermidis* та інші коки), які розвиваються на тлі нейроендокринних, імунних, обмінних порушень тощо. Дерматоз локалізується на шкірі обличчя, плеч і тулуба, проявляється комедонами, запальними вузликами (папульозні акне), гнійничками (пустульозні акне), вузлами (індуративні, конглобатні акне). За ступенем тяжкості розрізняють легкі форми акне, середньої тяжкості та важкі форми дерматозу [37]. Серед обстежених 25 пацієнтів з акне у 21 хворого було діагностовано вугри звичайні середньої тяжкості, у 4 – тяжку форму акне. Всім хворим було призначено стандартну терапію дерматозу, яка включала засоби системної та зовнішньої дії, а 12 пацієнтам (основна група), з них у 10 осіб було діагностовано вугри звичайні середньої тяжкості, у 2 – тяжку форму акне, додатково застосовували метод кріомасажу із використанням термоелектричного приладу (рис. 3).



Рис. 3. Пацієнтка Н., 19 років. Діагноз: Вугри звичайні (акне), середньої тяжкості.

Сеанси кріомасажу хворим на вугри звичайні призначали після регресу пустульозних акне по 30-40 сек 3-4 рази на кожне поле (за загальної експозиції – до 10 хв) щоденно – впродовж 5-8 днів та через день наступні 10-12 днів (всього на курс – 11-14 процедур). Згідно аналізу динаміки регресу елементів висипки, вірогідно кращі результати лікування було відзначено у хворих на вугри звичайні з основної групи, які оцінювали через 3 місяці після завершення курсу лікування (рис. 4).

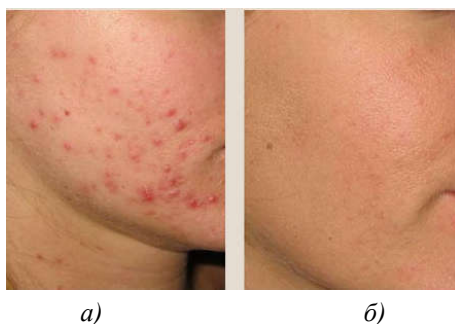


Рис. 4. Пацієнтка С., 24 роки. Діагноз: Вугри звичайні (акне), середньої тяжкості до (а) та через 3 місяці після лікування (б).

Так, серед 12 пацієнтів з акне основної групи стан клінічного одужання чи легкі прояви вугрової хвороби відзначено в 9 осіб, середньої тяжкості – у 3 пацієнтів (у групі порівняння

відповідно – у 4 та 9 осіб). При проведенні непараметричного дисперсійного аналізу Фрідмана встановлено, що між кількістю пацієнтів із досягненням стану клінічного одужання чи легкими прояви акне та кількістю пацієнтів із акне середньої тяжкості через 3 місяці після стандартного лікування та комплексної терапії із застосуванням сеансів кріомасажу термоелектричним приладом є статистично вірогідна залежність (розрахункове значення $\chi^2 = 4.89$ за критичного його значення – 3.84).

Алопеція вогнищева (коловидна, гніздова) була діагностована у 11 пацієнтів. Дерматоз має поліфакторний етіопатогенез, зазвичай виникає після перенесених гострих інфекційних захворювань, стресів, інтоксикацій та інших впливів на тлі супутньої, часто комбінованої, патології внутрішніх органів, хронічних осередків фокальної інфекції, обмінних порушень тощо. Лікування цього захворювання передбачає комплексне обстеження хворого й корекцію виявленої коморбідної патології. Метод кріомасажу здавна є важливим компонентом лікування цього дерматозу. У процесі лікування пацієнти були розподілені на дві групи: 5 пацієнтів (порівняльна група), які отримали стандартизовану терапію дерматозу, іншим 6 пацієнтам (основна група) у комплексній терапії застосовували метод кріомасажу із використанням модернізованого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри.

Сеанси кріомасажу хворим на алопецію вогнищеву призначали по 40-50 сек у 2-3 етапи впродовж 5 хвилин щоденно (всього на курс – 15-20 процедур). Через місяць після завершення лікування призначали повторний курс кріомасажу за такою ж схемою. Встановлено, що у пацієнтів основної групи повне заростання волоссям осередків алопеції відбулося у середньому на 1.5-2 місяці раніше, ніж у пацієнтів із групи порівняння. Результати лікування пацієнта із вогнищевою алопецією через 5 місяців комплексної терапії представлено на рис. 5.



Рис. 5. Пацієнт Н., 28 років. Діагноз: алопеція вогнищева волоссяної ділянки голови до (а) та через 5 місяців після лікування (б).

Лікування пост-акне (кріомасаж у косметології). Під спостереженням також перебували пацієнти із скаргами на пост-акне (19 осіб). Пост-акне представляє собою симптомокомплекс, що розвивається після розрешення (самовільного чи внаслідок лікування) елементів висипки вугрової хвороби і включає в себе: вторинні плями судинного (рожеві, лілові) та пігментного (гіпер-, депігментовані) характеру, гіпотрофічні рубці, розширені пори шкіри. Корекція таких недоліків проводиться комплексним шляхом і передбачає комбінацію методів із позитивною (мезотерапія, біоревіталізація) та негативною (хімічні пілінги різної глибини, мікродермабразія, лазерне шліфування шкіри, субцизія рубців) стимуляцією. У процесі лікування пацієнти були розподілені на дві групи: першу (порівняльну) – 9 осіб, яким призначали курс косметологічних процедур із 5 сеансів із позитивною та 5 сеансів – із негативною стимуляцією, та 10 осіб (основну групу), яким окрім зазначеного комплексу процедур застосовували метод кріомасажу із використанням

модернізованого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри.

Сеанси кріомасажу пацієнтам основної групи призначали по 30-50 сек 3-4 рази на кожне поле – чоло, щоки, підборіддя (за загальної експозиції – до 10 хв) щоденно – впродовж 5-8 днів та через день наступні 10-12 днів (всього на курс – 11-14 процедур). Встановлено, що у пацієнтів основної групи повна корекція елементів пост-акне (регрес плям, вирівнювання рельєфу шкіри, звуження пор) відбулася у середньому на 1-1,5 місяці швидше, ніж у пацієнтів із групи порівняння. Результати лікування пацієнта із пост-акне через 3 місяці комплексної терапії із використанням модернізованого термоелектричного приладу представлено на рис.6.



Рис.6. Пацієнт Ю., 28 років. Зменшення глибини атрофічних рубців, звуження пор, регрес судинних плям до (а) та після кріомасажу (б).

Лікування (корекція) вікових змін шкіри обличчя (кріомасаж у косметології). Вікові зміни шкіри обличчя, пов'язані з порушеною трофікою, лімфодренажною системою, сповільненням метаболічних процесів тощо, проявляються насамперед наявністю пастозності шкіри обличчя, набрякості в ділянці повік, дрібних статичних зморшок шкіри обличчя, зменшення еластичності та тонушу шкіри. Під спостереженням перебували 17 пацієнтів із зазначеними скаргами. У процесі лікування пацієнти були розподілені на дві групи: першу (порівняльну) – 9 осіб, яким призначали курс мезотерапії з лімфодренажними, пептидними компонентами, неретикульованою гіалуроновою кислотою, вітамінами з 5-10 сеансів, що виконувалися щотижня, та 8 осіб (основну групу), яким у запропонований курс включили кріомасаж із використанням модернізованого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри.

Сеанси кріомасажу пацієнтам призначали по 40-50 сек 3-4 рази на кожне поле (за загальної експозиції – до 10 хв) тричі на тиждень упродовж 5-7 тижнів (всього на курс – 15-20 процедур). Встановлено більш істотне покращення показників якості шкіри (покращення тургору, еластичності, зменшення глибини статичних зморшок, набрякості періорбітальної ділянки та загальної пастозності) у пацієнтів основної групи.

Результати застосування кріомасажу за допомогою модернізованого термоелектричного приладу пацієнтці зі скаргами на зниження тонушу шкіри обличчя та носо-губні зморшки шкіри представлено на рис.7.

Отже, як засвідчують результати використання модернізованого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри у косметології, застосування апаратного методу кріомасажу із можливістю регульованого охолодження проблемних ділянок шкіри, значно підвищує ефективність корекції косметологічних вад шкіри, зокрема пост-акне та таких вікових змін шкіри обличчя як статичні зморшки, зниження тургору та еластичності, а також набрякості та пастозності шкіри, що переважають при деформаційно-набряковому типі старіння шкіри обличчя.



Рис.7. Пацієтка М., 54 років. Зменшення глибини носо-губних зморшок та пастозності шкіри обличчя до (а) та після курсу кріомасажу (б).

Важливо зазначити, що всі пацієнти перенесли застосування апаратного методу кріомасажу із використанням модернізованого термоелектричного приладу добре, без побічних дій чи ускладнень.

Висновки

1. Підтверджено, що модернізований термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри дає можливість проводити кріомасаж у комплексному лікуванні хронічних дерматозів та косметичних вад шкіри з можливістю точного контролю температури охолодження локальної ділянки шкіри пацієнта.

2. Встановлено клінічну ефективність та безпечність використання модернізованого термоелектричного приладу у дерматології для лікування наступних захворювань шкіри: розацеа (вугри рожеві), вугри звичайні (акне), алопеція вогнищева (гніздова, коловидна), а також у косметології для корекції косметичних вад шкіри (пост-акне, зморшки шкіри обличчя), що дає можливість значно підвищити ефективність лікування таких пацієнтів.

Література

1. Грищенко В.И., Сандомирський Б.П., Колонтай Ю.Ю. Практическая криомедицина. – К.: Здоровье. – 1987. – 248 с.
2. Задорожний Б.А. Криотерапия в дерматологии (Библиотека практического врача). – К.: Здоров'я. – 1985. – 72 с.
3. Буренина И. А. Современные методики криотерапии в клинической практике // Вест. современ. клин. мед. – Т. 7. – 2014. – С. 57-61.
4. Машкиллейсон А.Л. Лечение кожных болезней. – М.: Крон-Прес. – 2000. – 250 с.
5. Земсков В.С. Гасанов Л.И. Низкие температуры в медицине – К.: Наукова думка. – 1988. – 278 с.
6. Алброва В.К. Лечение бородавок, веснушек и келоидных рубцов жидким азотом. – В кн.: Вопросы врачебной косметики. – М.: Медицина. – 1968. – с. 19-25.
7. Розентул М.А. Справочник по косметике. – М.: Медицина. – 1964. – 337 с.
8. С.О. Климишина, А.В. Циснецька, Л.В. Рачкевич. Фармацевтична косметологія : Посібник. – Тернопіль : Воля, 2009. – 368 с.
9. Анатичук Л.И. Термoeлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наук.

- думка. – 1979. – 768 с.
10. Анатичук Л.І. Термоелектричество. Т.2. Термоелектрические преобразователи энергии. Киев, Черновцы: Институт термоелектричества, 2003. – 376 с.
 11. Коленко Е.А. Термоелектрические охлаждающие приборы. – Л.: Наука, 1967. – 283с.
 12. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Мочернюк Ю.М. Термоелектричний прилад для лікування шкіри // Термоелектрика. – 2009. – № 4. – С. 90-96.
 13. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Про використання термоелектричного охолодження в дерматології та косметології // Термоелектрика. – № 3. – 2015. – С. 57-71.
 14. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання та оптимізація динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри // Термоелектрика. – № 2. – 2017. – С. 44-57.
 15. Anatyshuk L., Vikhor L., Kotsur M., Kobylianskyi R., Kadaniuk T. Optimal Control of Time Dependence of Temperature in Thermoelectric Devices for Medical Purposes // International Journal of Thermophysics (2018) 39:108. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2430-z>.
 16. Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Про перспективи використання термоелектрики для лікування захворювань шкіри холодом // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 5, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. – С. 67-72.
 17. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я., Перепічка М.П. Сучасні методи кріотерапії в дерматологічній практиці // Клінічна та експериментальна патологія. – Том XVI. – №1 (59). – 2017. – С. 150-156.
 18. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання локального теплового впливу на шкіру людини // Термоелектрика. – № 1. – 2017. – С. 69-79.
 19. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання локального температурного впливу на шкіру людини у динамічному режимі // Вісник Національного університету „Львівська політехніка” (фізико-математичні науки). – № 4. – 2017. – С.
 20. Кобилянський Р.Р., Безпальчук О.О., Вигонний В.Ю. Про застосування термоелектричного охолодження у косметології // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.19. – № 4. – 2018. – С.
 21. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання нестационарного температурного впливу на шкіру людини // Термоелектрика. – № 2. – 2018. – С.
 22. Патент UA 104682. Термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. – 2016.
 23. Патент UA 106790. Термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. – 2016.
 24. Патент UA 107918. Спосіб комплексного лікування псоріазу в стаціонарній та регресуючій стадіях / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. – 2016.
 25. Патент UA 107922. Спосіб комплексного лікування рожевих вугрів (розацеа) / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. – 2016.
 26. Патент UA 108563. Спосіб комплексного лікування вугрів звичайних (акне) / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. – 2016.
 27. Патент UA 108580. Спосіб комплексного лікування обмежених форм нейродерміту / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. – 2016.
 28. Патент UA 108581. Спосіб комплексного лікування пруріго / Анатичук Л.І., Денисенко О.І.,

- Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. – 2016.
29. Патент UA 108582. Спосіб комплексного лікування верукозних форм червоного плоского лишая / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. – 2016.
 30. Дерматологія, венерологія / за ред. В.І. Степаненка. – К. : КІМ, 2012. – 848 с.
 31. Ю. С. Бутова, Ю. К. Скрипкина, О. Л. Иванова. Дерматовенерология. Национальное руководство. Краткое издание. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 896 с.
 32. Дерматовенерология : учебник для студентов высших учебных заведений / В. В. Чеботарёв, О. Б. Тамразова, Н. В. Чеботарёва, А. В. Одинец. – 2013. – 584 с.
 33. Korpan N. N. Basics of Cryosurgery / N. N. Korpan. – Wien : Springer – Veriag, 2001. – 348 p.
 34. Mourot L. Jacques regnard hyperbaric gaseous cryotherapy : effects on skin temperature and systemic vasoconstriction / L. Mourot, C. Cluzeau // Arch. of physical med. and rehabilitat. – 2007. – № 11. – P. 1339-1343.
 35. Pasquali P. Cryosurgery: a practical manual / P. Pasquali // Heidelberg: Springer, 2015. – 441 p.
 36. Адашкевич В.П. Диагностические индексы в дерматологии / В.П. Адашкевич. – М.: Мед.книга, 2004. – 164 с.
 37. Дерматологія, венерологія / за ред. В.І. Степаненка. – К. : КІМ, 2012. – 848 с.
 38. Болотная Л.А. Топический метронидазол в комплексном лечении розацеа / Л.А. Болотная // Укр. журн. дерматол., венерол., косметол. – 2017. – №4(67). – С. 34-41.
 39. Лапач С.Н., Чубенко А.В., Бабич П.Н. Основные принципы применения статистических методов в клинических испытаниях. – К.: Морион, 2002. – 160 с.

Надійшла до редакції .28.06.18

Анатичук Л.І. *ак. НАН України*^{1,2}
Денисенко О.І. *доктор мед. наук, професор*³,
Шуленіна О.В. *канд. мед. наук*³,
Микитюк О.П. *канд. мед. наук*³,
Кобилянський Р.Р. *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}

¹Інститут термоелектричества НАН и МОН України,
вул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина;

²Чернивецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, ул. Коцюбинского 2,
Черновцы, 58000, Украина, *e-mail: anatych@gmail.com*;

³Вищий державний навчальний заклад України
"Буковинський державний медичний університет",
Театральная площадь, 2, Черновцы, 58002, Украина

**РЕЗУЛЬТАТЫ КЛИНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРИБОРА ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ
ЗАБОЛЕВАНИЙ КОЖИ**

В работе описаны конструкция и технические характеристики модернизированного термоэлектрического прибора для лечения заболеваний кожи. Проанализирован механизм действия и методика осуществления температурного воздействия на поверхность кожи человека. Представлены результаты клинического приложения термоэлектрического прибора в медицинской практике, в частности в дерматологии и косметологии. Библ. 39, рис. 7, табл. 2.

Ключевые слова: термоэлектрическое охлаждение, дерматология, косметология.

L.I. Anatyhuk acad. National Academy of Sciences of Ukraine^{1,2},
O.I. Denisenko doctor med. science, proffessor³,
O.V.Shulenina cand. med. sciencer³,
O.P. Mykytiuk cand. med. sciencer³,
R.R.Kobylianskyi cand. Phys.-math. sciences^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;
²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;
³Higher State Educational Institution of Ukraine
«Bukovinian State Medical University»,
2 Theatre Square, Chernivtsi, 58002, Ukraine.

RESULTS OF CLINICAL APPLICATION OF THERMOELECTRIC DEVICE FOR THE TREATMENT OF SKIN DISEASES

The paper presents the design and technical characteristics of an upgraded thermoelectric device for the treatment of skin diseases. The mechanism of action and the method of temperature influence on the surface of human skin are analyzed. The results of clinical application of the thermoelectric device in medical practice, in particular in dermatology and cosmetology, are presented. Bibl. 39, Fig 7, table 2.

Key words: thermoelectric cooling, dermatology, cosmetology.

References

1. Hryshchenko V.I., Sandomyrskiy B.P., Kolontai Yu.Yu. (1987). *Prakticheskaya kriomeditsina [Practical cryomedicine]*. Kyiv: Zdorovie [in Russian].
2. Zadorozhnyi B.A. (1985). *Krioterapiia v dermatologii (Biblioteka prakticheskogo vracha). [Cryotherapy in dermatology (Library of practicing physician)]*. Kyiv: Zdorovie [in Russian].
3. Burenina I.A. (2014). *Sovremennyye metodiki krioterapii v klinicheskoi praktike [Modern cryotherapy methods in clinical practice]*. *Vestnik sovremennoi klinicheskoi meditsiny – Bulletin of Modern Clinical Medicine*, 7, 1, 57 – 61 [in Russian]
4. Mashkilleison A.L. (2000). *Lecheniie kozhnykh boleznei [Treatment of skin diseases]*. Moscow: Kron-Pres [in Russian].
5. Zemskov V.S., Gasanov L.I. (1988). *Nizkiiie temperatury v meditsine [Low temperatures in medicine]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
6. Albrova V.K. (1968). *Lecheniie borodavok, vesnushek s keloidnykh rubtsov zhidkim azotom. V knige:*

- Voprosy vrachebnoi kosmetiki [Treatment of warts, freckles, keloid scars with liquid nitrogen. In: Medical cosmetics issues]*. Moscow: Medicine [in Russian].
7. Rozentul M.A. (1964). *Spravochnik po kosmetike [Handbook on cosmetics]*. Moscow: Medicine [in Russian].
 8. Klymyshina S.O., Tsysnetska A.V., Rachkevych L.V. (2009). *Farmatsevychna kosmetologiya: Posibnyk [Pharmaceutical cosmetology: Manual]*. Ternopil: Volia [in Ukrainian].
 9. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
 10. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T.2. Termoelektricheskiie preobrazovateli energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
 11. Kolenko E.A. (1967). *Termoelektricheskiie okhlazhdaiushchiie pribory [Thermoelectric cooling devices]*. Leningrad: Nauka [in Russian].
 12. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Mocherniuk Yu.M. (2009). Thermoelectric device for skin treatment. *J. Thermoelectricity*, 4, 90-96.
 13. Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2015). On the use of thermoelectric cooling in dermatology and cosmetology. *J. Thermoelectricity*, 3, Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
 14. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2017). Computer simulation and optimization of the dynamic operating modes of thermoelectric device for treatment of skin diseases. *J. Thermoelectricity*, 2, 44-57.
 15. Anatyshuk L., Vikhor L., Kotsur M., Kobylianskyi R., Kadaniuk T. (2018). Optimal control of time dependence of temperature in thermoelectric devices for medical purposes. *International Journal of Thermophysics*, 39:108. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2430-z>.
 16. Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2016). Pro perspektyvy vykorystannia termoelektryky dlia likuvannia zakhvoriuvan shkiry kholodom [On the prospects of using thermoelectricity for treatment of skin diseases with cold]. *Naukovy visnyk Chernivetskoho Universitetu: Zbirnyk naukovykh prats. Fizyka. Elektronika – Scientific Herald of Chernivtsi University: Collection of Scientific Papers. Physics. Electronics*, 5, 1, 67-72 [in Ukrainian].
 17. Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya., Perepichka M.P. (2017). Suchasni metody kriovpluvu u dermatologichnii practytsi [Modern cryotherapy methods in dermatology practice]. *Klinichna ta eksperymentalna patologia – Clinical and Experimental Pathology*, XVI, 1(59), 150 –156 [in Ukrainian].
 18. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2017). Computer simulation of local thermal effect on human skin. *J. Thermoelectricity*, 1, 69-79.
 19. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2017). Kompiuterne modeliuвання lokalnoho temperaturnoho vplyvu na shkiry liudyny u dynamichnomu rezhymi [Computer simulation of local temperature effect on human skin in dynamic mode]. *Visnyk Natsionalnoho Universytetu “Lvivska Polytehnika” (fizyko-matematychni nauky) – Herald of National University “Lvivska Politehnika” (physico-mathematical sciences)*, 4, (In Ukrainian).
 20. Kobylianskyi R.R., Bezpachuk O.O., Vyhonnyi V.Yu. (2018). Pro zastosuvannia termoelektrychnoho okholodzhennia u kosmetolohii [On the use of thermoelectric cooling in cosmetology]. *Fizyka i Khimiia Tverdoho Tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 19.
 21. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R. (2018). Computer simulation of the unsteady temperature effect on

- human skin. *J. Thermoelectricity*, 2.
22. *Patent of Ukraine № 104682*. (2016). Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Thermoelectric device for treatment of skin diseases [in Ukrainian].
 23. *Patent of Ukraine № 106790*. (2016). Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Thermoelectric device for treatment of skin diseases [in Ukrainian].
 24. *Patent of Ukraine № 107918*. (2016). Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of psoriasis in stationary and regressive stage [in Ukrainian].
 25. *Patent of Ukraine № 107922*. (2016). Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of acne rosacea [in Ukrainian].
 26. *Patent of Ukraine № 108563*. (2016). Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of acne vulgaris [in Ukrainian].
 27. *Patent of Ukraine № 108580*. (2016). Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of limited forms of neurodermatitis [in Ukrainian].
 28. *Patent of Ukraine № 108581*. (2016). Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of prurigo [in Ukrainian].
 29. *Patent of Ukraine № 108582*. (2016). Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. Method for complex treatment of verrucose forms of lichen ruber planus [in Ukrainian].
 30. *Dermatologiya, venerologiya. Uchebnik [Dermatology, venerology. Textbook]*. Stepanenko V.I. (Ed). (2012). Kyiv: KIM [in Ukrainian].
 31. Butova Yu.S., Skripkina Yu.K., Ivanova O.L. (2013). *Dermatovenerologiya. Natsionalnoie rukovodstvo. Kratkoie izdanie. [Dermatovenerology. National manual. Brief edition]*. Moscow: GEOTAR-Media [in Russian].
 32. Chebotarev V.V., Tamrazova O.B., Chebotareva N.V., Odinetz A.V. (2013). *Dermatovenerologiya: uchebnik dlia studentov vuzov [Dermatovenerology: textbook for students of higher educational institutions]* [in Russian].
 33. Korpan N. N. (2001). *Basics of cryosurgery*. Wien : Springer – Veriag.
 34. Mourot L. Cluzeau C., Regnard J. (2007). Hyperbaric gaseous cryotherapy: effects on skin temperature and systemic vasoconstriction. *Archives of physical medicine and rehabilitation*, November 2007, 1339 – 1343.
 35. Pasquali P. (2015). *Cryosurgery: a practical manual*. Heidelberg: Springer.
 36. Adaskevich V.P. (2004). *Diagnosticheskiie indeksy v dermatologii [Diagnostic indices in dermatology]*. Moscow: Med.Kniga [in Russian].
 37. *Dermatologia, venerologia / za red. V.I. Stepanenka*. – K: KIM, 2012. – 848 c.
 38. Bolotnaya L.A. (2017). Topicheskiy metronidazole v kompleksnom lechenii rosacea [Topical metronidazole in complex treatment of rosacea]. *Ukrainskyi zhurnal dermatologii, venerologii, kosmetologii – Ukrainian Journal of Dermatology, Venerology, Cosmetology*, 4(67), 34-41 [in Russian].
 39. Lapach S.N., Chubenko A.V., Babich P.N. (2002). *Osnovnyie printsipy primeneniia statisticheskikh metodov v klinicheskikh ispytaniakh [Basic principles of using statistical methods in clinical tests]*. Kyiv: Morion [in Russian].

Submitted: 28.06.2018

УДК 62-69



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І. акад. НАН України,^{1,2}
Максимук М.В.¹

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

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com



Максимук М.В.

ЕФЕКТИВНІСТЬ ПЕРЕДПУСКОВИХ НАГРІВНИКІВ З ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМИ ДЖЕРЕЛАМИ ЕЛЕКТРИКИ

Наведено результати досліджень термодинамічних особливостей систем передпускового розігріву двигуна внутрішнього згорання, в яких джерелами електричної енергії є термоелектричні генератори. Розглянуто фізичні моделі систем «передпусковий нагрівник – термогенератор» та проведено оцінку їхніх енергетичних характеристик.

На основі проведених розрахунків визначено найефективніші варіанти застосування термоелектричних джерел електрики для передпускової підготовки двигунів транспортних засобів до експлуатації. Бібл., рис., табл..

Ключові слова: передпусковий нагрівник, термоелектричний генератор, фізична модель.

Вступ

Для подолання труднощів, пов'язаних із експлуатацією автомобілів при понижених температурах, все ширше використовуються різноманітні засоби теплової передпускової підготовки двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) [1, 2]. Найефективнішими серед таких засобів є передпускові нагрівники – полум'яні джерела тепла, що працюють від палива автомобілів та здійснюють розігрів охолоджуючої рідини двигунів. Крім надійного запуску ДВЗ використання передпускових нагрівників створює умови для економії в середньому біля 90-150 л палива за сезон, зменшує до 5 разів токсичність вихлопних газів під час розігріву двигуна та дозволяє збільшити моторесурс двигуна на 200-300 км за один пуск при розігріві від температури (-20 ÷ -30) °С [3, 4].

Визначальним фактором, що обмежує можливість масового використання передпускових нагрівників є розряд акумуляторної батареї під час роботи передпускового обладнання [5].

Одним із перспективних методів вирішення проблеми розряду акумуляторів при теплової підготовці двигунів транспортних засобів до запуску є використання термоелектричних генераторів в якості джерел електричної енергії для передпускових нагрівників [6-11].

Створення такої системи передпускового розігріву двигунів ставить ряд завдань, які полягають в пошуку найраціональнішої схеми використання передпускових нагрівників з термоелектричними джерелами живлення як за енергетичними характеристиками, так із врахуванням її вартісних показників.

Метою даної роботи є аналіз моделей передпускових нагрівників з термоелектричними джерелами електрики та визначення найефективнішого варіанту використання термоелектричних генераторів в системах передпускового розігріву двигунів транспортних засобів.

Фізичні моделі та термодинамічні особливості передпускових нагрівників з термоелектричними джерелами електрики

Попередньо введемо коефіцієнт корисної дії (ККД) η для системи «передпусковий нагрівник-термоелектричний генератор» як відношення отриманої корисної енергії до затраченої теплової енергії Q . Корисною енергією будемо вважати отриману теплову енергію Q' , що безпосередньо використовується для передпускового розігріву двигуна, та електричну енергію W , яка необхідна для функціонування системи:

$$\eta = \frac{Q' + \sum_i W_i}{Q}, \quad (1)$$

де W_i – потужності споживачів електричної енергії системи.

Затрачену теплову енергію системи прийемо рівною сумарній тепловій енергії паливників передпускового нагрівника та термоелектричного генератора (ТЕГ):

$$Q = Q_1 + Q_2, \quad (2)$$

де Q_1 і Q_2 – теплові енергії паливників передпускового нагрівника та термогенератора, які можна виразити наступними співвідношеннями:

$$Q_1 = \eta_{A1} \cdot A \cdot m_1 \quad (3)$$

$$Q_2 = \eta_{A2} \cdot A \cdot m_2 \quad (4)$$

де η_{A1} , η_{A2} – ККД паливників передпускового нагрівника і ТЕГ; A – теплотворна здатність палива, яке використовується для роботи системи; m_1 , m_2 – витрати палива передпускового нагрівника і термогенератора відповідно.

Варіанти використання термоелектричних генераторів для передпускового розігріву двигунів можна звести до трьох основних фізичних моделей, які наведено нижче.

Фізична модель системи "передпусковий нагрівник-термоелектричний генератор" з індивідуальними джерелами тепла.

На рис. 1 наведено фізичну модель системи передпускового розігріву двигунів, що містить рідинний передпусковий нагрівник та термоелектричний генератор, підведення тепла до яких здійснюється індивідуально, з використанням окремих джерел тепла.

Рідинний передпусковий нагрівник складається з джерела тепла 1, що знаходиться у внутрішньому об'ємі теплообмінника 2. В якості джерела тепла використано полум'яний палик, повітря та паливо до якого підводяться вентилятором 3 і насосом 4. В теплообміннику нагрівника виконано канали, в яких теплоносій нагрівається, після чого, шляхом прокачування циркуляційною помпою 5, надходить до двигуна автомобіля. Запуск та керування роботою компонент передпускового нагрівника (повітряного вентилятора, паливного насоса, циркуляційної помпи) здійснюється електронним блоком 6.

Термоелектричний генератор містить індивідуальний полум'яний палик 7, гарячий теплообмінник 8 для підведення тепла до термоелектричної батареї 9 та систему відведення тепла, яка складається з повітряних радіаторів 10 і вентиляторів 11. Подача палива та повітря до джерела тепла термогенератора здійснюється вентилятором 12 та паливним насосом 13. Для стабілізації вихідної напруги термогенератора і керування його роботою в моделі ТЕГ передбачено електронний блок 14.

Працює термоелектричний генератор наступним чином.

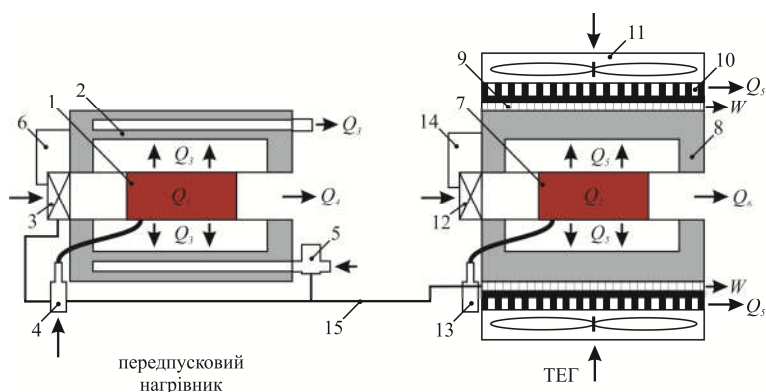


Рис. 1 Фізична модель системи «передпусковий нагрівник-термоелектричний генератор» з індивідуальними джерелами тепла: 1 – паливник передпускового нагрівника; 2 – теплообмінник; 3 – повітряний вентилятор передпускового нагрівника; 4 – паливний насос передпускового нагрівника; 5 – циркуляційна помпа; 6 – електронний блок передпускового нагрівника; 7 – паливник термогенератора; 8 – гарячий теплообмінник; 9 – термоелектрична батарея; 10 – повітряний радіатор; 11 – вентилятор для відведення тепла; 12 – повітряний вентилятор термогенератора; 13 – паливний насос термогенератора; 14 – електронний блок термогенератора; 15 – засоби електричної комутації.

Теплова енергія, отримана внаслідок згорання палива нагріває гарячий теплообмінник, проходить через термоелектричну батарею і відводиться в навколишнє середовище. Внаслідок різниці температур між гарячою і холодною сторонами термобатареї генерується електричний струм, що використовується для живлення передпускового нагрівника.

Таким чином, розглянута система забезпечує передпусковий нагрівник необхідною електричною енергією, практично не використовуючи акумулятор. Разом з тим така система може виконувати і додаткові функції, зокрема термогенератор може застосовуватись як додаткове джерело електричної енергії на автомобілі. Ця енергія може бути направлена при необхідності для зарядки акумулятора або інших потреб енергозабезпечення, наприклад для живлення різноманітних додаткових електричних пристроїв – протиугінних засобів довготривалої роботи, ноутбуків, телевізорів, систем зв'язку, холодильника для зберігання продуктів, при непрацюючому двигуні.

Розглянемо енергетичні показники такої системи. Теплова енергія Q_1 і Q_2 , що виробляється для її роботи, забезпечується паливником передпускового нагрівника та паливником термоелектричного генератора. Частина тепла Q_1 використовується для нагріву циркуляційної рідини Q_3 , інша частина Q_4 виноситься продуктами згорання в оточуючий простір. Аналогічний розподіл тепла має місце і в термоелектричному генераторі, а саме, тепло Q_5 від паливника 7 через термоелектричні батареї 9 переноситься у повітряні радіатори 10 і вентиляторами 11 відводиться в навколишнє середовище. Інша частина тепла Q_6 відводиться з термогенератора продуктами згорання.

Таким чином, загальна теплова енергія системи Q дорівнює:

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (5)$$

Електрична енергія W , вироблена термоелектричним генератором, використовується для живлення насосів 4, 5, 13 та вентиляторів 3, 11, 12. Тоді співвідношення (1) для даної системи запишеться у вигляді:

$$\eta = \frac{Q_3 + W}{Q_1 + Q_2}, \quad (6)$$

Проведемо оцінку ККД для наведеної системи, на прикладі рідинного передпускового нагрівника Webasto Thermo Top EVO (бензиновий варіант, $A = 44$ МДж/кг) тепловою потужністю $Q_3 = 4$ кВт та витратою палива $m_1 = 0.56$ л/год [12].

Вихідну електричну потужність термогенератора приймемо рівною $W = 50$ Вт: 35 Вт – для живлення компонент передпускового нагрівника [12] та 15 Вт для енергозабезпечення насосів і вентиляторів ТЕГ [13].

Величину теплової енергії Q_2 можна оцінити за наступним співвідношенням:

$$\eta_{TEG} = \frac{W}{Q_2}, \quad (7)$$

де η_{TEG} – коефіцієнт корисної дії термоелектричного генератора.

Якщо врахувати, що максимальна ефективність сучасних ТЕГ, де застосовано однокаскадні модулі на основі телуриду вісмуту становить 3,5% [14], для забезпечення заданої вихідної електричної потужності необхідно затратити приблизно $Q_2 = 1.4$ кВт тепла.

Таким чином, підставивши розраховані значення теплових та електричних потужностей в рівняння (6), отримуємо, що ККД системи «передпусковий нагрівник - термоелектричний генератор» з індивідуальними джерелами тепла дорівнює $\sim 60\%$.

Фізична модель системи «передпусковий нагрівник-термоелектричний генератор» з індивідуальними джерелами тепла та сумісним гідравлічним контуром.

В порівнянні з попередньою системою, дана система об'єднує передпусковий нагрівник і термоелектричний генератор єдиним гідравлічним контуром (рис. 2). У зв'язку з цим в системі охолодження термогенератора повітряні радіатори та вентилятори для відведення тепла від термобатареї замінено рідинними теплообмінниками 10, в яких циркулює теплоносіє.

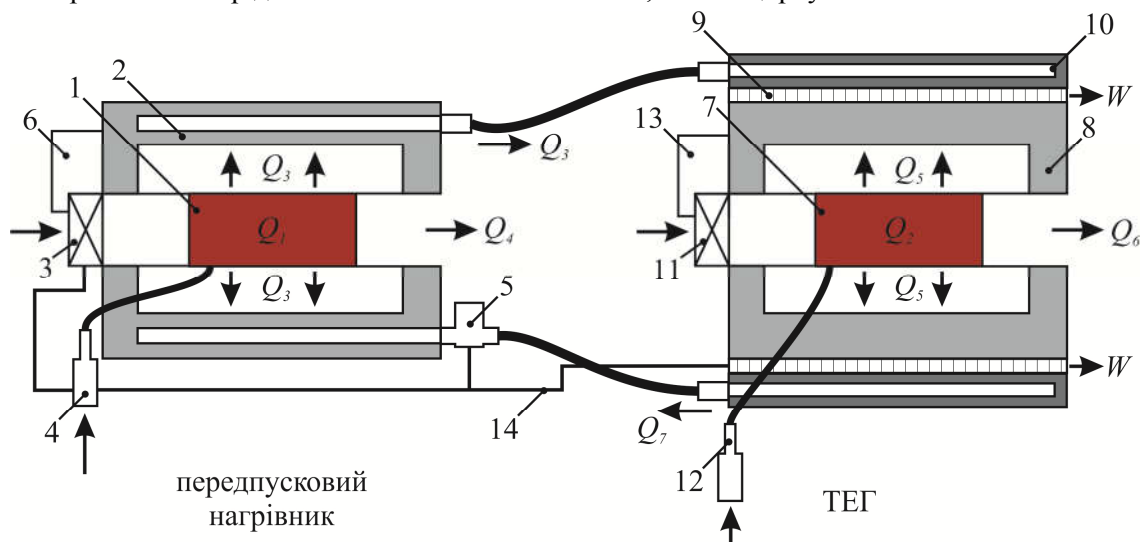


Рис. 2 – Фізична модель системи «передпусковий нагрівник-термоелектричний генератор», з індивідуальними джерелами тепла та сумісним гідравлічним контуром:

- 1 – паливник передпускового нагрівника; 2 – теплообмінник; 3 – повітряний вентилятор передпускового нагрівника; 4 – паливний насос передпускового нагрівника; 5 – циркуляційна помпа;
- 6 – електронний блок передпускового нагрівника; 7 – паливник термогенератора;
- 8 – гарячий теплообмінник; 9 – термоелектрична батарея; 10 – холодний рідинний теплообмінник;
- 11 – повітряний вентилятор термогенератора; 12 – паливний насос термогенератора;
- 13 – електронний блок термогенератора; 14 – засоби електричної комутації.

Оскільки тепловий потік Q_7 , що відводиться від термобатареї, затрачається для нагріву теплоносія, дана система дозволяє здійснювати попередній розігрів двигуна як передпусковим нагрівником, так і з використанням термоелектричного генератора. Тому вираз (1) для ККД системи переписується у наступному вигляді:

$$\eta = \frac{Q_3 + Q_7 + W}{Q_1 + Q_2}, \quad (8)$$

де корисне тепло Q_7 можна знайти із рівності теплових потоків ТЕГ:

$$Q_2 = W + Q_7 + Q_6 \quad (9)$$

Використовуючи раніше знайдені значення електричної потужності W і теплової потужності Q_2 та врахувавши, що кількість тепла Q_6 , яке втрачається з продуктами згорання в конструкціях термоелектричних генераторів, становить в середньому 25 % від теплової потужності Q_2 [15], знаходимо величину теплової енергії Q_7 ($Q_7 = 1$ кВт), що затрачається для нагріву теплоносія та орієнтовний ККД даної системи ($\eta \sim 75$ %).

Фізична модель системи «термоелектричний генератор-передпусковий нагрівник» з сумісним джерелом тепла.

Фізична модель системи (рис. 3) з сумісним джерелом тепла містить гарячий теплообмінник 1, у внутрішньому об'ємі якого розташовано пальник 2. Подача палива та повітря до пальника здійснюється вентилятором 3 та паливним насосом 4. На зовнішній поверхні гарячого теплообмінника знаходиться термоелектрична батарея 5, тепло від якої відводиться опалювальною рідиною, що циркулює в холодних теплообмінниках 6 шляхом прокачування рідинною помпою 7. Запуск та керування роботою нагрівника здійснюється електронним блоком 8.

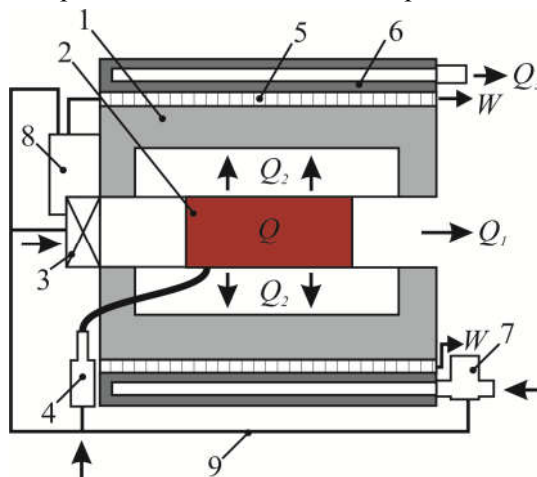


Рис.3 – Фізична модель системи "передпусковий нагрівник-термоелектричний генератор" з сумісним джерелом тепла: 1 – пальник передпускового нагрівника; 2 – гарячий теплообмінник; 3 – повітряний вентилятор передпускового нагрівника; 4 – паливний насос передпускового нагрівника; 5 – термоелектрична батарея; 6 – холодний рідинний теплообмінник; 7 – циркуляційна помпа передпускового нагрівника; 8 – електронний блок; 9 – засоби електричної комутації.

Таким чином, в наведеній системі термоелектричний генератор і передпусковий нагрівник об'єднані в єдину конструкцію, що дає можливість отримувати електричну енергію та здійснювати

розігрів двигуна одним тепловим потоком Q . При цьому частина тепла Q_1 вноситься продуктами згорання в навколишнє середовище, а тепло Q_2 , у вигляді теплової Q_3 , та електричної W потужності, використовується для прогріву двигуна та живлення компонент нагрівника, а також, за необхідності, для підзарядки акумулятора під час передпускового підігріву:

$$\begin{cases} Q = Q_1 + Q_2 \\ Q_2 = W + Q_3 \end{cases} \quad (10)$$

Тому ККД системи «термоелектричний генератор-передпусковий нагрівник» з сумісним джерелом тепла можна оцінити за наступним співвідношенням:

$$\eta = \frac{W + Q_3}{Q} \quad (11)$$

Скориставшись відомими значеннями електричних та теплових характеристик передпускового нагрівника Webasto Thermo Top EVO ($Q = 5.3$ кВт, $W = 50$ Вт), з урахуванням наближеної оцінки величини Q_1 ($Q_1 = 0.25 Q = 1.3$ кВт), визначаємо, що ККД даної системи передпускового розігріву двигуна складає 75 %.

Таким чином, найвищими значеннями ККД характеризується система «термоелектричний генератор-передпусковий нагрівник» з сумісним джерелом тепла та система, в якій передпусковий нагрівник і ТЕГ об'єднані гідравлічним контуром. Очевидно, що система з сумісним джерелом тепла є дешевшою, що робить її використання більш ефективним. Проте це питання потребує окремих досліджень, які будуть представлені в подальших роботах.

Висновки

1. Розглянуто три варіанти фізичних моделей передпускових нагрівників з термоелектричними джерелами електрики. Встановлено, що найраціональнішими для передпускового розігріву двигунів внутрішнього згорання є система "передпусковий нагрівник-термоелектричний генератор" з сумісним джерелом тепла та система, що об'єднує передпусковий нагрівник і термогенератор одним гідравлічними контуром. Використання таких систем дозволяє забезпечити найвищий сумарний тепловий та електричний ККД на рівні 75 %.
2. Показано, що ККД системи з індивідуальними джерелами тепла складає 60 %, тому її застосування є менш ефективним. Проте така система має ряд переваг, які полягають в можливості використання термоелектричного генератора в якості резервного джерела електричної енергії на автомобілі.

Література

1. Техническая эксплуатация автомобилей: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и дополн. / Е.С. Кузнецов, А.П. Болдин, В.М. Власов и др. - М.: Наука, 2001, 535 с.
2. Резник Л.Г., Ромалис Г.М., Чарков С.Т. Эффективность использования автомобилей в различных условиях эксплуатации. М.: Транспорт, 1989. – 128 с.
3. Матюхин Л.М. Теплотехнические устройства автомобилей: учеб. пособие / Л.М. Матюхин, – М.: МАДИ, 2009. – с.89.
4. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях. – В.С. Найман // Москва: АСТ, 2007. – с. 213.
5. Михайловський В.Я., Максимук М.В. Режими роботи автомобілів при понижених температурах. Необхідність використання нагрівачів та раціональність застосування термо-

- генераторів для їх роботи // Термоелектрика. – 2014.- №3.- С. 20-31.
6. Пат. (UA) на винахід № 102303 МПК F01N 5/00 H01L 35/00. Термоелектричне джерело живлення для автомобіля / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 25.06.2013, бюл. №12, Заявка u2011 13957 від 28.11.2011.
 7. Пат. (UA) №72304. МПК: F01N 5/00; H01L35/00. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 10.08.2012, бюл. №15, Заявка u2012 02055 від 23.02.2012.
 8. Пат. (UA) №124999. МПК: F02N 19/10; H01L35/00. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення / Максимук М.В. – Опубл. 25.04.2018, бюл. №8, Заявка u2017 11819 від 04.12.2017.
 9. Pat. US6527548B1. Int.Cl. F24H 1/00. Self powered electric generating space heater / Aleksandr S. Kushch, Daniel Allen – Date of patent 4.03.2003, App.No 10/176,312, Filed 20.06.2002.
 10. Pat. US2010/0115968A1. Int.Cl. F25B 21/02. Heating apparatus comprising a thermoelectric devise / Jorn Budde, Jeans Baade, Michael Stelter – Date of patent 13.05.2010, App.No 11/993,608, Filed 23.06.2006.
 11. Пат. (RU) 2268393C1. МПК: F02N 17/04. Устройство для облегчения запуска двигателя внутреннего сгорания / Прилепо Ю.П. – – Опубл. 20.01.2006, бюл. №02, Заявка 2005101942/06 от 27.01.2005.
 12. Електронний ресурс <http://www.webasto.com/>
 13. Патент (UA) №54900 МПК: H01L35/00. Портативний термоелектричний генератор / Михайловський В.Я., Струтинська Л.Т., Гишук В.С. (UA).- Опубл. 25.11.2010. Заявка u201006977 від 07.06.2010.
 14. Анатичук Л.І. Двохсекційний термоелектричний генератор на газовому паливі / Л.І. Анатичук, В.Я. Михайловський // Термоелектрика.-2008.-№1.-С.76-86.
 15. Михайловський Віліус Ярославович. Термоелектричні генератори на органічному паливі: дис. д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.01 / НАН України. – Чернівці, 2007. – 320 с.

Надійшла до редакції .20.06.2018

Анатичук Л.І. ак. НАН України,^{1,2}
Максимук М.В.¹

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

²Черновицький національний університет ім. Ю. Федьковича,
ул. Коцюбинського, 2, Черновці, 58012, Україна,
e-mail: anatyach@gmail.com

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРЕДПУСКОВЫХ
НАГРЕВАТЕЛЕЙ С ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ
ИСТОЧНИКАМИ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА**

*Приведены результаты исследований термодинамических особенностей систем предпускового
разогрева двигателя внутреннего сгорания, в которых источниками электрической энергии*

являются термоэлектрические генераторы. Рассмотрены физические модели систем «предпусковой нагреватель – термогенератор» и проведена оценка их энергетических характеристик. На основе проведенных расчетов определены самые эффективные варианты приложения термоэлектрических источников электричества для предпусковой подготовки двигателей транспортных средств к эксплуатации.

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

L.I. Anatyshuk acad. National Academy of Sciences of Ukraine^{1,2},
M.V. Maksimuk¹

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

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

EFFICIENCY OF STARTING PREHEATERS WITH THERMOELECTRIC POWER SOURCES

This paper presents the results of research on the thermodynamic features of systems for start heating of the internal combustion engine, with thermoelectric generators as sources of electrical power. The physical models of the “starting preheater - thermogenerator” systems are considered and their energy characteristics are evaluated. On the basis of the calculations, the most effective variants of using thermoelectric power sources for start preparation of vehicle engines for operation are determined.

Key words: starting preheater, thermoelectric generator, physical model.

References

1. Kuznetsov E.S., Boldin A.P., Vlasov V.M. et al. (2001). *Tekhnicheskaiia ekspluatatsiia avtomobilei: Uchebnik dlia vuzov. 4 izdaniie, pererabotannoie i dopolnennoie [Technical operation of cars: Textbook for high schools. 4th ed., revised and enlarged]*. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Reznik L.G., Romalis G.M., Charkov S.T. (1989). *Efektivnost ispolzovaniia avtomobilei v razlichnykh usloviakh ekspluatatsii [Efficiency of using automobiles in different operating conditions]*. Moscow: Transport [in Russian].
3. Matiukhin L.M. (2010). *Teplotekhnicheskiie ustroistva avtomobilei [Heat engineering devices of automobiles]*. Moscow: MADI [in Russian].
4. Naiman V.S. (2007). *Vse o predpuskovykh obogrevateliakh i otopiteliakh [All about starting preheaters]*. Moscow: ACT [in Russian].
5. Mykhailovsky V.Ya., Maksimuk M.V. (2014). Automobile operating conditions at low temperatures. The necessity of applying heaters and the rationality of using thermal generators for their work. *J. Thermoelectricity*, 3, 20-31.
6. *Patent of Ukraine № 102303* (2013). Anatyshuk L.I., Mykhailovsky V.Ya. Thermoelectric power supply for automobile [in Ukrainian].
7. *Patent of Ukraine № 72304* (2012). Anatyshuk L.I., Mykhailovsky V.Ya. Automobile heater with thermoelectric power supply [in Ukrainian].
8. *Patent of Ukraine № 124999* (2017). Maksimuk M.V. Automobile heater with thermoelectric power supply [in Ukrainian].

9. *Patent of US6527548B1* (2003). Aleksandr S. Kushch, Daniel Allen. Self powered electric generating space heater.
10. *Patent of US0115968A1* (2010). Jorn Budde, Jeans Baade, Michael Stelter. Heating apparatus comprising a thermoelectric device.
11. *Patent of Russia 2268393* (2006). Prilepo Yu.P. A device to facilitate the start of internal combustion engine [in Russian].
12. Retrieved from: <http://www.webasto.com//>
13. *Patent of Ukraine №54900* (2010). Mykhailovsky V.Ya., Strutynska L.T., Gischuk V.S. Portable thermoelectric generator [in Ukrainian].
14. Anatyshuk L.I., Mykhailovsky V.Ya. (2008). Two-sectional thermoelectric generator on gas fuel. *J. Thermoelectricity*, 1, 76-86.
15. Mykhailovsky Vilius Yaroslavovich. (2007). Termoelektrychni generatory na organichnomu palyvi [Thermoelectric generators on organic fuel]. *Doctor's thesis (Phys-Math)*. Chernivtsi [in Ukrainian].

Submitted: 20.06.2018

Ніцович О.В. канд. фіз.-мат. наук^{1,2}



Ніцович О.В.

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

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com;

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ФОРМУВАННЯ ПЛОСКОГО ФРОНТУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПРИ ВИРОЩУВАННІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ

У роботі представлено результати комп'ютерних досліджень термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 , вирощених методом вертикальної зонної плавки. Визначено оптимальну висоту пічки і її температуру, при яких фронт кристалізації буде максимально плоским, що сприяє формуванню монокристала. Показано, що моделювання таких процесів дає можливість суттєво знизити матеріальні витрати і час досліджень, при цьому забезпечивши вирощування кристалів необхідної якості. Бібл. 3, рис. 7.

Ключові слова: телурид вісмуту, фронт кристалізації, моделювання.

Вступ

Унікальні властивості термоелектрики забезпечують її широке використання у телекомунікаційній, оптоелектронній, військовій та автомобільній техніці, мікроелектроніці, космосі, побуті та медицині. Таким чином, за прогнозами експертів, кількість використовуваних термоелектричних модулів з 2020 року перевищуватиме 20 мільйонів одиниць. Збільшення застосувань термоелектрики супроводжується ростом числа компаній, які використовують термоелектричні генератори та охолоджувачі у своїх виробках.

Створення високоякісних термоелектричних приладів можливе лише при наявності відповідних матеріалів, що володіють необхідними фізичними та механічними властивостями, які залежать від їх хімічного складу, чистоти, структурної досконалості, а також, від технології їх вирощування та обробки.

Вдосконаленню методів отримання термоелектричних матеріалів (ТЕМ) на основі Bi_2Te_3 приділяється багато уваги у зв'язку з тим, що цим матеріалам практично немає альтернативи при виготовленні термоелектричних перетворювачів для інтервалу температур 200-400 К. Метод вертикальної зонної плавки (ВЗП) є одним із найпоширеніших промислових методів вирощування монокристалів твердих розчинів $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ та $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$. При отриманні ТЕМ даним методом великий вплив на стійкість зростання монокристала і його однорідність має кривизна фронту кристалізації, яка є основною технологічною характеристикою росту [1–2]. Форму фронту кристалізації, який може бути опуклим в рідку фазу, плоским або увігнутим в тверду фазу, визначають величини радіального і осевого градієнтів температури в кристалі під час вирощування.

Найбільш сприятливим для вирощування монокристалів з малою кількістю структурних дефектів є плоский фронт кристалізації, оскільки на опуклому у розплав або увігнутому у кристал фронті кристалізації випадкові кристалічні зародки (домішкові зародки) будуть рости сумісно з основним, а на плоскому фронті кристалізації вони будуть відтіснятися до периферії і вироджуватися (рис. 1).

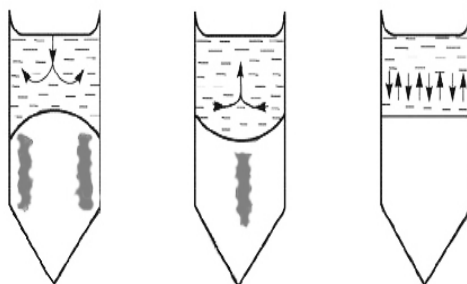


Рис. 1. Розподіл домішок у кристалі відносно форми фронту кристалізації

Отже, актуальним є моделювання процесу вирощування ТЕМ, що дозволяє дослідити залежність форми фронту кристалізації від технологічних параметрів ВЗП, при цьому суттєво знизивши матеріальні витрати і час досліджень, забезпечивши вирощування кристалів необхідної якості.

Метою даної роботи є моделювання процесу вирощування термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки, а також аналіз впливу умов росту ТЕМ на формування плоского фронту кристалізації з метою отримання однорідного за структурою і складом матеріалу.

Фізична модель процесу вертикальної зонної плавки

Фізична модель процесу вирощування монокристалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки представлена на рис. 2.

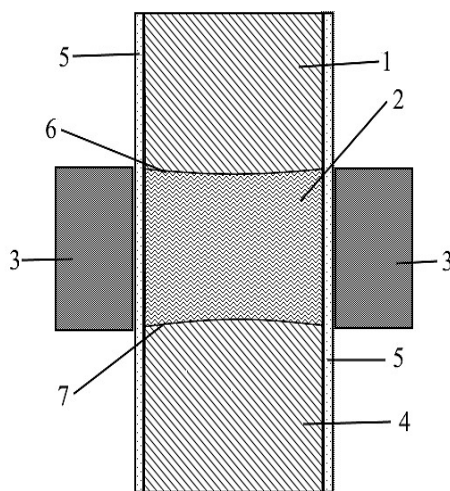


Рис. 2. Фізична модель установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки:

- 1 - матеріал в твердій фазі (полікристал), 2 - матеріал в рідкій фазі (зона розплаву),
- 3 - нагрівники, 4 - матеріал в твердій фазі (монокристал), 5 - кварцова ампула,
- 6 - границя фронту розплаву, 7 - границя фронту кристалізації.

На рисунку зображено фрагмент злитка, що включає полікристалічний матеріал 1, розплавлену зону 2 та монокристал 4. Злиток поміщено в кварцову ампулу 5. За допомогою нагрівача 3 формується розплавлена зона 2, яка переміщується разом з нагрівачем вздовж зразка, забезпечує плавлення полікристалу та кристалізацію розплаву нижче границі 7, яку називають фронтом кристалізації.

Математичний та комп'ютерний опис моделі

При моделюванні процесу теплопровідності в однорідному середовищі з фазовим переходом в програмному комплексі COMSOL Multiphysics розв'язується класична система нестационарних диференціальних рівнянь теплопровідності доповнена залежностями фізичних властивостей досліджуваного твердого тіла, як функції від фазового стану в даній точці при даній температурі:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \nabla T + \nabla q = Q, \quad (1)$$

$$q = -k \nabla T, \quad (2)$$

$$q = \theta \rho_{phase} + (1 - \theta) \rho_{phase2}, \quad (3)$$

$$C_p = \frac{1}{2} \left(\theta \rho_{phase1} C_{p,phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2} C_{p,phase2} \right) + L \frac{d\alpha_m}{dT}, \quad (4)$$

$$\alpha_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{(1 - \theta) \rho_{phase2} - \theta \rho_{phase1}}{\theta \rho_{phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2}}, \quad (5)$$

$$k = \theta k_{phase1} + (1 - \theta) k_{phase2}, \quad (6)$$

де ρ – густина; C_p – теплоємність матеріалу при постійному тиску; k – теплопровідність; u – швидкість руху середовища, в досліджуваній задачі рівна нулю; T — температура; t — час; θ – співвідношення фаз при даній температурі; α_m – масове відношення між фазами; L – прихована теплота фазового переходу; Q – зовнішній тепловий потік. Індеси phase1 та phase2 показують до якої фази відносяться властивості, тверда фаза чи рідка, відповідно.

Рівняння (1) розв'язуються з врахуванням наступних граничних умов:

-нагрівник теплоізолюваний

$$-n \cdot (-k \nabla T) = 0 \quad (7)$$

- теплообмін з навколишнім середовищем

$$-n \cdot (-k \nabla T) = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T^4) \quad (8)$$

ε – коефіцієнт поверхневого випромінювання (ступінь чорноти середовища), T_1 – температура поверхні тіла (ампули), T – температура середовища, σ – постійна Стефана-Больцмана, n – вектор нормалі до грані нагрівника.

Для побудови комп'ютерної моделі задавалися геометричні розміри кварцової ампули, в якій вищупується матеріал, температурні залежності параметрів полікристалічного матеріалу і розплаву

(коефіцієнт теплопровідності $\kappa(T)$, теплоємності $C(T)$, густини $\rho(T)$, а також температуру плавлення T_{EM} і теплоту фазового переходу L).

Модель дозволяє в широкому інтервалі змінювати геометричні і температурні параметри установки росту, а також характеристики матеріалу в твердому та розплавленому станах.

Результати комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки

Розглядався процес вирощування синтезованого матеріалу $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, в кварцовій ампулі, товщина стінок якої 3мм, довжина злитка 250мм, діаметр $d = 24$ мм. Температура нагрівача змінювалася в межах 680-950 °С, висота від 24 до 96 мм.

Було досліджено залежність форми фронту кристалізації від ширини розплавленої зони (висоти нагрівника h) при різних температурах.

Комп'ютерну модель процесу ВЗП та вигляд фронту кристалізації зображено на рис. 3.

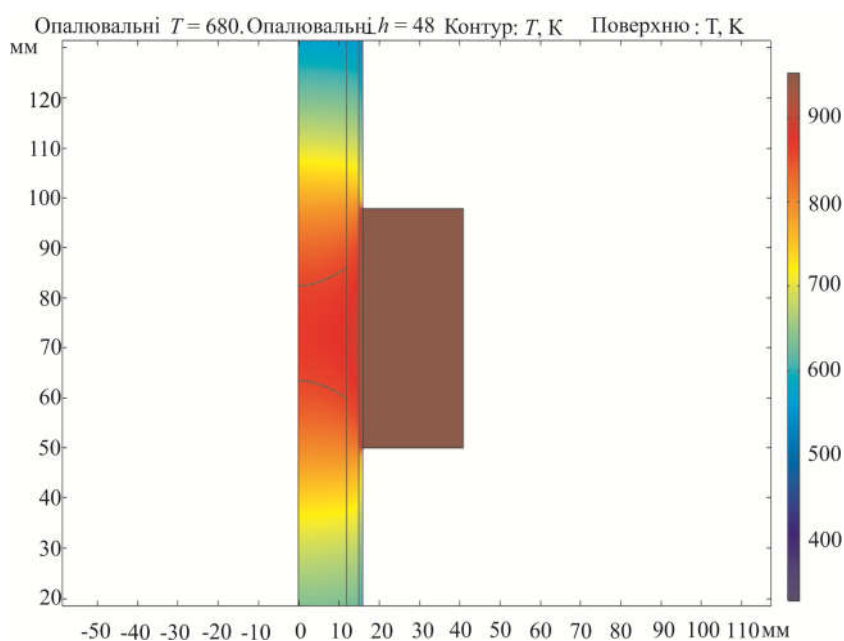


Рис. 3. Комп'ютерна модель та схематичне зображення фронту кристалізації в процесі вертикальної зонної плавки при висоті пічки $h = 48$ мм, $T = 680^\circ C$.

Як відомо [3], фронт кристалізації є показником теплових умов, які створюються в процесі вирощування. Форма фронту кристалізації задається кінетичними та тепловими умовами процесу ВЗП та характеризує структуру кристалу, що вирощується. Від форми фронту кристалізації залежать коефіцієнти розподілу домішок в кристалі та його механічні властивості. Тому одним з найважливіших завдань при отриманні кристалів методом ВЗП є підтримання оптимальної форми фронту протягом всього процесу вирощування ТЕМ.

Результати моделювання за описаною програмою показали, що при вирощуванні, наприклад, злитка діаметром $d = 24$ мм з висотою нагрівача $h = 24$ мм (висота нагрівача рівна діаметру вирощуваного кристалу $h = 1d$), температура при якій формується плоский фронт кристалізації відповідає значенню $T = 860^\circ C$ (рис.4).

Форму фронту кристалізації при висоті нагрівника від $2d$ до $4d$ для різних температур, показано на рис. 5 – 7.

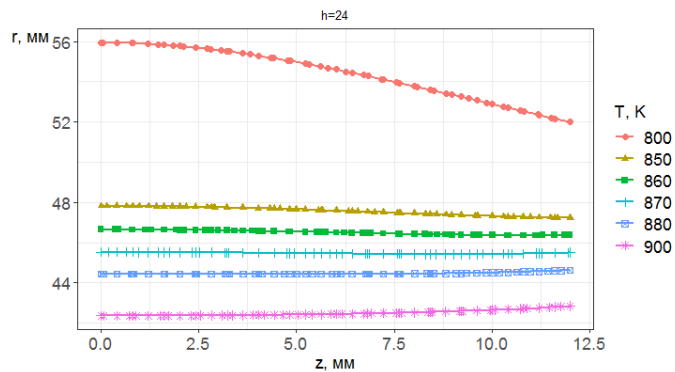


Рис. 4. Форма фронту кристалізації при висоті пічки $h = 1d$ для різних температур.

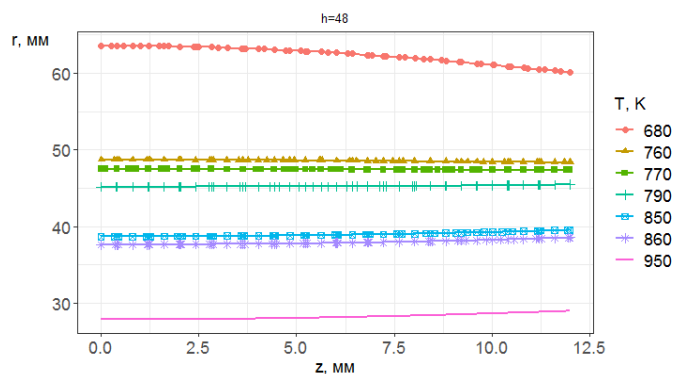


Рис. 5. Форма фронту кристалізації при висоті пічки $h = 2d$ для різних температур.

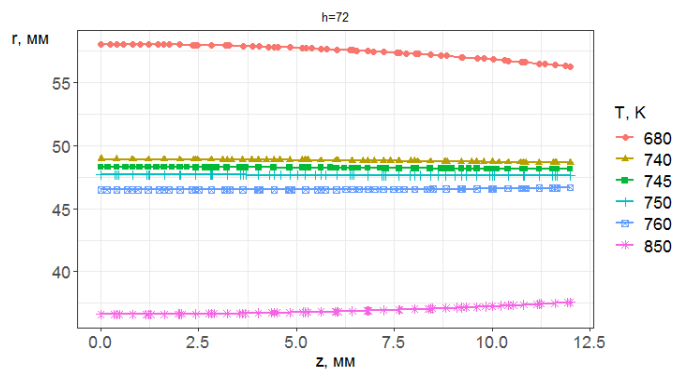


Рис. 6. Форма фронту кристалізації при висоті пічки $h=3d$ для різних температур.

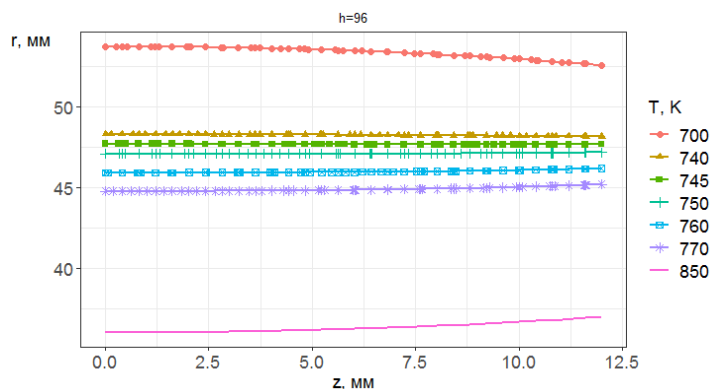


Рис. 7. Форма фронту кристалізації при висоті пічки $h=4d$ для різних температур.

Як видно з рисунків, із збільшенням висоти пічки, для заданої температури, фронт кристалізації вирівнюється. Можна також побачити, що при $h = 3d$ та $4d$ фронт кристалізації є плоским при однакових температурах нагрівника від $745\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, які є оптимальними для вирощування заданого матеріалу, а також зробити висновок, що і $h = 3d$ є оптимальним параметром нагрівача.

Висновки

Показано, що розроблена комп'ютерна модель процесу вертикальної зонної плавки дає можливість досліджувати форму фронту кристалізації, який є основною технологічною характеристикою росту, а також, визначати оптимальні умови вирощування для багатокомпонентних термоелектричних матеріалів.

Досліджено форму фронту кристалізації в широких межах зміни геометричних і температурних параметрів нагрівача. Визначено, що однорідні за структурою монокристали можна отримати при висоті нагрівника, що рівна трьом діаметрам вирощуваного злитка $h = 3d$ та оптимальній температурі $745\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // Под редакцией Б.Я. Мойжеса. М.: Наука – 1972. – 320с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства/ Анатычук Л.И. // – К.: Наукова думка – 1979. – 768 с.
3. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов / Вильке К.Т. // Л.: Недра – 1977. – 329с.

Надійшла до редакції .19.07.2018

Ницович О.В. канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛОСКОГО ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3 МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

В работе представлены результаты компьютерных исследований термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 , выращенных методом вертикальной зонной плавки. Определенно оптимальную высоту печи и ее температуру, при которых фронт кристаллизации будет максимально плоским,

что способствует формированию монокристалла. Показано, что моделирование таких процессов дает возможность существенно снизить материальные расходы и время исследований, при этом обеспечив выращивание кристаллов необходимого качества. Библ. 3, рис. 7.

Ключевые слова: теллурид висмута, фронт кристаллизации, моделирование.

O.V. Nitsovuch *Cand. phys.-math. sciences*^{1,2}

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

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

This paper presents the results of computer research on Bi_2Te_3 based thermoelectric materials grown by vertical zone melting method. The optimal height of the furnace and its temperature whereby the crystallization front will be as flat as possible, contributing to the formation of a single crystal, is determined. It is shown that simulation of such processes makes it possible to reduce considerably material costs and research time, while ensuring growth of crystals of the required quality. Bibl. 3, Fig. 7.

Key words: bismuth telluride, crystallization front, simulation.

References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi_2Te_3* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]. B.Ya.Moizhes (Ed.). Moscow: Nauka [in Russian].
2. Anatykhuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva* [Thermoelements and thermoelectric devices]. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
3. Vilke K.T. (1977). *Metody vyrashchivaniia kristallov* [Methods of crystal growth]. Leningrad: Nedra [in Russian].

Submitted: 19.07.2018

УДК 53.082

Анатичук Л.І., акад. НАН України Гаврилюк М.В.,
Лисько В.В., канд. фіз. – мат. наук Тюменцев В.А.

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

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна, e-mail: anatyach@gmail.com

АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРИЗАЦІЯ ВИМІРЮВАНЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МАТЕРІАЛІВ

Представлено результати розробки системи автоматизації процесу вимірювань термоелектричних властивостей матеріалів і обробки їх результатів. Блок керування вимірюваннями побудовано на основі багатоканального аналогово-цифрового перетворювача. Управління процесом вимірювань, обробка та відображення результатів проводяться за допомогою комп'ютера, до якого блок вимірювань підключається по стандартному каналу USB. Результати відображаються у вигляді графіків і таблиць. Розроблена система автоматизації є універсальною та дозволяє реалізовувати як класичні стаціонарні методи вимірювань термоелектричних властивостей матеріалів, так і складні алгоритми вимірювань з підвищеною швидкістю. Наведено приклад використання розробленої системи для визначення термоелектричних властивостей матеріалу комплексним абсолютним методом. Бібл. 9, рис. 5.

Ключові слова: електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, термоелектричний матеріал, автоматизація, комп'ютеризація.

Вступ

Загальна характеристика проблеми.

Відомо, що успіхи у термоелектриці у великій мірі залежать від якості термоелектричного матеріалу, яка визначається добротністю матеріалу Z і від якої залежить ефективність термоелектричних перетворювачів енергії – ККД генераторів, максимальний перепад температур та холодильний коефіцієнт охолоджувачів, опалювальний коефіцієнт нагрівачів [1, 2]. Для підвищення добротності Z використовують експериментальні методи оптимізації матеріалів, вирішальну роль у яких відіграє коректне вимірювання їх параметрів [3].

Одним з найкращих для визначення добротності матеріалів є комплексний абсолютний метод. Він володіє важливими перевагами:

- вимірювання електропровідності σ , термоЕРС α і теплопровідності κ проводяться одночасно на одному зразку, що знижує похибки при визначенні добротності Z ;
- термоелектричні параметри знаходяться з класичних формул без застосування поправок;
- метод дозволяє звести до мінімуму різноманітні похибки.

В роботах [4-8] наведено результати комплексних досліджень, проведених в Інституті термоелектрики НАН України та МОН України, направлених на розробку методів мінімізації похибок абсолютного методу. Результатом цих досліджень є створення вимірювального

обладнання, точність якого у визначенні добротності у 3-5 разів переважає точність вимірювання при використанні інших методів.

У роботі [9] наведено також способи підвищення швидкодії при використанні абсолютного методу шляхом застосування імпульсів змінного струму для пришвидшення досягнення стаціонарних умов у досліджуваних зразках, а також програмованого форсованого розігріву зразка та термостату. Реалізація цих складних алгоритмів вимагає повної автоматизації процесу вимірювань. Крім того, це дозволить усунути можливі суб'єктивні помилки операторів при вимірюваннях електричних сигналів, їх обробки для визначення σ , α , κ , Z , при побудові графіків та таблиць, що визначають залежності цих параметрів від концентрації домішок, складу та структури матеріалу та інших факторів.

Тому метою роботи було створення комп'ютеризованої системи керування вимірюваннями для автоматизації процесів визначення термоелектричних властивостей матеріалів, обробки і відображення їх результатів.

Вимоги до автоматизації вимірювань.

Схема комплексного абсолютного методу, взятого за основу при створенні автоматизованого обладнання, наведена на рис. 1.

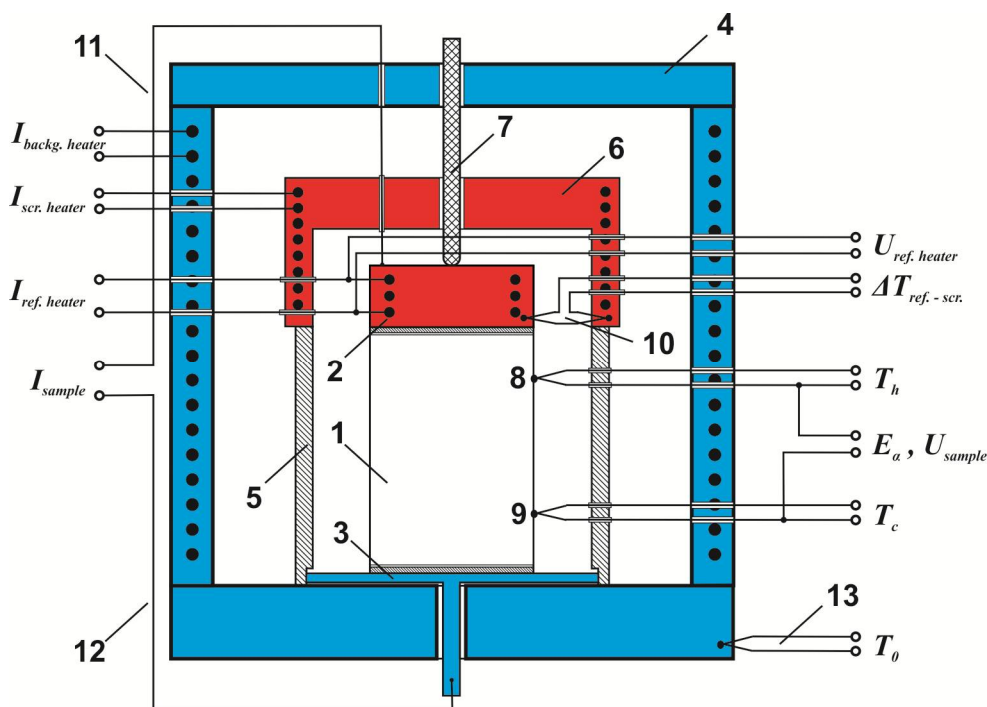


Рис. 1. Комплексний абсолютний метод вимірювання термоелектричних параметрів матеріалів. 1 – досліджуваний зразок; 2 – еталонний нагрівник; 3 – посадочна площадка; 4 – термостат; 5 – екран; 6 – нагрівник екрану; 7 – притиск; 8, 9 – вимірювальні зонди-термопари; 10 – нуль-термопара; 11, 12 – струмопідводи зразка; 13 – термопара термостату; I_{sample} , U_{sample} – струм через зразок та спад напруги між вимірювальними зондами-термопарами при вимірюванні електропровідності; E_{α} – термоЕРС між однаковими гілками зондів-термопар; T_h і T_c – «гаряча» та «холодна» температури на зразку; $I_{ref.heater}$, $U_{ref.heater}$ – струм та напруга живлення еталонного нагрівника при вимірюванні теплопровідності; $I_{scr.heater}$ – струм живлення нагрівника екрану; $I_{backg.heater}$ – струм живлення фонового екрану.

Термоелектричні параметри досліджуваного зразка визначаються за формулами

$$\sigma = \frac{I_{sample}}{U_{sample}} \frac{l}{S}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{E_{\alpha}}{T_h - T_c}, \quad (2)$$

$$\kappa = \frac{I_{ref.heater} \cdot U_{ref.heater}}{T_h - T_c} \frac{l}{S}, \quad (3)$$

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (4)$$

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

Для реалізації такого методу система керування вимірюваннями повинна мати:

- засоби задання та підтримання температури вимірювального термостату у широкому інтервалі температур (терморегулятор, блок живлення, контрольна термопара тощо);
- регульований блок живлення для пропускання струму через зразок при вимірюванні електропровідності, комутатор струму;
- регульований блок живлення еталонного нагрівника;
- засоби підтримання нульового перепаду температур між еталонним та екранним нагрівниками (терморегулятор, блок живлення, контрольна нуль-термопара тощо);
- високоточний вимірювач напруги з розрізною здатністю не менше 1 мкВ;
- можливість задання необхідної циклограми включення/виключення блоків живлення та моментів запису результатів вимірювання всіх вимірювальних каналів (температур «гарячого» та «холодного» зондів, спаду напруги між зондами, величин струму та напруги через зразок, струму та напруги живлення еталонного нагрівника);
- можливість передавання результатів вимірювань на комп'ютер для їх подальшої обробки, побудови графіків та таблиць, формування паспорту зразка.

Опис блоку керування вимірюваннями.

Розроблено універсальні блоки, які мають дискретні входи управління і відповідні аналогові виходи. Комбінуючи ці блоки і керуючи ними по необхідних циклограмах за допомогою програмованого контролера, можна створити різні установки, що дозволяють здійснити будь-який спосіб вимірювання параметрів термоелектричних матеріалів. Розроблена також система для автоматизації вимірювань, блок-схема якої наведена на рис. 2. Вона побудована на основі 24-розрядного 8-канального аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) 4 з диференціальними входами, діапазон вимірюваних напруг якого – $\pm (5 \text{ мкВ} - 2.5 \text{ В})$. Диференціальні входи АЦП дозволяють проводити високоточні вимірювання напруг в електричних колах різних блоків, які можуть мати різні джерела живлення.

До складу системи також входять інтелектуальні ключі 6 і 7 зі своїми схемами захисту від короткого замикання і перевищення заданого струму. Застосування таких ключів забезпечує високу надійність установки, запобігаючи виходу її з ладу при неполадках в силових колах. Застосування у якості елементної бази сучасних польових транзисторів, виготовлених за MOSFET технологією, з низьким опором у відкритому стані, зменшує виділення на ньому

тепла, що дозволило обійтися без радіаторів. Ключі здатні при цьому комутувати навантаження до 600 Вт.

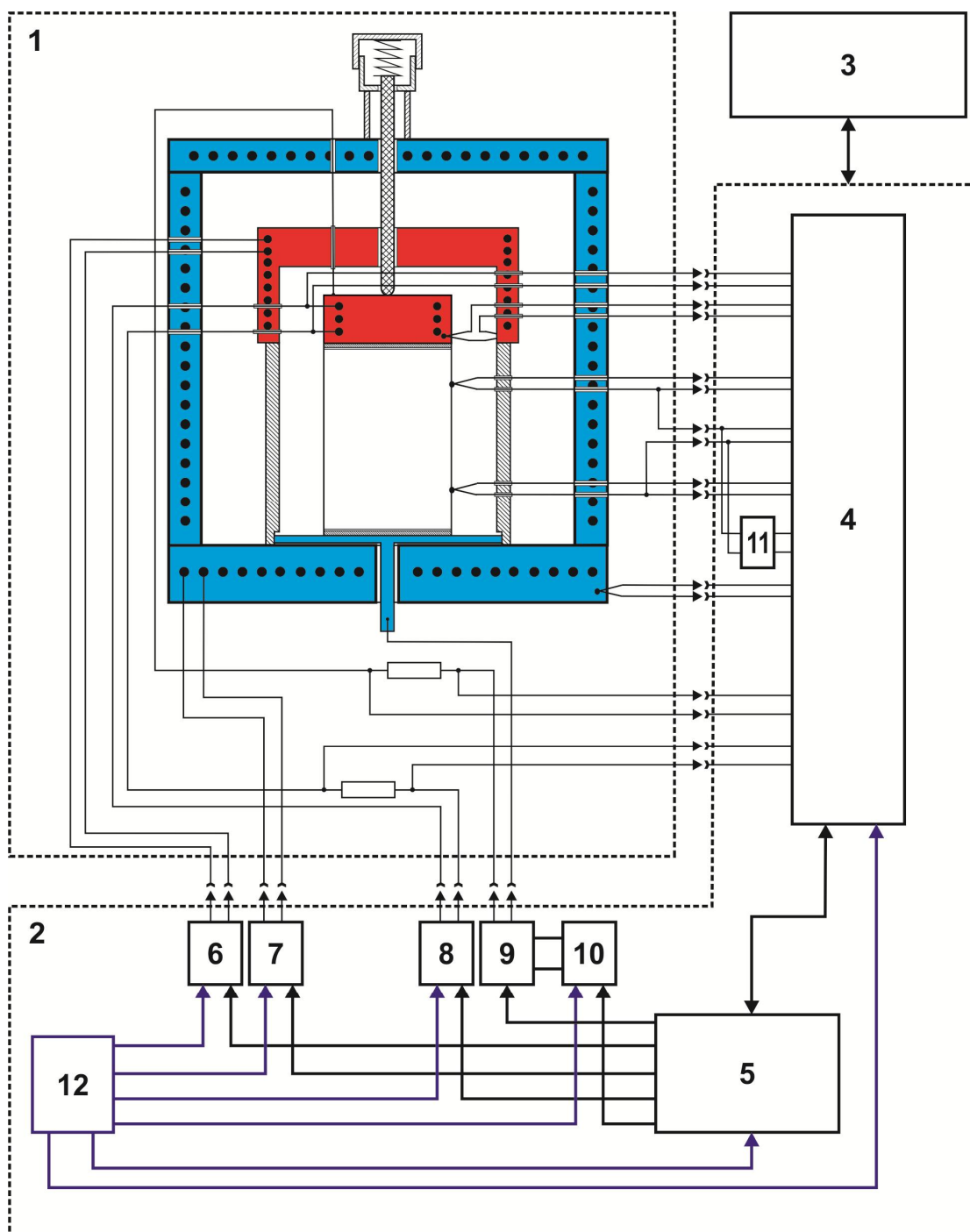


Рис. 2. Блок схема автоматизації вимірювань термоелектричних параметрів матеріалів комплексним абсолютним методом. 1 – вимірювальний блок; 2 – блок керування вимірюваннями; 3 – комп'ютер; 4 – аналогово-цифровий перетворювач; 5 – контролер; 6, 7 – ключі; 8, 10 – джерела регульованої напруги; 9 – електронний комутатор; 11 – синхронний детектор; 12 – блок живлення.

Для живлення еталонного нагрівача стабільною напругою використано регульоване стабільне джерело напруги 8. Воно може забезпечувати потужність еталонного нагрівача до 10 Вт.

Електронний комутатор 9 дозволяє включати або відключати струм через зразок, змінювати напрямок струму, а також живити його знакозмінним струмом. Комутатор зібраний за схемою Н-моста на базі потужних польових MOSFET транзисторів. Струм електронного комутатора може бути в межах від 0,01А до 8.0 А.

Регульоване джерело стабільного струму 10 забезпечує струм через зразок, який можна встановлювати в межах від 0.05 А до 4.0А. Синхронний детектор 11 дозволяє точно детектувати знакозмінні напруги, а також вимірювати імпульсні значення напруг на зразку. Синхронний детектор зібраний за ключовою схемою, з різними дискретними входами управління, керуючи якими можна реалізувати різні режими роботи при імпульсному живленні зразка.

Система містить блок управління виконавчими механізмами. У даному методі у якості виконавчого механізму служать звуковий зумер, що сигналізує про закінчення циклу або завершення роботи. Якщо система використовується у обладнанні для дослідження неоднорідності зразків цей блок може управляти кроковими двигунами для створення програмованого переміщення зондів по поверхні досліджуваного зразка.

Програмований контролер 5 містить два ПД ШІМ- регулятори температури, дискретні виходи яких забезпечують автоматичну або ручну роботу установки відповідно до заданих циклограм і алгоритмів роботи та вхід для обробки сигналу, що надходить з АЦП.

Блок живлення установки 12 зібраний на базі силового тороїдального трансформатора і лінійних стабілізаторів напруги без високочастотного шуму, властивого імпульсним джерелам живлення, що підвищує точність вимірювань.

Вимірювальний блок по каналу USB підключений до персонального комп'ютера 3, де задаються циклограми вимірювань, відбуваються необхідні обчислення, будуються відповідні графіки, формуються протоколи вимірювань.

При використанні вимірювального блоку, розробленого для діапазону температур 30 – 500 °С, створена система працює наступним чином.

Один терморегулятор контролера через ключ управляє нагрівачем термостата, який підтримує фонову температуру T_0 з похибкою не більше ± 0.1 °С. Величина фонові температури задається на вхід регулятора із заданої на комп'ютері таблиці. Другим терморегулятором екранного нагрівача підтримується нульова різниця температур між еталонним і екранним нагрівачами з похибкою не більше ± 0.1 °С. Електронний комутатор за допомогою джерела регульованого струму забезпечує прямий, реверсний та знакозмінний струм через зразок. Синхронний детектор випрямляє знакозмінні напруги на зразку, якщо електропровідність вимірюють на знакозмінному струмі. Аналогово-цифровий перетворювач вимірює фонову температуру, температури термопар-зондів, спад напруги між зондами, струм через зразок, напругу і струм через еталонний нагрівач. Всі виміряні сигнали надходять в контролер, де нормуються до конкретних фізичних величин, а потім надходять в персональний комп'ютер для обчислень та побудови графіків в заданому діапазоні температур. Послідовність вимірювань та часові витримки між ними задаються у циклограмі, яку формує оператор перед початком вимірювань.

Технічні характеристики розробленої системи дозволяють проводити вимірювання для широкого діапазону параметрів досліджуваних матеріалів: електропровідності – від 10 до 10000 Ом⁻¹см⁻¹; термоЕРС – від ± 10 до ± 500 мкВ/К; теплопровідності – від 0.1 до 20 Вт/(м · К) (для зразків діаметром 6-8 мм та довжиною 8-13 мм).

Розроблена система є універсальною. Кількість і характеристики керуючих та вимірюва-

льних каналів дозволяє застосовувати її і для інших методів вимірювання – порівняльного методу, методу Хармана, методів дослідження неоднорідності злитків та дисків термоелектричних матеріалів, тощо.

Програмне забезпечення для комп'ютеризації вимірювань.

Система управляється комп'ютером з програмним забезпеченням «SThEM», розробленим сумісно з НПП «Терекс» (м. Київ, Україна). Програма дозволяє виконувати вимірювання в режимі реального часу, обробляти результат вимірювання, виводити дані на екран у вигляді графіків і таблиць, зберігати їх на комп'ютері, експортувати в MS Excel, роздруковувати.



Рис. 3. Зовнішній вигляд головного вікна програми SThEM для управління процесом вимірювань.

Програма керування вимірюваннями «SThEM» має стандартну структуру, прийнятну в операційній системі Windows (рис. 3). Вона містить засоби управління процесом вимірювання (вікна налаштування експерименту, індикатори включення/виключення струму через зразок, живлення нагрівника гарячого зонда, тощо), область побудови графіків результатів вимірювань, таблиці з виміряними величинами та розраховані значення властивостей зразка.

У програмі «SThEM» також відбувається задання параметрів блоку керування – налаштувань вимірювальних каналів та терморегуляторів.

Кожен з восьми вимірювальних каналів може бути налаштований використовуючи поліноміальну залежність 7-ї степені між вимірним сигналом X_i та вихідним – Y_i

$$Y_i = a_0 + a_1 X_i + a_2 X_i^2 + a_3 X_i^3 + a_4 X_i^4 + a_5 X_i^5 + a_6 X_i^6 + a_7 X_i^7, \quad (5)$$

да $a_0 - a_7$ – коефіцієнти поліномів кожного каналу, які задаються оператором.

Це дає можливість з високою точністю (до 0.1 мкВ) задати переведення ЕРС вимірювальних термопар у градуси відповідно до їх градувальних характеристик, а також коефіцієнти переведу інших сигналів відповідно до використаних еталонних опорів, дільників напруги тощо.

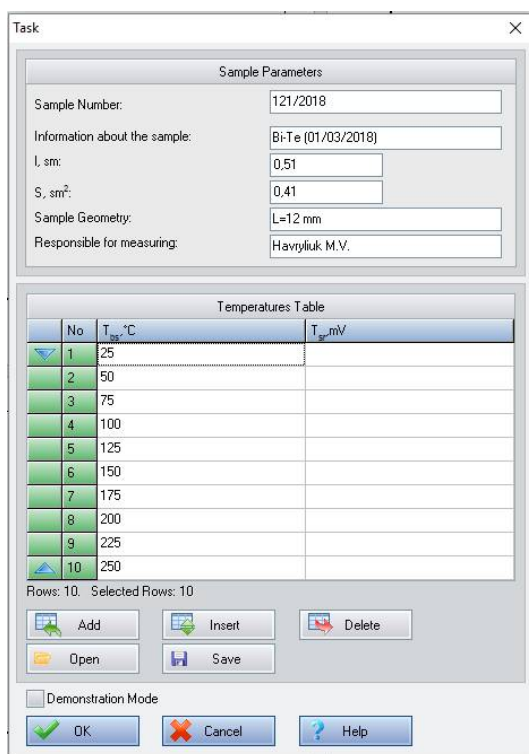


Рис. 4. Вікно задання параметрів експерименту у програмі STheM

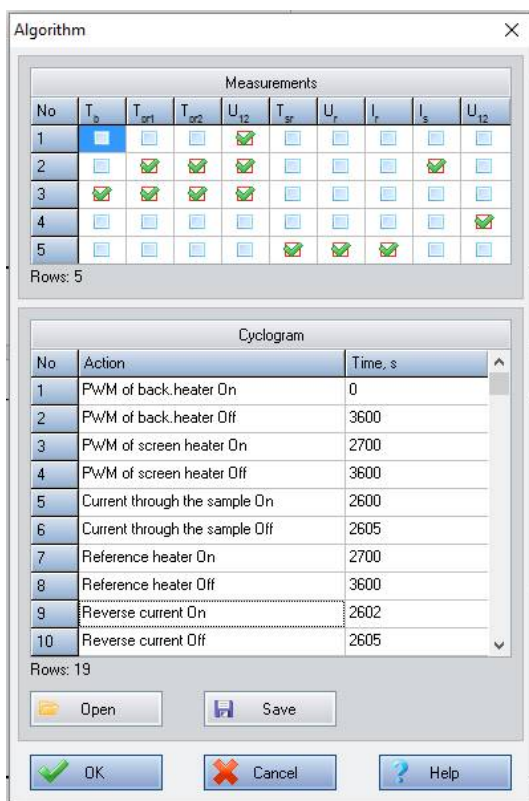


Рис. 5. Вікно формування циклограми вимірювань у програмі STheM

Перед початком вимірювань оператор заносить інформацію про досліджуваний зразок у вікно задання параметрів експерименту (рис. 4) та вибирає потрібні температури, при яких будуть в автоматичному режимі проведені вимірювання.

Також програма дозволяє налаштувати циклограму вимірювань (рис. 5) – моменти запису показів вимірювальних каналів, включення та виключення струму через зразок, живлення еталонного нагрівника тощо.

На основі розробленої системи управління було проведено автоматизацію вимірювального обладнання «АЛТЕК-10001» та «АЛТЕК-10001М» для вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів у інтервалах температур 30 – 500 °С та 30 – 900 °С відповідно.

Висновки

1. Розроблено універсальну електронну систему керування, що дозволяє реалізовувати автоматизовані вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів різними методами, зокрема комплексним абсолютним методом. Автоматизоване вимірювальне обладнання на основі такої системи дозволяє проводити вимірювання для широкого діапазону параметрів досліджуваних матеріалів: електропровідності – від 10 до 10000 Ом⁻¹см⁻¹; термоЕРС – від ±10 до ±500 мкВ/К; теплопровідності – від 0.1 до 20 Вт/(м · К).
2. Створено програмне забезпечення для комп'ютеризації процесу вимірювань. Програма дозволяє виконувати вимірювання в режимі реального часу, обробляти їх результати, виводити результати вимірювань на екран у вигляді графіків і таблиць, зберігати їх на комп'ютері, експортувати в MS Excel, роздруковувати паспорт дослідженого зразка.

Література

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы, М.-Л.: АН СССР, 188 с., 1960.
2. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства, К.: Наук. думка, 768 с., 1978.
3. V. Lysko. Metrology of materials and its role in development of thermoelectricity, XVI International Forum On Thermoelectricity, Paris, France, 2015.
4. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Дослідження впливу випромінювання на точність вимірювання теплопровідності абсолютним методом, Термоелектрика, №1, с. 67-76, 2012.
5. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Пристрій для визначення електропровідності, теплопровідності та термоЕРС термоелектричних матеріалів, Патент України № 71614, 2012.
6. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Способи забезпечення якісних електричних та теплових контактів при вимірюванні параметрів термоелектричних параметрів, Термоелектрика, №4, 2014.
7. Anatychuk L.I., Lysko V.V. On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermo-electric materials, Journal of Electronic Materials, Volume 43, Issue 10, p. 3863-3869, 2014.
8. Лисько В.В. Про температурні залежності похибок вимірювання теплопровідності абсолютним методом, Тер-моелектрика, №2, 2016.
9. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Про підвищення швидкодії при вимірюванні теплопровідності абсолютним методом, Термоелектрика, №5, 2014.

Надійшла до редакції: 10.07.2018

Анатичук Л.І., *ак. НАН України,*^{1,2} **Гаврилюк М.В.,**^{1,2}
Лысько В.В., *канд. физ – мат. наук,*^{1,2} **Тюменцев В.А.**¹

¹Інститут термоелектричності НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Черновці, 58029, Україна;

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

Представлены результаты разработки системы автоматизации процесса измерений термоэлектрических свойств материалов и обработки их результатов. Блок управления измерениями построен на основе многоканального аналого-цифрового преобразователя. Управление процессом измерений, обработка и отображение результатов проводятся с помощью компьютера, к которому блок измерений подключается по стандартному каналу USB. Результаты отображаются в виде графиков и таблиц. Разработанная система автоматизации является универсальной и позволяет реализовывать как классические стационарные методы измерений термоэлектрических свойств материалов, так и сложные алгоритмы измерений с повышенным быстродействием. Приведен пример использования разработанной системы для определения термоэлектрических свойств материала комплексным абсолютным методом. Библ. 9, рис. 5.

Ключевые слова: электропроводимость, термоЕРС, теплопроводимость, термоэлектрический материал, автоматизация, компьютеризация.

L.I. Anatyshuk, *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*^{1,2},
M.V. Havryliuk, V.V. Lysko, V.A. cand. Phys.-math. sciences^{1,2} **Tiumentsev**¹

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

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

AUTOMATION AND COMPUTERIZATION OF MEASUREMENTS OF THERMOELECTRIC PARAMETERS OF MATERIALS

The results of development of the automation system for measuring the thermoelectric properties of materials and their data processing are presented. The measurement control unit is based on a multichannel analog-to-digital converter. Measurement process control, processing and display of results are carried out using a computer to which the measurement unit is connected via a standard USB channel. The results are displayed as graphs and tables. The developed automation system is universal and allows realizing both classic stationary methods of measuring thermoelectric properties of materials and complex measurement algorithms with increased speed.

An example of using the developed system to determine the thermoelectric properties of a material by the complex absolute method is given. Bibl. 9, Fig. 5.

Key words: electrical conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, thermoelectric material, automation, computerization.

References

1. Ioffe A.F. (1960). *Poluprovodnikovyye termoelementy (Semiconductor thermoelements)*. Moscow-Leningrad: AN SSSR [in Russian].
2. Anatyshuk L.I. (1978). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva (Thermoelements and thermoelectric devices)*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
3. V. Lysko. (2015). Metrology of materials and its role in development of thermoelectricity. *Proc. of XVI International Forum on Thermoelectricity*. (Paris, France, 2015).
4. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2012). Investigation of the effect of radiation on the precision of thermal conductivity measurement by the absolute method. *J. Thermoelectricity*, 1, 67-76.
5. *Patent of Ukraine № 71614* (2012). Anatyshuk L.I., Lysko V.V. Device for determining the electrical conductivity, thermal conductivity and thermoEMF of thermoelectric materials [in Ukrainian].
6. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). Methods for assuring high quality electric and thermal contacts when measuring parameters of thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 4.
8. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 43(10), 3863-3869.
9. Lysko V.V. (2016). On the temperature dependences of errors in measuring thermal conductivity by the absolute method. *J. Thermoelectricity*, 2.
10. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). Increasing the rapidity of thermal conductivity measurement by the absolute method. *J. Thermoelectricity*, 5.

Submitted: 10.07.2018

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 згодні з умовами договору.
3. Відомості про кожного з авторів – прізвище, ім'я, по-батькові повністю, посада, місце роботи, вчене звання, вчена ступінь, контактна інформація (телефон, адреса електронної пошти), код ORCID (за наявності). Відомості про авторів подаються:
авторами з України трьома мовами – українською, російською та англійською;
авторами з країн СНД двома мовами – російською та англійською;
авторами з далекого зарубіжжя – англійською мовою.
4. Носій інформації з текстом статті, рисунками, таблицями, відомостями про авторів в електронному вигляді.
5. Кольорова фотографія автора(ів). Чорно-білі фотографії редакція журналу не приймає. При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться.

Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

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

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

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

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

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

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

Параметри сторінки: «дзеркальні поля» верхнє поле – 2.5 см, нижнє поле – 2.0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього та нижнього – 1.27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

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

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

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

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

○ назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами напівжирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретною і по можливості короткою;

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

- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;

- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

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

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, використовувані символи повинні бути пояснені;

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

• таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

Статті в журналах

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

Книги

Анатичук Л.І. *Термоелементи и термоэлектрические устройства. Справочник*. Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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