

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 4

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: 25.09.2018 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.* Оцінка електричного та теплового контактних опорів та термоЕРС перехідного контактного шару термоелектричний матеріал-метал, зумовлених неплоскостістю поверхні напівпровідника 5
- Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р.* Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію 14

Матеріалознавство

- Ромака В.А., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Ромака В.В., Горинь А.М., Романів І.М.* Дослідження термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$ 31

Конструювання

- Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Прибила А.В.* Вплив контактів на ефективність термоелектричних модулів у режимі нагріву в умовах мінітюаризації 45
- Дмитриченко М.Ф., Гутаревич Ю.Ф., Трифонов Д.М., Сирота О.В., Шуба Є.В.* Про перспективи використання термоелектричних генераторів в системі пуску холодного двигуна внутрішнього згорання з тепловим акумулятором 51
- Закордонець В.С., Кутузова Н.В.* Розрахунок системи охолодження світлодіода на базі теплової труби 60

Надійність

- Лусте О.Я.* Прискорені методи випробувань для прогнозування надійності 68

Термоелектричні вироби

- Микитюк П.Д., Микитюк О.Ю.* Захист термоперетворювачів від електричних перевантажень 73
- Сомкіна Т., Литвинова О., Дименко Р., Лобань О.* Характерні риси українських розробок програмного забезпечення 81

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: anatysh@gmail.com;

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

**ОЦІНКА ЕЛЕКТРИЧНОГО ТА ТЕПЛОВОГО
КОНТАКТНИХ ОПОРІВ ТА ТЕРМОЕРС ПЕРЕХІДНОГО
КОНТАКТНОГО ШАРУ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ
МАТЕРІАЛ-МЕТАЛ, ЗУМОВЛЕНИХ НЕПЛОЩИНІСТЮ
ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКА**

Теоретично досліджено вплив шорсткості поверхні напівпровідника на електричний та тепловий контактні опори та термоЕРС перехідного контактного шару «термоелектричний матеріал-метал». Розподіл «западин» і «горбів» на шорсткій поверхні модельовано «усіченим розподілом Гауса». Досліджено вплив параметрів розподілу на електричний контактний опір та термоЕРС контакту «термоелектричний матеріал-метал». Конкретні числові розрахунки та побудову графіків виконано для випадку контакту телуриду вісмуту з нікелем. Виявилось, що електричний та тепловий контактні опори та термоЕРС за малих середньоквадратичних відхилень висоти профілю немонотонно залежить від середньої висоти профілю, але з наближенням розподілу «западин» та «горбів» до рівномірного прямують до певних асимптотичних значень. При цьому як тепловий та електричний контактні опори, так і термоЕРС у міру наближення розподілу западин та горбів до рівномірного зростають за великих відносних значень середньої висоти профілю і зменшуються за малих його значень. Бібл. 10, рис. 5.

Ключові слова: електричний контактний опір, термоЕРС, шорсткість поверхні, перехідний шар, елементарні бруски, середнє значення, середньоквадратичне відхилення.

Вступ

Попередніми авторами опубліковано ряд теоретичних праць, присвячених розрахункам електричних та теплових контактних опорів «ТЕМ-метал» [1 – 4]. У цих працях розглядалися бар'єрні та емісійні механізми формування електричного контактного опору «ТЕМ-метал», дифузне розсіювання фононів на нерівностях поверхні, як механізм формування теплового контактного опору «ТЕМ-метал», а також вплив дифузії металу у напівпровідник та коефіцієнту збирання носіїв заряду металевим електродом на електричний контактний опір «ТЕМ-метал». З іншого боку, з експериментальних даних [5 – 8] відомо, що якість обробки поверхні напівпровідника істотним чином впливає на контактний опір «термоелектричний матеріал-метал», і, отже, на якість термоелектричного перетворення енергії. Однак, авторіві даної статті невідомі праці, де б закономірно, у тому числі з врахуванням конкретних числових

характеристик відхилення поверхні ТЕМ від ідеальної площини, розглядався її вплив на електричний опір та термоЕРС контакту «ТЕМ-метал». Саме такий розгляд і є метою пропонованого дослідження.

Слід також зазначити, що у праці [9] наведено межі глибини порушеного шару, який виникає при різанні зливку термоелектричного матеріалу на гілки. Вважається, що ця глибина може коливатись від 20 до 150 мкм.

Розрахунок електричного контактного опору та термоЕРС перехідного контактного шару «ТЕМ-метал», зумовлених не площинністю поверхні ТЕМ, та обговорення отриманих результатів.

Попередньо опишемо фізичну модель, яка використовувалась у процесі розрахунків. Нехай у нас є ТЕМ з неплоскою поверхнею. Оскільки таку поверхню можна уявити, як сукупність випадково розташованих «западин» та «горбів» з випадковими глибинами та висотами, то проведемо уявні горизонтальні площини через «вершину» найвищої «горба» та через «дно» найглибшої «западини». Віддаль між цими паралельними площинами ми і будемо вважати відомою товщиною d_0 перехідного шару. Для «конструювання» перехідного шару заповнимо всі вільні від ТЕМ проміжки між горизонтальними площинами металом. Авторіві даної статті такий статистичний підхід уявляється більш слушним, ніж моделювання нерівностей об'єктами конкретної геометричної форми, наприклад, напівсферами [10].

Опишемо тепер методи розрахунку електричного контактного опору та термоЕРС перехідного контактного шару «ТЕМ-метал» в рамках цієї фізичної моделі.

Почнемо з розрахунку контактного опору. Розбивши площу контакту на елементарні площадки величиною ds , ми тим самим розіб'ємо наш перехідний контактний шар на елементарні бруски довжиною d_0 , з'єднані між собою паралельно. Кожен з них складатиметься з «металевої» частини довжиною d_0x та «напівпровідникової» частини довжиною $d_0(1-x)$, де x – випадкове число з інтервалу $[0; 1]$. Тому сумарна провідність контакту дорівнює:

$$\Sigma = \int_S \frac{ds}{d_0 [\rho_m x + \rho_s (1-x)]}, \quad (1)$$

де ρ_m та ρ_s – відповідно питомі опори металу та ТЕМ, S – площа контакту. Застосовуючи до (1) теорему про середнє, знайдемо такий остаточний вираз для електричного контактного опору:

$$r_c = d_0 \left\langle \frac{1}{\rho_m x + \rho_s (1-x)} \right\rangle^{-1}, \quad (2)$$

де кутові дужки означають усереднення за достатньо великою за обсягом послідовністю випадкових (псевдовипадкових) чисел з інтервалу $[0; 1]$. Ще одне модельне припущення, яке ми зробимо, полягатиме в тому, що наші псевдовипадкові числа ми будемо вважати розподіленими у вказаному інтервалі у відповідності з так званим «усіченим розподілом Гауса», який ми подамо у вигляді:

$$f(x) = \frac{\exp[-(x-a)^2/2s^2]}{\int_0^1 \exp[-(x-a)^2/2s^2] dx}, \quad (3)$$

де a та s – певні параметри, причому $0 \leq a \leq 1$. Границя $\sigma \rightarrow \infty$ відповідає рівномірному розподілу, для якого $f(x) \equiv 1$. Тоді контактний опір остаточно дорівнює:

$$R_c = d_0 \left[\int_0^1 \frac{f(x) dx}{\rho_m x + \rho_s (1-x)} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Використовуючи формули (3) та (4) розглянемо вплив параметрів розподілу, які і характеризують якість обробки поверхні напівпровідника, на значення контактного опору. Результати розрахунків контактного опору для пари телурид вісмуту-нікель наведено на рис. 1 для товщини $d_0 = 20$ мкм та значень a , рівних 0.928, 0.5 та 0.072 відповідно. При цьому ми вважали, що $\rho_m = 8.7 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а $\rho_s = 1.25 \cdot 10^{-3}$ Ом·см.

З рисунка видно, що зі зростанням s електричний контактний опір досить швидко (вже за $s = 20$) досягає асимптотичного значення, яке відповідає $s = \infty$, тобто рівномірному розподілові «западин» і «горбів» по шорсткій поверхні. Це значення дорівнює:

$$R_c = \frac{d_0 (\rho_s - \rho_m)}{\ln(\rho_s / \rho_m)}, \quad (5)$$

тобто, приблизно $5 \cdot 10^{-7}$ Ом·см².

Окрім того з рисунка видно, що за малих значень s електричний контактний опір тим менший, чим ближче значення a до одиниці. Значення $s = \infty$ за $a = 1$ відповідає абсолютно гладкій поверхні, тому зрозуміло, що в цьому випадку $R_c = 0$ (на рисунку цей випадок не показано).

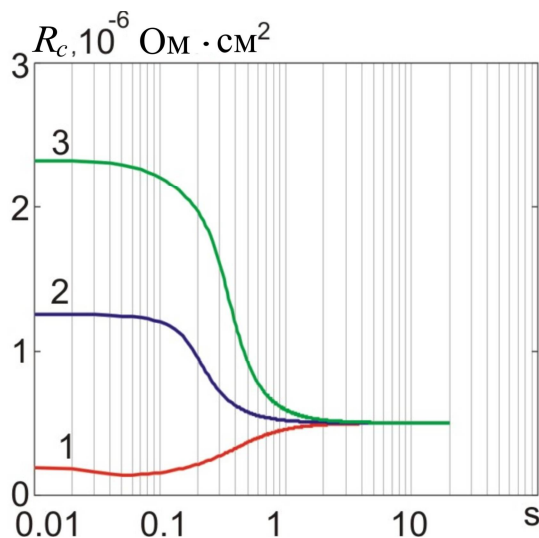


Рис. 1. Залежність електричного контактного опору пари телурид вісмуту-нікель за $d_0 = 20$ мкм від значення s за значень a рівних: 1) 0.928; 2) 0.5; 3) 0.072

З рисунка також видно, що зі зменшенням a контактний опір зростає, оскільки зменшення a відповідає зростанню довжини «напівпровідникової» і зменшенню довжини «металевої» частини кожного з елементарних брусків, які утворюють перехідний шар. Таким чином, у відповідності до кривої 1, найменше значення контактного опору за досліджених умов дорівнює близько $2 \cdot 10^{-7}$ Ом·см².

Результати аналогічних розрахунків для $d_0 = 150$ мкм наведено на рис. 2.

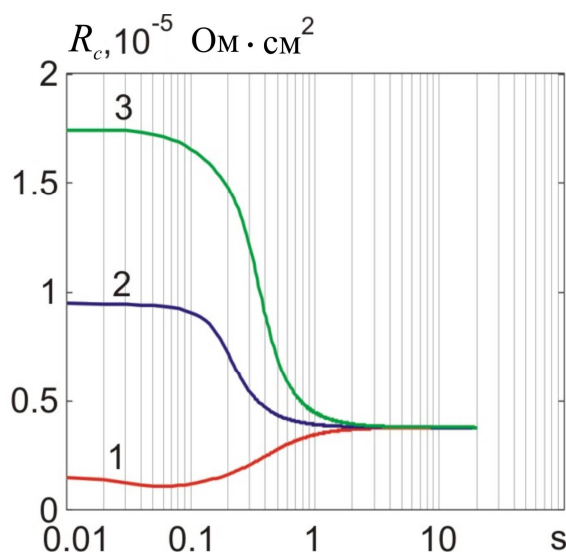


Рис. 2. Залежність електричного контактного опору пари телурид вісмуту-нікель за $d_0 = 150$ мкм від значення s за значень a рівних: 1) 0.928; 2) 0.5; 3) 0.072

За цих умов найменше значення контактного опору дорівнює 10^{-6} Ом·см², а його асимптотичне значення дорівнює $3.75 \cdot 10^{-6}$ Ом·см².

Отже, з розрахунків видно, що характер обробки поверхні, який задається параметрами розподілу (4), істотним чином впливає на значення контактного опору. Найкраща ситуація реалізується у випадку, коли перепад висот істотно більший за шорсткість поверхні. За цих умов «металева» частина елементарних брусків істотно більша за «напівпровідникову», що й пояснює порівняно мале значення контактного опору в цьому випадку.

Повністю аналогічно можна визначити тепловий контактний опір, зумовлений шорсткістю поверхні. Він дорівнює:

$$R_t = d_0 \left[\int_0^1 \frac{f(x) dx}{\kappa_m^{-1} x + \kappa_s^{-1} (1-x)} \right]^{-1}, \quad (6)$$

Результати розрахунків теплового контактного опору за формулою (6) наведено на рис. 3, 4.

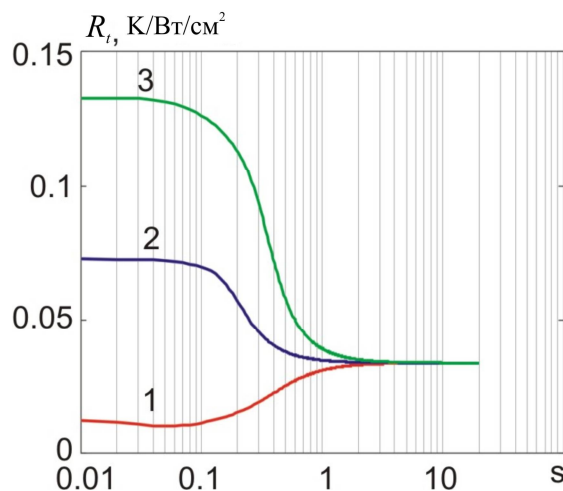


Рис. 3. Залежність теплового контактного опору пари телурид вісмуту-нікель за $d_0 = 20$ мкм від значення s за значень a рівних: 1) 0.928; 2) 0.5; 3) 0.072

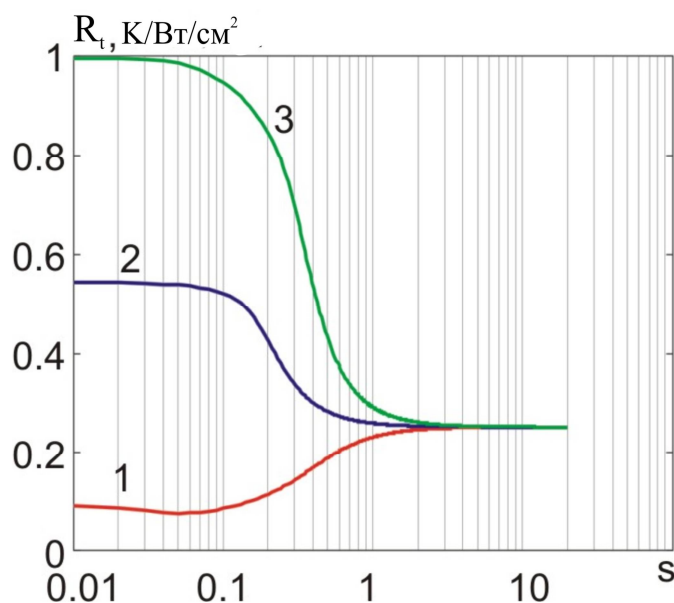


Рис. 4. Залежність теплового контактного опору пари телурид вісмуту-нікель за $d_0 = 150$ мкм від значення s за значень a рівних: 1) 0.928; 2) 0.5; 3) 0.072

З рисунків видно, що поведінка теплового контактного опору як функції s є цілком аналогічною до поведінки електричного контактного опору внаслідок аналогії між переносом тепла і заряду. Найменше значення теплового контактного опору за розглянутих умов дорівнює, а асимптотичні значення за товщин перехідних шарів 20 та 150 мкм відповідно дорівнюють 0.033 та 0.251 К·см²/Вт.

ТермоЕРС контактного шару знаходиться як ЕРС паралельно з'єднаних елементарних брусків, кожному з яких притаманні свої ЕРС та внутрішній опір, зумовлені співвідношенням довжин «металевої» та «напівпровідникової» частин кожного з них. Враховуючи це, знайдемо спочатку термоЕРС елементарного бруска. За означенням ця термоЕРС дорівнює відношенню перепаду термоелектричної напруги на бруську до перепаду температури на ньому. Отже, спочатку треба знайти розподіл температури в елементарному бруську. З цією метою запишемо стаціонарне рівняння теплопровідності за відсутності зовнішніх джерел тепла для одновимірного випадку. Воно матиме вигляд:

$$\frac{d}{dy} \left(\kappa \frac{dT}{dy} \right) = 0, \quad (7)$$

де κ – залежна від координати теплопровідність матеріалу бруска. Загальний розв'язок даного рівняння такий:

$$T = C_1 \int \frac{dy}{\kappa} + C_2, \quad (8)$$

де C_1, C_2 – довільні константи, які можуть бути знайдені з початкових умов. Тому термоЕРС елементарного бруска дорівнює:

$$\alpha_b = \frac{\int_0^{d_0} \alpha dT}{\int_0^{d_0} dT} = \frac{\int_0^{d_0} (\alpha/\kappa) dy}{\int_0^{d_0} (1/\kappa) dy} = \frac{(\alpha_m/\kappa_m)x + (\alpha_s/\kappa_s)(1-x)}{(1/\kappa_m)x + (1/\kappa_s)(1-x)}, \quad (9)$$

де $\alpha_m, \alpha_s, \kappa_m, \kappa_s$ – термоЕРС та теплопровідності металу та ТЕМ відповідно.

Отже, загальна термоЕРС перехідного шару, зумовленого шорсткістю поверхні, дорівнює:

$$\alpha_c = \frac{\int_0^1 [\rho_m x + \rho_s (1-x)]^{-1} [(\alpha_m/\kappa_m)x + (\alpha_s/\kappa_s)(1-x)] [(1/\kappa_m)x + (1/\kappa_s)(1-x)]^{-1} f(x) dx}{\int_0^1 [\rho_m x + \rho_s (1-x)]^{-1} f(x) dx}. \quad (10)$$

Результати розрахунку термоЕРС пари телурид вісмуту-нікель наведено на рис. 5.

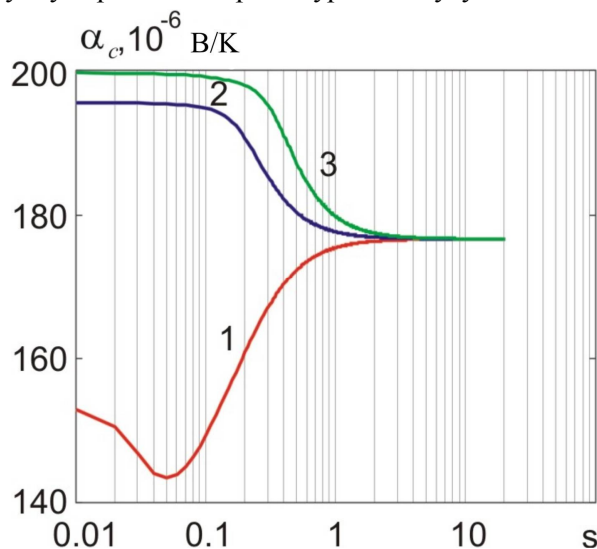


Рис. 5. Залежність термоЕРС пари телурид вісмуту-нікель за $d_0 = 150$ мкм від значення s за значень a рівних: 1) 0.928; 2) 0.5; 3) 0.072

З рисунка видно, що термоЕРС пари телурид вісмуту-нікель якісно залежить від величини s за різних a так само, як і електричний та тепловий контактні опори. Ця схожість зумовлена тим, що внаслідок малої теплопровідності ТЕМ у порівнянні з металом за інших рівних умов основна частка перепаду температури на елементарному бруску припадає на його напівпровідникову частину. Найменше значення термоЕРС у даному випадку складає близько 145 мкВ/К, а її асимптотичне значення, яке відповідає рівномірному розподілові «западин» та «горбів», дорівнює 176 мкВ/К. Випадок «короткого замикання», коли перехідний шар цілком складається з металу, у даній статті не розглядається.

Висновки

1. Встановлено, що електричний контактний опір перехідного шару «ТЕМ-метал», зумовлений відхиленням поверхні напівпровідника від ідеальної площини, для пари «нікель-телурид вісмуту» за товщини перехідного шару 20 мкм становить $5 \cdot 10^{-7}$, а за товщини 150 мкм – $3.8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² за умови рівномірного розподілу «западин» та «горбів» у межах шару.

2. Встановлено, що тепловий контактний опір перехідного шару «ТЕМ-метал», зумовлений відхиленням поверхні напівпровідника від ідеальної площини, для пари «нікель-телурид вісмуту» за товщини перехідного шару 20мкм становить, 0.033 а за товщини 150мкм – 0.251 К·см²/Вт за умови рівномірного розподілу «западин» та «горбів» у межах шару.
3. Встановлено, що термоЕРС перехідного контактного шару «нікель-телурид вісмуту р-типу», зумовлена шорсткістю поверхні напівпровідника, не залежить від товщини контактного шару і становить 176мкВ/К.
4. Оскільки значення контактного опору, яке доводиться «призначати» з метою узгодження реальних та розрахункових значень параметрів термоелектричних модулів, на порядок більше за наведене у даній статті, то це свідчить по-перше про те, що основна частина контактного опору не зумовлена шорсткістю поверхні напівпровідника, по-друге – про те, що існують резерви зменшення контактного опору. Однак для їх виявлення і використання необхідні подальші поглиблені теоретичні та експериментальні дослідження механізмів формування контактного опору.

Література

1. Anatyshuk L.I. Contact resistance between metal and thermoelectric material / Anatyshuk L.I., Dugaev V.K., Litvinov V.I., Volkov V.L. // Journal of Thermoelectricity. – 1994. – No 1. – P.70-77.
2. Da Silva L.W., Kaviany M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. // Int. Journ of Heat and Mass Transfer. – 2004, vol.478 – P.2417-2435.
3. Вихор Л.М. Електричний опір контакту термоелектричний матеріал-метал / Вихор Л.М., Горський П.В. // Термоелектрика – 2015, №2, с.16-24.
4. Вихор Л.М. Перенос тепла й електричного заряду на границі «термоелектричний матеріал-метал» / Вихор Л.М., Горський П.В. // Термоелектрика. – 2015. – №6. – С.5-15.
5. Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш., Салаев Э.Ю. Влияние обработки поверхностей термоэлектрических материалов на свойства термоэлементов, изготовленных из твердых растворов $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ и $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – Т.17. – №10. – С.1773-1776.
6. Gupta R.P. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi_2Te_3 -based thermoelectric devices / Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. // J. of electron. mat. – 2013. – P.1-5 (doi: 10.1007/s11664-013-2806-6).
7. D. Ilzyser, A. Sher, M. Shilon. Electrical contacts to thermoelectric bismuth telluride based alloys/ D. Ilzyser, A. Sher, M. Shilon // Third international conf. on thermoelectric energy conversion. – March 12-14, 1980. – P.200-202.
8. Белоногов Е.К. Модификация поверхности термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ методом импульсной фотонной обработки / Белоногов Е.К., Дыбов В.А., Костюченко А.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы – 2017. – Т.19. – №4. – С.479-488.
9. Сабо Є.П. Технологія халькогенних термоелементів. Фізичні основи. Розділ 3. Технологія комутації віток термоелемента. Продовження. 3.5. Електрохімічна металізація / Сабо Є.П. // Термоелектрика. – 2011. – №1. – С.26-35.
10. Хольм Р. Электрические контакты. / Р. Хольм. – М.: Иностран. лит., 1981. – 464 с.

Надійшла до редакції 24.08.2018

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

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

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

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И ТЕПЛООВОГО КОНТАКТНЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ И ТЕРМОЭДС ПЕРЕХОДНОГО КОНТАКТНОГО СЛОЯ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ-МЕТАЛЛ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ НЕПЛОСКОСТНОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Теоретически исследовано влияние шероховатости поверхности полупроводника на электрическое и тепловое контактные сопротивления и термоЭДС переходного контактного слоя «термоэлектрический материал-металл». Распределение «впадин» и «горбов» на шероховатой поверхности моделируется «усеченным распределением Гаусса». Исследовано влияние параметров распределения на электрическое и тепловое контактное сопротивление и термоЭДС контакта «термоэлектрический материал-металл». Конкретные численные расчеты и построение графиков выполнены для случая контакта теллурида висмута с никелем. Оказалось, что электрическое и тепловое контактные сопротивления и термоЭДС при малых среднеквадратичных отклонениях высоты профиля немонотонно зависят от средней высоты профиля, но с приближением распределения «впадин» и «горбов» к равномерному стремятся к определенным асимптотическим значениям. При этом как тепловое и электрическое контактные сопротивления, так и термоЭДС, по мере приближения распределения «впадин» и «горбов» к равномерному возрастают при больших относительных значениях средней высоты профиля и уменьшаются при малых ее значениях. Библ. 10, Рис. 5.

Ключевые слова: электрическое контактное сопротивление, термоЭДС, шероховатость поверхности, переходной слой, элементарные бруски, среднее значение, среднеквадратичное отклонение.

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: anatykh@gmail.com;

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

IMATION OF THE ELECTRICAL AND THERMAL CONTACT RESISTANCES AND THERMOEMF OF “THERMOELECTRIC MATERIAL-METAL” TRANSIENT CONTACT LAYER DUE TO SEMICONDUCTOR SURFACE ROUGHNESS

The impact of semiconductor surface roughness on the electrical and thermal contact resistances and thermoEMF of “thermoelectric material (TEM)-metal” transient contact layer is studied theoretically. The distribution of “hollows” and “humps” on the rough surface is simulated by the “truncated Gaussian distribution”. The impact of distribution parameters on the electrical contact resistance and thermoEMF of “thermoelectric material-metal” contact is studied. Specific numerical calculations and plotting is made for the case of bismuth telluride-nickel contact. It turned out that the electrical and thermal contact resistances and thermoEMF at low root-mean-square deviations of profile height nonmonotonically depend on the average profile height, however, as the distribution of “hollows” and “humps” approaches the uniform, they tend to certain asymptotic values. In so doing, both the thermal and electrical contact resistances and thermoEMF increase at high relative values of the average profile height and decrease at its low values. Bibl. 10, Fig. 5.

Key words: electrical contact resistance, thermoEMF, surface roughness, transient layer, elementary bars, average value, root-mean-square deviation.

References

1. Anatyshuk L.I., Dugaev V.K., Litvinov V.I., Volkov V.L. (1994). Contact resistance between metal and thermoelectric material. *J. Thermoelectricity*, 1, 70-77.
2. Da Silva L.W., Kaviany M. (2004). Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *Int. Journ of Heat and Mass Transfer*, 478, 2417-2435.
3. Vikhor L.M., Gorskiy P.V. (2015). Electrical resistance of “thermoelectric material-metal” contact. *J. Thermoelectricity*, 2, 16-24.
4. Vikhor L.M., Gorskiy P.V. (2015). Heat and charge transport at “thermoelectric material-metal” boundary. *J. Thermoelectricity*, 6, 5-15.
5. Alieva T.D., Abdinov D.Sh., Salaev E.Yu. (1981). Vlianiie obrabotki poverkhnoctei termoelektricheskikh materialov na svoistva termoelementov izgotovlennykh iz tverdykh rastvorov $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ i $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ [The influence of processing of thermoelectric material surfaces on the properties of thermoelements made of $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ solid solutions]. *Izvestiia Akademii nauk SSSR. Neorganicheskiie materialy – Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials*, 17(10), 1773-1776 [in Russian].
6. Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. (2013). Practical contact resistance measurement method for bulk Bi_2Te_3 -based thermoelectric devices. *J. of Electron. Mat.*, 1-5 (doi: 10.10007/s11664-013-2806-6).
7. Ilzyser D., Sher A., Shilon M. (1980). Electrical contacts to thermoelectric bismuth telluride based alloys. Proc of Third International Conf. on Thermoelectric Energy Conversion (March 12-14, 1980), 200-202.
8. Belonogov E.K., Dybov V.A., Kostiuchenko A.V. et al. (2017). Modification of surface of thermoelectric legs based on $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ solid solution by pulse phonon treatment method. *Condensed Matter and Interphases*, 19(4), 479-488.
9. Sabo E.P. (2011). Technology of chalcogen thermoelements. Physical foundations. Section 3. Technology of connection of thermoelement legs. Continuation. 3.5. Electrochemical metallization. *J. Thermoelectricity*, 1, 26-35.
10. Holm R. (1981). Elektricheskiie kontakty [Electrical contacts]. Moscow: Inostrannaia literatura [Russian transl].

Submitted 24.08.2018

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}
Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}
Білинський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

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

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ УПОРЯДКОВАНИХ СПЛАВІВ АНТИМОНІДІВ КАДМІЮ

Розроблено комплексний підхід для розрахунків конфігураційної енергії упорядкованих сплавів антимонідів кадмію. На основі термодинамічного та статистичного підходів з позицій хімічного зв'язку проведено розрахунки залежності вільної енергії від ступеня далекого порядку з урахуванням молекулярних структур розплавів антимонідів кадмію. Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових матеріалів на основі антимонідів кадмію, що володіють високою чутливістю, стабільністю і ідентичністю характеристик, особливо необхідних для термперетворювачів метрологічного призначення. Бібл. 16, Рис. 3.

Ключові слова: теорія упорядкованих сплавів, хімічний зв'язок, молекулярні моделі, фазові переходи, поліморфні перетворення, конфігураційна енергія упорядкованих сплавів, діаграми станів.

Вступ

Антимонід кадмію є одним з перспективних термоелектричних матеріалів [1]. Залежно від режиму термообробки і способу охолодження сплави кадмію з сурмою можуть кристалізуватися у відповідності зі стабільною і метастабільною діаграмами станів [2].

Стабільною сполукою кадмію з сурмою є $CdSb$, який плавиться конгруентно за $456\text{ }^{\circ}\text{C}$, і утворює дві евтектики: $CdSb + Cd$ (за $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, склад 7 ат.% сурми) і $CdSb + Sb$ ($T_{nl} = 445\text{ }^{\circ}\text{C}$, склад 57 ат.% сурми).

Метастабільна кристалізація сплавів в залежності від швидкості охолодження і температури розплаву може приходити по-різному. Так вдалося спостерігати кристалізацію сполуки Cd_4Sb_3 ($T_{nl} = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$) в інтервалі складів 8-70 мас.% сурми, якщо розплави гартували від температури $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cd_3Sb_2 утворюється при загартуванні від $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплавів, що містять 35-41.9 ат.% сурми, і плавиться при $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ за перитектичною реакцією $Cd_3Sb_2 = Cd_4Sb_3 + \text{розплав}$.

Термічні ефекти за $325\text{-}375\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сплавах, що містять 20-47 ат.% сурми, пояснюються реакцією $3Cd_3Sb_2 \rightarrow 2Cd_4Sb_3 + Cd$. Ефекти при $200\text{-}290\text{ }^{\circ}\text{C}$ на термограмах сплавів з області 20-70 ат.% сурми відповідають реакції $Cd_4Sb_3 \rightarrow 3CdSb + Cd$.

Детальний огляд діаграм стану, фазових переходів, термодинамічних властивостей антимонідів кадмію наведено у праці [2]. Слід відзначити, що в основному це результати експериментальних досліджень. Що стосується теоретичних досліджень упорядкованих сплавів CdSb, то вони поки що відсутні з-за того, що в рамках спрощених моделей, які застосовуються в даний час, не уявляється можливим відобразити специфічні особливості антимонідів кадмію, а послідовної статистико-термодинамічної теорії опису впливу структури на фізико-хімічні властивості одержуваних матеріалів поки немає.

У зв'язку з цим в даній роботі було поставлено задачу: розробити теоретичні моделі упорядкованих сплавів, які дозволяють узагальнити можливості вже існуючих моделей шляхом об'єднання статистичного і термодинамічного підходів з урахуванням хімічного зв'язку.

Для вирішення поставленого завдання необхідно було узагальнити методи розрахунків, розроблені у рамках термодинамічної та статичної теорії упорядкування атомів в сплавах [3], квазіхімічного підходу [4] за допомогою молекулярних структур ближнього порядку [5] і розв'язання оберненої задачі статистичної теорії майже повністю впорядкованих сплавів і провести апробацію розроблюваного статистично-термодинамічного опису розплавів низькосиметричних кристалів на прикладі антимонідів кадмію.

Теоретичні моделі упорядкування атомів в сплавах

Як показали численні експериментальні дослідження, результати яких наведені в [6], порядок в розташуванні атомів в сплавах впливає на різні їх властивості. В упорядкованому стані можуть перебувати не лише сплави, що володіють металевими властивостями, але також сплави або сполуки, що є напівпровідниками. У ряді сплавів стехіометричного складу за достатньо низьких температур реалізується такий розподіл атомів, коли атоми кожного сорту займають у ґратці кристала лише вузли певного типу. Такий сплав називається цілком упорядкованим. При підвищенні температури спостерігається перехід частини атомів зі «своїх» вузлів на «чужі», такий сплав називається частково упорядкованим. З ростом температури концентрація атомів даного сорту на «чужих» вузлах зростає, а на «своїх» вузлах зменшуються, і концентрації атомів на вузлах різних типів стають однаковими: такий сплав називається неупорядкованим. Температура, за якої відбувається такий перехід, називається температурою фазового переходу.

Фазові переходи порядок-безлад мають місце не лише в сплавах стехіометричного складу, але і в сплавах з іншими складами. При цьому температура упорядкування залежить від складу сплаву.

На відміну від випадку чистого металу з ідеальною кристалічною ґраткою, сплав не володіє трансляційною симетрією. Однак цю симетрію мають ймовірності заміщення вузлів різного типу різними атомами. Зазначена симетрія змінюється при переході порядок-безлад. При цьому можливі два випадки. У першому випадку ймовірності заміщення вузлів в точці переходу змінюються стрибком і має місце фазовий перехід першого роду. У другому випадку ці ймовірності змінюються неперервно, що характерне для фазового переходу другого роду.

Впорядкування атомів у кристалічній ґратці сплаву може бути охарактеризоване тим, наскільки повно вузли різного типу (що утворюють підґратки) зайняті атомами різних сортів. При цьому впорядкування розглядається по відношенню до вузлів ґратки. Ступінь упорядкування в цьому випадку визначається розподілом атомів у всьому кристалі і називається ступенем далекого порядку. Кількісно він може бути введений так [3]: розглядають

бінарний сплав який складається з N_A атомів A і N_B , атомів B , в якому кристалічна гратка, яка містить $N^{(1)}$ вузлів першого типу, законних для атомів A , і $N^{(2)}$ вузлів другого типу, законних для атомів B . Позначимо через $\nu = N^{(1)}/N$ відносну концентрацію вузлів першого сорту, а через $C_A = N_A/N$ відносну концентрацію атомів першого сорту (яка може і не дорівнювати ν). Далі, через $N_A^{(1)}$, $N_A^{(2)}$, $N_B^{(1)}$, $N_B^{(2)}$ позначимо числа атомів A і B на вузлах першого і другого типу, а через

$$P_A^{(1)} = \frac{N_A^{(1)}}{N}, \quad P_A^{(2)} = \frac{N_A^{(2)}}{N^{(2)}}, \quad P_B^{(1)} = \frac{N_B^{(1)}}{N^{(1)}}, \quad P_B^{(2)} = \frac{N_B^{(2)}}{N^{(2)}} \quad (1)$$

ймовірності заміщення вузлів першого і другого типу атомами A і B . При цьому

$$\left. \begin{aligned} N_A^{(1)} + N_A^{(2)} &= N_A, & N_B^{(1)} + N_B^{(2)} &= N_B \\ N_A + N_B &= N^{(1)} + N^{(2)} = N, \\ N_A^{(1)} + N_B^{(1)} &= N^{(1)}, & N_A^{(2)} + N_B^{(2)} &= N^{(2)} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

отже,

$$\left. \begin{aligned} P_A^{(1)} + P_B^{(1)} &= 1, & P_A^{(2)} + P_B^{(2)} &= 1, \\ \nu P_A^{(1)} + (1-\nu)P_A^{(2)} &= C_A \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ступінь далекого порядку η визначає за формулою

$$\eta = \frac{P_A^{(1)} - C_A}{1 - \nu} \quad (4)$$

Завдання η і C_A визначає всі ймовірності (1). З (3) і (4) випливає:

$$\left. \begin{aligned} P_A^{(1)} &= C_A + (1-\nu)\eta, & P_B^{(1)} &= 1 - C_A - (1-\nu)\eta, \\ P_A^{(2)} &= C_A - \nu\eta, & P_B^{(2)} &= 1 - C_A + \nu\eta, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

де ν визначається структурою кристалічної гратки.

Ступінь далекого порядку η , введений формулою (4), пропорційний відхиленню ймовірності $P_A^{(1)}$, від її значення C_A у неупорядкованому сплаві. Тому в неупорядкованих сплавах (будь-якого складу) $\eta = 0$, а в упорядкованих сплавах ця величина буде приймати тим більші значення, чим «кращий» кристал і для цілком упорядкованого сплаву (стехіометричного складу) $\eta = 1$.

Стан упорядкування може бути також охарактеризований тим, яка кількість атомів різного сорту оточує (в середньому по кристалі) атом даного сорту. У цьому випадку говорять про ступінь ближнього порядку, який може бути визначений різними способами. Наприклад, для сплавів в яких вузли першого типу завжди оточені вузлами другого типу і навпаки, ступінь ближнього порядку σ може бути визначений в такий спосіб:

$$\sigma = \frac{2N_{AB} - N^*}{N^*}, \quad (6)$$

де N_{AB} - число пар сусідніх атомів A і B , а N^* - загальне число пар сусідніх атомів. При цьому ступінь ближнього порядку змінюється в межах від одиниці (за повного впорядкування, коли $N_{AB} = N^*$) до нуля (при повністю хаотичному розподілі, коли $N_{AB} = N^*/2$).

У загальному випадку ближній порядок може бути охарактеризований іншими параметрами (наприклад, параметрами кореляції для різних координаційних сфер). В якості таких параметрів для бінарного сплаву А-В можна вибрати величини $\varepsilon_{AB}^{LL'}(S_e)$, що визначаються формулою

$$\varepsilon_{AB}^{LL'}(S_e) = P_{AB}^{LL'}(S_e) - P_A^L P_A^{L'} \quad (7)$$

де $P_{AB}^{LL'}(S_e)$ – ймовірність того, що вузол типу L зайнятий атомом A , що знаходиться на відстані S_e від нього (в 1-й координаційній сфері вузол типу L' зайнятий атомом B) і $P_A^L, P_B^{L'}$ – введені вище ймовірності заміщення вузлів типу L і L' відповідно атомами A і B .

У разі коли ймовірності заміщення атомами A і B вузлів даного типу не залежать від розміщення атомів на інших вузлах, $P_{AB}^{LL'}(S_e)$ дорівнює добутку $P_A^L, P_B^{L'}$ і $\varepsilon_{AB}^{LL'}$ дорівнює нулю. У цьому випадку відсутня кореляція між заповненням вузлів різного типу атомами A і B .

У разі сплаву стехіометричного складу АВ, в якому вузли першого типу оточені тільки вузлами другого типу і навпаки існує простий зв'язок між параметром $\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1)$ для першої координаційної сфери і ступенями ближнього і далекого порядку σ і η [3],

$$\sigma = \eta^2 + 4\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1). \quad (8)$$

З формули (8) випливає, що параметр кореляції $\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1)$ прямує до нуля як при підвищенні температури, коли $\eta = 0, \sigma \rightarrow 0$, так і при зниженні температури, коли здійснюється майже повністю упорядкований стан, тобто η і σ наближаються до одиниці.

Фізичною причиною, що приводить до впорядкування, є те, що в сплавах здатних впорядковуватись, атомам будь-якого сорту енергетично вигідніше бути оточеними атомами іншого сорту. При досить високих температурах (при яких далекий порядок ще відсутній) це призводить до появи ближнього порядку. (В цьому випадку $\sigma > 0$ і $\varepsilon_{AB}(\rho_1) > 0$).

У разі, коли атомам даного сорту вигідніше оточувати себе атомами цього ж сорту матимемо $\sigma < 0$ і $\varepsilon_{AB}^{(p1)} < 0$. Відповідно, сплави в яких може існувати далекий порядок називається впорядкованими, а сплави, які можуть розпадатись на неупорядковані тверді розчини – такими, що розпадаються.

При побудові теорії упорядкування можливі два способи розгляду питання. Можна проводити розрахунок в рамках конкретної моделі сплаву, обчислити енергії, відповідні різним розміщенням атомів на вузлах кристалічної ґратки і потім визначити статистичну суму і вільну енергію сплаву. З умови мінімуму вільної енергії знайти рівноважні властивості сплавів, значення ступеня далекого порядку і параметри кореляції, відповідні даній температурі. Такого типу розгляд задачі про впорядкування, проводиться в рамках статистичної теорії.

Інший підхід заснований на застосуванні загальних термодинамічних співвідношень, на врахуванні властивостей симетрії кристала і на припущенні щодо можливостей певного типу розкладів термодинамічних величин в ряди. Така термодинамічна теорія дозволяє описати два типи фазових переходів. Фазові переходи першого роду у процесі яких стрибкоподібно змінюються перші похідні термодинамічної потенціалу $\Phi(P, T)$ за температурою T і тиском P , тобто ентропія $S = -d\Phi / dT$ і об'єм $v = -d\Phi / dP$ а отже і енергія E сплаву (термодинамічний потенціал $\Phi = E - TS + PV$ залишається неперервним при такому переході). При фазових переходах першого роду виділяється або поглинається теплота перетворення.

У разі фазових переходів другого роду, залишаються неперервними термодинамічний потенціал Φ та його перші похідні (тобто ентропія і об'єм), а другі похідні Φ за T і P змінюються стрибкоподібно – теплоємність

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}. \quad (9)$$

коефіцієнт стисливості

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}, \quad (10)$$

коефіцієнт теплового розширення

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial V} \quad (11)$$

Зазначимо, що ці величини можуть стрибкоподібно змінюватись і при переходах першого роду, однак, через неперервність ентропії не відбувається поглинання або виділення тепла.

Отже, при упорядкуванні, що є фазовим переходом першого роду, склад впорядкованої і неупорядкованої фаз повинен бути різним, тобто на діаграмі стану повинна існувати двофазна область. Для фазових переходів другого роду перехід можливий без появи двофазної області. При побудові термодинамічної теорії фазових переходів другого роду можливі два підходи. При першому з них постулюється можливість такого фазового переходу і симетрія впорядкованої і неупорядкованої фаз вважається заданою. Проводиться дослідження температурної і концентраційної залежностей ступеня далекого порядку поблизу точки фазового переходу і розглядається зміна різних термодинамічних величин при переході.

Інший можливий підхід заздалегідь не передбачає існування фазового переходу другого роду. Використовуючи загальні властивості симетрії функції щільності ймовірності, виявляється можливим з'ясувати, чи можуть відбуватися фазові переходи другого роду в сплаві даної структури. Результати дослідження можливостей здійснення такого підходу для сплавів різних структур, наведені в [3], показали, що фазові переходи другого роду можливі у сплавах з об'ємноцентрованою та гранецентрованою кубічною граткою, а також в гексагональній гратці з щільною упаковкою.

При такому підході вдалося отримати залежність ступеня далекого порядку від температури, тиску і складу сплаву для температур, близьких до температури упорядкування (при фазовому переході другого роду), а також в разі майже повністю впорядкованого сплаву. Завдяки тому, що в термодинамічній теорії обчислення проводяться без використання конкретної моделі сплаву, наведені в [3] результати мають досить великий ступінь загальності.

Однак результати, отримані в термодинамічній теорії, справедливі не у всій області зміни параметрів, за ступенями яких проводилося розкладання термодинамічного потенціалу, а лише в тому інтервалі їх значень, де можна обмежитись першими членами цих розкладів. Таким методом не вдається дослідити перехід порядок-безлад, який є фазовим переходом першого роду, оскільки при переході в упорядкований стан η приймає відразу великі значення.

Аналіз можливостей застосовуваних в даний час моделей в теорії упорядкування (як окремо взятих термодинамічних, так і статистичних) показує, що будучи застосованими

окремо, вони не дають надійних результатів. Тому доцільно об'єднувати можливості цих підходів в єдиному статистично-термодинамічному з використанням молекулярних моделей вихідних компонентів і моделей хімічного зв'язку розплавів, утворених ними сполук.

Статистично-термодинамічні підходи і моделі хімічного зв'язку упорядкованих розплавів

На відміну від термодинамічної в статистичній теорії явно використовується конкретна атомна модель сплаву. На основі цієї моделі визначається вільна енергія, і знаходяться рівноважні властивості системи. При цьому не передбачається що ступінь далекого порядку мала або близька до одиниці, і можна отримати результати, справедливі у всій області зміни ступеня далекого порядку і складу.

Вхідні параметри статистичної теорії можуть бути пов'язані з енергіями взаємодії атомів, з величинами, що характеризують структуру сплаву. Принципово можливо також в рамках прийнятої моделі з'ясувати питання про характер особливості термодинамічного потенціалу сплаву в точці фазового переходу.

У статистичній теорії явно приймають до уваги атомну будову сплаву, розглядають різні розміщення атомів по вузлах і обчислюють енергії таких розміщень.

Енергії взаємодії окремих пар припускаються незалежними від складу сплаву, ступеня далекого порядку температури і від того якими атомами оточена дана пара. У таких припущеннях для визначення рівноважних властивостей сплаву при заданих температурах T , об'ємах V і концентраціях компонентів потрібно обчислити статистичну суму

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} \quad (12)$$

де n – номер стану системи, який визначається конфігурацією атомів на вузлах і квантовими числами, які характеризують теплові коливання атомів, стан електронів і т.д. Все це дозволяє представити енергію сплаву E_n у вигляді суми:

$$E_n = E_m + E_i, \quad (13)$$

де E_i – конфігураційна енергія кристала (енергія основного стану при даній i -й конфігурації), а E_m – частина енергії, яка не залежить від номера конфігурації, і визначається квантовим числом m .

Статистична сума Z може бути записана у вигляді

$$\text{де } \left. \begin{aligned} Z &= Z_0 Z_K, \\ Z_0 &= \sum_m e^{-E_m/kT}, \quad Z_K = \sum_i e^{-E_i/kT}, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

і вільна енергія сплаву $F = kT \ln Z$ набирає вигляду

$$\left. \begin{aligned} F &= F_0 + F_K, \\ F_0 &= -kT \ln Z_0, \quad F_K = -kT \ln Z_K, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

F_K є конфігураційною частиною вільної енергії.

Конфігураційна енергія E_i в традиційному підході [3] виражається через енергії взаємодії пар різних атомів, що знаходяться на різних відстанях. У разі бінарного сплаву $A-B$ ця енергія дорівнює

$$E_i = -\sum_{e=1}^{\infty} [N_{AA}^{(e)} v_{AA}(\rho_e) + N_{BB}^{(e)} v_{BB}(\rho_e) + N_{AB}^{(e)} v_{AB}(\rho_e)], \quad (16)$$

де $v_{AA}(\rho_e)$, $v_{BB}(\rho_e)$, $v_{AB}(\rho_e)$ – взяті з протилежним знаком енергії взаємодії пар атомів $A-A$, $B-B$ і $A-B$ в кристалі на відстанях ρ_e , які дорівнюють радіусу i -ї координаційної сфери, і $N_{AA}^{(e)}$, $N_{BB}^{(e)}$, $N_{AB}^{(e)}$ – числа пар атомів $A-A$, $B-B$ і $A-B$, які перебувають на відстані ρ_e .

У наближенні, що враховує взаємодію лише найближчих сусідів, E_i набирає вигляду

$$E_i = -(N_{AA} v_{AA} + N_{BB} v_{BB} + N_{AB} v_{AB}), \quad (17)$$

Тут числа пар N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} і енергії взаємодії – v_{AA} , v_{BB} , v_{AB} повинні бути взяті для найближчих атомів.

Число пар N_{AA} може бути виражено через число N_A атомів A в сплаві і число пар N_{AB} . Загальна кількість атомів, сусідніх з атомами A , так само дорівнює ZN_A (Z – координаційне число для першої координаційної сфери). Віднімаючи з цього числа число пар різних атомів N_{AB} , отримаємо подвоєне число пар N_{AA} :

$$N_{AA} = \frac{1}{2}(ZN_A - N_{AB}) \quad (18)$$

Аналогічно

$$N_{BB} = \frac{1}{2}(ZN_B - N_{AB}) \quad (19)$$

Підставляючи (18), (19) в (17), отримаємо інший вираз для конфігураційної енергії

$$E_i = -\frac{1}{2}[\omega N_{AB} + Z(N_A v_{AA} + N_B v_{BB})] \quad (20)$$

де

$$\omega = 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB} \quad (21)$$

Величину ω називають енергією впорядкованості. Другий доданок в (20) традиційно [3] відносять до незалежної від конфігурацій частини енергій E_m . Перший доданок в (20) залежить від зміни конфігурації.

Для визначення рівноважних властивостей сплаву, пов'язаних з розміщеннями атомів по вузлах ґратки, потрібно далі використовувати умову мінімуму конфігураційної частини вільної енергії F_k . Однак незважаючи на зроблені спрощення, обчислення статистичної суми являє собою важку математичну задачу, яка точно була вирішена лише в одновимірному випадку і в разі плоских ґраток. У тривимірному випадку для її вирішення доводиться вдаватися до наближених методів обчислень. Найбільш простим з них є теорія впорядкування яка не враховує кореляцію в сплаві (Горського, Бреґга і Вільямса [7], [8]).

Розв'язок задачі про впорядкування зводиться до обчислення конфігураційного множника статистичної суми за формулами (14) і (20) для сплаву із заданими числами N_A та N_B атомів A та B .

Наближення полягає в тому, що енергії E_i різних конфігурацій, відповідних даним значенням ступеня далекого порядку, приймаються однаковими і обчислюються в припущенні

про хаотичний розподіл атомів на вузлах кожного сорту. Це означає, що загальне число N_{AB} пар AB , яке згідно (20) визначає E_i , знаходять, вважаючи, що ймовірності заміщення даного вузла атомами A і B не залежать від конфігурації атомів на оточуючих вузлах і рівні ймовірностям (1) - (5), тобто однакові для всіх вузлів даного типу. Таким чином, в цьому наближенні кореляція в сплаві не враховується. У той же час такий похід дозволяє проводити обчислення температурних залежностей ступеня далекого порядку сплавів різного складу; залежності температури впорядкування від складу сплаву; дає можливість пояснити ряд явищ, що відбуваються в упорядкованих сплавах.

Для того щоб проілюструвати розв'язок задачі упорядкування для бінарних сплавів $A-B$ розглядають структури, які мають однакове число $(N/2)$ вузлів першого і другого типу, причому вузол даного типу оточений тільки вузлами іншого типу. Такі структури мають, наприклад, сплави типу β -латуні (координаційне число $Z = 8$), кристали типу $NaCl$ ($Z = 6$), плоска квадратна сітка ($Z = 4$). Величина N_{AB} дорівнює сумі пар атомів, у яких атом A перебуває на вузлі першого типу, а атом B -на вузлі другого типу і навпаки. Для таких сплавів

$$N_{AB} = \frac{ZN}{2} (P_A^{(1)}P_B^{(2)} + P_A^{(2)}P_B^{(1)}) \quad (22)$$

Підставляючи цей вираз в (20) і використовуючи (1) - (5) (де треба покласти $\nu = 1/2$), знайдемо, що в наближенні найближчих сусідів енергія E_i дорівнює

$$E_i = -\frac{ZN}{2} \left[C_A \nu_{AA} + C_B \nu_{BB} + \omega \left(C_A C_B + \frac{\eta^2}{4} \right) \right], \quad (23)$$

де $C_B = 1 - C_A$. У формулі (14) в прийнятому наближенні всі складові $e^{-E_i/kT}$, які відповідають різним формам атомів на вузлах ґратки, однакові. Загальна кількість доданків дорівнює числу різних перестановок W атомів A і B на вузлах першого і другого типів при заданому значенні ступеня далекого порядку в сплаві даного складу. Для визначення W треба отримати числа таких перестановок на вузлах кожного типу при заданих значеннях чисел атомів $N_A^{(1)}$, $N_B^{(1)}$, $N_A^{(2)}$ і $N_B^{(2)}$ (які визначаються заданням складу і ступеня далекого порядку) і перемножити результати:

$$W = \frac{(N/2)!}{N_A^{(1)}! N_B^{(1)}!} \frac{(N/2)!}{N_A^{(2)}! N_B^{(2)}!}. \quad (24)$$

Таким чином, вільна енергія в цьому випадку дорівнює

$$F = -kT \ln Z_k = E_i - kT \ln W. \quad (25)$$

Підставляючи в (25) вирази (23) і (24), використовуючи формулу Стірлінга $\ln x! = x(\ln x - 1)$ (справедливу для великих значень x) і з огляду на (1) - (5) отримуємо вираз для вільної енергії.

Диференціюючи цей вираз по η , з умови $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ знайдемо рівняння для рівноважного значення ступеня далекого порядку, температуру переходу порядок - безлад. Диференціюючи по температурі знайдемо конфігураційну частину ентропії сплаву

$$S = \frac{\partial F}{\partial T}.$$

Таким чином в даному наближенні теорії упорядкування для перерахованих вище структур в точці переходу ентропія змінюється неперервно, тобто відсутня теплота переходу, а теплоємність зазнає скінченного стрибка.

Маємо фазовий перехід другого роду

Розглядуване наближення веде також до рівної нулю конфігураційної частини теплоємності вище температури впорядкування, тобто не дозволяє врахувати теплоємність пов'язану зі зміною ближнього порядку в сплаві.

Більш точні результати, які принаймні якісно узгоджуються з експериментом, можуть бути отримані в рамках теорій, які враховують кореляцію в сплаві.

Одним з методів визначення вільної енергії F , які дають можливість врахувати кореляцію в сплаві, є обчислення F у вигляді степеневого ряду за параметром ω/kT , де ω – енергія впорядкування. Цей метод був запропонований Кірквудом. Детальний опис його наведено в [3]. За допомогою цього методу вдається обчислити лише кілька перших членів розкладу. Тому отриманий вираз для F є досить точним за високих температур, але має істотно меншу точність за низьких температур. Окрім того, даний метод є досить громіздким і не завжди зручним для практичних розрахунків. Тому на практиці частіше використовують інший метод розгляду процесу впорядкування в сплавах – квазіхімічний [4]. Найпростіший варіант цього методу ґрунтується на розгляді окремих пар сусідніх атомів. Вільну енергію даного сплаву знаходять як функцію температури, ступеня далекого порядку і числа N_{AB} пар сусідніх атомів AB , які характеризують кореляцію в сплаві. У найбільш суперечливих варіантах цього методу в якості незалежних «молекул» розглядають атоми, що утворюють тетраедри і т.д. [9]. При збільшенні числа атомів, що входять в одну «молекулу», точність методу підвищується, і в такій теорії вже можливо отримати фазовий перехід першого роду, але більш складним шляхом.

Молекулярні структури упорядкованих розплавів антимонідів кадмію

З метою спрощення статистичних і термодинамічних розрахунків з одного боку і врахування кореляції в розплаві з іншого боку в даній роботі запропоновано комплексний підхід до розрахунку термодинамічних функцій упорядкованих розплавів низькосиметричних кристалів на прикладі антимонідів кадмію. Для розв'язання поставленої задачі необхідно було узагальнити методи теорії упорядкування на випадок низькосиметричних кристалів; розробити методіку розв'язання обернених задач статистичної теорії майже повністю впорядкованих сплавів, що дозволяє різко спростити розрахунок числа перестановок W атомів різного сорту за заданого значення ступеня далекого порядку в сплаві даного складу і проводити розрахунок енергії впорядкування ω методами мікроскопічної теорії в залежності від міжатомних відстаней, що дозволяє виконувати розрахунки конфігураційної частини термодинамічних функцій, умов реалізації фазових переходів, поліморфних перетворень, стабільних і метастабільних фаз.

Узагальнення методів теорії упорядкування проводилося з позицій багатofакторного підходу [10]. Сутність такого узагальнення полягає в тому, що при побудові теорії упорядкування можливі два способи розгляду питання. Можна проводити розрахунок в рамках конкретної моделі сплаву, обчислити енергії, які відповідають різним розміщенням атомів на

вузлах кристалічної ґратки і потім визначити статистичну суму і вільну енергію сплаву. Такого типу розгляд задачі впорядкування проводиться у статистичній фізиці, але через істотні математичні труднощі для ряду сплавів такого типу теорії не дають надійних результатів.

Інший підхід до побудови теорії упорядкування заснований на застосуванні загальних термодинамічних співвідношень, на врахуванні властивостей симетрії кристала і на припущенні про можливість певного типу розкладів термодинамічних величин в ряди. Така теорія не містить недоліків, пов'язаних з вибором спрощеної моделі сплаву, проте отримані результати будуть справедливі не в усій області значень параметрів порядку.

По суті, ці два підходи відображають окремо далекий і ближній порядок, що реалізуються у процесі впорядкування.

Тому при узагальненні цих підходів необхідно застосовувати як термодинамічну, так і статистичну теорії. У зв'язку з цим в даній роботі елементарна комірка антимоніду кадмію розглядалася як така, що складається з двох підґраток: підґратки кадмію і підґратки сурми. Окрім того, кожен атом кадмію має три найближчих сусіди в підґратці сурми і одного сусіда в підґратці кадмію. Аналогічно і атом сурми - має три найближчих сусіди в підґратці кадмію і один - в підґратці сурми. Далі, згідно з [11] $CdSb$ має ромбічну структуру, просторову групу D_{2h}^{15} , а елементарна комірка містить 16 атомів (рис. 1).

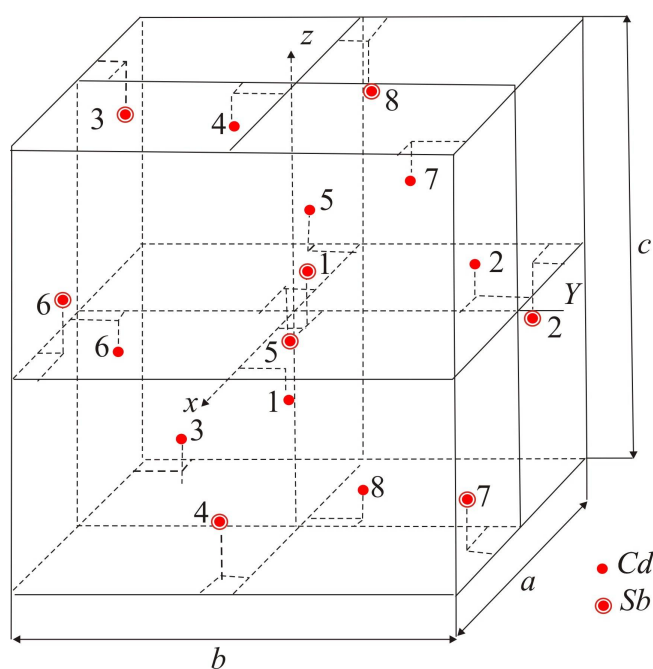


Рис 1. Елементарна комірка $CdSb$

Параметри ґратки та міжатомні відстані, наведені в [11], такі:

$$\left. \begin{aligned} a &= 6.471 \text{ \AA}; b = 8.253 \text{ \AA}; c = 8.526 \text{ \AA}, \\ R_{Sb-Sb} &= 2.81 \text{ \AA}; R_{Cd-Cd} = 2.99 \text{ \AA}, \\ R_{Cd-Sb} &= 2.81 \text{ \AA}; 2.91 \text{ \AA}; 2.84 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Ці дані неодноразово перевірялися і уточнювалися різними авторами. Детальний огляд цих робіт наведено в [10].

З наведених результатів випливає, що $CdSb$ повинен володіти анізотропними властивостями, на що вказують різні значення параметрів ґратки (26). Отже, ці питання (пов'язані з кристалічною структурою речовини) доцільно розглядати разом з питаннями хімічного зв'язку.

Як випливає з оглядів, наведених у [2], [10], питання хімічного зв'язку в кристалах $CdSb$ розглядалися в ряді як експериментальних так і теоретичних праць. Загальним недоліком їх було те, що ці питання розглядалися в них вкрай спрощено, з урахуванням лише якогось одного фактора, а співставлення хімічного зв'язку і фізичних властивостей ґрунтувалося лише на ймовірнісних міркуваннях і дозволяло робити лише грубі висновки, які не завжди виявлялися вірними.

Строгий розгляд природи хімічного зв'язку у $CdSb$ можливий лише за умови всебічного врахування різних факторів, що відображають координаційну структуру, електронну конфігурацію атомів, міжатомні віддалі, кути між напрямками зв'язків в кристалі. В [10] наведені результати дослідження хімічного зв'язку у $CdSb$ з урахуванням перерахованих вище факторів. Аналіз факторів, що характеризують різні аспекти хімічного зв'язку в кристалах $CdSb$ дав можливість зробити наступні висновки:

1) У сполуці $CdSb$ збереглися зв'язки $Sb-Sb$, притаманні шарам чистої сурми, і зв'язки $Cd-Cd$, притаманні чистому кадмію, а також з'явилися нові зв'язки $Cd-Sb$ різної довжини.

2) Ґратку $CdSb$ можна розглядати як сильно деформовану ґратку алмазу, кожен атом якої оточений одним таким самим атомом і трьома атомами другого сорту, які розташовуються у вершинах деформованого тетраедра.

3) Різні віддалі між атомами в $CdSb$, наявність різних кутів між зв'язками свідчать про існування різних типів зв'язків, однак взаємодії, які обумовлюють зв'язки, майже завжди зводяться до кількісного перерозподілу електронної густини заряду на зв'язках.

Багатофакторний аналіз дозволив запропонувати молекулярну модель $CdSb$, наведену на рис. 2.

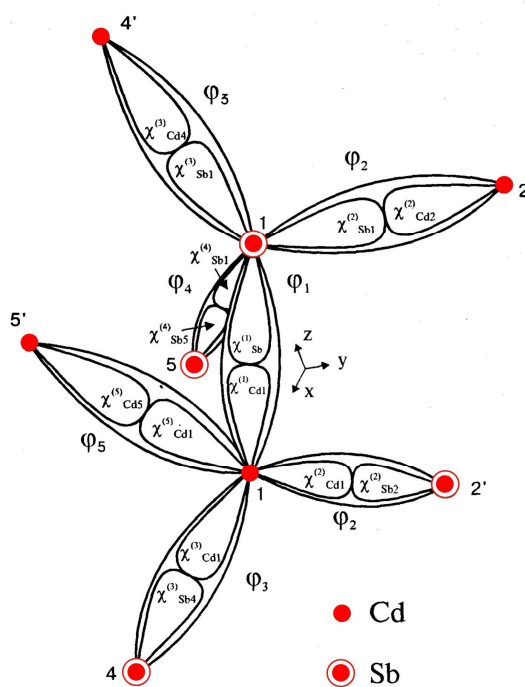


Рис. 2. Молекулярна модель $CdSb$.

Молекулярна модель дає уявлення про просторове розташувань зв'язків, описуваних за допомогою нееквівалентних гібридних орбіталей (всі зв'язки в кристалах $CdSb$ φ_i можуть бути розподілені на 5 сімейств, відповідно п'яти різних міжатомним відстаням, а саме: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ відповідають трьом різним відстаням $Cd-Sb$; φ_4 – $Sb-Sb$ і φ_5 – $Cd-Cd$. При цьому вигляд гібридних орбіталей визначається кутами між напрямками зв'язків, які є експериментальним критерієм типу гібридних атомних орбіталей, які формують зв'язок.

Той факт, що ромбічну структуру $CdSb$ можна розглядати як сильно деформовану гратку алмазу з одного боку, і наявність в $CdSb$ підграток кадмію і сурми в яких кожен атом однієї підгратки має три сусіди в іншій підгратці та одного в своїй з другого боку, дозволив запропонувати в даній статті наступну теоретичну модель упорядкування для сплаву $CdSb$.

Впорядкування для бінарного сплаву типу $A-B$ ромбічної структури, що має однакове число вузлів першого і другого типу, розглядалось як впорядкування двох незалежних сплавів з деформованими гранецентрованими кубічними гратками типу AB_3 та A_3B , в яких число вузлів одного типу втричі менше числа вузлів іншого типу ($v = 1/4$). Число пар AB для кожної підгратки при такому підході, на відміну від (22), дорівнює:

$$N_{AB} = \frac{3N}{4}(P_A^{(1)}P_A^{(2)} + P_B^{(2)}P_B^{(1)}) + \frac{N}{4}(P_A^{(1)}P_B^{(1)} + P_A^{(2)}P_B^{(2)}), \quad (27)$$

де позначення ті ж, що і в (1) - (5). Таким чином, в наближенні найближчих сусідів для сумарної енергії E_i обох підграток отримуємо вираз:

$$E_i = -4N[C_A\nu_{AA} + C_B\nu_{BB} + \omega(C_A C_B + \frac{\eta^2}{16})], \quad (28)$$

де позначення ті ж, що в (23).

Число різних перестановок атомів на вузлах кожної з підграток однакове:

$$W = \frac{(N/4)!}{N_A^{(1)}!N_B^{(1)}!} \cdot \frac{(3N/4)!}{N_A^{(2)}!N_B^{(2)}!} \quad (29)$$

Тому вільна енергія у відповідності з (15) для обох підграток набирає вигляду:

$$\begin{aligned} F = & -4N[C_A\nu_{AA} + C_B\nu_{BB} + \omega(C_A C_B + \frac{\eta^2}{16})] + \\ & + \frac{NkT}{4}[(C_A + \frac{3}{4}\eta)\ln(C_A + \frac{3}{4}\eta) + (C_A - \frac{3}{4}\eta)\ln(C_A - \frac{3}{4}\eta) + \\ & + (C_B - \frac{3}{4}\eta)\ln(C_B - \frac{3}{4}\eta) + (C_B + \frac{3}{4}\eta)\ln(C_B + \frac{3}{4}\eta) + 3(C_A - \frac{1}{4}\eta)\ln(C_A - \frac{1}{4}\eta) + \\ & + 3(C_A + \frac{1}{4}\eta)\ln(C_A + \frac{1}{4}\eta) + 3(C_B + \frac{1}{4}\eta)\ln(C_B + \frac{1}{4}\eta) + 3(C_B - \frac{1}{4}\eta)\ln(C_B - \frac{1}{4}\eta)] \end{aligned} \quad (30)$$

За допомогою (30) було проведено дослідження залежності конфігураційної вільної енергії сплаву $CdSb$ від η . Врахування кореляції проводилось шляхом використання числових значень енергії дисоціації від нееквівалентних гібридних орбіталей в кристалах $CdSb$,

наведених в опублікованій нами раніше статті [12]. Як впливає з рис. 3 окремі НГО при упорядкуванні розплавів поводять себе по-різному і дають можливість проаналізувати динаміку формування хімічного зв'язку в кристалах $CdSb$.

Позначення, приведення на рис. 3 наступні: 1, 2, 3 - відповідає хімічним зв'язкам $Cd-Sb$ з міжатомними відстанями $R_{Cb-Sb} = 2.81\text{Å}; 2.91\text{Å}; 2.84\text{Å}$; 4 - відповідає хімічним зв'язкам $Sd-Sb$, 5 - відповідає хімічним зв'язкам $Cd-Cd$.

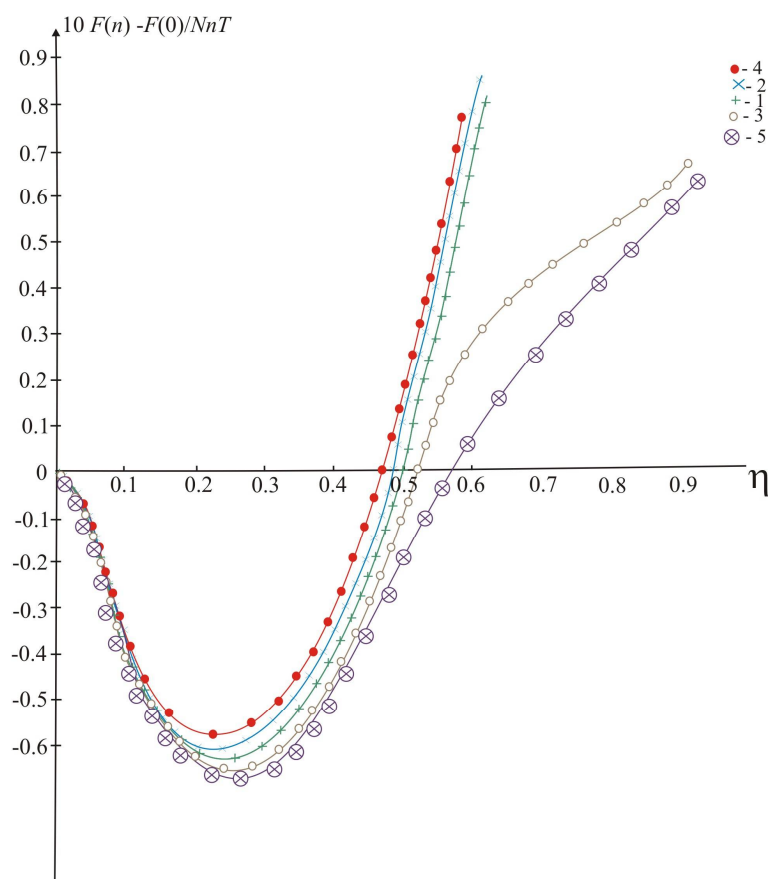


Рис. 3. Криві залежність конфігураційної вільної енергії нееквівалентних гібридних орбіталей $CdSb$ (Числа у кривих означають НГО).

Наведені на рис. 3 результати узгоджуються:

- з дослідженнями взаємозв'язку електронних властивостей і структури розплавів з діаграмами станів [13], [14];
- з результатами досліджень особливостей кристалізації розплавів в області існування метастабільної сполуки Cd_4Sb_3 [15];
- з термічним перегрупуванням атомів в розплавах $Cd-Sb$ та структурно-функціональними змінами атомної будови речовини [16].

Таким чином, отримані результати дають можливість не тільки пояснити «тонку структуру» процесів плавлення і кристалізації антимонідів кадмію, а й провести уточнення технологічних режимів синтезу нових матеріалів з прогнозованими властивостями шляхом розрахунків температурних інтервалів перегріву і переохолодження хімічних зв'язків, що відповідають за появу необхідних властивостей.

Обговорення результатів

Аналіз отриманих в даній роботі результатів показав, що узагальнення методів термодинамічної і статистичної теорії упорядкування з позицій хімічного зв'язку і розв'язання обернених задач теорії майже повністю впорядкованих сплавів дозволяють не лише спростити обчислення статистичної суми і отримати аналітичні вирази для вільної енергії, за допомогою яких можна проводити подальші дослідження різних термодинамічних функцій, фазових переходів, поліморфних перетворень для випадку, коли ступінь далекого порядку в упорядкованому сплаві визначається ступенем ближнього порядку і кореляцією за допомогою багатофакторних молекулярних моделей.

Такий підхід дозволив розглянути конфігураційну складову енергії на молекулярному рівні, що в свою чергу дозволяє використовувати в подальшому інформацію про вихідні компоненти (залежності термодинамічних функцій від температури, тиску) при розробці технологій отримання нових матеріалів на основі надграток (сфалериту, скутерудитів, кластерних утворень, стабільних та метастабільних фаз).

Висновки

1. На основі термодинамічної і статистичної теорії упорядкування сплавів розроблено комплексний підхід для розрахунків конфігураційної енергії упорядкованих сплавів антимонідів кадмію з позицій хімічного зв'язку.
2. Розроблено методику врахування кореляції шляхом використання енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей залежно від міжатомних відстаней.
3. Проведено розрахунки залежності конфігураційної вільної енергії від ступеня далекого порядку з урахуванням молекулярних структур розплавів *CdSb*.

Література

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768с.
2. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$ // М.: Наука, 1978. – с. 256.
3. М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов.– М. Гос. издат. физ-мат. литературы, 1958.–388 с.
4. А.А. Смирнов. Молекулярно – кинетическая теория металлов.– М. Наука, 1966 –488 с.
5. L. I. Anatyshuk, O. N. Manik . A Combined Approach for thermoelectric material parameters calculation. 1 Methods of simulation in physics-chemical systems//Journal of Thermoelectricity, 1994. – №1 – p. 56-62.
6. В.А. Бугаев, В.А. Татаренко. Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов.– Киев. Наукова думка, 1989 – 184 с.
7. В.С. Горский, Zs. Phys. 1928. – 50, 64,.
8. W. L. Bragg a. E. S. Williams. Proc. Roy. Soc. A. 1935. – 151, 540.
9. И. С. Голосов, Л.Я. Пудан, Г.С. Голосова и Л.Е. Попов. Влияние соотношения энергий взаимодействия в ГЦК твердых растворах // физика твердого тела 1972. – т. 14. – в. 5. – с. 1494 - 1502.
10. О.М. Маник. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. Україна. – Чернівці: Прут, 1999. – с. 432.

11. Almin K. E. The crystal structure of $CdSb$ and $ZnSb$ //Acta Chem. Scand., 1948. – 2. – p. 400-407.
12. Маник О.Н., Маник Т. О., Билинский-Слотыло В. Р. Особенности электронного строения гибридных орбиталей и межатомного взаимодействия в кристаллах антимонида кадмия // Термоэлектричество 2016. – №5. – с. 63 – 71
13. D .P. Belotskii, O. N. Manik. On the Relationship Between thermoelectric materials Melts Properties and structures and the state Diagrams. 1. Regularizes of elevate manifestation in the state diagrams// J. Thermoelectricity, 1996. – №1. – P.21-47.
14. D .P. Belotskii, O. N. Manik. On the Relation of Electronic Properties and structure of Melts to the Diagrams of state in thermoelectric materials. 2. Phase changes and electronic properties of melts//J. Thermoelectricity, 1996. – №2. – s. 23-57.
15. В. Г. Кирий, А.В. Кирий, И. В. Никишина, С. Ф. Маренкин. Синтез метастабильного соединения Cd_4Sb_3 //Неорганические материалы, 1997. – т.33. – №7. – с.781-783.
16. В. И. Псарев. Термическая перегруппировка атомов в расплавах $Cd-Sb$ // Журнал физической химии, 1997. – т.21. – №6. – с. 1022-1059.

Надійшла до редакції 17.08.2018

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

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

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

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

²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федыковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ АНТИМОНИДОВ КАДМИЯ

Разработан комплексный подход для расчетов конфигурационной энергии упорядочивающихся сплавов антимонидов кадмия. На основе термодинамического и статистического подходов с позиций химической связи проведены расчеты зависимости свободной энергии от степени дальнего порядка с учетом молекулярных структур расплавов антимонидов кадмия. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов получения новых материалов на основе антимонидов кадмия, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и идентичностью характеристик, особенно необходимых для термопреобразователей метрологического назначения. Библ. 16, Рис. 3.

Ключевые слова: теория упорядочивающихся сплавов, химическая связь, молекулярные модели, фазовые переходы, полиморфные превращения, конфигурационная энергия упорядочивающихся сплавов, диаграммы состояний.

Manyk O.M.^{1,2}, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*

Manyk T.O.^{1,2}, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*

Bilynskiy-Slotylo V.R.^{1,2}, *Cand. of Phys. and Math. Sciences*

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

THEORETICAL MODELS OF CADMIUM ANTIMONIDE ORDERING ALLOYS

An integrated approach has been developed for calculating the configurational energy of cadmium antimonide ordering alloys. On the basis of the thermodynamic and statistic approaches, dependences of the free energy on the degree of long-range order are calculated from the standpoint of chemical bond, taking into account the molecular structures of cadmium antimonide melts. The obtained results can be used in the development of technological modes of obtaining new materials based on cadmium antimonides, which have high sensitivity, stability and identity of characteristics, especially necessary for thermal converters of metrological purpose. Bibl. 16, Fig. 3.

Key words: theory of ordering alloys, chemical bond, molecular models, phase transitions, polymorphous transformations, configurational energy of ordering alloys, state diagrams.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyye soiedineniia gruppy A^{II}B^{IV} [Semiconductor compounds of A^{II}B^{IV} group]*. Moscow: Nauka [in Russian].
3. Krivoglaz M.A., Smirnov A.A. (1958). *Teoriia uporiadochivaiushchikhsia splavov [Theory of ordering alloys]*. Moscow: Fizmatlit Publishers [in Russian].
4. Smirnov A.A. (1966). *Molekuliarno-kineticheskaia teoriia metallov [Molecular-kinetic theory of metals]*. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Anatyshuk L.I., Manik O.N. (1994). A combined approach for thermoelectric material parameters calculation. 1 Methods of simulation in physics-chemical systems. *J. Thermoelectricity*, 1, 56-62.
6. Bugaiev V.A., Tatarenko V.A. (1989). *Vzaimodeistviie i raspredeleniie atomov v splavakh vnedreniia na osvove plotnoupakovannykh metallov [Interaction and distribution of atoms in the interstitial alloys based on closely packed metals]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
7. Gorsky V.S. (1928). *Zs. Phys.*, 50, 64.
8. Bragg W.L., Williams E.S. (1935). *Proc. Roy. Soc. A.*, 151, 540.
9. Golosov I.S., Pudan L.Ya., Golosova G.S., Popov L.E. (1972). Vlianiie sootnosheniia energii vzaimodeistviia v granetsentrirovannykh kubicheskikh nverdykh rastvorakh [The effect of the ratio of the interaction ratio in FCC solid solutions]. *Physics of the Solid State*, 14(5), 1494 - 1502.
10. Manik O.M. (1999). *Bahatofaktornyi pidhid v teoretychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials research]*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
11. Almin K. E. The crystal structure of CdSb and ZnSb (1948). *Acta Chem. Scand.*, 2, 400-407.
12. Manik O.N., Manik T.O., Bilinsky-Slotylo V.R. (2016). Peculiarities of electronic structure of hybrid orbitals and interatomic interaction in cadmium antimonide crystals. *J. Thermoelectricity*, 5, 57-64.

13. Belotskii D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularities of cleavage manifestation in the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
14. Belotskii D.P., Manik O.N. (1996). On the relation of electronic properties and structure of melts to the diagrams of state in thermoelectric materials. 2. Phase changes and electronic properties of melts. *J. Thermoelectricity*, 2, 23-57.
15. Kirii V.G., Kirii A.V., Nikishchina I.V., Marenkin S.F. (1997). Sintez metastabilnogo soedineniia Cd_4Sb_3 [Synthesis of metastable compound Cd_4Sb_3] *Neorganicheskie materialy – Inorganic Materials*, 33(7), 781-783 [in Russian].
16. Psarev V.I. (1997). Termicheskaia peregrupirovka atomov v rasplavakh $Cd-Sb$ [Technical rearrangement of atoms in $Cd-Sb$ melts]. *Zhurnal fizicheskoi khimii- Journal of Physical Chemistry*, 21(6), 1022-1059 [in Russian].

Submitted 17.08.2018

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹

Ромака Л.П., канд. хім. наук²

Стадник Ю.В., канд. хім. наук²

Ромака В.В., док. тех. наук, канд. хім. наук, доц^{1,3}.

Горинь А.М., канд. хім. наук²

Романів І.М.²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна; e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

²Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua,

³Інститут досліджень твердого тіла, IFW-Dresden, Гельмгольц
штрассе, 20, 01069 Дрезден, Німеччина

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, кінетичні та енергетичні характеристики термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.01 - 0.10$. Встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які визначають електропровідність матеріалу. Показано, що енергетично доцільним є одночасне часткове зайняття атомами V ($3d^34s^2$) позиції 4c атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи та домішкову акцепторну зону ϵ^1_A , а також позиції 4a атомів Zr ($4d^25s^2$), генеруючи структурні дефекти донорної природи та домішкову донорну зону ϵ^2_D . Бібл. 12, рис. 8

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термо-ерс.

Вступ

Відомо, що напівпровідникові тверді розчини на основі напів-Гейслерових фаз $ZrNiSn$, $TiNiSn$, $HfNiSn$ володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні, а значення фактору термоелектричної добротності (ZT) відповідають кращим показникам телуридів, клатратів та скутерудитів [1, 2]. У той же час оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів на основі згаданих сполук для отримання максимальних значень термоелектричної добротності залежить від низки чинників, зокрема, концентрації носіїв електричного струму, механізмів розсіювання, теплопровідності, вибору кристалографічної орієнтації тощо [3]. Одним із способів підвищення значень ZT згаданих напівпровідникових матеріалів є відповідне легування донорними і/або акцепторними домішками [1, 3], а самі матеріали стають сильно легованими і сильно компенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [4]. А тому розуміння механізмів електропровідності напівпровідникових твердих розчинів на основі напів-Гейслерових фаз є запорукою успішного вибору типу та концентрації легуючої домішки при оптимізації характеристик матеріалу.

Експериментальні дослідження фази $ZrNiSn$ та твердих розчинів на її основі показали, що вона володіє напівпровідниковими властивостями, а електрони є основними носіями електричного струму. Нині існує два погляди стосовно природи донорів («апріорного легування») та механізмів електропровідності в $ZrNiSn$. Розуміння природи та походження донорів в $ZrNiSn$ є вкрай важливим, бо такі знання дозволять виробити стратегію оптимізації характеристик шляхом підбору типу та концентрації домішок. Адже в [6] було показано, що в термоелектричних матеріалах на основі напів-Гейслерових фаз необхідною умовою досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну є легування матеріалу типом домішки, яка співпадає з типом основних носіїв струму матриці базового напівпровідника.

Свого часу автори [6] природу електронного типу провідності («апріорного легування») $ZrNiSn$ пов'язали з неупорядкованістю кристалічної структури сполуки (стр. тип $MgAgAs$, пр. група $F\bar{4}3m$ [7]), суть якої у частковому, до ~1%, зайнятті атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), що генерує структурні дефекти донорної природи (Ni володіє на шість d -електронів більше, ніж Zr).

Заслугове на увагу інший погляд щодо походження донорів в $ZrNiSn$. Аналіз кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$ показав, що відсутність центра симетрії спричинена ковалентними зв'язками між атомами. Це породжує напівпровідникові властивості, а також формує в елементарній комірці об'єм, що складає ~24% від загального, незайнятий атомами (тетраедричні пустоти) (рис. 1а). У роботі [8] було виявлено ефект акумулювання атомів Ni у цих пустотах, у тому числі і надлишкових атомів Ni_{1+x} , до концентрацій $x \leq 0.30$, які породжують структурні дефекти донорної природи. Акумулювання атомів найменшого розміру (Ni) в тетраедричних пустотах структури сполуки $ZrNiSn$ також несуперечливо пояснює природу її «апріорного легування» донорами. До слова, якщо всі чотири тетраедричні пустоти займають атоми Ni , то утвориться споріднена сполука $ZrNi_2Sn$ (фаза Гейслера, пр. група $Fm\bar{3}m$) [7]. Тобто, тетраедричну пустоту у структурі сполуки $ZrNiSn$ можна розглядати як вакансію (Vac) позиції $4d$ атомів Ni у структурі сполуки $ZrNi_2Sn$.

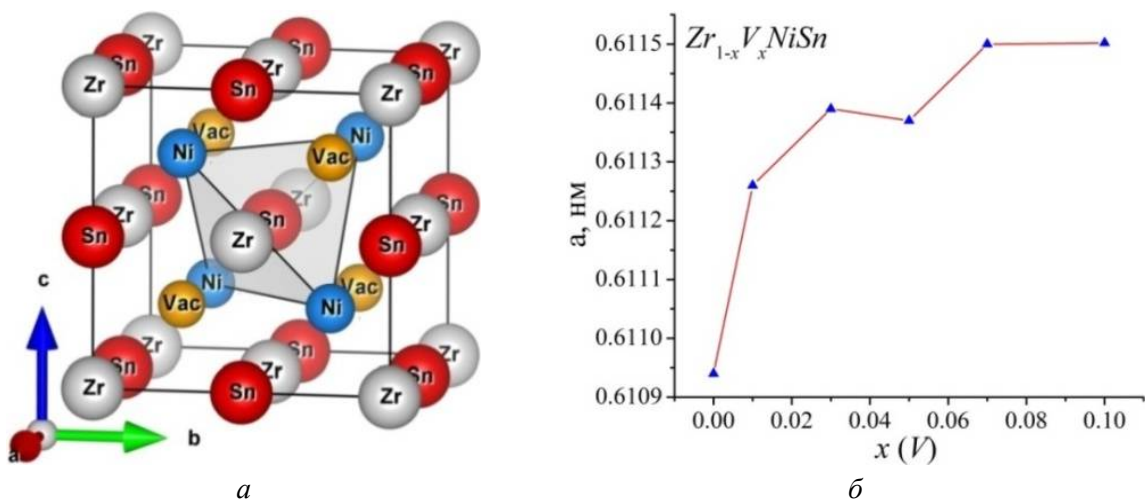


Рис. 1. Кристалічна структура сполуки $ZrNiSn$ (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (б)

У запропонованій роботі досліджено новий термоелектричний матеріал $Zr_{1-x}V_xNiSn$, отриманий шляхом заміщення у сполуці $ZrNiSn$ у позиції $4a$ атомів Zr на атоми V ($3d^34s^2$), що повинно генерувати структурні дефекти донорної природи (у V більше d -електронів, ніж у Zr). Таке легування буде відповідати умовам [5] стосовно досягнення в напівпровідниковому матеріалі максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну. Проведені дослідження також покажуть, що при аналізі характеристик термоелектричних матеріалів на основі напів-Гейслерових фаз необхідно одночасно враховувати різні механізми генерування донорів («априорне легування»). Іншими словами, в таких сполуках одночасно існують щонайменше два способи генерування структурних дефектів донорної природи, а їхнє протиставлення чи ігнорування при аналізі суперечить численним результатам експериментальних досліджень [1, 8].

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), кінетичні та енергетичні характеристики $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Зразки твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$ випромінювання), а за допомогою програми Fullprof [9] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Для моделювання електронної структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$ використано метод функцій Гріна (метод Корінги-Кона-Ростокера (KKR)) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation, далі CPA) та локальної густини (Local Density Approximation, LDA) [10]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [11]. Зона Бріллоена розбивалася на 1000 k -точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. При розрахунках методом лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital, LMTO) використовували повний потенціал (Full Potential, FP) у представленні плоских хвиль. В якості обмінно-кореляційного потенціалу також використовували наближення LDA з параметризацією MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 6$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді $Zr_{1-x}V_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $N_D^V \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} - 1.9 \cdot 10^{21} \cdot \text{см}^{-3}$ ($x = 0.01 - 0.10$).

Дослідження кристалічної та електронної структур $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Zr_{1-x}V_xNiSn$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків не містять сторонніх фаз. Очікували, що заміщення атомів Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) атомами меншого розміру V ($r_V = 0.134$ нм) приведе до зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$. У такому разі у кристалографічній позиції $4a$ атомів Zr будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні поблизу зони провідності ϵ_C утвориться домішкова донорна зона ϵ_D^2 .

Однак, результати структурних досліджень не підтвердили очікувань щодо зміни значень

$a(x) Zr_{1-x}V_xNiSn$. Як видно з рис. 1б, у діапазоні концентрацій $x = 0 - 0.07$ відбувається ріст залежності $a(x)$. Зрозуміло, що експериментально встановлена поведінка періоду елементарної комірки $a(x) Zr_{1-x}V_xNiSn$ відображає більш складні процеси в структурі твердого розчину, ніж просто заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на атоми V . Використовуючи метод рентгеноструктурного аналізу нам не вдалося однозначно встановити природу таких структурних змін у $Zr_{1-x}V_xNiSn$, оскільки концентрація домішки лежить за межами точності рентгенівського методу.

На даному етапі досліджень можемо лише припускати можливі варіанти непрогнозованих структурних змін у $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Якщо взяти до уваги, що атомний радіус Sn ($r_{Sn} = 0.162$ нм) є більший за такий у V , то опускаємо варіант можливого заміщення у позиції $4b$ атомів Sn на V . У той же час атомний радіус Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) є найменшим, а можливе часткове зайняття атомами V кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni може спричинити зростання значень періоду елементарної комірки $a(x) Zr_{1-x}V_xNiSn$, що узгоджується з результатами структурних досліджень (рис. 1б). У такому випадку у термоелектричному матеріалі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ одночасно зі структурними дефектами донорної природи (атоми V у позиції $4a$ атомів Zr) будуть генеруватися структурні дефекти акцепторної природи (у V менше $3d$ -електронів, ніж у Ni ($3d^84s^2$), а в забороненій зоні поблизу валентної зони ϵ_V утвориться домішкова акцепторна зона ϵ'_A .

Таким чином, проведені структурні дослідження $Zr_{1-x}V_xNiSn$ не дозволили несуперечливо пояснити зміни у просторовому розташуванні атомів, які приведуть до непрогнозованих змін електронної структури та кінетичних властивостей термоелектричного матеріалу.

Дослідження електронної структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $Zr_{1-x}V_xNiSn$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 2) для упорядкованого варіанту структури, в якій проходить заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на V .

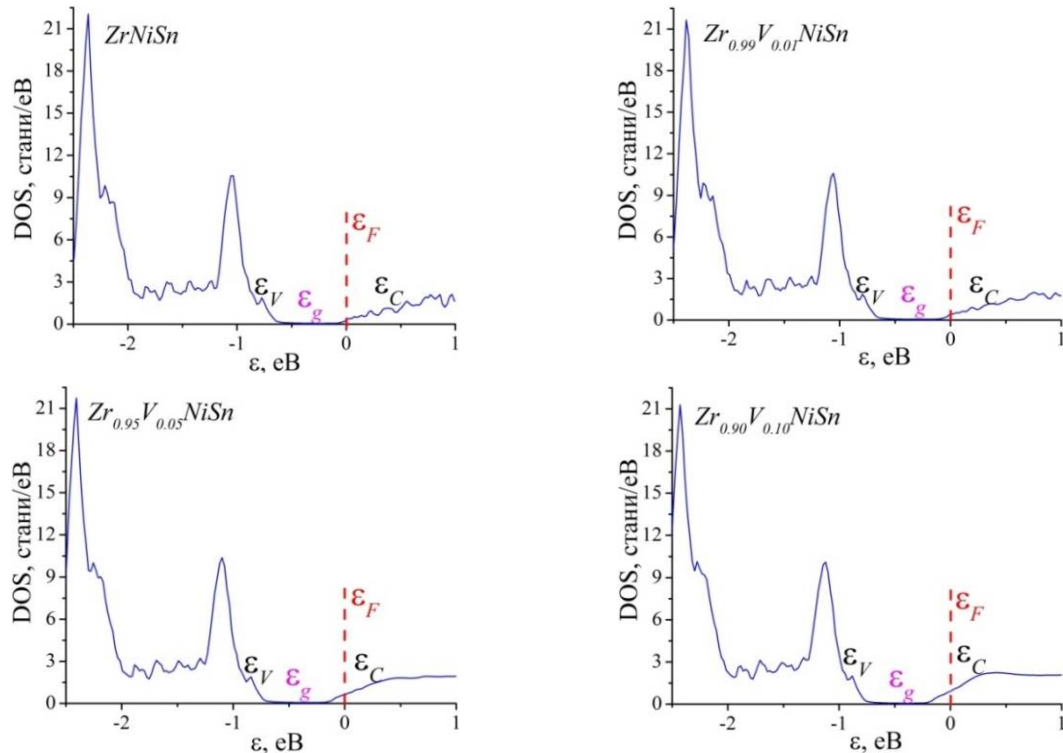


Рис. 2. Розподіл густини електронних станів DOS $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для упорядкованої структури

Як видно з рис. 2, у напів-Гейслеровій фазі $ZrNiSn$ рівень Фермі ϵ_F розташований у донорній зоні ϵ_D^1 біля рівня протікання зони провідності ϵ_C , утвореній у результаті «априорного легування». Поки не будемо ідентифікувати природу такого легування. Оскільки заміщення атомів Zr на V генерує структурні дефекти донорної природи, то вже за найменших концентрацій V у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ утвориться домішкова донорна зона ϵ_D^2 . Це приведе до росту концентрації донорів, а рівень Фермі ϵ_F наблизиться до рівня протікання зони провідності ϵ_C , що збільшить густину станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Перетин рівня Фермі ϵ_F зони провідності змінить провідність від активаційної до металічної [4]: на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки, а значення опору ρ будуть рости з температурою. При цьому зміна значень $g(\epsilon_F)$ відбувається набагато повільніше.

Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованої структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$ дозволяє моделювати поведінку питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$, термоелектричної потужності Z^* тощо. На рис. 2а наведена залежність, обернена до густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, значення якої пропорційні питомому електроопору термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Можемо бачити, що з ростом концентрації донорної домішки V провідність $Zr_{1-x}V_xNiSn$ зростає. Якщо врахувати, що моделювання поведінки коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 4а) показують стрімке зменшення значень з ростом концентрації донорної домішки. Результати кінетичних та енергетичних досліджень $Zr_{1-x}V_xNiSn$ покажуть відповідність цих розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

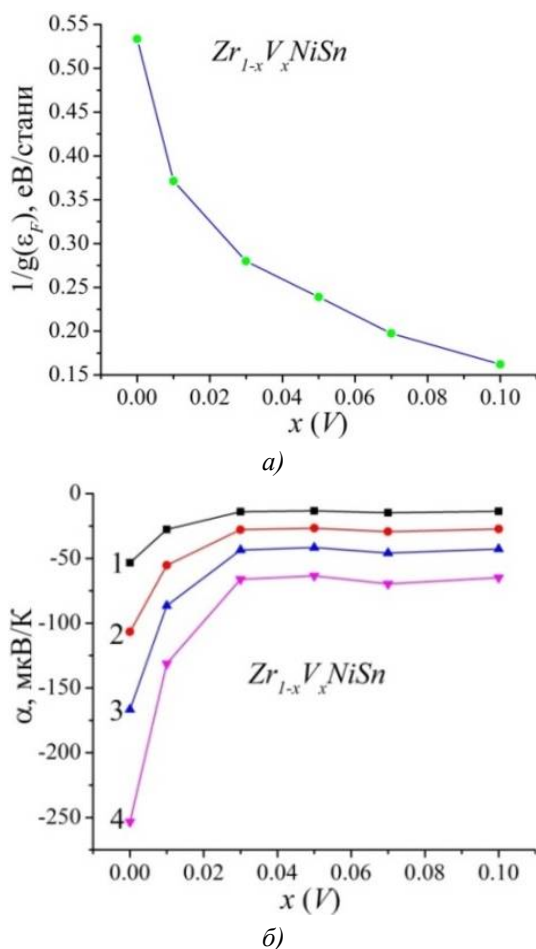


Рис. 3. Моделювання зміни значень $1/g(\epsilon_F)$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ за температур: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K (б) для упорядкованого варіанта структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термо-ерс α $Zr_{1-x}V_xNiSn$ наведені на рис. 4, 5. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 4) та $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 5a) є типовими для СЛКН, а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду.

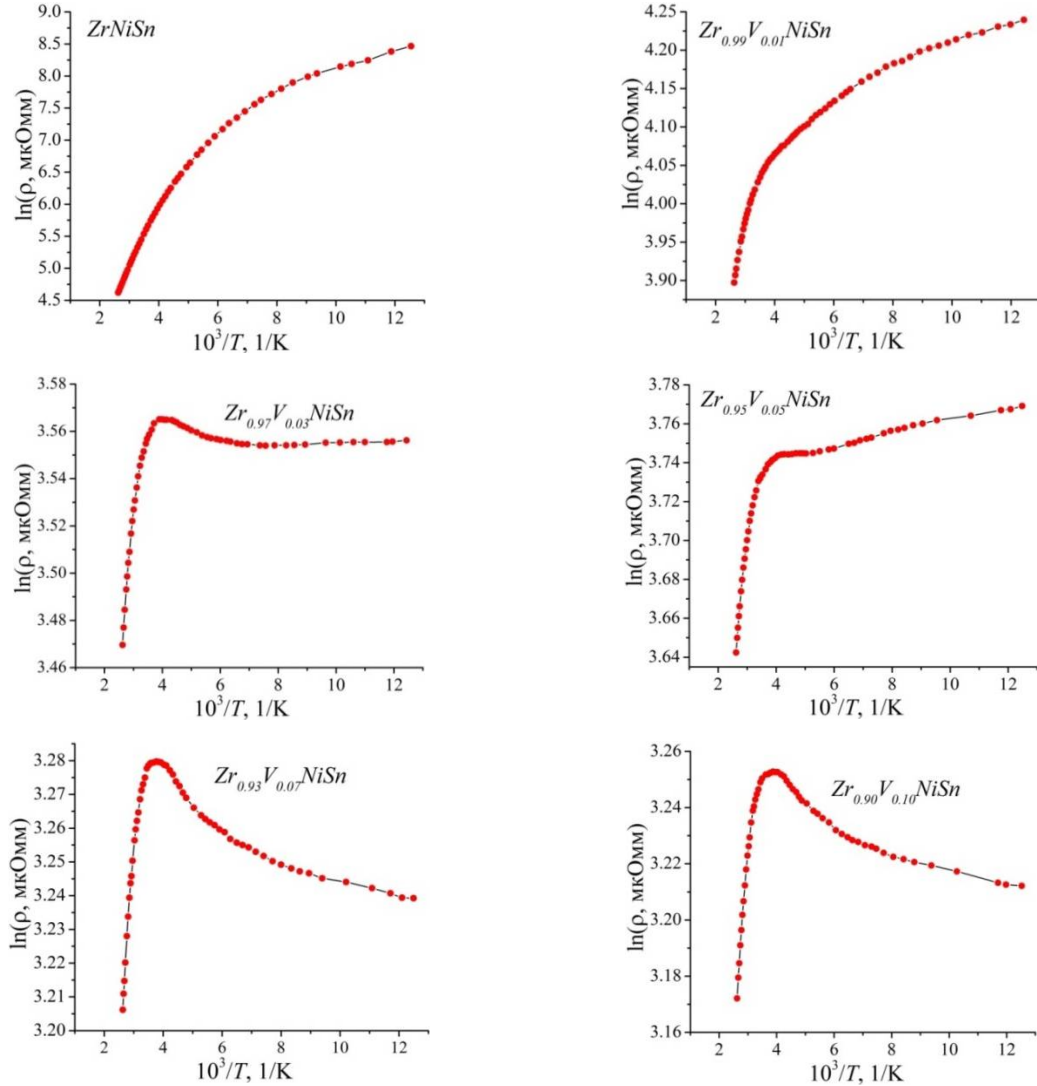


Рис. 4. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Залежності $\ln(\rho(1/T))$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ описуються відомим співвідношенням [4]:

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

де перший член за високих температур описує активацію носіїв струму ε_1^{ρ} з рівня Фермі ε_F на рівні протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність ε_3^{ρ} . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ описуються залежністю [12]:

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

де γ – параметр, що залежить від механізмів розсіювання. З високотемпературних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ обчислено енергії активації ϵ_1^α , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературних – значення енергій активації ϵ_3^α , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛКН [1,4]. Для $ZrNiSn$ за високих температур розраховано енергію активації електрона з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності $\epsilon_1^p=97.6$ меВ, а за низьких температур – енергію активації стрибкової провідності $\epsilon_3^p=11.9$ меВ. З високо- та низькотемпературних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислені значення енергій активації $\epsilon_1^\alpha=83.8$ меВ та $\epsilon_3^\alpha=11.5$ меВ, відповідно.

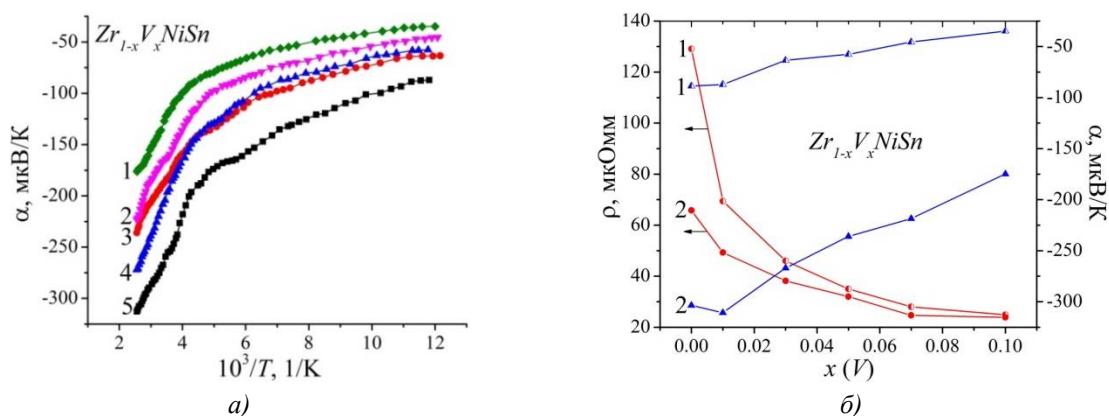


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$: 1 – $x=0.10$, 2 – $x=0.07$, 3 – $x=0.03$, 4 – $x=0.05$, 5 – $x=0.01$ (а) та зміна значень питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ за різних температур: 1 – 80 K, 2 – 380 K (б) у $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Легування напів-Гейслерової фази $ZrNiSn$ атомами V приводить до зміни поведінки температурних та концентраційних залежностей питомого опору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ (рис. 4,5). З результатів розрахунків DOS ми прогнозували, що заміщення атомів Zr на V буде генерувати у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ структурні дефекти донорної природи, чому відповідатимуть від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$. Дійсно, як видно з рис. 5, значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за всіх концентрацій та температур залишаються від’ємними. Окрім того, генерування донорів приведе до збільшення концентрації вільних електронів, що зумовить зменшення значень питомого опору $\rho(x,T)$. Саме таку поведінку $\rho(x,T)$ можна бачити на рис. 5, 6а.

Абсолютно неочікуваним було збереження високотемпературних активаційних ділянок на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для всіх досліджених зразків $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 4). Наявність високотемпературної активації на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ вказує на розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні напівпровідникового матеріалу. У свою чергу, від’ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x,T)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ свідчать, що рівень Фермі ϵ_F знаходиться у забороненій зоні біля зони провідності ϵ_C . Отриманий експериментальний результат не узгоджується з результатами моделювання енергетичних характеристик $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для упорядкованого варіанту структури, в якій відбувається заміщення у позиції 4a атомів Zr на V , що генерує структурні дефекти донорної природи. Адже згідно розрахунків (рис. 2) вже за концентрацій $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x \geq 0.01$, рівень Фермі ϵ_F мав перетнути рівень протікання зони провідності та увійти у зону неперервних енергій, що приведе до металізації провідності.

Таким чином, наявність високотемпературної активації через розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за всіх концентрацій V є свідченням того, що у напівпровіднику, окрім донорів, з’являються структурні дефекти акцепторної природи за невідомим механізмом. Акцептори захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню

концентрацію, та гальмують рух рівня Фермі ϵ_F до зони провідності. Оскільки у зразках $Zr_{1-x}V_xNiSn$ відбувається термічний закид електронів з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності з енергією активації $\epsilon_1^p(x)$, то обчисливши з високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 4) значення енергії $\epsilon_1^p(x)$, зможемо ідентифікувати характер руху рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні.

На рис. 6 показана зміна значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Уведення у напів-Гейслерову фазу $ZrNiSn$ найменшої в експерименті концентрації донорної домішки V прогнозовано змінює положення рівня Фермі ϵ_F , наблизивши його до рівня протікання зони провідності на відстань $\epsilon_1^p(x=0.01)=19.8$ меВ. Нагадаємо, що у напів-Гейслеровій фазі $ZrNiSn$ рівень Фермі ϵ_F знаходиться на відстані 97.6 меВ від рівня протікання зони провідності. При цьому на ділянці концентрацій $x=0-0.01$ швидкість руху рівня Фермі ϵ_F до зони провідності становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 77.8$ меВ/% V .

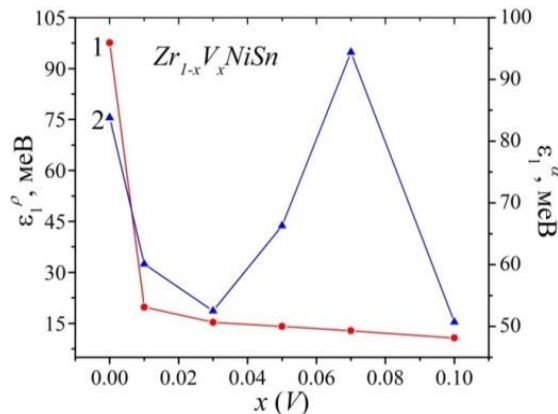


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\epsilon_1^p(x)$ (1) та ϵ_1^a (2) $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Якби рівень Фермі ϵ_F і за більших концентрацій домішки V рухався до рівня протікання зони провідності з такою ж швидкістю, то вже при $x \approx 0.015$ він перетнув би цей рівень. Однак, за більших концентрацій домішки V швидкість руху рівня Фермі ϵ_F стрімко зменшилася. Так, за концентрації домішки $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x=0.03$, рівень Фермі ϵ_F підійшов до рівня протікання зони провідності на відстань $\epsilon_1^p(x=0.03)=15.3$ меВ. Тобто, на ділянці концентрацій $x=0.01-0.03$ швидкість руху рівня Фермі ϵ_F становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 2.2$ меВ/% V , що в ~ 35 разів менше, ніж на ділянці концентрацій $x=0-0.01$. За ще більших концентрацій донорної домішки V рівень Фермі ϵ_F розташується біля рівня протікання зони провідності на відстані $\epsilon_1^p(x=0.05)=14.1$ меВ та $\epsilon_1^p(x=0.10)=10.7$ меВ. При цьому швидкість руху рівня Фермі ϵ_F на ділянці $x=0.03-0.10$ стає ще меншою і становить $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 0.7$ меВ/% V , що на два порядки менше, ніж на ділянці $x=0-0.01$.

Кількість атомів V , уведених у структуру напів-Гейслерової фази $ZrNiSn$, змінювалася за лінійним законом. За формальними ознаками, якби в $Zr_{1-x}V_xNiSn$ відбувалося лише заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на атоми V , то генерувалися б лише структурні дефекти донорної природи, концентрація яких росла також за лінійним законом. Це зумовило би лінійну зміну швидкості руху рівня Фермі ϵ_F до валетної зони $Zr_{1-x}V_xNiSn$. Однак, навіть за значної концентрації донорної домішки, $N_D^V \approx 1.9 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$ для $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x=0.10$, рівень Фермі ϵ_F все ще знаходиться у забороненій зоні напівпровідника.

Причиною «гальмування» руху рівня Фермі ϵ_F у $Zr_{1-x}V_xNiSn$ може бути лише одна обставина – одночасне з донорами генерування акцепторів, які захоплюють вільні електрони, що змінює ступінь компенсації напівпровідника. Для підтвердження цього висновку з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ (рис. 5а) обчислено значення енергій активації ϵ_1^a (рис. 6), які відображають ступінь компенсації $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (співвідношення іонізованих донорів

та акцепторів). З рис. 6 можемо бачити, що за незначних концентрацій домішки V значення енергії активації ε_1^a зменшується від $\varepsilon_1^a(x=0)=83.8$ меВ до $\varepsilon_1^a(x=0.01)=60.1$ меВ та $\varepsilon_1^a(x=0.03)=52.5$ меВ. Таке зменшення значень енергії активації ε_1^a у напівпровіднику електронного типу провідності вказує, що генеруються переважно донори. Можливим є генерування і акцепторів, однак число іонізованих донорів набагато перевищує число акцепторів.

За ще більших концентрацій домішки V , $x>0.03$, відбувається збільшення значень $\varepsilon_1^a(x)$, які досягають максимуму за $x=0.07$. Така поведінка $\varepsilon_1^a(x)$ однозначно засвідчує, що в напівпровіднику $Zr_{1-x}V_xNiSn$ генеруються акцептори з більшою швидкістю, ніж донори. Отриманий експериментальний результат не відповідає висновкам, зробленим з розрахунків розподілу густини електронних станів $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за умови заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на V , що генерує структурні дефекти донорної природи (рис. 2). Очевидно, у термоелектричному матеріалі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ відбуваються непрогнозовані структурні зміни, які впливають на електронну структуру та кінетичні властивості. Завдання полягає в ідентифікації цих змін, що дозволить прогнозувати характеристики $Zr_{1-x}V_xNiSn$.

Уточнення кристалічної та електронної структур $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Таким чином, структурні дослідження $Zr_{1-x}V_xNiSn$ за допомогою рентгенівського аналізу не виявили відхилень у просторовому розташуванні атомів, що дозволило побудувати модель упорядкованої структури напівпровідника. Однак, непрогнозована поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$ (рис. 1б) була лише сигналом того, що в структурі напівпровідникового твердого розчину відбуваються більш складніші структурні зміни, ніж просто заміщення у позиції $4a$ атомів Zr на атоми V . Модель електронної структури $Zr_{1-x}V_xNiSn$, побудована на результатах структурних досліджень для упорядкованого варіанту кристалічної структури, не відповідає результатам кінетичних характеристик, що також є сигналом про складніші, ніж припускали, структурні зміни у напівпровіднику.

Будь-яка сполука або, наприклад, напівпровідникові тверді розчини на основі фаз напів-Гейслера, лише тоді перейдуть у статус термоелектричного матеріалу, коли їхні структурні, енергетичні, кінетичні і т.д. характеристики будуть зрозумілими і прогнозованими. Тобто, досліджуючи напівпровідниковий твердий розчин $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ми зобов'язані ідентифікувати причини, які спричиняють непрогнозовану поведінку його характеристик.

Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші структурні зміни впливають на локальну симетрію та розподіл густини електронних станів. Тому адекватність результатів розрахунку розподілу густини електронних станів DOS напівпровідникового матеріалу та результатів експериментальних досліджень енергетичних характеристик передбачає, що модель його кристалічної структури є адекватною просторовому розташуванню атомів у реальному матеріалі. Саме тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами, наприклад, кінетичних і/або енергетичних характеристик, дають можливість отримати інформацію про реальну структуру кристалу, яка недоступна рентгенівським методам дослідження [1].

Володіючи експериментальними результатами швидкості дрейфу рівня Фермі ε_F як енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$, шукали ступінь компенсації (співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи), яка задасть швидкість руху рівня Фермі ε_F максимально близькою до $\varepsilon_1^p(x)$. Розраховувалася електронна структура $Zr_{1-x}V_xNiSn$ для різних

варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій усіх атомів власними або чужими атомами. На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі $Zr_{1-x}V_xNiSn$ уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів та, зокрема, густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, а також, наприклад, коефіцієнта термо-ерс за різних температур, які узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.

На рис. 7а показано розподіл густини електронних станів для неупорядкованого варіанту структури напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$. З рис. 7а можемо бачити, що при заміщенні атомів Zr на V генеруються структурні дефекти донорної природи, а в забороненій зоні генерується протяжна донорна зона ϵ_D^2 , яка займає значну частину забороненої зони ϵ_g і збільшується з ростом концентрації атомів V .

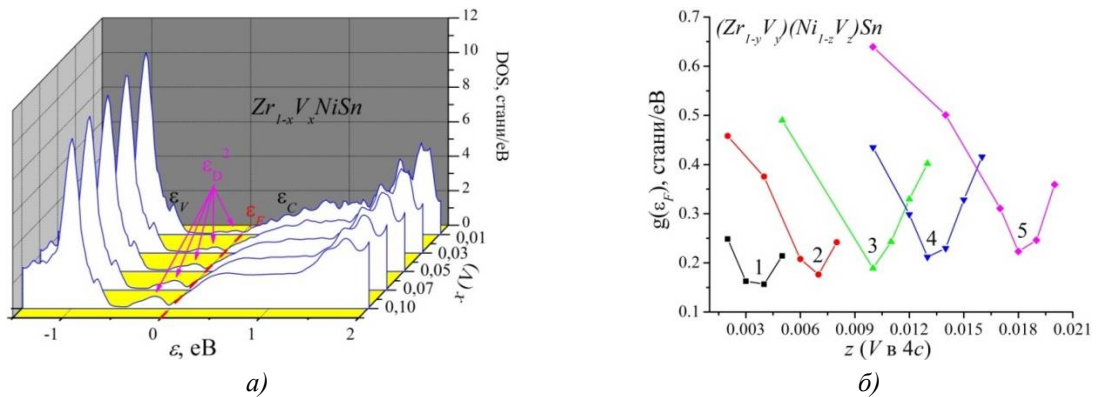


Рис. 7. Розрахунок DOS для неупорядкованої структури (а) та зміна значень густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$: 1 – $x=0.01$; 2 – $x=0.03$; 3 – $x=0.05$; 4 – $x=0.07$; 5 – $x=0.10$ (б) $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Детальніше розглянемо припущення, зроблене при аналізі структурних характеристик $Zr_{1-x}V_xNiSn$, про можливе часткове зайняття атомами V позиції 4c атомів Ni . Адже таке заміщення, з одного боку, може спричинити збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}V_xNiSn$, що узгоджується з результатами структурних досліджень (рис. 1б). З іншого боку, бодай часткове зайняття атомами V ($3d^34s^2$) позиції 4c атомів Ni ($3d^84s^2$) генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні утвориться домішкова акцепторна зона ϵ_A^1 . Даний результат також узгоджується з результатами кінетичних досліджень $Zr_{1-x}V_xNiSn$.

А тому було розраховано розподіл густини електронних станів (рис. 7б) для випадку, коли загальна концентрація атомів V (x) розподілена між двома позиціями: 4a атомів Zr (y) та 4c атомів Ni (z). В сумі атоми V (x) у позиціях 4a атомів Zr (y) та 4c атомів Ni (z) дорівнюють загальній концентрації домішки ванадію ($x=y+z$) у зразках $Zr_{1-x}V_xNiSn$: $x=0.01$, $x=0.03$, $x=0.05$, $x=0.07$ та $x=0.10$. При цьому формула напівпровідникового твердого розчину трансформується у $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$. Іншими словами, збільшуючи вміст атомів V у позиції 4c атомів Ni ми одночасно на таку ж кількість зменшуємо концентрацію V у позиції 4a атомів Zr і навпаки. При цьому, збільшуючи концентрацію акцепторів в $Zr_{1-x}V_xNiSn$ ми одночасно на таку ж величину зменшуємо концентрацію генерованих донорів. Тобто, співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи (ступінь компенсації) забезпечують розташування рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні.

На рис. 7б показано зміну густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ у залежності від концентрації атомів V у позиції 4c атомів Ni (z). Наприклад, для зразка $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x=0.01$, густина станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ проходить через мінімум за концентрації

V у позиції $4c$ атомів Ni $z \approx 0.004$ (рис. 7б, крива 1), а для зразка $Zr_{1-x}V_xNiSn$, $x=0.10$, залежність Фермі $g(\epsilon_F)$ проходить через мінімум за концентрації V у позиції $4c$ $z \approx 0.018$ (рис. 7б, крива 5).

Одночасне генерування донорів та акцепторів у різних співвідношеннях буде змінювати ступінь компенсації $Zr_{1-x}V_xNiSn$, що змінить положення рівня Фермі ϵ_F , а також значення густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Значення $g(\epsilon_F)$ будуть найменшими за умови, якщо генеровані акцептори (V у позиції $4c$) змінять ступінь компенсації у такий спосіб, що рівень Фермі ϵ_F розташується у забороненій зоні між рівнем протікання зони провідності та енергетичними станами донорної зони ϵ_D^2 (рис. 7б). Зрозуміло, що чим вищою буде загальна концентрація атомів V в $Zr_{1-x}V_xNiSn$, то мінімум на залежності густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ буде мати місце за більших концентрацій акцепторів (V у позиції $4c$). На рис. 8 показано результати моделювання розподілу густини електронних станів неупорядкованої структури $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ для концентрацій атомів V в позиції $4c$ атомів Ni , де з'являється мінімум густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$, показані на рис. 7б.

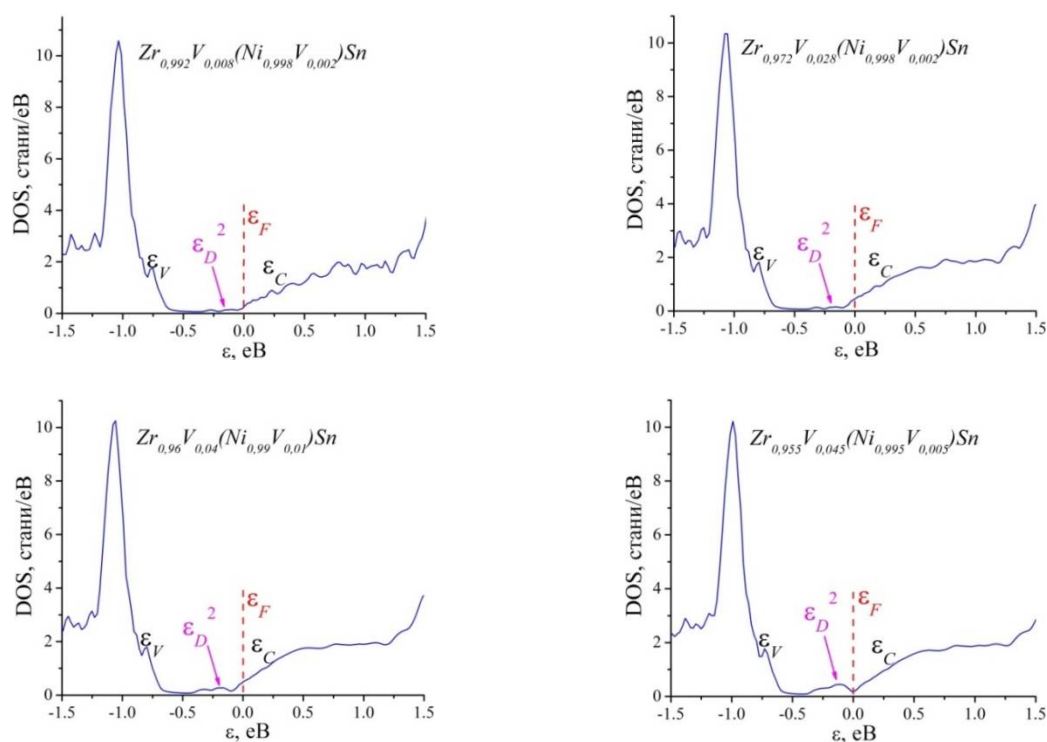


Рис. 8. Розрахунок DOS для неупорядкованої структури $(Zr_{1-y}V_y)(Ni_{1-z}V_z)Sn$ для концентрацій атомів V в позиції $4c$ атомів Ni , де з'являється мінімум густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та енергетичних характеристик термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}V_xNiSn$ встановлено механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано, що енергетично доцільним є одночасне часткове зайняття атомами V ($3d^34s^2$) позиції $4c$ атомів Ni ($3d^84s^2$), що генерує структурні дефекти акцепторної природи (у V менше $3d$ -електронів, ніж у Ni), а також позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), генеруючи структурні дефекти донорної природи (у V більше d -електронів, ніж Zr). У забороненій зоні напівпровідникового твердого розчину $Zr_{1-x}V_xNiSn$ одночасно у різних співвідношеннях

з'являються енергетичні стани донорної ε'_D та акцепторної ε'_A зон (донорно-акцепторні пари), які визначають його механізми електропровідності.

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0118U003609.

Література

1. Romaka V.A., Romaka V.V. and Stadnyk Yu.V. *Intermetallic Semiconductors: Properties and Applications* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2011), 488 p.
2. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. Prediction of the thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases from the Density Functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, ed. by Artini C. (London-NY, Taylor & Francis Group, 2017, P. 286–323) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].
3. Анатыхчук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*. Справочник (Киев, Наукова думка, 1979), 768 с.
4. B.I. Shklovsky, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Moscow: Nauka, 1979), 416 p.
5. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the $MgAgAs$ structure tupe, *Semiconductors*, 40(№ 11), 1289–1395 (2006).
6. Romaka V.A., Hlil E.K., Ya.V. Skolozdra, Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Goryn' A.M. Features of the Mechanisms of Generation and “Healing” of Structural Defects in the Heavily Doped Intermetallic Semiconductor $n-ZrNiSn$, *Semiconductors*, 43(№ 9), 1115–1123 (2009).
7. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. *Stannides of rare earths and transition metals* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2015), 224 p.
8. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., Goryn' A.M. Effect of the accumulation of excess Ni atoms in the crystal structure of the intermetallic semiconductor $n-ZrNiSn$, *Semiconductors*, 47(№ 7), 892–898 (2010).
9. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378–381, 118–123 (2001).
10. Schrueter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys, *Phys. Rev. B* 52, 188–209 (1995).
11. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated Electronic Properties of Metals* (NY, Pergamon Press, 1978), 188 P.
12. Mott N.F., Davis E.A. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979), 368 P.

Надійшла до редакції 10.09.2018

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹
Ромака Л.П., канд. хим. наук²
Стадник Ю.В., канд. хим. наук²
Ромака В.В., док. тех. наук, канд. хим. наук, доц.^{1,3}
Горынь А.М., канд. хим. наук²
Романов И.М.²

¹Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12,
Львов, 79013, Украина, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львовский национальный университет им. И. Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;

³Институт исследований твердого тела, IFW-Dresden,
Гельмгольц штрассе, 20,01069, Дрезден, Германия

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $Zr_{1-x}V_xNiSn$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, кинетические и энергетические характеристики термоэлектрического материала $Zr_{1-x}V_xNiSn$ в диапазонах: $T = 80-400$ К, $x = 0.01 - 0.10$. Установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы, которые определяют электропроводность материала. Показано, что энергетически целесообразно одновременное частичное занятие атомами V ($3d^34s^2$) позиции 4c атомов Ni ($3d^84s^2$), генерирующий структурные дефекты акцепторной природы и примесную акцепторную зону ϵ^1_A , а также позиции 4a атомов Zr ($4d^25s^2$), генерируя структурные дефекты донорной природы и примесную донорную зону ϵ^2_D . Библ. 12, Рис. 8.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

V.A.Romaka, doc technic sciences, professor¹

L.P. Romaka, cand. chemical of science²

Yu.V. Stadnyk, cand. chemical of science²

V.V.Romaka, doc technic sciences, cand. chemical of science^{1,3},
assistant professor

A.M. Horyn, cand. chemical of science², I.M. Romaniv²

¹National University "Lvivska Politechnika", 12, S.
Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua

²Ivan Franko National University of Lviv, 6,
Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine;
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua,

³Institute for Solid State Research, IFW-Dresden,
Helmholtzstr. 20, Dresden, 01069 Germany.

RESEARCH ON THE $Zr_{1-x}V_xNiSn$ THERMOELECTRIC MATERIAL

The crystalline and electronic structures, kinetic and energy characteristics of $Zr_{1-x}V_xNiSn$ thermoelectric material were investigated in the ranges: $T=80-400$ K, $x=0.01-0.10$. The mechanism of simultaneous generation of structural defects of the acceptor and donor nature, which determine the electric conductivity of material, was established. It was shown that

energetically expedient is simultaneous occupation of the 4c position of Ni ($3d^84s^2$) atoms by V ($3d^34s^2$) atoms, which generates structural defects of the acceptor nature and the impurity acceptor band ε^1_A as well as the 4a position of Zr ($4d^25s^2$) atoms, which generates structural defects of the donor nature and the impurity donor band. ε^2_D . Bibl. 12, Fig. 8.

Keywords: electronic structure, electrical resistivity, Seebeck coefficient.

References

1. Romaka V.A., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V. (2011). *Intermetallic semiconductors: properties and applications*. Lviv: Lvivska Polytechnika.
2. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R., Fanciulli C. (2017). Prediction of the thermoelectric properties of Half-Heusler phases from the density functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*. (Artini C., Ed.) London-NY: Taylor & Francis Group.
3. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
4. Shklovsky B.I., Efros A.L. (1979). *Electronic properties of doped semiconductors*. Moscow: Nauka [in Russian].
5. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. (2006). A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the *MgAgAs* structure type. *Semiconductors*, 40 (11), 1289–1395.
6. Romaka V.A., Hlil E.K., Ya.V. Skolozdra, Rogl P., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Goryn A.M. (2009). Features of the mechanisms of generation and “healing” of structural defects in the heavily doped intermetallic semiconductor *n-ZrNiSn*. *Semiconductors*, 43(9), 1115–1123.
7. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkisznozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]*. Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
8. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Kraiovskii V.Ya., Goryn' A.M. Effect of the accumulation of excess Ni atoms in the crystal structure of the intermetallic semiconductor *n-ZrNiSn* (2010). *Semiconductors*, 47(7), 892–898.
9. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378–381, 118–123.
10. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys (1995). *Phys. Rev. B* 52, 188–209.
11. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated electronic properties of metals* (1978). NY: Pergamon Press.
12. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Submitted 10.09.2018

УДК 536.24

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

ВПЛИВ КОНТАКТІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ У РЕЖИМІ НАГРІВУ В УМОВАХ МІНІАТЮРИЗАЦІЇ

У роботі наводяться результати розрахунків впливу контактів на опалювальний коефіцієнт термоелектричного модуля в умовах мініатюризації. Проаналізовані можливості зменшення масогабаритних показників термоелектричного модуля в режимі нагріву для різних контактних опорів за умови мінімальних втрат опалювального коефіцієнту. Бібл. 8, рис. 1, табл. 1.

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

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Застосування термоелектричних перетворювачів у системах охолодження та нагріву різноманітного призначення пов'язане з їхніми унікальними перевагами [1 – 4].

Прикладом успішного використання термоелектричних модулів у режимі нагріву є системи регенерації води з рідких відходів життєдіяльності на борту пілотованих космічних апаратів (урини, конденсату атмосферної вологи, санітарно-гігієнічної води) [4 – 6].

У роботі [7] наводяться результати розрахунків впливу мініатюризації термоелектричних модулів у режимі нагріву. Шляхом комп'ютерного моделювання визначено вплив висоти віток термоелектричного матеріалу на опалювальний коефіцієнт термоелектричних модулів та знайдено оптимальну висоту вітки матеріалу, що забезпечує мінімальні втрати ефективності перетворення енергії. Подальше зниження висоти віток термоелектричного матеріалу призводить до різкого погіршення опалювального коефіцієнту і є небажаним. В [7] розрахунки проводилися для стандартної величини контактного опору $r_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см². Однак очевидно, що, в умовах мініатюризації, вплив контактного опору на ефективність перетворення енергії зростає. Тому важливими є дослідження направлені на покращення якості контактів, що, в цілому, дозволить збільшити опалювальний коефіцієнт термоелектричних модулів та зменшити їх габаритні розміри.

Мета пропонованої роботи – визначення впливу контактів на ефективність термоелектричних модулів у режимі нагріву в умовах мініатюризації.

Математичний і комп'ютерний описи моделі

У розрахунках використано фізичну модель термоелектричного модуля у режимі нагріву,

що детально описана в [7].

Математичний та комп'ютерний опис моделі, що були використані у розрахунках, наведено нижче.

Для опису потоків тепла й електрики скористаємося законами збереження енергії

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

й електричного заряду

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

де

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

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

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

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

Враховуючи (3) – (5), можна одержати

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

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

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

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

З розв'язку рівняння (7) - (8) ми одержимо розподіли фізичних полів, а також інтегральні значення ефективності та теплового потоку в термоелементі.

Для розв'язку розглянутих вище диференціальних рівнянь із відповідними граничними умовами використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [8].

Результати комп'ютерного моделювання

Таким чином, розраховано залежності опалювального коефіцієнту K термоелектричного модуля від величини контактного електричного опору для різних висот віток термоелектричного матеріалу та різних перепадів температур.

Робочі температури вибиралися із реальних теплових умов роботи термоелектричного теплового насосу приладу очищення води космічного призначення [5 - 7].

На рис.1 наведено залежність опалювального коефіцієнту термоелектричного модуля від величини контактного електричного опору для двох значень висоти віток термоелементів – 0.5 і 1 мм та для перепадів температур $\Delta T = 5 - 25$ К. Температура теплопоглинаючої поверхні $T_c = 25^\circ\text{C}$ (як показано в [7], величина опалювального коефіцієнту K термоелектричного модуля слабо залежить від температури теплопоглинаючої поверхні T_c і визначається в основному значенням перепаду температур ΔT).

Як видно з рисунку 1, із збільшенням величини контактного опору зростає вплив висоти вітки термоелектричного матеріалу на опалювальний коефіцієнт термоелектричного модуля.

Для аналізу цього впливу скористаємось табл. 1, де розрахуємо відносну зміну величини опалювального коефіцієнту термоелектричного модуля із зміною контактного опору для різних перепадів температур і висот вітки термоелектричного матеріалу.

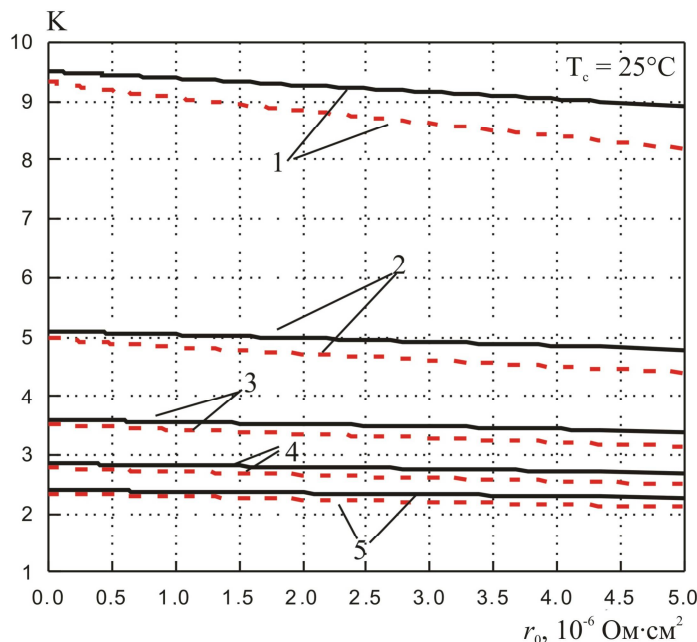


Рис. 1. Залежності опалювального коефіцієнта K термоелектричного модуля від величини контактного опору r_0 для перепадів температури 1 – $\Delta T = 5$ К, 2 – $\Delta T = 10$ К, 3 – $\Delta T = 15$ К, 4 – $\Delta T = 20$ К, 5 – $\Delta T = 25$ К. Суцільні лінії - довжина вітки $h = 0.5$ мм, пунктирні лінії – $h = 1$ мм. Температура теплопоглинаючої поверхні $T_c = 25^\circ\text{C}$.

Таблиця 1

Відносне зниження опалювального коефіцієнта K термоелектричного модуля від величини контактного опору r_0 для різних перепадів температури ΔT та висот віток h термоелектричного матеріалу

| $r_0, \text{Om}\cdot\text{cm}^2$ | $h, \text{мм}$ | $K, \Delta T = 5^\circ\text{C}$ | $K, \Delta T = 10^\circ\text{C}$ | $K, \Delta T = 15^\circ\text{C}$ | $K, \Delta T = 20^\circ\text{C}$ | $K, \Delta T = 25^\circ\text{C}$ |
|----------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 0.5 | 9.31 | 4.96 | 3.51 | 2.78 | 2.35 |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | | < на 1.4 % | < на 1.3 % | < на 1.1 % | < на 1.0 % | < на 1.3 % |
| 10^{-6} | | < на 2.7 % | < на 2.6 % | < на 2 % | < на 2 % | < на 1.75 % |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | | < на 12 % | < на 11.3 % | < на 10.5 % | < на 10.0 % | < на 10.0 % |
| 0 | 1 | 9.51 | 5.1 | 3.61 | 2.86 | 2.41 |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | | < на 0.6 % | < на 0.6 % | < на 0.8 % | < на 0.7 % | < на 0.8 % |
| 10^{-6} | | < на 0.63 % | < на 1.0 % | < на 1.0 % | < на 1.1 % | < на 1.0 % |
| $5 \cdot 10^{-6}$ | | < на 6 % | < на 6 % | < на 5.8 % | < на 5.6 % | < на 10.4 % |

Отже, із табл. 1 видно, що відносна зміна опалювального коефіцієнту слабо залежить від перепаду температур та має різку залежність від величини контактного опору і висоти вітки термоелемента. При чому, для висоти вітки $h = 0.5$ мм зміна величини контактного опору від 0 до 10^{-6} Ом·см² веде до незначного зниження опалювального коефіцієнту на ~ 1.75 - 2.7 %, а з 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² призводить до його значного падіння на ~ 10 - 12 %. Для висоти вітки

$h=1$ мм зміна величини контактного опору від 0 до 10^{-6} Ом·см² веде до зниження опалювального коефіцієнту на $\sim 0.6 - 0.8 \%$, а з 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² призводить до його значного падіння на $\sim 6 - 10.4 \%$.

З вище сказаного можна зробити висновок про безсумнівну важливість покращення якості контактів при мініатюризації термоелектричних модулів. Так зниження величини контактного опору з $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-6} Ом·см² еквівалентно зменшенню висоти вітки термоелементу з 1 мм до 0.5 мм, що відкриває можливості до подальшого зменшення масогабаритних показників і є важливим для його практичних використань.

Висновки

1. Встановлено, що зі збільшенням величини контактного опору зростає вплив висоти вітки термоелектричного матеріалу на опалювальний коефіцієнт термоелектричного модуля.
2. Розраховано, що для висоти вітки $h = 0.5$ мм зміна величини контактного опору від 0 до 10^{-6} Ом·см² веде до зниження опалювального коефіцієнту на $\sim 1.75 - 2.7 \%$, а з 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² призводить до його значного падіння на $\sim 10 - 12 \%$; для висоти вітки $h = 1$ мм зміна величини контактного опору від 0 до 10^{-6} Ом·см² веде до зниження опалювального коефіцієнту на $\sim 0.6 - 0.8 \%$, а з 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см² призводить до його падіння на $\sim 6 - 10.4 \%$.
3. Визначено, що зниження величини контактного опору з $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-6} Ом·см² еквівалентно зменшенню висоти вітки термоелементу з 1 мм до 0.5 мм, що відкриває можливості до подальшого зменшення масогабаритних показників і є важливим для його практичних використань.

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.І., Вихор Л.М., Розвер Ю.Ю. Исследование характеристик термоэлектрического охладителя потоков жидкости или газа // Термоэлектричество. – № 1. – 2004. – С. 73 – 80.
4. Термоэлектрический тепловой насос как средство повышения эффективности систем очистки воды при космических полетах / Анатичук Л.І., Барабаш П.А., Риферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.И., Черкез Р.Г. // Термоэлектричество. – 2013. – № 6. – С. 78 – 83.
5. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Оптимізація системи живлення термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2015. №6. – С 53 – 58.
6. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про граничні можливості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. – №4. – С. 33 – 39.
7. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Прибила А.В. Вплив мініатюризації на ефективність термоелектричних модулів у режимі нагріву // Термоелектрика. – 2018. – №4. – С. 38 – 45.
8. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.

Надійшла до редакції 17.09.2018

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}
Вихор Л.М., *док. физ.-мат. наук*¹
Прибыла А.В., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}

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

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, ул. Коцюбинського, 2,
Чернівці, 58012, Україна

ВЛИЯНИЕ КОНТАКТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ В РЕЖИМЕ НАГРЕВА В УСЛОВИЯХ МИНИАТЮРИЗАЦИИ

В работе приводятся результаты расчетов влияния контактов на отопительный коэффициент термоэлектрического модуля в условиях миниатюризации. Проанализированы возможности уменьшения массогабаритных показателей термоэлектрического модуля в режиме нагрева для различных контактных сопротивлений при условии минимальных потерь отопительного коэффициента. Библ. 8, рис. 1, табл. 1.

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

L.I. Anatyshuk^{1,2} *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*
L.M. Vikhor¹ *doctor Phys.- math. Sciences*
A.V. Prybyla^{1,2} *cand. Phys. - math. Sciences*

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

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

THE INFLUENCE OF CONTACTS ON THE EFFICIENCY OF THERMOELECTRIC MODULES IN HEATING MODES UNDER MINIATURIZATION CONDITIONS

The paper presents the results of calculations of the influence of contacts on the heating coefficient of a thermoelectric module under miniaturization conditions. The possibilities of decreasing the weight and size parameters of a thermoelectric module in heating mode for various contact resistances with minimum heating coefficient losses are analyzed. Bibl. 9, Fig. 1, Tabl. 1.

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. Anatyshuk L.I., Barabash P.A., Rifert V.G., Rozver Yu.Yu., Usenko V.I., Cherkez R.G. (2013). Thermoelectric heat pump as a means of improving efficiency of water purification systems on space missions. *J. Thermoelectricity*, 6, 78 – 83.
5. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2015). Optimization of power supply system of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J. Thermoelectricity*, 6, 53 – 58.
6. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2017). Limiting possibilities of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J. Thermoelectricity*, 4, 33 – 39.
7. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Prybyla A.V. (2018). Effect of miniaturization on the efficiency of thermoelectric modules in heating mode. *J. Thermoelectricity*, 4, 38 – 45.
8. *COMSOL Multiphysics User's Guide* (2010). COMSOLAB.
9. Holm R. (1981). *Elektricheskiie kontakty* [Electrical contacts]. Moscow: Inostrannaia literatura [Russian transl].

Submitted 17.09.2018

Дмитриченко М.Ф. доктор техн. наук

Гутаревич Ю.Ф. доктор техн. наук

Тріфонов Д.М. канд. техн. наук

Сирота О.В. канд. техн. наук

Шуба Є.В. канд. техн. наук

Національний транспортний університет
вул. М. Омеляновича-Павленка, 1, м. Київ, 01010, Україна,
e-mail: kafedradvzntu@gmail.com

**ПРО ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ В СИСТЕМІ
ПУСКУ ХОЛОДНОГО ДВИГУНА ВНУТРІШНЬОГО
ЗГОРАННЯ З ТЕПЛОВИМ АКУМУЛЯТОРОМ**

За результатами аналізу енергетичних можливостей системи пуску двигуна внутрішнього згорання в умовах низьких температур оточуючого повітря встановлено, що значний вплив на цей процес зумовлює температуру електроліту акумуляторної батареї. Запропоновано використання термоелектричної системи, що дозволяє утилізувати теплову енергію відпрацьованих газів термоелектричним генератором що акумульована в тепловому акумуляторі для забезпечення живлення інфрачервоного нагрівального елемента для підтримання теплового стану акумуляторної батареї під час утримування автомобіля в умовах низьких температур. Наведено опис запропонованої системи, принцип її функціонування та результати досліджень. Бібл. 15, рис. 4.

Ключові слова: термоелектричний генератор, тепловий акумулятор фазового переходу.

Вступ

Забезпечення ефективної експлуатації автомобіля, у відповідності до сучасних вимог, що до його паливної економічності та екологічної безпеки, неможливе без урахування умов експлуатації. Значний вплив на паливну економічність та екологічну безпеку автомобіля чинять природно-кліматичні фактори, в яких відбувається експлуатація транспортного засобу. В умовах низьких температур оточуючого повітря основною проблемою є забезпечення надійного і безаварійного пуску холодного двигуна внутрішнього згорання (ДВЗ).

Економія паливно-енергетичних ресурсів (ПЕР) може бути реалізована завдяки утилізації частини вторинних енергетичних ресурсів, які виникають у значних обсягах під час роботи ДВЗ. Потенціал енергозбереження в наслідок використання вторинних енергетичних ресурсів досить великий і може становити до 40 % від витрати первинних ПЕР.

Багато дослідників визнають, що рекуперация частини теплової енергії відпрацьованих газів (ВГ) двигуна є одним з найбільш ефективних заходів, що дозволяє знизити загальну питому витрату палива, забезпечуючи при цьому збільшення загальної потужності енергетичної установки і зменшення негативного впливу транспортного засобу на навколишнє

середовище [1 – 7]. Утилізація теплової енергії ВГ, за допомогою термоелектричних генераторів (ТЕГ), забезпечує генерування електричної енергії.

Останні технологічні досягнення зробили системи рекуперації вторинних енергетичних ресурсів економічно ефективними, а посилення екологічних та паливно-економічних вимог до транспортних засобів і **конче** необхідними.

Тому підвищення енергоефективності енергетичної установки транспортного засобу, перш за все через зменшення втрат вторинних енергетичних ресурсів, є актуальною задачею і одним з пріоритетних напрямків наукових досліджень в цій галузі.

Метою даного дослідження є визначення можливості і ефективності застосування термоелектричної системи, яка дозволить підтримувати оптимальний тепловий стан стартерної акумуляторної батареї під час утримування автомобіля в умовах низьких температур оточуючого повітря, забезпечуючи поліпшення холодного пуску ДВЗ. Джерелом теплоти в запропонованій системі є тепловий акумулятор фазового переходу (ТАФП), що здійснює генерування електричної енергії термоелектричним генератором по завершенні функціонування ДВЗ.

Аналіз попередніх досліджень

При зниженні температури оточуючого повітря різко втрачається електростартерна здатність системи пуску ДВЗ через погіршення роботи стартерної акумуляторної батареї. При зниженні температури сила розрядного струму і внутрішній опір акумуляторної батареї досить сильно зростають. В середньому, при зниженні температури електроліту на 1 °С ємність акумуляторної батареї зменшується на 1.0...1.5 %. При температурах електроліту нижче мінус 30 °С батарея практично не приймає заряд і функціонує фактично розрядженою до 50...60% номінальної ємності [8 – 10].

За даними Науково-дослідного інституту акумуляторів: при температурі 0°С коефіцієнт віддачі акумуляторної батареї по току дорівнює 90 %, а при мінус 40 °С – тільки 20 %. Тобто, акумулятор стає практично непрацездатним при температурі мінус 30...35 °С [11].

Великий вплив на внутрішній опір акумуляторної батареї чинить температура і густина електроліту. Мінімальний опір електроліт має при температурі плюс 15 °С і щільності 1.225 г/см³. Зі зниженням температури електроліту від плюс 30 °С до мінус 40 °С його питомий опір зростає в 6...8 разів [12 – 14].

Таким чином, пониження температури електроліту призводить до зменшення напруги на клеммах акумуляторної батареї, що призводить до зниження потужності стартера в процесі пуску холодного двигуна. Отже для забезпечення ефективного функціонування стартерної акумуляторної батареї слід підтримувати її оптимальну температуру. Для цього досить широко застосовують підігрів електроліту акумуляторної батареї електронагрівачами, вбудованими в моноблок, або розміщеними в теплоізоляційних контейнерах для акумуляторної батареї з живленням від зовнішньої електричної мережі або генератора автомобіля при роботі двигуна. Проте недоліком цього методу є необхідність додаткового використання енергетичних ресурсів, неможливість застосування зовнішньої електричної мережі при утримуванні автомобілів на відкритих майданчиках і те, що підтримування оптимальної температури акумуляторної батареї можливе лише під час функціонування ДВЗ.

Подолати ці недоліки можна якщо джерело теплоти використовує теплову енергію відпрацьованих газів акумуляовану в ТАФП, що забезпечує можливість генерації електричної енергії ТЕГ як під час роботи ДВЗ, так і по завершенні його роботи.

Результати експериментальних досліджень

Відповідно до обраної схеми утилізації теплової енергії ВГ теплова модель термоелектричної системи має вигляд, зображений на рис. 1. Під час функціонування ДВЗ частина теплової енергії від ВГ передається до ТАФП, в якому теплова енергія акумулюється. При утримуванні автомобіля в умовах низьких температур оточуючого повітря, після завершення функціонування ДВЗ, частина теплової енергії акумульованої в ТАФП передається до “гарячих” спаїв ТЕГ і далі від “холодних” спаїв ТЕГ в оточуюче повітря.



Рис. 1. Схема потоків теплової енергії в запропонованій термоелектричній системі утилізації теплової енергії ВГ з тепловим акумулятором фазового переходу.

Запропонована термоелектрична система складається (рис. 2) з ТАФП 1, шара термостійкого компаунда 2, термоелектричного генератора, що містить послідовно з'єднані елементарні термопари 3, терморегулятора 4 та інфрачервоного нагрівального елемента 5.

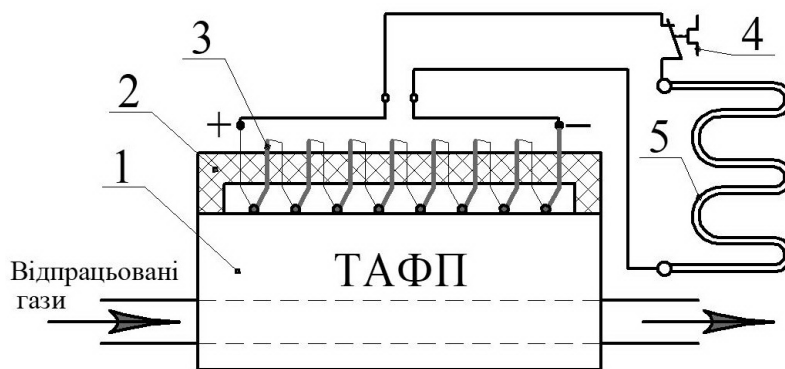


Рис. 2. Термоелектрична система утилізації теплової енергії ВГ з тепловим акумулятором фазового переходу:
1 – тепловий акумулятор фазового переходу, 2 – шар термостійкого компаунда, 3 – термоелектричний генератор, 4 – терморегулятор, 5 – інфрачервоний нагрівальний елемент.

Принцип функціонування запропонованої системи полягає в наступному (рис. 2): під час роботи двигуна внутрішнього згорання потік відпрацьованих газів проходить по пучках трубок

крізь ТАФП 1, віддаючи частину теплової енергії теплоакумуючому матеріалу (ТАМ). Впродовж зберігання автомобіля в умовах низьких температур оточуючого повітря термоелектричний генератор 3, який функціонує за ефектом Зеебека, перетворює частину теплової енергії акумульованої в ТАФП в електричну. Отримана електрична енергія живить інфрачервоний нагрівальний плівковий елемент 5. Терморегулятор 4 забезпечує підтримання оптимальної температури акумуляторної батареї, що створює умови необхідні для поліпшення холодного пуску ДВЗ.

Виготовлений на кафедрі двигунів і теплотехніки Національного транспортного університету за участю працівників Інституту газу НАН України ТАФП (рис. 3) являє собою теплообмінний апарат кожухотрубчатого типу з коробчатим кожухом, який складається з корпусу з шаром теплової ізоляції, двох газових трубних пучків (теплообмінників), змонтованих на трубних дошках, між якими знаходиться фазоперехідний ТАМ. Теплоакумуючим матеріалом є октагідрат гідроксиду барію $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, температура плавлення якого становить 351.2 К [15].

Термоелектричний генератор (рис. 3а) складається з термоелектричних перетворювачів типа ТХК (хромель-копелевих термопар: хромель - сплав 90 % нікелю і 10 % хрому, копель - сплав 56 % міді і 44 % нікелю), з'єднаних послідовно.

Інфрачервоний нагрівальний елемент виготовлений з алюмінієво-магнієвого сплаву захищеного поліметалами. Цей сплав поєднує в собі досить високу міцність і відмінну корозійну стійкість, нагрівальний елемент з температурою на поверхні +60...65 °С, має високу надійність і ефективність.

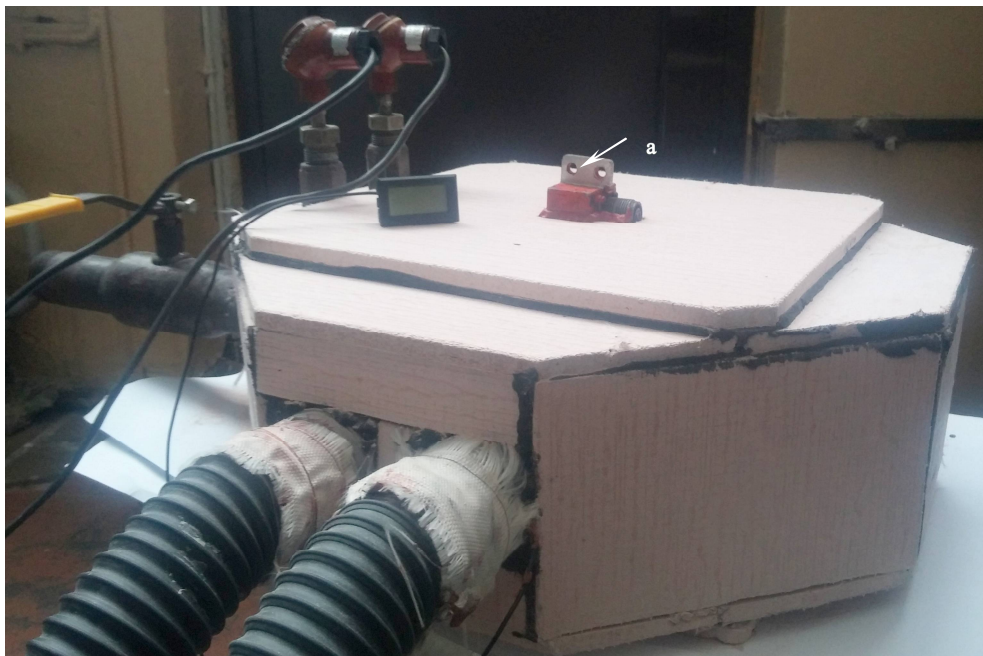


Рис. 3. Тепловий акумулятор фазового переходу з термоелектричним генератором (а).

Під час проведення експериментальних досліджень середня температура оточуючого повітря склала близько 1.5°C, температура поверхні ТАФП під шаром теплової ізоляції в місці контакту с “гарячими” спаями ТЕГ становила +116 °С.

При природному охолодженні, час розрядки ТАФП в інтервалі температур від 116 °С до 65 °С склав 320 хв., за цей час середня швидкість зниження температури ТАФП становила близько 0.16 °С за одну хвилину. Кількість втрат теплової енергії в оточуюче повітря при зберіганні теплової енергії при безгаражному утримуванні автомобіля залежить від якості теплової ізоляції ТАФП (рис. 4).

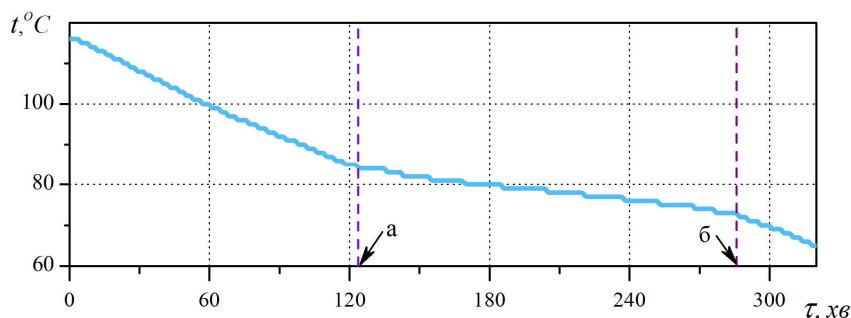


Рис. 4. Зміна температури поверхні ТАФП під шаром теплової ізоляції в місці контакту з "гарячими" спаями ТЕГ при природному охолодженні (а – початок, б – кінець кристалізації ТАМ).

Уповільнення зниження температури поверхні ТАФП під шаром теплової ізоляції в місці контакту з "гарячими" спаями ТЕГ спостерігається з 124 по 286 хв. (рис. 4). Дане уповільнення можна пояснити періодом кристалізації ТАМ. Тривалість періоду кристалізації ТАМ становить близько 160 хв. Температура поверхні ТАФП в місці контакту з "гарячими" спаями ТЕГ, відносно стабілізувалася в інтервалі температур +84...73 °С, середня температура становить +78,5°С, при цьому швидкість зниження температури становила близько 0.07 °С за одну хвилину.

Таким чином, дослідження теплового акумулятора фазового переходу показало, що тепловий акумулятор розміщений в підкапотному просторі здатен забезпечити різницю температур між "гарячими" і "холодними" спаями ТЕГ в межах 70...80 °С практично постійною протягом майже 320 хв.

За результатами експериментальних досліджень встановлено, що при застосуванні в ТЕГ п'ятнадцяти термопар з'єднаних послідовно за різниці температур між "гарячими" і "холодними" спаями близько 75 °С термоелектрорушійна сила (термоЕРС) досягала 45 мВ.

В подальшому заплановано проведення розрахункових та експериментальних досліджень з метою визначення кількості пар термоелектричних елементів в ТЕГ для забезпечення необхідної напруги для живлення інфрачервоного нагрівального елемента, енергетичних характеристик ТЕГ, визначення залежності термоелектрорушійної сили ТЕГ від різниці температур між "гарячими" і "холодними" спаями ТЕГ, дослідження фізичної моделі запропонованої термоелектричної системи з тепловим акумулятором фазового переходу в процесі її функціонування.

Висновки

1. Випробування запропонованої термоелектричної системи показали, що вона дозволяє утилізувати акумульовану в ТАФП теплову енергію відпрацьованих газів ДВЗ

термоелектричним генератором для живлення інфрачервоного нагрівального елемента з метою підтримування теплового стану стартерної акумуляторної батареї під час утримування автомобіля в умовах низьких температур оточуючого повітря. За різниці температур між "гарячими" і "холодними" спаями ТЕГ близько 75 °С термоЕРС сягала близько 45 мВ.

2. Випробування теплового акумулятора фазового переходу, розробленого і виготовленого на кафедрі двигунів і теплотехніки Національного транспортного університету за участю працівників Інституту газу НАН України, при температурі оточуючого повітря близько 1.5 °С, показало, що час зберігання теплової енергії складає 320 хв. За цей час температура поверхні ТАФП під шаром теплової ізоляції в місці контакту с "гарячими" спаями ТЕГ знизилась від 116 °С до 65 °С.

3. Результатами даного дослідження підтверджена можливість та ефективність використання термоелектричних генераторів в системі пуску холодного двигуна внутрішнього згорання з тепловим акумулятором для генерування електричної енергії на борту автомобіля впродовж тривалого часу після завершення функціонування ДВЗ.

Література

1. J. Vazquez, M.A. Zanz-Bobi, R. Palacios, A. Arenas, "State of the art of thermoelectric generators based on heat recovered from the exhaust gases of automobiles," Proceedings of 7th European workshop on thermoelectric, 2002.S.
2. Gritsuk, I., Gutarevych, Y., Mateichyk, V., and Volkov, V., "Improving the Processes of Preheating and Heating after the Vehicular Engine Start by Using Heating System with Phase-Transitional Thermal Accumulator," SAE Technical Paper 2016-01-0204, 2016, <https://doi.org/10.4271/2016-01-0204>.
3. Трифонов Д.М. Аналіз напрямів рекуперації теплової енергії відпрацьованих газів двигуна внутрішнього згорання / Д.М. Трифонов // Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування. 9-а Міжнародна науково-практична конференція – Херсон: Херсонська державна морська академія. 2018. С. 194-199
4. Sprouse C. Iii and Depcik C., "Review of organic Rankine cycles for internal combustion engine exhaust waste heat recovery," Applied Thermal Engineering, vol. 51, pp. 711-722, 2013.
5. Jadhao J.S., Thombare D.G. «Review on exhaust gas heat recovery for I.C. Engine». International journal of engineering and innovative technology (IJEIT) Volume 2, Issue 12, June 2013.
6. Recovery of Exhaust Waste Heat for ICE Using the Beta Type Stirling Engine, Wail Aladayleh, Ali Alahmer, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Energy, Volume 2015, Article ID 495418, 8 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/495418>.
7. Duraisamy Sivaprahasam, Subramaniam Harish, Raghavan Gopalan and Govindhan Sundararajan (July 11th 2018). Automotive Waste Heat Recovery by Thermoelectric Generator Technology, Bringing Thermoelectricity into Reality, Patricia Aranguren, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.75443.
8. Кузнецов Е.С. Техническая эксплуатация автомобилей: учебник для вузов / Е.С. Кузнецов, А.П. Болдин, В.М. Власов и др. // – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 2001. – 535 с.
9. Лыков А.В. Теория теплопроводности / Лыков А.В. // — М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.
10. Крохта Г.М. Особенности работы стартерных аккумуляторных батарей при самопрогреве двигателя в зимний период / Г.М. Крохта, Н.А. Усатых, Ю.А. Гуськов, Д.М. Воронин // Достижения науки и техники АПК. 2016. т.30. №12. С. 94-97.
11. Панкратов Н.И. Эксплуатация аккумуляторных батарей при низких температурах / Н.И.

- Панкратов // Автомобильный транспорт. 1985. №2. С. 16–19.
12. Тиминский В.И. Справочник по электрооборудованию автомобилей, тракторов, комбайнов / В.И. Тиминский // М.: Урожай, 1985. – 256 с.
 13. Тышкевич Л.Н. Исследование тепловых процессов аккумуляторной батареи при эксплуатации автомобиля в условиях низких отрицательных температур / Л.Н. Тышкевич, Б.В. Журавский // Омск.: Вестник СибАДИ, выпуск 6 (58), 2017. С. 71-77.
 14. Маркин А.Г. Энергообеспечение пуска двигателя внутреннего сгорания автомобиля / А.Г. Маркин, Б.В. Журавский, А.П. Жигадло // Омск.: Вестник СибАДИ, выпуск 5 (45), 2015. С.26-30.
 15. Трифонов Д.М. Поліпшення паливної економічності і екологічних показників автомобіля використанням теплових акумуляторів фазового переходу для прогріву двигуна: дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.22.20 — «Експлуатація та ремонт засобів транспорту» / Д.М. Трифонов – Київ, 2018. 236 с.

Надійшла до редакції 06.08.2018

Дмитриченко М.Ф. доктор техн. наук

Гутаревич Ю.Ф. доктор техн. наук

Трифонов Д.М. канд. техн. наук

Сирота О.В. канд. техн. наук

Шуба Е.В. канд. техн. наук

Национальный транспортный университет
ул. Г. Емельяновича-Павленко, 1, г. Киев, 01010, Украина,
e-mail: kafedradvzntu@gmail.com

О ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ В СИСТЕМЕ ПУСКА ХОЛОДНОГО ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ С ТЕПЛОМ АККУМУЛЯТОРОМ

По результатам анализа энергетических возможностей системы пуска двигателя внутреннего сгорания в условиях низких температур окружающего воздуха установлено, что значительное влияние на этот процесс оказывает температура электролита аккумуляторной батареи. Предложено использование термоэлектрической системы, которая позволяет утилизировать тепловую энергию отработанных газов, аккумулируемую в тепловом аккумуляторе, при помощи термоэлектрического генератора и для обеспечения питания инфракрасного нагревательного элемента для поддержания теплового состояния аккумуляторной батареи во время содержания автомобиля в условиях низких температур. Приведены описание предложенной системы, принцип ее функционирования и результаты исследований. Библи. 15, рис. 4.

Ключевые слова: термоэлектрический генератор, тепловой аккумулятор фазового перехода.

M.F. Dmytrychenko, Dr. of Technical Sciences

Yu.F. Gutarevych, Dr. of Technical Sciences

D.M. Trifonov, Cand. of Technical Sciences

O.V. Syrota, Cand. of Technical Sciences

E.V. Shuba, Cand. of Technical Sciences

National Transport University

1, M.Omelianovycha-Pavlenka Str., Kyiv, 01010, Ukraine,

e-mail: kafedradvzntu@gmail.com

ON THE PROSPECTS OF USING THERMOELECTRIC GENERATORS WITH THE COLD START SYSTEM OF AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE WITH A THERMAL BATTERY

According to the results of the analysis of the power capabilities of the internal combustion engine start system under low ambient temperatures, it has been found that this process is considerably affected by the temperature of the battery electrolyte. It is proposed to use a thermoelectric system that allows a thermoelectric generator to recover the exhaust gas thermal energy which is stored in a thermal battery to provide power to the infrared heating element in order to maintain the thermal state of the battery while the vehicle is kept at low temperatures. The description of the proposed system, its operating principle and the results of research are given. Bibl. 15, Fig. 4.

Key words: thermoelectric generator, recovery

References

1. Vazaquez J., Zanz-Bobi M.A., Palacios R., Arenas A. (2002). State of the art of thermoelectric generators based on heat recovered from the exhaust gases of automobiles. *Proceedings of 7th European Workshop on Thermoelectrics*.
2. Gritsuk, I., Gutarevych, Y., Mateichyk, V., and Volkov, V. (2016). Improving the processes of preheating and heating after the vehicular engine start by using heating system with phase-transitional thermal accumulator. *SAE Technical Paper 2016-01-0204*, 2016, <https://doi.org/10.4271/2016-01-0204>.
3. Trifonov D.M. (2018). Analiz napriamiv rekuperatsii teplovoi enerhii vidpratsiovanykh haziv dvyhuna vnutrishnioho zhorannia [Analysis of the directions of recovery of thermal energy of exhaust gases of internal combustion engine]. Suchasni energetychni ustavovky na transporti i tekhnologii ta obladnannia dlia ikh obsluhovuvannia [Modern energy installations on transport and technology and equipment for their maintenance]. *9-th International Scientific and Practical Conference*. Kherson: Kherson State Maritime Academy.
4. Sprouse C. Iii and Depcik C. (2013). Review of organic Rankine cycles for internal combustion engine exhaust waste heat recovery. *Applied Thermal Engineering*, 51, 711-722.
5. Jadhao J.S., Thombare D.G. (2013). Review on exhaust gas heat recovery for I.C. Engine. *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*, 2 (12).
6. Aladayleh Wail, Alahmer Ali. (1915). Recovery of exhaust waste heat for ICE using the beta type stirling engine. *Journal of Energy*, Article ID 495418, 8 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/495418>.
7. Duraisamy Sivaprahasam, Subramaniam Harish, Raghavan Gopalan and Govindhan Sundararajan

- (2018). *Automotive waste heat recovery by thermoelectric generator technology, bringing thermoelectricity into reality*, Patricia Aranguren, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.75443.
8. Kuznetsov E.S., Boldin A.P., Vlasov V.M., et al. (2001). *Tekhnicheskaiia ekspluatatsia avtomobiley: uchebnik dlia vuzov* [Technical maintenance of cars: textbook for higher schools]. 4-th ed., revised and supplemented. Moscow: Nauka [in Russian].
 9. Lykov A.V. (1967). *Teoriia teploprovodnosti* [Theory of thermal conductivity]. Moscow: Vysshaia shkola [in Russian].
 10. Krokhta G.M., Usatykh N.A., Guskov Yu.A., Voronin D.M. (2016). Operating peculiarities of starter storage batteries during self-heating of the engine in winter. *Dostizheniia nauki i tekhniki APK – Achievements of Science and Technology of Agro-Industrial Complex*, 30 (12), 94-97.
 11. Pankratov N.I. (1985). *Ekspluatatsiia akkumulatornykh batarei pri nizkikh temperaturakh* [Operation of storage batteries at low temperatures]. *Avtomobilnyi Transport*, 2, 16–19 [in Russian].
 12. Timinskii V.I. (1985). *Spravochnik po elektrooborudovaniiu avtomobiley, traktorov, kombainov* [Handbook of the electrical equipment of cars, tractors, combines]. Moscow: Urozhai [in Russian].
 13. Tyshkevich L.N., Zhuravskii B.V. (2017). *Issledovaniie teplovykh protsessov akkumulatornoi batarei pri ekspluatatsii avtomobilia v usloviakh nizkikh otritsatelnykh temperatur* [Study of thermal processes of storage battery when operating a car under low negative temperatures]. Omsk: Bulletin of Siberian Automobile and Highway Academy, 6 (58) [in Russian].
 14. Markin A.G., Zhuravskii B.V., Zhigadlo A.P. (2015). *Energoobespecheniie puska dvigatel'ia vnutrennego sgoraniia avtomobilia* [Power supply of the start of a car internal combustion engine]. Omsk: Bulletin of Siberian Automobile and Highway Academy, 5 (45) [in Russian].
 15. Trifonov D.M. (2018). *Polipshennia palyvnoi ekonomichnosti i ekolohichnykh pokaznykov avtomobilia vykorystanniam teplovykh akumul'iatoriv fazovoho perekhodu dlia prohrivu dvyhuna* [Improvement of fuel economy and environmental performance of the car using phase change thermal batteries for engine warm-up]. *Candidate's thesis* (Operation and repair of means of transport). Kyiv (in Ukrainian).

Submitted 06.08.2018



Закордонець В.С.

Закордонець В.С. канд. фіз.-мат. наук
Кутузова Н.В.

Тернопільський національно технічний університет
імені Івана Пууля, вул. Руська, 56, Тернопіль, 46001,
Україна; e-mail: wladim21@gmail.com



Кутузова Н.В.

РОЗРАХУНОК СИСТЕМИ ОХОЛОДЖЕННЯ СВІТЛОДІОДА НА БАЗІ ТЕПЛОВОЇ ТРУБИ

Побудована математична теплова модель системи охолодження світлодіода на базі теплової труби. Розв'язана система диференціальних рівнянь, яка включає стаціонарне рівняння теплопровідності та рівняння термогенерації Джоуля доповнена тепловими граничними умовами. Розрахований розподіл температури в структурних елементах системи охолодження в залежності від потужності світлодіода, параметрів теплової труби і температури середовища. Бібл. 10, рис. 3, табл. 1.

Ключові слова: світлодіод, світловий потік, тепловий режим, тепловий опір, термостабілізація, тепла труба.

Постановка проблеми.

В сучасних потужних світлодіодних освітлювальних системах (СОС) широкого поширення набувають активні системи охолодження в основі роботи яких лежить примусова циркуляція повітря або рідини в контурі [1]. Однак активне охолодження пов'язане з шумом. Електродвигуни вентиляторів і сам повітряний потік створюють звукові хвилі, які часто небажані. Зокрема, при освітленні житлових приміщень, концертних залів, навчальних аудиторій і т. п. Крім того вони потребують додаткових капіталовкладень та технічного обслуговування. Все це змушує до пошуку альтернативних систем охолодження.

Теплові труби (ТТ) є одним з найбільш ефективних пасивних методів відбору і переносу теплової енергії. Завдяки використанню для передачі тепла прихованої теплоти пароутворення її ефективна теплопровідність в тисячі разів більша за теплопровідність Cu , Ag або Al , і досягає $\sim 10^7$ Вт/м К.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Термостабілізація радіоелектронної апаратури при допомозі теплових труб свідчить про високу ефективність цього методу охолодження [2, 3]. Очевидно, що він може бути ефективним і для для стабілізації теплового режиму світлодіодів. Зокрема в [4–6] експериментально досліджувалася система охолодження світлодіодів, яка функціонує за принципом теплової труби. Доведено, що розглянуті системи охолодження забезпечують необхідний тепловий режим світлодіодів в широкому діапазоні температур. В [7] досліджувалася система охолодження світлодіода при різних режимах роботи теплової труби.

Експериментально доведено її вищу ефективність в порівнянні з радіатором, що має ідентичний профіль і площу поверхні.

Однак, у вказаних роботах розглядалися лише практичні конструкції. При цьому теплова математична модель системи охолодження не розглядалася і теоретичний аналіз не проводився.

Метою роботи є створення математичної теплової моделі системи охолодження світлодіода на базі теплової труби та розрахунок на її основі температури активної зони СД.

Постановка завдання. Шляхом теоретичного аналізу встановити аналітичні зв'язки між потужністю світлодіода, параметрами теплової труби, температурами середовища та активної зони світлодіода. Це дасть можливість раціонально вибрати схему охолодження з метою забезпечення адекватного теплового режиму СД.

Виклад основного матеріалу

Для розрахунку теплового режиму СД в якості базової розглянемо теплову математичну модель світлодіода закріпленого на торцевій поверхні теплової труби. Будемо вважати, що теплова потужність СД повністю поглинається її гарячим кінцем

$$P_t = P_h, \quad (1)$$

а від бічної і торцевої поверхонь завдяки конвективному теплообміну відводиться надлишкова потужність. Схема системи охолодження на основі теплової труби приведена на рис. 1.

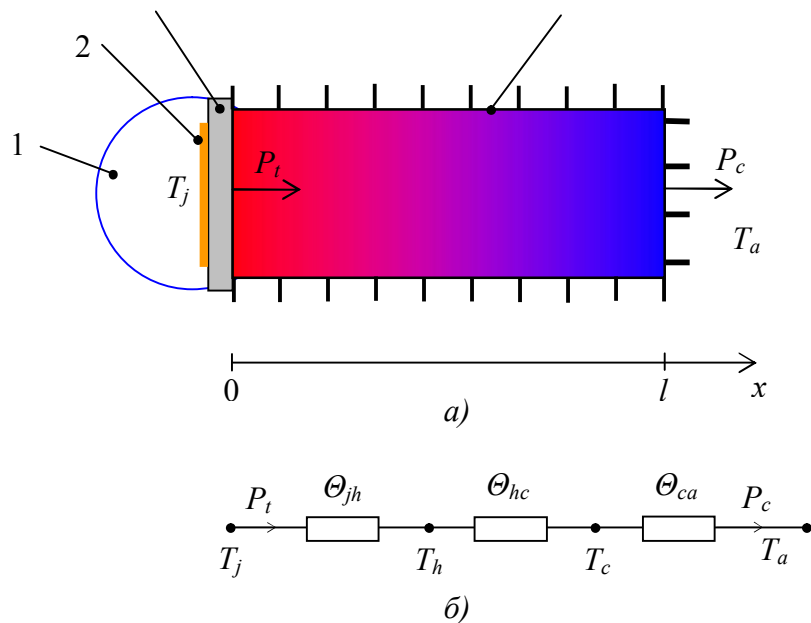


Рис. 1. Схематичне зображення системи охолодження світлодіода на базі теплової труби (а) та її тепла схема (б). Тут 1- світлодіод, 2 – активна зона, 3 – контактна площадка, 4 - теплова труба. T_j - температура активної зони LED, T_h і T_c - температура гарячого і холодного кінців теплової труби відповідно, T_a - температура середовища.

Розглянемо поширення тепла в тепловій трубі з постійним по довжині поперечним перерізом. Для інтенсифікації теплообміну її бічна і торцева поверхні мають радіаторний

рельєф. Вважаємо, що труба знаходиться в середовищі з постійною температурою. Поширення тепла в трубі описується стаціонарним рівнянням теплопровідності [8]

$$\nabla^2 t - \gamma^2 t = 0. \quad (2)$$

і рівнянням термогенерації Джоуля

$$P_t = (1 - \eta_e) I_f U_f, \quad (3)$$

де $\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}$ – оператор Гамільтона, $t = T - T_a$ – температура перегріву поверхні труби, T_a – температура середовища, P_t – потужність теплової генерації, U_f – пряма напруга, I_f – прямий струм, η_e – квантова ефективність світлодіода,

$$\gamma = \sqrt{\frac{\alpha_p P}{\kappa S}}, \quad (4)$$

p і S – периметр бічної поверхні і площа поперечного перерізу, α_p і α_l – коефіцієнти теплообміну між бічною і торцевою поверхнею труби та середовищем відповідно.

Вважаємо, що потік тепла рівномірно розподілений в площині труби. Тоді, для густини потоку тепла отримаємо:

$$q_t = \frac{P_t}{S}. \quad (5)$$

Записані рівняння слід доповнити граничними умовами. На границях поділу структур охолоджувальної системи задамо традиційні умови спряження для теплових потоків.

$$-\kappa \frac{dt}{dx} \Big|_{x=0} = q_t, \quad -\kappa \frac{dt}{dx} \Big|_{x=l} = \alpha_l t \Big|_{x=l}. \quad (6)$$

Розв'язок системи рівнянь (2-6) будемо шукати у вигляді:

$$t(x) = C_1 e^{\gamma x} + C_2 e^{-\gamma x}, \quad (7)$$

де C_1 і C_2 постійні інтегрування, які визначаються із граничних умов.

В результаті розв'язку системи рівнянь був отриманий наступний розподіл температури перегріву:

$$t(x) = \frac{P_t \alpha_l}{\alpha_l S \kappa \gamma} \left\{ \frac{\text{ch}[\gamma(l-x)] + \text{sh}[\gamma(l-x)]}{\text{sh}(\gamma l) + (\alpha_l / \kappa \gamma) \text{ch}(\gamma l)} \right\}. \quad (8)$$

Знайдемо температуру найгарячішого і найхолоднішого кінців теплової труби і середній погонний перепад температури. При $x=0$ і $x=l$ отримаємо відповідно:

$$T_h = T_a + \frac{P_t \alpha_l}{\alpha_l S \kappa \gamma} \left[\frac{1 + (\alpha_l / \kappa \gamma) \text{th}(\gamma l)}{(\alpha_l / \kappa \gamma) + \text{th}(\gamma l)} \right], \quad (9)$$

$$T_c = T_a + \frac{P_t}{\alpha_l S} \frac{\alpha_l}{[(\alpha_l / \kappa \gamma) + \text{th}(\gamma l)] \kappa \gamma}. \quad (10)$$

Для середнього погонного перепаду температури маємо:

$$\lambda(\gamma l) = \frac{T_h - T_c}{l} = \frac{P_t}{\alpha_l S} \left(\frac{\alpha_l}{\kappa \gamma} \right)^2 \frac{\text{th}(\gamma l)}{(\alpha_l / \kappa \gamma) + \text{th}(\gamma l)}. \quad (11)$$

Із аналізу (11) слідує, що завдяки великому коефіцієнту теплопровідності теплової труби $\lim_{\gamma l \rightarrow 0} \lambda(\gamma l) = 0$ в широкому діапазоні довжин. Це свідчить, що поверхня труби є ізотермічною поверхнею. Внаслідок цього досягається рівномірне і ефективне відведення теплової енергії по всій довжині.

Температуру активної зони СД визначимо методом електротеплової аналогії із закону Ома для теплової вітки [9]

$$T_j = T_h + \Theta_{jh} P_t, \quad (12)$$

Враховуючи (9) отримаємо

$$T_j = T_a + P_t \left[\frac{\varepsilon}{\alpha_l S} \left(\frac{1 + \varepsilon \text{th} \beta}{\varepsilon + \text{th} \beta} \right) + \Theta_{jh} \right]. \quad (13)$$

де $\beta = \gamma l$ - відносна довжина теплової труби, $\varepsilon = \alpha_l / \kappa \gamma$ - відносний коефіцієнт теплообміну.

Температура активної зони зменшується із збільшенням відносної довжини теплової труби, і при $\beta \rightarrow \infty$ асимптотично наближається до граничного значення

$$T_j = T_a + P_t \left[\frac{\alpha_l}{\alpha_p} \frac{1}{\kappa \rho} + \Theta_{jh} \right]. \quad (14)$$

Для проведення числового аналізу виберемо білий світлодіод Gree XL1310СХА параметри якого представлені в табл. 1.

Таблиця

Електричні і теплові параметри деяких світлодіодів

| Серія | Номинальна напруга (В) | Прямий струм (мА) | Максимальна потужність (Вт) | Світловий потік (Лм) | Тепловий опір (К/Вт) | Максимальна температура активної зони (°С) |
|-----------|------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|--|
| XL1310СХА | 18 | 700-1050 | 20 | 1400-2100 | 1.2 | 125 |
| XL1310СХА | 36 | 350-525 | 20 | 1400-2100 | 1.2 | 125 |
| XL1520СХА | 35 | 500-900 | 33 | 2000-4000 | 1.2 | 125 |
| XL1850СХА | 35 | 1400-2100 | 78 | 6000-9400 | 0.6 | 125 |
| XL2590СХА | 69 | 1200-1800 | 130 | 8000-15600 | 0.6 | 125 |

При цьому його квантова ефективність складає $\eta_e = 0.25$, а тепловий опір $\theta_{jh} = 1.2$ К/Вт. Для умов вільної конвекції повітря величина коефіцієнту тепловіддачі $\alpha_p = 5 \div 25$ (Вт/м²К). При вимушеній конвекції коефіцієнт тепловіддачі коливається в межах $\alpha_p = 10 \div 200$ (Вт/м²К). Використаємо теплові труби з коефіцієнтами теплопровідності $\kappa = 4 \cdot 10^4$ Вт/м і $\kappa = 2 \cdot 10^4$ Вт/м·К. Для порівняння виберемо мідний теплопровід такої ж довжини, який має ідентичний профіль і площу поверхні а коефіцієнт теплопровідності рівний $\kappa = 400$ Вт/м·К.

На рис. 2. представлені залежності температури активної зони СД від відносної довжини ТТ. Очевидно, що із збільшенням довжини температура активної зони зменшується.

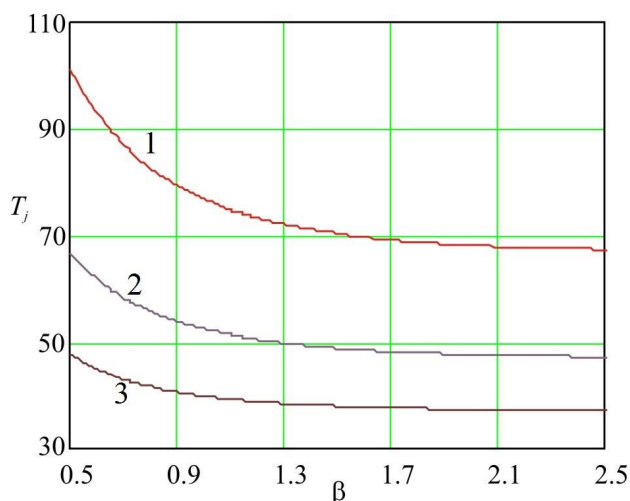


Рис. 2. Залежність температури активної зони СД тепловою потужністю $P_t=20$ Вт від відносної довжини ТТ при різних відносних коефіцієнтах теплообміну. Лінії 1, 2, і 3 – при $\varepsilon=0.1$ (мідний радіатор), $\varepsilon=0.05$ (ТТ) і $\varepsilon=0.025$ (ТТ) відповідно.

Це пояснюється збільшенням площі поверхні теплообміну із середовищем. Збільшенню відносної довжини теплової труби сприяє збільшення добутку γl , який відповідає за поширення тепла через бічну поверхню.

На температуру активної зони суттєво впливає і відносний коефіцієнт теплообміну.

$$\varepsilon = \frac{\alpha_l}{\kappa \gamma} = \alpha_l \sqrt{\frac{S}{\alpha_p \kappa p}} \quad (15)$$

Його зменшення також призводить до зменшення температури T_a . Зменшенню ε сприяє збільшення добутку $\alpha_p \kappa p$, який відповідає за швидке поширення тепла вздовж теплової труби. Залежність температури активної зони СД від відносного коефіцієнта теплообміну представлена на рис. 3.

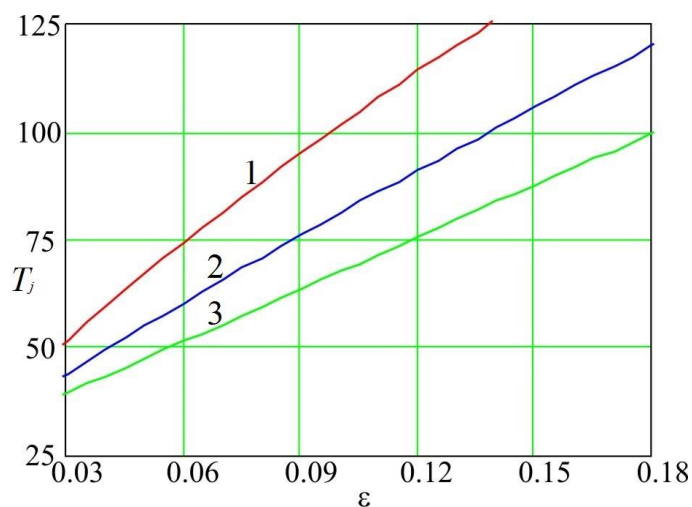


Рис. 3. Залежність температури активної зони СД тепловою потужністю $P_t=20$ Вт від відносного коефіцієнта теплообміну при різних відносних довжинах ТТ. Лінії 1, 2, 3 при $\beta=0.50$, $\beta=0.85$, $\beta=2.5$ відповідно.

Таким чином, система охолодження СД на базі теплової труби має вищу ефективність в порівнянні з радіатором, що має ідентичний профіль і площу поверхні. Така перевага обумовлена рівномірним розподілом температури по поверхні теплової труби, а значить, і більш ефективним відведенням теплової енергії.

Альтернативою ефективного і безшумного охолодження світлодіодів при допомозі теплових труб є застосування термоелектричного охолодження [10].

Висновки

1. Теплова труба (ТТ) є одним з найбільш ефективних пасивних методів охолодження СД. Причому, ефективність охолодження збільшується із збільшенням її довжини, периметра, коефіцієнта тепловіддачі і коефіцієнта теплопровідності. Застосування ТТ дозволить значно скоротити розміри і масу пасивної системи охолодження.
2. Система охолодження СД на базі теплової труби має вищу ефективність в порівнянні з мідним радіатором, що має ідентичний профіль і площу поверхні. Така перевага обумовлена рівномірним розподілом температури по поверхні ТТ, і ефективнішим відведенням теплової енергії.
3. Використання схеми охолодження на базі ТТ дозволить збільшити світловий потік світлодіода (збільшити потужність) без збільшення температури активної зони. Це дозволить зменшити кількість світлодіодів в світильнику і його вартість без скорочення терміну експлуатації.
4. ТТ мають відносно вузький діапазон ефективного використання. При перевищенні розрахункової температури вся охолоджуюча рідина може перейти в пару, і навпаки, при недостатній температурі рідина погано випаровується. Це призведе до різкого зниження теплопровідності системи охолодження СД з усіма негативними наслідками.

Література

1. Лотар Ноэль. Охлаждение и регулирование температурных режимов светодиодов. / Лотар Ноэль // Полупроводниковая светотехника. – 2010. – № 3. – С. 13-15.
2. Хайрнасов С.М. Применение тепловых труб в системах обеспечения тепловых режимов РЭА: современное состояние и перспективы / С.М. Хайрнасов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2015.— № 2-3. — С. 19 – 33.
3. Алексеев В.А., Арефьев В.А. Тепловые трубы для охлаждения и термостатирования радиоэлектронной аппаратуры. М.: Энергия, 1979. — 128 с.
4. Christopher A. Soule. Heatpipereliability in high-power applications // Power Electronics Technology. -2004. - P 40-44.
5. Стожок В. М., Загуляев О. И. Светодиодный светильник устройство. Пат. Украина №40882, 2009.- Бюл. №8.
6. Сысун В.В. Мощная светодиодная лампа с охлаждением тепловой трубой. Пат. РФ №2568105, 2015,- Бюл. №31.
7. Рассемакин А.Б. Тепловые режимы системы охлаждения светодиодных светильников на основе тепловых труб. / А.Б. Рассемакин, Е.В. Быков, С.М. Хайрнасов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. -2013. - № 5.- С. 28-30.
8. Тихонов А. Н. Уравнения математической физики. / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М.: Наука, 1977. – 735 с.

9. Беляев Н.М. Методы теории теплопроводности. Ч.1. / Н.М. Беляев, А.А. Рядно. – М.: Высш. шк., 1982. –327 с.
10. Шостаковский П. Современные решения термоэлектрического охлаждения. / П. Шостаковский // Компоненты и технологии. – 2009. – № 12. – С. 40-46.

Надійшла до редакції 08.08.2018

**Закордонец В.С., канд. физ.-мат. наук, доцент
Кутузова Н.В.**

Тернопольський національний технічний університет,
імени Івана Пууля, ул. Русская, 56, Тернополь, 46001, Україна,
e-mail: wladim21@gmail.com

РАСЧЕТ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ СВЕТОДИОДА НА БАЗЕ ТЕПЛОВОЙ ТРУБЫ

Разработаны физическая и математическая тепловые модели системы охлаждения светодиода (СД) на базе тепловой трубы (ТТ). Решена система дифференциальных уравнений, включающая стационарное уравнение теплопроводности и уравнение термодинамики Джоуля, дополненная тепловыми граничными условиями. Расчитано распределение температуры в структурных элементах системы охлаждения в зависимости от мощности СД, параметров ТТ и температуры среды. Библ. 10, рис. 3, табл. 1.

Ключевые слова: светодиод, световой поток, тепловой режим, тепловое сопротивление, термостабилизация, тепловая труба.

**Volodymyr Zakordonets, Cand.Sc. (Physics and Mathematics)
Natalija Kutuzova**

Ivan Puyul, Ternopil National Technical University
56, Russian st., Ternopol, 46001, Ukraine
e-mail: wladim21@gmail.com

CALCULATION OF HEAT PIPE-BASED LED COOLING SYSTEM

The mathematical thermal model of heat pipe-based LED cooling system is constructed. The system of differential equations is solved, which includes stationary equation of thermal conductivity and the Joule thermal generation equation, both supplemented by thermal boundary conditions. The distribution of temperature in structural elements of the cooling system is calculated depending on the power of LED, the parameters of heat pipe and the ambient temperature. Bibl. 10, Fig. 3, table 1.

Key words: LED, luminous flux, thermal mode, thermal resistance, thermal stabilization, heat pipe.

References

1. Lotar Noel (2010). Okhlazhediie i regulirovanie temperaturnykh rezhimov svetodiodov [Cooling and control of temperature modes of LEDs]. Poluprovodnikovaia svetotekhnika – Semiconductor Illumination Engineering, 3, 13-15 [in Russian].
2. Khairnasov S.M. (2015). Primeneniie teplovykh trub v sistemakh obespecheniia teplovykh rezhimov REA: sovremennoie sostoiianiie i perspektivy [The use of heat pipes in the systems providing thermal modes of electronic equipment]. Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature, 2-3, 19 – 33 [in Russian].
3. Alekseiev V.A., Arefiev V.A. (1979). Teplovyie truby dlia okhlazhdeniia i termostatirovaniia radioelektronnoi apparatury [Heat pipes for cooling and thermostating radioelectronic equipment]. Moscow: Energiia [in Russian].
4. Soule Christopher A. (2004). Heat pipe reliability in high-power applications. Power Electronics Technology, 40-44.
5. Patent of Ukraine №40882, Bul. №8. (2009). Stozhok V.M., Zaguliaiev O.I. LED lighting device [in Ukrainian].
6. Patent of RF №2568105, Bul.№ 31 (2015). Sysun V.V. Powerful LED lamp with heat pipe cooling [in Russian].
7. Rassamakin A.B., Bykov E.V., Khairnasov S.M. (2013). Teplovi rezhimy okholodzhennia svitlodiodnykh svitylnykyv na osnovi teplovykh trub [Thermal modes of system for cooling LED lamps on the basis of heat pipes]. Tekhnologiya i konstruirovaniie v elektronnoi apparature, 5, 28-30 [in Ukrainian].
8. Tikhonov A.N., Samarskii A.A. (1977). Uravneniia matematicheskoi fiziki [Mathematical physics equations]. Moscow: Nauka [in Russian].
9. Beliaiev N.M., Riadno A.A. (1982). Metody teorii teploprovodnosti. Chast I. [Methods of thermal conductivity theory. P.1] – Moscow: Vysschaia shkola [in Russian].
10. Shostakovski P. (2009). Sovremennyye resheniia termoelektricheskogo okhlazhdeniia . [Modern solutions of thermoelectric cooling]. Komponenty i tekhnologii – Components and Technologies, 12, 40-46 in Russian].

Submitted 08.08.2018

УДК 537.32



Лустє О.Я.

Лустє О.Я. док. фіз.-мат. наук, професор^{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;

ПРИСКОРЕНІ МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ НАДІЙНОСТІ

Традиційні методи тестування є дорогими та неефективними для прогнозування надійності систем, які, як очікується, надійно функціонуватимуть протягом багатьох років, таких як компоненти термоелектричних систем космічного призначення. Альтернативою традиційним випробуванням є прискорені методи. Вони включають зокрема прискорене тестування ресурсу (ALT, HALT), прискорене тестування деградації (ПТД), прискорення сильних механічних напружень (ПСМН). В роботі розглянуто класифікацію прискорених методів і варіанти їх взаємного узгодження. Бібл. 9, рис. 3.

Ключові слова: методи випробувань надійності, наробіток на відмову, прогноз надійності.

Вступ

В роботі подано опис прискорених методів випробувань для прогнозування надійності складних термоелектричних систем за умови мінімального обсягу вибірки. Метою роботи є класифікація прискорених методів і варіанти їх взаємного узгодження.

Прискорені методи випробувань

Теорія надійності є математична дисципліна, що має дві сторони – чисто теоретичну, як піднесений відхід від реальності, та прикладну, як пристрасне прагнення до життя. У нашій попередній роботі з теорії надійності [1] ми вже зазначали, що з двох крайнощів – «математика без здорового глузду» і «здоровий глузд без математики» – перевагу, безсумнівно, слід віддавати другій. Зрозуміло, краще за все, коли працює і те й інше, коли математичні розрахунки весь час перевіряються «здоровим глуздом». Але так буває далеко не завжди. Математичний апарат має якусь гіпнотичну властивість, і дослідники часто схильні беззастережно вірити своїм розрахункам, і тим більше вірити, чим складніший застосовано математичний апарат.

Реальна практична робота має на меті вказати на важливість відмови від традиційних помилок у використанні математичних методів теорії надійності. Для цього в [1] були розглянуті дві важливих проблеми надійності термоелектричних приладів і систем – визначення мінімально допустимого обсягу вибірки для випробувань і побудови надійних складних систем з ненадійних елементів.

До багатьох систем існують вимоги надзвичайно високої надійності протягом тривалого періоду експлуатації або зберігання – космічні застосування термоелектричних виробів є яскравим

прикладом. Крім того, системи та компоненти часто повинні бути розроблені в терміни, що набагато коротші, ніж їхні надійні терміни експлуатації. Ці вимоги є викликом для традиційної техніки надійності, в якій елементи перевіряються на відмову в очікуваних умовах експлуатації, щоб передбачити надійний термін служби системи. Коли час життя вимірюється роками або десятиліттями, цей підхід неможливий.

Надійність може бути визначена як здатність елемента виконувати необхідну функцію, за заданих умов навколишнього середовища та експлуатації та за визначений період часу [2]. Формально, якщо $F(t)$ – ймовірність відмови в момент часу t або до часу t , функція надійності

$$R(t) = 1 - F(t)$$

дає ймовірність того, що елемент все ще буде функціонувати в момент часу t . Похідні величини включають густину ймовірності відмови, $f(t) = dF(t)/dt$, і ступінь ризику $h(t) = f(t)/R(t)$. Швидкість небезпеки дає частоту відмов у момент часу t , враховуючи виживання до t . Знати, чи збільшується $h(t)$, чи зменшується або є постійною величиною, корисно при прогнозуванні терміну експлуатації.

Стандартна теорія надійності припускає, що середній наробіток на відмову для складної системи можна описати «коритоподібною кривою», як то показано на рис. 1. На початку, в так званому інфантильному періоді, система може демонструвати високу частоту відмов через дефекти виробництва або конструкційні недоліки. Очікується, що ці проблеми минуть і настане час, коли частота відмов буде постійною і відносно низькою. Наприкінці ж свого терміну експлуатації частота відмов зростає завдяки "старінню", яке може бути пов'язано з певними компонентами системи, або деякими фізичними або хімічними процесами деградації.



Рис. 1. "Коритоподібна" модель надійності.

Якщо в інфантильному періоді відмови визначаються і виправляються [2], [3], то надійність зростає. Цей процес потребує прискорених методів випробувань, які швидко виявляють відмови. Рис. 2 зображує дані випробувань, де зразки виробів обираються з невеликою виїмкою, а потім піддаються багаторазовому згинанню до утворення тріщин та їх подовження. Графіки у верхній частині рисунку є розрахунковою густиною ймовірності відмов (циклів гнучкості) для досягнення критичної довжини тріщини. Ця густина може бути використана для прогнозування терміну служби виробу перед його заміною [4].

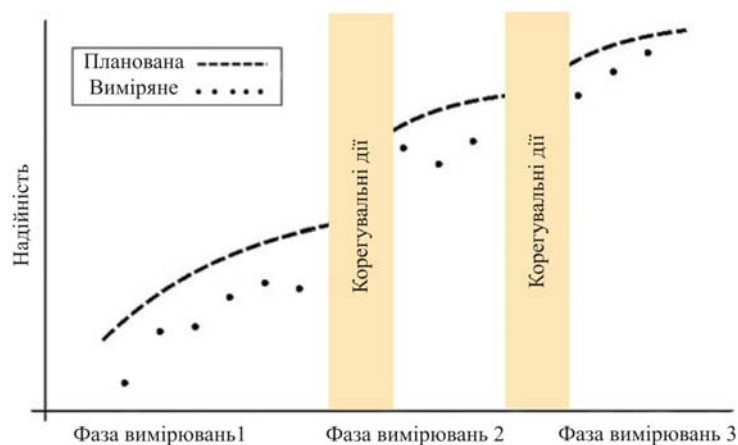


Рис. 2. Зростання надійності.

Для високонадійних компонентів і систем тестування описаного типу не може бути завершено протягом прийняттого періоду часу, якщо воно виконується в нормальних умовах експлуатації – збирання значної кількості відмов може зайняти роки. Підходи до подолання цієї проблеми – це прискорене випробування ресурсу (ПВР) та прискорене випробування на деградацію (АТД), де елементи випробовуються в умовах підвищеної температури, механічного навантаження, вібрації тощо, які знаходяться поза нормальним робочим діапазоном [5]. ALT може включати зростання напружень або застосування декількох напружень одночасно. LANL, ПВР/ПДТ були застосовані для різних матеріалів [6] [7]. Метою ПВР/ПДТ є прискорення відмов або деградації, які можуть виникнути при звичайному використанні. Для прискорених випробувань, щоб мати прогностичну цінність, експериментатор повинен вміти моделювати скорочення терміну служби елемента внаслідок накладання навантаження. При цьому часто використовується експоненціальний розподіл інтенсивності відмов:

$$R(t) = \exp(-\lambda t),$$

де λ – середня частота відмов. Модель Арреніуса для температурної залежності швидкості реакції використовується для прогнозування змін надійності при збільшенні температури, встановлюючи залежність

$$\lambda = \lambda(\tau) = \alpha \exp(-\beta / \tau),$$

де експериментально визначаються α та β .

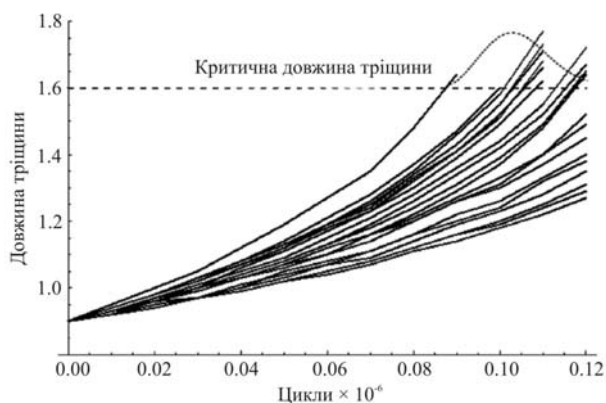


Рис 3. Залежність довжини тріщини від кількості циклів.

Дуже прискорене тестування ресурсу (HALT), що використовує комбінації факторів на значно більш високих рівнях, хоча і зовні схоже на ПВР, але воно спрямоване лише на пошук і виправлення проектних несправностей під час розробки [8]. Прискорений скринінг навантажень (ПАС) є спорідненим методом, що застосовується для усунення дефектних елементів з виробничого процесу [9]. HALT є ефективним для прискорення зростання надійності, але доволі часто вимоги до демонстраційного рівня надійності можуть передбачати статистично орієнтовані методи, такі як ALT. Це створює певний конфлікт і може призвести до неоптимального розподілу обмежених варіантів випробувань. В роботах [2 – 9] знайдено шляхи подолання цього конфлікту.

Висновки

Створено класифікацію прискорених методів визначення надійності складних термоелектричних систем і визначено варіанти взаємного узгодження цих методів.

Література

1. Анатичук Л.І., Лусте О. Я. Вплив деградації на ресурсні властивості термоелектричних матеріалів, *Термоелектрика* № 5, 2017.
2. ISO 8402, *Quality Vocabulary*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland (1986).
3. MIL-HDBK-189C, *Reliability Growth Management*, US Department of Defense, Washington, DC (2011).
4. Duane, J.T., *IEEE Trans Aerosp* **2**, 563 (1964).
5. Lu, C.J. and W.Q. Meeker, *Technometrics* **35**, 161 (1993).
6. Nelson, W.B., *Accelerated Testing: Statistical Models, Test Plans, and Data Analysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (1990).
7. Labouriau, A., and T.S. Stephens, “Report on Assessment of Aging in Polymers,” LANL Technical Report LA-UR-08-6800 (2008).
8. Martz, J.C., and A.J. Schwartz, *J Miner Met Mater Soc* **55**, 19 (2003).
9. Hobbs, G.K., *Accelerated Reliability Engineering: HALT and ПСМН*, John Wiley & Sons, Chichester, UK (2000).

Надійшла до редакції: 20.07.218

Лусте О. Я. доктор физ.-мат. наук, професор^{1,2}

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

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

**УСКОРЕННЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ
ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НАДЕЖНОСТИ**

Традиционные методы тестирования являются дорогостоящими и неэффективными для прогнозирования надежности систем, которые, как ожидается, надежно будут функционировать в течение многих лет, таких как компоненты термоэлектрических систем космического назначения. Альтернативой традиционным испытаниям являются ускоренные методы. Они включают, в частности, ускоренное тестирование ресурса (ALT, HALT), ускоренное тестирование деградации (ПДТ), ускорение больших механических напряжений (ПСМН). В работе рассмотрена классификация ускоренных методов и варианты их взаимного согласования. Библиография, рис. 3.

Ключевые слова: методы испытаний надежности, наработка на отказ, прогноз надежности.

Luste O.J. doc. phys.-math. sciences professor^{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: anatyach@gmail.com

Traditional testing methods are expensive and ineffective to predict the reliability of systems that are expected to function reliably over the years, such as components of space-purpose thermoelectric systems. An alternative to traditional testing are accelerated methods. These include, in particular, accelerated life testing (ALT, HALT), accelerated degradation testing (ПДТ), highly accelerated stress screening (ПСМН). The paper considers the classification of accelerated methods and options for their mutual harmonization. Bibl. 9, Fig. 3.

Key words: reliability testing methods, time to failure, prediction of reliability

References

1. Anatyachuk L.I., Luste O.J. (2017). The effect of degradation on the service life properties of thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 5.
2. ISO 8402 (1986). *Quality vocabulary*. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
3. MIL-HDBK-189C (2011). *Reliability growth management*. US Department of Defense, Washington, DC.
4. Duane, J.T. (1964). *IEEE Trans Aerosp* 2, 563.
5. Lu, C.J. and W.Q. Meeker (1993). *Technometrics* 35, 161.
6. Nelson, W.B. (1990). *Accelerated testing: statistical models, test plans, and data analysis*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
7. Labouriau, A. and Stephens T.S. (2008). Report on assessment of aging in polymers. *LANL Technical Report LA-UR-08-6800*.
8. Martz, J.C. and Schwartz A.J. (2003). *J. Miner Met Mater Soc* 55, 19.
9. Hobbs, G.K. (2000). *Accelerated reliability engineering: HALT and ПСМН*. Chichester, UK : John Wiley & Sons.

Submitted: 20.07.2018

УДК 536.24



Микитюк П.Д.

Микитюк П.Д. канд. фіз.-мат. наук^{1,2}
Микитюк О.Ю. канд. фіз.-мат. наук, доцент³

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

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

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



Микитюк О.Ю.

ЗАХИСТ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ВІД ЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕВАНТАЖЕНЬ

Зроблено аналіз відомих способів захисту термоперетворювачів (ТП) від електричних перевантажень. Наведено опис та принцип дії розробленого електронного пристрою захисту ТП з гальванічною розв'язкою по електричному колу нагрівника. Створений пристрій дозволяє захищати ТП не менше як від 10-ти кратного навантаження. Бібл. 6, табл. 2, рис. 2.

Ключові слова: термоперетворювач, перевантажувальна здатність, нагрівник, чутливість.

Вступ

В електровимірювальній техніці, при вимірюваннях діючих значень змінної напруги і струму, термоелектричні перетворювачі (ТП) знайшли широке застосування [1].

Одним із важливих параметрів ТП є його здатність до електричних перевантажень – так звана перевантажувальна здатність. Так, як у більшості ТП температура спаю термопари при номінальному значенні напруги складає $100 \div 150^\circ\text{C}$, то збільшення напруги на нагрівнику ТП в 3-4 рази приводить до руйнування термопари і, відповідно, до виходу ТП з ладу. Тому перевантажувальна здатність ТП, як правило, не перевищує $150 \div 200\%$ від значення номінальної напруги або струму.

Актуальність роботи обумовлена відсутністю надійного способу захисту ТП від електричних перевантажень, що не впливає на чутливість ТП.

Метою даної роботи є аналіз відомих методів захисту ТП від електричних перевантажень та розробка електронного пристрою захисту ТП від перевантажень, що вносить мінімальну додаткову похибку у вимірювальне електричне коло та надійно захищає ТП від перевантажень.

Аналіз існуючих способів захисту ТП

Одним із найпростіших способів захисту ТП від випадкових перевантажень є включення послідовно з нагрівником ТП легкоплавкого запобіжника, виготовленого із мікропроводу [2].

Однак, через значні технологічні труднощі в створенні запобіжників із мікропроводу на струми менші за 20 мА і низьку надійність, такий спосіб захисту ТП від перевантажень не знайшов широкого практичного застосування.

На шляху пошуку інших шляхів вирішення зазначеної проблеми увага дослідників була звернена на можливість застосування для захисту ТП кремнієвих діодів. Такі способи захисту ТП розглядалися в роботах [3, 4]. Авторами цих робіт був досліджений ряд кремнієвих діодів і стабілітронів. Для захисту ТП використовувалась властивість кремнієвих діодів різко збільшувати струм при малій зміні напруги в області близькій до перегину вольт-амперної характеристики діоду. Суть пристрою полягала в тому, що паралельно до нагрівника ТП підключалася комбінація діодів, а напруга на нагрівник ТП подавалася через струмообмежувальний опір. При збільшенні напруги на нагрівнику до величини, що перевищувала її номінальне значення, діоди відкривались і шунтували нагрівник ТП.

Подібні пристрої для захисту ТП порівняно надійно захищають його від перевантажень, відрізняються простотою та дешевизною конструкції, але вносять велику (до 1%) додаткову похибку у вимірювання. Крім того, через шунтуючу дію діодів і резисторів, включених у вимірювальне коло, значно зменшується чутливість ТП.

Ще один спосіб захисту ТП від перевантажень за допомогою транзисторів розглянуто в [5], де описано пристрій захисту ТП, у якому застосування транзисторів для шунтування нагрівника ТП дозволяє розширити динамічний діапазон і збільшити чутливість пристрою захисту. Однак, і цей спосіб захисту ТП також не знайшов широкого застосування через недоліки, властиві способу захисту ТП за допомогою діодів.

Найкращий із відомих способів захисту ТП від електричних перевантажень розглянуто в роботі [6], у якій досліджувався автоматичний електронний пристрій захисту ТП. Такий пристрій містить електронну схему, що управляє або електронним реле, котре відключає нагрівник ТП від джерела струму, або шунтуючим нагрівник ТП транзистором.

Застосування електронних пристроїв захисту дозволяє надійно захистити ТП від перевантажень, але через те, що електронний пристрій підключається до входу ТП, додаткові похибки, що вносяться схемою є досить значними. Тому використання таких електронних пристроїв захисту ТП небажане для використання у прецизійних метрологічних ТП.

Електронний пристрій захисту ТП з гальванічною розв'язкою по колу нагрівника

У всіх згаданих в розділі 1 пристроях захисту ТП від електричних навантажень сигнал, необхідний для керування елементом, що здійснює захист, знімається з електричного кола нагрівника. Це обов'язково вносить викривлення у вимірювальне коло та призводить до порівняно великих похибок вимірювань. Для виключення впливу схеми захисту на вхідне коло ТП було розроблено пристрій захисту ТП з гальванічною розв'язкою по колу нагрівника ТП.

Принцип роботи такого пристрою базується на зміні швидкості наростання вихідного імпульсу перевантаження. На рис. 1 наведена принципова схема пристрою захисту, який працює наступним чином.

При подачі вхідної напруги на нагрівник ТП його термопара генерує термоЕРС з величиною пропорційною величині цієї напруги. ТермоЕРС термопари подається на диференційну ланку СІРЗ, що формує імпульс, амплітуда якого є пропорційною швидкості наростання термоЕРС термопари. Імпульс подається на вхід імпульсного посилювача (транзистор T_1 і операційний підсилювач A_1). Підсилений сигнал з виходу імпульсного підсилювача, величина якого регулюється величиною зворотнього зв'язку (P_{11} - P_{14})

операційного підсилювача, подається на тригер 1.1. Якщо амплітуда імпульсу є достатньою для переключення тригера (тобто швидкість наростання термоЕРС буде більшою за її номінальне значення), то тригер переключається закриваючи транзисторний ключ ТЗ, в електронне коло колектора якого включена обмотка герконового реле. Реле обезструмиться і своїми контактами розімкне коло нагрівника ТП від джерела вхідної напруги, захистивши тим самим ТП від виходу з ладу.

При наявності в конструкції ТП двох нагрівників пристрій захисту спрацьовує аналогічним чином. Відмінність полягатиме лише в тому, що полярність термоЕРС на термопарі матиме протилежне за знаком значення. Тому після імпульсного підсилювача стоїть фазоінвертор на транзисторі T_2 , що перетворює від'ємний сигнал імпульсу в додатній і тригер 1.2 переключатиметься додатнім імпульсом.

Експериментальні дослідження пристрою захисту ТП

Дослідження пристроїв захисту ТП на додаткову похибку компарування

Одною із основних характеристик диференційного ТП напруги є похибка компарування, що досліджувалась на одному диференційному ТП типу ДТП з номінальною напругою 1 В на частоті 1 кГц. Вимірювання проводилися як без пристрою захисту, так і з ним. Було досліджено 6 варіантів пристроїв захисту ТП. Дані вимірювань наведені в табл. 1.

Таблиця 1

*Результати експериментальних досліджень пристроїв захисту ТП
на додаткову похибку компарування.*

| № пристрою захисту ТП | Похибка без пристрою захисту ТП, % | Похибка з пристроєм захисту, % | Додаткова похибка, що вноситься пристроєм захисту, % |
|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------|--|
| 1 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0001 |
| 2 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0001 |
| 3 | 0.0002 | 0.0002 | 0 |
| 4 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0002 |
| 5 | 0.0002 | 0.0002 | 0 |
| 6 | 0.0002 | 0.0006 | 0.0004 |

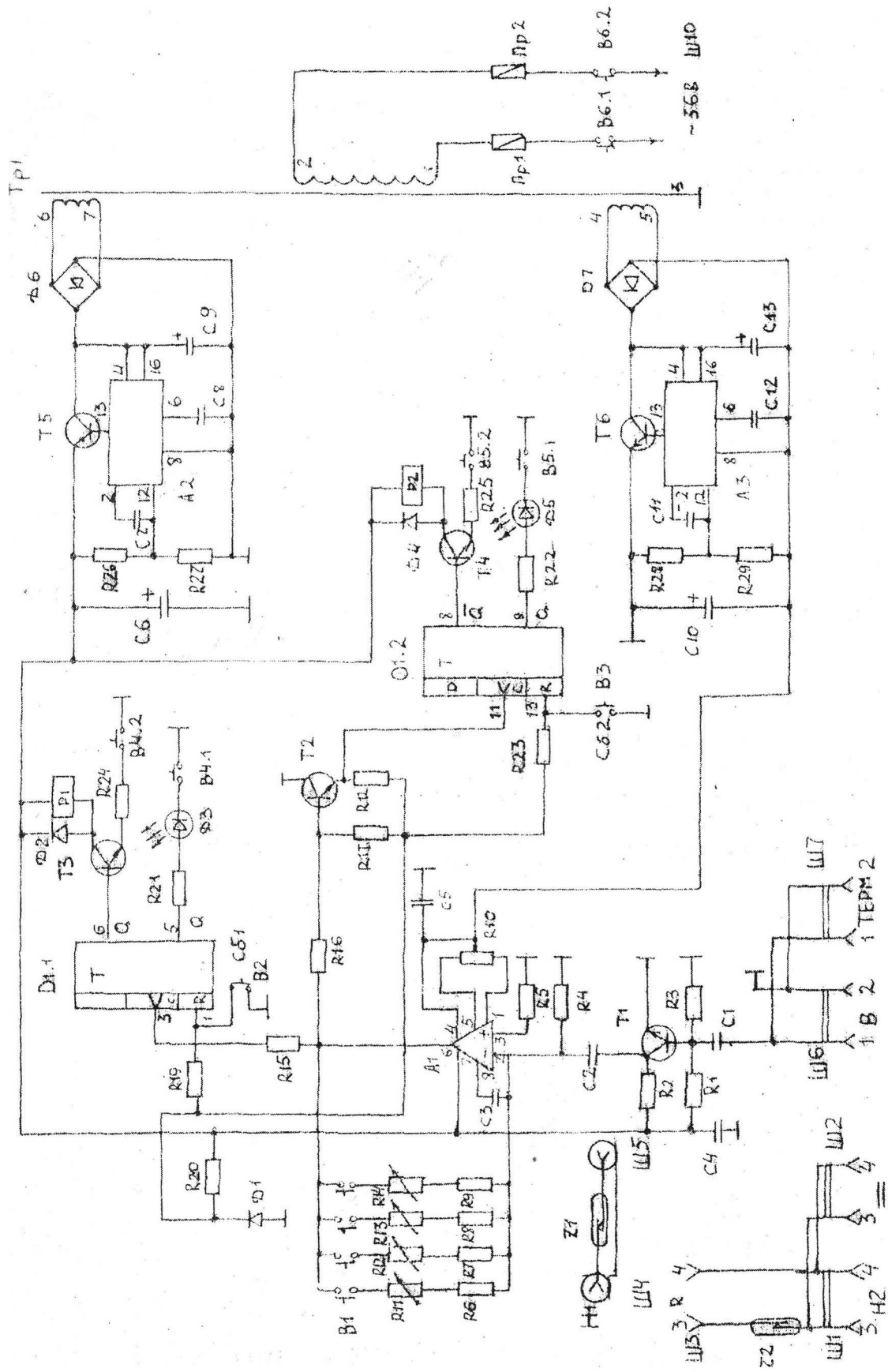


Рис. 1. Принципова схема електричного пристрою ТП.

Дослідження показали, що створені в Інституті термоелектрики електронні пристрої захисту ТП від електричних перевантажень практично не вносять суттєвої додаткової похибки в похибку компарування ТП типу ДТП.

Частотна похибка ТП напруги, що вноситься пристроєм його захисту

Ще однією важливою характеристикою ТП є його частотна похибка. Частотна похибка вимірювалась на тому ж диференційному ДТП з номінальним значенням напруги 1В. Вимірювання проводилися як без електронного пристрою захисту ТП, так і з шістьма варіантами пристрою захисту ТП. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Дослідження пристроїв захисту ТП на частотну похибку

| Види досліджень ТП | Частотна похибка ДТП на частотах, кГц (%) | | | | | Додаткова похибка в частотну похибку ДТП на частотах, кГц (%) | | | | |
|-----------------------------------|---|--------|-----|--------|-------|---|--------|-----|--------|-------|
| | 0.02 | 0.4 | 1.0 | 10 | 100 | 0.02 | 0.4 | 1.0 | 10 | 100 |
| Без електронного пристрою захисту | 0.018 | 0.0073 | 0 | 0.0027 | 0.013 | | | | | |
| З електронним пристроєм захисту | | | | | | | | | | |
| № 1 | 0.02 | 0.0095 | 0 | 0.0031 | 0.018 | 0.002 | 0.0022 | 0 | 0.0004 | 0.005 |
| № 2 | 0.029 | 0.0094 | 0 | 0.0103 | 0.019 | 0.011 | 0.0021 | 0 | 0.0076 | 0.006 |
| № 3 | 0.031 | 0.0098 | 0 | 0.0110 | 0.025 | 0.013 | 0.0025 | 0 | 0.0083 | 0.012 |
| № 4 | 0.023 | 0.0085 | 0 | 0.0052 | 0.021 | 0.005 | 0.0012 | 0 | 0.0025 | 0.008 |
| № 5 | 0.021 | 0.0093 | 0 | 0.0065 | 0.018 | 0.004 | 0.0020 | 0 | 0.0038 | 0.005 |
| № 6 | 0.027 | 0.0086 | 0 | 0.0079 | 0.020 | 0.009 | 0.0013 | 0 | 0.0052 | 0.007 |

Як видно з табл. 2, що електронні пристрої захисту ТП не вносять в частотну похибку ДТП значного вкладу.

Швидкодія пристрою захисту ТП

Важливим параметром електронного пристрою захисту ТП є час реагування при випадковому попаданні на вхід ТП напруги, величина якої перевищує її номінальне значення.

Швидкодія пристрою захисту ТП визначалася наступним чином: ТП підключався до пристрою захисту і на його вхід з генератора прямокутних імпульсів протягом 1с. подавався імпульс перевантаження; паралельно до нагрівника ТП підключався осцилограф з функцією пам'яті; час спрацьовування (швидкодія) пристрою захисту ТП

вимірювалось як тривалість імпульсу перевантаження, сформованого ним на нагрівнику ТП.

На рис. 2 показано залежність швидкодії пристрою захисту $t_{\text{сеп}}$ від відношення напруги перевантаження U номінальної напруги ТП $U_{\text{н}}$.

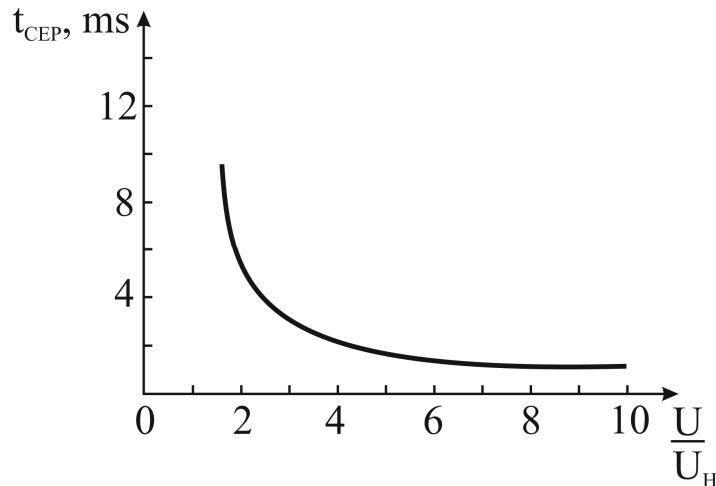


Рис. 2. Залежність швидкодії пристрою захисту ТП від відношення напруги перевантаження до номінальної напруги ТП.

З рис.2. видно, що при збільшенні перевантаження час спрацювання пристрою захисту зменшується і при 10-ти кратному перевантаженні він складає менше за 1мс, що відповідає виділенню енергії на нагрівнику ТП, величина якої є меншою за 1 мДж. Така кількість тепла є недостатньою для перегрівання спаю термопари та виведення ТП з ладу.

Висновки

Розроблений електронний пристрій захисту ТП від електричних перевантажень з гальванічною розв'язкою по електричному колу нагрівника практично не впливає на основні параметри ТП і надійно захищає його від випадкових перевантажень, що в 10 і більше раз перевищують номінальне значення напруги або струму в ТП.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник.- К.: Наукова думка, 1979.-768 с.
2. Бадинтер Е.Я. О номинальном токе слаботочных предохранителей. В сбю: «Микропровод и приборы сопротивления», вып. 6, Кишинев, «Картя молдовеняскэ», 1969 г.
3. Володин В.А. Использование полупроводниковых диодов для защиты от перегрузок по току.- Вопросы радиоэлектроники, сер III, вып. 5, 1965 г.
4. Зельдич Ю.В. Защита электроизмерительных приборов от перегрузок.- Измерительная техника, 1964 г., № 9.
5. Панчишин В.И. Авторское свидетельство № 144927. Бюллетень изобретений», 1962 г. № 4.
6. Котельников Н.И. Автомат для защиты термопреобразователей. Измерительная техника, 1981 г. № .

Надійшла до редакції 14.09.2018

Микитюк П.Д. канд. физ.-мат. наук^{1,2}
Микитюк О.Ю. канд. физ.-мат. наук, доцент³

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

²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина,

³Высшее государственное учебное заведение Украины
«Буковинский государственный медицинский университет»,
Театральная площадь, 2, Черновцы, 58002, Украина

ЗАЩИТА ТЕРМОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕРЕГРУЗОК

Сделан анализ известных способов защиты термопреобразователей (ТП) от электрических перегрузок. Приведено описание и принцип действия разработанного электронного устройства защиты ТП с гальванической развязкой по электрической цепи нагревателя. Созданное устройство позволяет защищать ТП не менее как от 10-ти кратной перегрузки.
Библ. 6, табл. 2, рис. 2.

Ключевые слова: термопреобразователь, перегрузочная способность, нагреватель, чувствительность.

P.D. Mykytiuk^{1,2}. *Cand.Sc. (Physics and Mathematics)*^{1,2}
O.Yu. Mykytiuk³. *Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Assistant Professor*³

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

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

Protection of thermoelectric converters against electrical overloads

The analysis of the known methods for protection of thermoelectric converters (TC) against electrical overloads is made. The description and operating principle of the developed electronic protection device with a galvanic decoupling on the electric circuit of the heater is given. The created device allows protection of TC from at least 10 times the load.

Key words: thermoelectric converter, overload capacity, heater, sensitivity.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva: Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Badinter E.Ya. (1969). *O nominalnom toke slabotochnykh predokhranitelei. V sbornike: Mikroprovod i pribory soprotivleniia, vypusk 6 [On the nominal current of low current fuses. In: Microwire and resistance devices, issue 6]*. Kishinev: Cartea Moldoveneasca [in Russian].
3. Volodin V.A. (1965). *Ispolzovaniie poluprovodnikovykh diodov dlia zashchity ot peregruzok po toku [The use of semiconductor diodes for protection against overcurrent]. Voprosy radioelektroniki, ser. III, issue 5 [in Russian]*.
4. Zeldich Yu.V. (1964). *Zashchita elektroizmeritelnykh priborov ot peregruzok [Overload protection of electrical measuring devices]. Izmeritelnaia tekhnika – Measurement Techniques, 9 [in Russian]*.
5. Certificate of Authorship № 144927 (1962). Panchishin V.I. *Bulletin of inventions, № 4*.
6. Kotelnikov N.I. (1981). *Avtomat dlia zashchity termopreobrazovatelei [Automatic device for the protection of thermal converters]. Izmeritelnaia tekhnika – Measurement Techniques, [in Russian]*.

Submitted 14.09.2018

Сомкіна Т., док. економ. наук, професор
Литвинова О., канд. економ. наук, доцент
Дименко Р., канд. економ. наук, **Лобань О.**

Державний університет телекомунікацій,
вул. Солом'янська 7, Київ, 03680, Україна;

ХАРАКТЕРНІ РИСИ УКРАЇНСЬКИХ РОЗРОБОК ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

Встановлено, що Україна має ринок інформаційних технологій (ІТ) середнього розміру, який більшою мірою орієнтований на США і Європу, і меншою – на Росію й Білорусь. Сектор інформаційних технологій в Україні за останні 2 роки виріс на 15-20 % (з 2.5 млрд доларів до 3 млрд доларів), що робить цей бізнес надзвичайно привабливим. Це велика кількість ІТ-талантів (понад 230.000 ІТ-фахівців зайнято в 4 % компаній від загального числа компаній в Україні). Що стосується основних центрів розробки програмного забезпечення, то лідерами є Київ, Львів та Одеса. Український ринок інформаційних технологій розбудовується у наступних основних напрямках: розробка програмного забезпечення, консалтинг і підтримка, а також обробка даних. Як мінімум чверть українських компаній надають послуги з розробки системного програмного забезпечення. Крім того, вдалося виділити сім груп ІТ-підприємств залежно від реалізації конкретної бізнес-моделі. Лише 2 підприємства, найбільш досвідчені з топ-50, відібрано у групу моделей продукції. Численна група компаній складається з підприємств другого розміру (10-49 співробітників), які працюють за гібридною моделі. Вони мають досвід роботи понад 5 років. Бібл. 6, рис. 7.

Ключові слова: Українські компанії по розробці програмного забезпечення, ринок інформаційних технологій, постачальники, програмне забезпечення для бізнесу, система керування стосунками із клієнтами (CRM system).

Вступ

За результатами аналізу з використанням методів систематизації, первинної обробки даних і інтерпретації отриманих результатів з бази даних 9866 ІТ фірм, представлених на платформі *clutch.co* у категорії «розробка настільних додатків і Web-додатків», були обрані топ 50 web-компаній з розробки програмного забезпечення з врахуванням у структурі діяльності таких напрямків, як розробка систем керування стосунками із клієнтами або розробка програмного забезпечення на замовлення. Лише 43 підприємства були постійними елементами вибірки топ 50. Вони слугували основою для дослідження, результати якого представлено у даній статті. Також у ході проведення аналізу було сформульовано 50 запитів до керівництва компаній на публічну інформацію.

*Стаття публікується з метою привернути увагу на можливості використання потенціалу програмного забезпечення, який створюється в Україні, для досліджень, розробок і бізнесу у сфері термоелектрики.

Багато міжнародних організацій та численні аналітичні агентства підтверджують важли-

вість українських розроблювачів програмного забезпечення на світовій арені. Так, Всесвітній економічний форум (ВЕФ) оцінює країни, у яких спостерігається ефективність бізнесу в області інформаційних технологій, розташовуючи їх відповідно до Індексу мережної готовності (NRI), який складається з декількох базових елементів: політичне й нормативне середовище, ділове та інноваційне середовище, навички, державне використання й соціальний вплив. Незважаючи на те, що Україна зайняла 64-е місце в 2016 році, вона має поліпшення рейтингу, згідно NRI, на 17 пунктів з 2009 по 2016 рік. Більше того, ВЕФ прогнозує 40-е місце для української ІТ індустрії в 2020 році. Однак цей індекс не може об'єктивно показати стан та рівень науково-дослідних та дослідно-конструкторських робіт в ІТ галузі, або безпосередньо брати до уваги продаж програмного забезпечення та пуско-налагоджувальні роботи. Окрім того, виторг ряду середніх компаній з розробки програмного забезпечення в Україні залежить від одного або декількох великих клієнтів. В Україні налічується понад 160 компаній середнього розміру зі штатом понад 50 людей. Кількість розроблювачів у даних компаніях має стійку тенденцію до зростання (у середньому 6-7 % на місяць).

Згідно з аналізом PWC (компанії Прайс Уотерхаус), Україна займає 5 місце серед 25 найбільших експортерів ІТ послуг. Вартість експорту аутсорсингу програмного забезпечення в 2015 році досягла 2.7 млрд. доларів, і з року в рік спостерігається її істотне зростання. Внесок інформаційних технологій в український ВВП протягом 2011-2015 рр. збільшився з 0.6 % до 3.3 %, тобто з 1.1 млрд. дол. США до 2.7 млрд. дол. США. У порівнянні із сусідніми країнами Європи Україна має відносно помірні ціни на ІТ послуги.

Метою даної статті є визначення стану розвитку та особливостей бізнес-моделей українських ІТ компаній, які фактично виступають у якості виробників і постачальників програмного забезпечення (СІТ-продуктів) на світовому ринку розробки замовного або стандартного програмного забезпечення. Для цього необхідно:

- (1) проаналізувати діяльність 50 провідних ІТ компаній за напрямками розробки й продажу програмного забезпечення з метою їх розподілу по групах відповідно до обраних параметрів та характеристик, а саме керування стосунками з клієнтами, географічного розподілу, орієнтації на клієнта та досвіду роботи) (розділ 1, 2);
- (2) провести аналіз керування персоналом компанії й відповідної частки ринку з урахуванням особливостей періодичної різноманітності операцій на ринку (розділ 3);
- (3) розподілити обрані компанії за відповідними бізнес-моделями, які вони використовують як основу операційної діяльності (розділ 4);
- (4) зробити висновки щодо нових викликів та проблем (розділ 5).

Географічна структура

Багато великих компаній з розробки програмного забезпечення, які працюють в Україні, мають штаб-квартиру в інших країнах, включаючи США, Ізраїль та країни – члени ЄС. Крім того, деякі українські компанії розширюються за межами України, зокрема, відкриваючи офіси в основному у Польщі, Болгарії, Румунії, Білорусії, Росії та Іспанії.

Ресурси розподілені по країні, причому 40 % у найбільшому місті (Київ). Хоча в Україні є топ 5 технологічних центрів: Київ, Львів, Харків, Дніпропетровськ і Одеса (рис. 1).

Основними параметрами вибору основного офісу топ-50 компаній є: близькість до ЄС (Львів), наявність спеціалізованих підприємств, що використовують послуги в центральному регіоні як адміністративному підрозділі країни (Київ), розвиток промисловості, насамперед важкої промисловості (Дніпро, Харків, Запоріжжя, Одеса). Цей розподіл показує

різноманітність інтересів споживачів послуг і вимагає чіткої спеціалізації розроблювачів, які, відповідно до цього розподілу, працюють як на внутрішньому, так і на закордонних ринках.

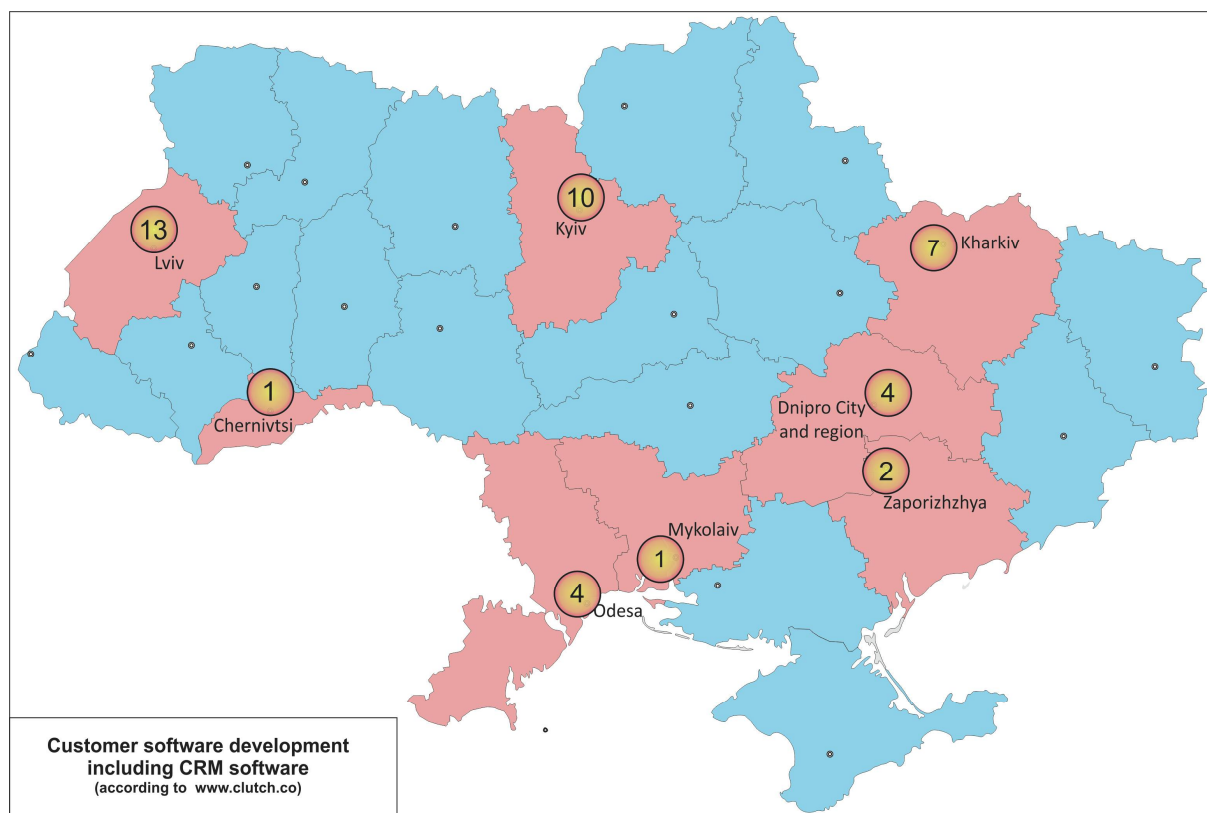


Рис. 1. Розподіл розроблювачів замовного програмного забезпечення, у тому числі розроблювачів програмного забезпечення CRM, за межами України [складений на основі www.clutch.co і офіційних веб-сайтів Top-50].

Спеціалізація підприємств у зв'язку зі спеціалізацією користувачів має на увазі поглиблений підхід розроблювача до споживача, що дозволяє краще орієнтуватися у проблемах, які виникають у користувачів, зокрема у зв'язку з особливостями законодавства країн, ринком внутрішнього споживання, на якому працюють користувачі та територіальною доступністю місць підготовки фахівців для поповнення робочих ресурсів. Що стосується умов розроблювачів зовнішнього ринку, вони менш прив'язані до території, але є явна різниця в розроблювачах, що працюють на західному й східному ринках.

У той же час можна припустити, що підприємства, розгорнуті у Львові й Києві, можуть працювати з більшими можливостями на ринках ЄС і США, Австралії (це містить у собі мовну підготовку персоналу в східному й центральному регіонах України), а підприємства в східних регіонах більше орієнтуються на країни СНД, що також може бути пов'язане з перевагою мовного середовища (рис. 2). Більше того, усього 2-3 години польоту відокремлює Україну від Німеччини, Великобританії й інших країн Західної Європи. Крім того, часовий пояс в Україні - GMT + 2, що є більшою перевагою для європейських клієнтів, тому що їх робочий час практично збігається з робочим часом вибраної української команди.



Рис. 2. Географічне розташування ключових клієнтів українських розроблювачів програмного забезпечення [складено на основі сайту www.clutch.co і офіційних веб-сайтів Top-50].

Що стосується напрямків спеціалізації прямих розроблювачів, то існує тенденція спеціалізації як внутрішнього, так і зовнішнього ринків. І якщо розроблювачі центральної, південної й східної частин більше орієнтуються на сферу ІТ та послуг, то східні розроблювачі країни орієнтуються на великі транснаціональні корпорації, у першу чергу дислоковані в тих же промислових зонах.

Клієнтоорієнтованість

У результаті аналізу досвіду тор-50 компаній на ринку, у рамках даного дослідження було виявлено тенденцію орієнтованості на клієнта у їх роботі, яка засвідчила, що досвід в межах 1-3 років визначає орієнтованість на малі й середні підприємства. підприємства (43 % і 44 % відповідно), частка великих підприємств становить близько 13 %; підприємства з досвідом роботи 4-5 років мають у клієнтській базі не лише дрібні й середні (67.2 % і 30.2 %), але й великі підприємства (2.6 %), число яких, як клієнтів, менше, ніж у групи з малим досвідом роботи.

Що стосується підприємств, які перебувають на ринку більше 5 років, то їх клієнтська база охоплює всі організаційні форми споживачів, причому значно зростає частка великих підприємств, яка становить приблизно чверть обсягу, тобто 24 % (рис. 3). Це припускає більш рівномірний розподіл клієнтської бази відповідно до різноманітності їх розмірів.

Науковим дослідженням необхідно продемонструвати основну спеціалізацію українських розроблювачів програмного забезпечення на внутрішньому й зовнішньому ринках. Для цього було проведено угруповання клієнтів усіх підприємств як аналіз сфери інтересів клієнтів (рис. 4).

Отже, аналіз клієнтоорієнтованості свідчить, що основним напрямком розвитку є створення програмного забезпечення для бізнес-послуг, Сrm-Систем для ІТ, компаній, які надають фінансові послуги, секторів освіти, охорони здоров'я й медичної сфери, виробництва і т.д. До інших менш популярних сфер бізнесу належать медіа, роздрібна торгівля, технологія туристичних послуг, а також сфера енергетики й природних ресурсів.

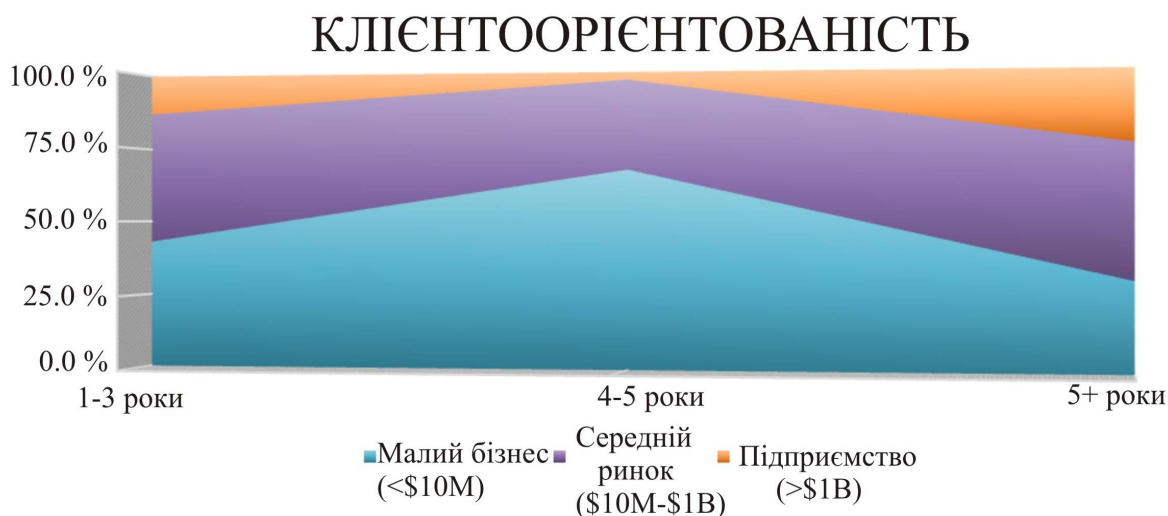


Рис. 3. Клієнтська база українських розроблювачів програмного забезпечення залежно від їхніх розмірів [складено на основі www.clutch.co і офіційних веб-сайтів Top-50].

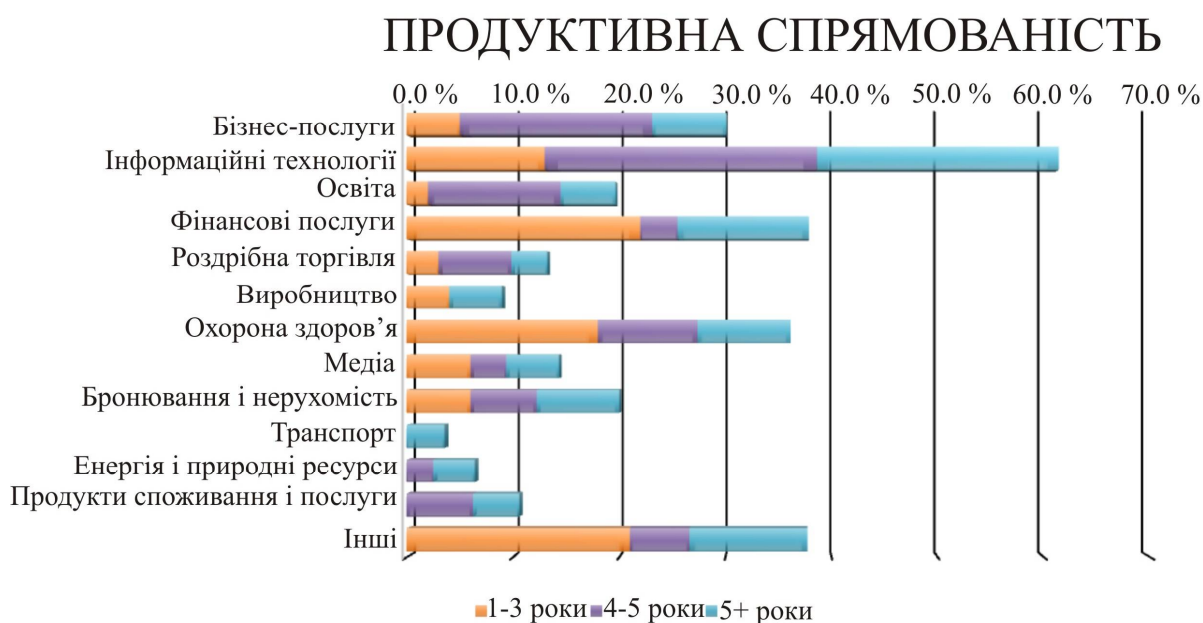


Рис. 4. Виробнича спрямованість українських розроблювачів програмного забезпечення [складено на основі www.clutch.co і офіційних веб-сайтів Top-50].

Український ринок розроблювачів програмного забезпечення формувався на основі орієнтації на клієнта залежно від досвіду розроблювачів: недосвідчені мають значну частку у фінансових послугах (22%), охороні здоров'я й медичних послугах (18%), сфері

інформаційних технологій (13 %) та інших (21 %); досвідчені компанії (досвід більше 4 років) мають іншу структуру бізнес-напрямків клієнтів, найбільша – сфера інформаційних технологій (понад 20 %), бізнес-послуги – друга для компаній з досвідом роботи 4-5 років (18.1 %), але для більшості досвідчених розроблювачів з ринковою практикою понад 5 років частка бізнес-послуг становить усього 7 %, друге місце у них посідає фінансова сфера (12.4 %). Також у найбільш досвідчених розроблювачів є тенденція до того, що вони мають найбільшу диверсифікованість клієнтоорієнтованості з-поміж досліджених груп.

У результаті дослідження було зроблено наступні висновки: майже 72 % компаній, що входять у топ-50, зазначили одну із цих галузей серед своїх основних компетенцій (рис. 4). Ця спеціалізація розробників визначає специфіку формування ринку послуг і, відповідно, орієнтує нові підприємства на роботу із цією клієнтською базою. Недостатня увага до клієнтів у таких сферах, як транспорт, споживчі товари й послуги і т.д. веде до неповного охоплення всіх клієнтів українських розробників, і, відповідно, до пошуку клієнтів за кордоном також з урахуванням спеціалізації розробників.

Аспекти класифікації

Щоб продовжити аналіз спеціалізації розробників програмного забезпечення на українському ринку, 50 найбільших і найважливіших компаній у цьому напрямку було об'єднано у групи з урахуванням їх місця на ринку й сфери діяльності.

Результати аналізу (рис. 5) показали, що найбільш чисельна група підприємств (у неї входять 18 розроблювачів або 36 % з топ-50), які мають частку CRM у своїй діяльності 20-40 % і досвід понад 5 років – це найбільш кваліфіковані й спеціалізовані підприємства, що використовують специфіку українського ринку розробки програмного забезпечення.

Друга за величиною група з часткою CRM 20-40 % містить у собі 6 підприємств або 12 % усіх розроблювачів (Perfsys, Freshcode, US Informatics, Cuborubo, DVG, 482.solutions) і складається з досвідчених розробників (досвід роботи на ринку 4-5 років).

Третя група, у якій працюють 4 розробники з 10 % часткою CRM, розширює свою частку в цей час, тобто виходить на український і закордонний ринок зі своєю спеціалізацією.

Найбільш нечисленна група складається з 3-х компаній (WD Expert, Syntech Software та Noltic), які працюють на ринку до 1 року, але частка розробок CRM у їх бізнесі складає 20-40 % у 2-х із цих компаній і понад 51 % в одній (Noltic), тобто це молоді підприємства, що займають нішу й здатні в найближчому майбутньому збільшити свою частку на ринку.

Аналіз топ-50 компаній з погляду внутрішнього управління й навчання персоналу показав, що найбільша частка розроблювачів SRM належить підприємствам зі штатом до 50 людей, що свідчить про рівень підготовки фахівців і персоналу компаній, політика яких спрямована на підвищення професійного рівня працівників з урахуванням їх інтересів і спеціалізації (рис. 6).

Друга група складається з великих підприємств зі штатом до 250 людей, які орієнтовані на індивідуалізацію не тільки процесу розробки, але й клієнтської бази (рис. 6). Це дає можливість утримувати позиції CRM-систем в межах 20-40 % обсягу розробки. У той же час 4 підприємства з різною кількістю співробітників спеціалізуються безпосередньо тільки на розробці CRM-систем. Ці підприємства орієнтовані на внутрішнього споживача й концентруються на клієнтській базі з урахуванням потреб кожного клієнта, підбираючи персонал для кожного проекту розвитку.

| Відсоток розробки програмного забезпечення на замовлення, включаючи програмне забезпечення CRM | | | | |
|--|---|--|--------------------------|--|
| | 10 % | 20-40 % | 50 % | >51 % |
| до 1 року | | WD EXPERT Syntech Software | | Noltic |
| 1-3 роки | Sangatek | Edenlab LLC | Synebo | |
| 4 - 5 років | SPDLoad | Perfsys FreshCode US Informatics CuboRubo DVG 482.solutions | InproveIT | SourceX |
| Понад 5 років | IT CRAFT GNC Consulting Romexsoft X1 Group | Eleks SoftServe Perfectial Skelia Infopulse Attract Group ByteAnt VOLO TecSynt Solutions SoftElegance Intellias Terrasoft Avivi Mobilunity VILMATE Intelliarts Ltd. Trident SoftLab Avicoma | IQRIA Rozdoun N-iX | Richlode Solutions CoreValue Services |

Рис 5. Об'єднання в групи українських розробників програмного забезпечення згідно з їх досвідом і часткою в розробці програмного забезпечення CRM [складено на основі www.clutch.co і офіційних топ-50 веб-сайтів].

Неможливо оцінити окремо ринкову частку розробки спеціалізованих Сrm-Систем і ринок послуг, пов'язаних з розробкою CRM в Україні: більшість компаній-розроблювачів програмного забезпечення пропонують як індивідуальні послуги, так і послуги з розробки, такі як установка CRM, консультації й сервісний інтерфейс.

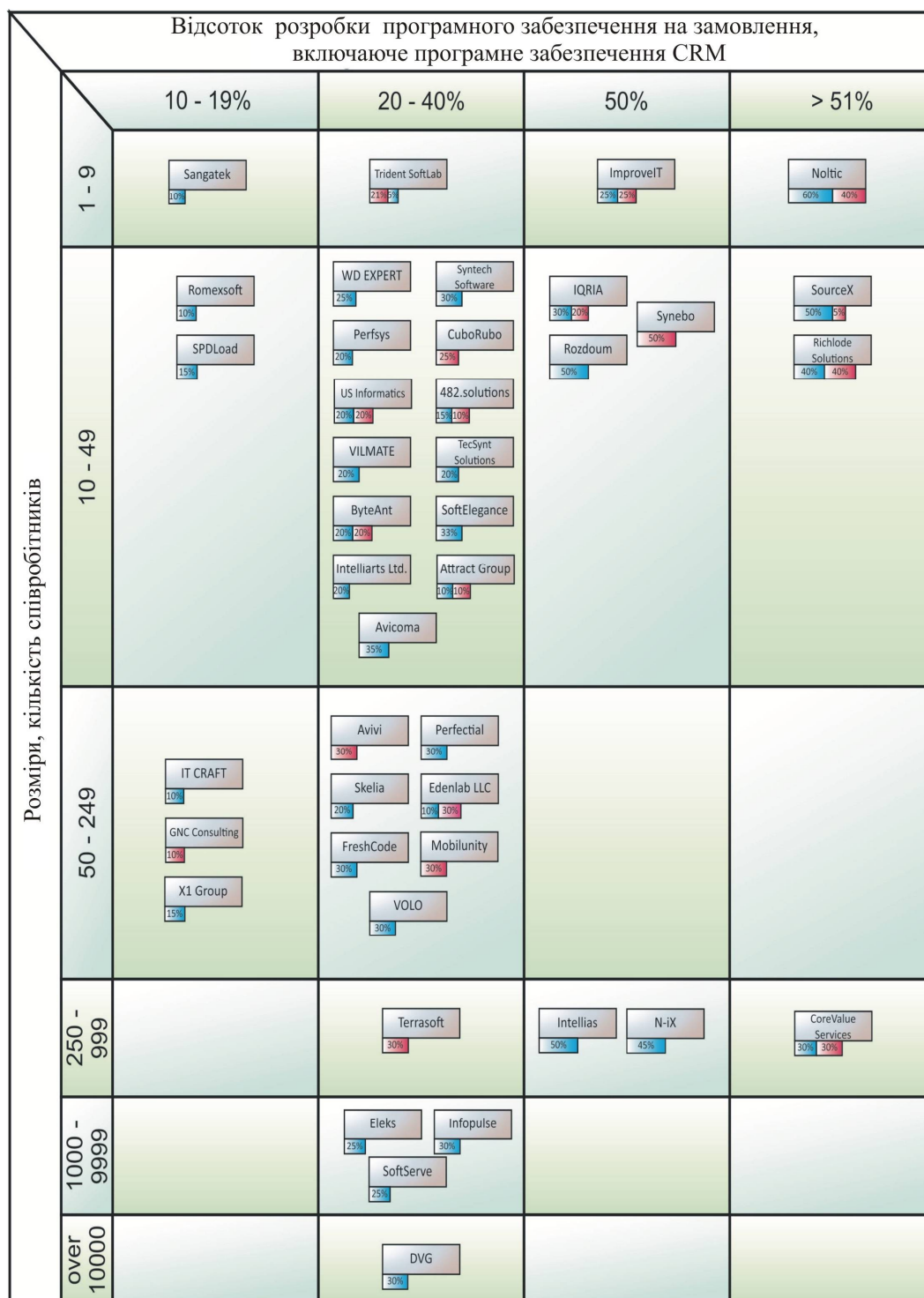


Рис. 6. Об'єднання в групи українських розробників програмного забезпечення відповідно до їхніх розмірів і частки в розробці програмного забезпечення CRM [складене на основі www.clutch.co і офіційних топ-50 веб-сайтів].

Бізнес-середовище

Україна є одним із провідних споживачів у Східній Європі для ІТ-аутсорсингу (запозичення ІТ-ресурсів ззовні) з багатьох причин, серед яких висококваліфіковані розробники, помірні ціни, добре володіння англійською мовою, інноваційний підхід до розвитку і т.д. Україна входить у топ-10 найбільших ринків країн, що розвивати для офшорних послуг згідно з оцінкою вартості Gartner, супроводжуваної поліпшенням конкурентоспроможності свого податку (Sethi, Gott, 2017). Дослідження Kearney показує, що зниження курсу української валюти призвело до значного збільшення її компенсації

Наприкінці аналізу була проведена класифікація бізнес-моделей для топ-50 розроблювачів програмного забезпечення розташованих в Україні, з урахуванням не лише внутрішнього управління, але й конкурентної складової ринкового середовища. Основою послужила класифікація бізнес-моделей, реалізована Cusumano, Nabisan, на основі типізації бізнес-моделей з урахуванням остаточної форми продукту розробки (Cusumano, 2004 р.; Nabisan, 2001 р.). У результаті аналізу можна зробити наступні висновки (рис. 7).

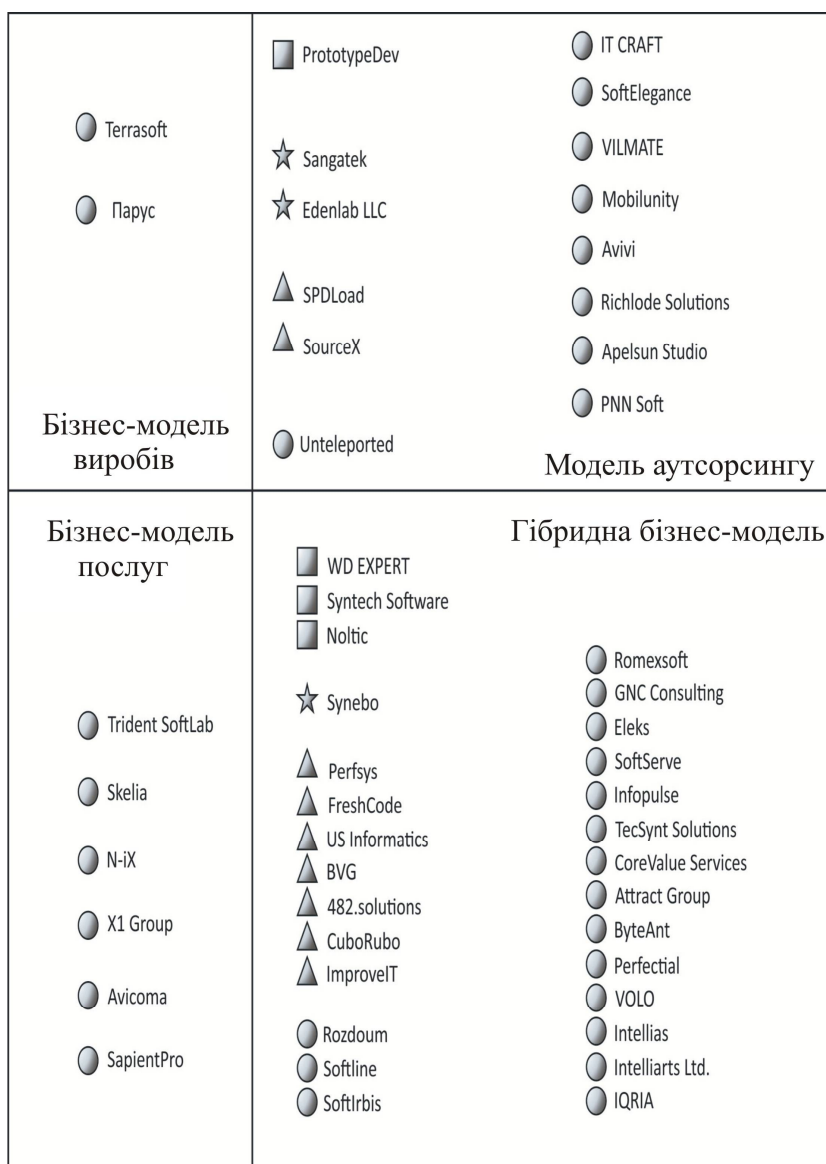


Рис 7. Об'єднання в групи українських розроблювачів програмного забезпечення згідно бізнес-моделі [складене на основі www.clutch.co і топ-50 офіційних веб-сайтів].

Найбільше число українських розробників програмного забезпечення із групи, у якій проводиться дане дослідження, використовує гібридну працюючу бізнес-модель, яка являє собою проміжну стадію розвитку підприємства від послуги до продукту і показує перехідний стан українського ринку програмного забезпечення й орієнтацію більшості підприємств на сегмент розробки програмного забезпечення (на сьогоднішній день це найсучасніші світові аналоги бізнес-конструкцій) для зниження рівня ризиків як на внутрішньому, так і на закордонному ринку.

Висновки:

Ми й інші дослідники повинні продовжувати розширювати й розробляти теорію економіки програмного забезпечення, зокрема, щодо особливостей програмного забезпечення як послуги, залучення сторонніх ресурсів, розробки замовного програмного забезпечення і т.д., незважаючи на фрагментарність знань і нездатність вирішувати за допомогою систематичних знань і аналізу багато поточних питань цієї наукової проблеми. Тому розробка ідеї семи бізнес-моделей для охоплення всього, що пов'язане із програмним бізнесом, усунення правових і теоретичних колізій і заміни їх відповідними економічними знаннями, особливо з урахуванням специфіки діяльності українських гравців на ринку програмного забезпечення – це завдання номер один для українських дослідників. Традиційна бізнес-модель, використовувана протягом багатьох років такими постачальниками, як SAP, Oracle і Microsoft, непридатна для українських розробників, тому що у зв'язку із внутрішньою специфікою їм потрібна більш гнучка модель.

Наявність багатьох аутсорсингових компаній на українському ринку розробки програмного забезпечення пояснюється можливістю безпроблемного придбання клієнтами програмного забезпечення в іншого світового виробника, але більш високою платою за обслуговування, яку можна легко замінити на меншу суму грошей, чим витратити, роблячи це самостійно, або меншу щорічну суму від світового лідера в області програмного забезпечення.

Література

1. A database platform www.clutch.co. Retrieved March 01, 2018, from <https://clutch.co/web-developers>.
2. Arjun Sethi, Johan Gott (2017). The Widening Impact of Automation. Global Services Location Index. Research Report. Retrieved March 01, 2018, from <https://www.atkearney.com/digital-transformation/gсли/full-report>.
3. Cusumano M. (2004). The Business of Software: What Every Manager, Programmer, and Entrepreneur Must Know to Thrive and Survive in Good Times and Bad. Retrieved March 28, 2018, from <http://library.globalchalet.net/Authors/Startup%20Collection/%5BCusumano,%202004%5D%20The%20Business%20of%20Software.pdf>.
4. International Organization for Public-Private Cooperation Word economic forum. Retrieved March 2018, from <http://reports.weforum.org/glibrarynformation-technology-report-2016/networked-readiness-index>.
5. Nambisans. (2001). Why Service Business are not Product Businesses. MIT Sloan Management Review, 42 (4), 72-80.
6. Pricewaterhousecoopers. Retrieved April 10, 2018, from <https://www.pwc.com/gx/en.html>.

Надійшла до редакції 18.09.2018

Сомкіна Т., док. економ. наук, професор
Литвінова О., канд. економ. наук, доцент
Дименко Р., канд. економ. наук, **Лобан О.**

Государственный университет телекоммуникаций
03680, ул. Соломенская 7, Киев, Украина

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УКРАИНСКИХ РАЗРАБОТОК ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Установлено, что Украина имеет рынок информационных технологий (ИТ) среднего размера, который в большей степени ориентирован на США и Европу, и меньше на Россию и Беларусь. Сектор информационных технологий в Украине вырос на 15-20% за последние 2 года (с 2.5 млрд долларов до 3 млрд долларов). Что делает этот бизнес чрезвычайно привлекательным. Это большое количество ИТ-талантов (свыше 230,000 ИТ-специалистов заняты в 4% компаний от общего числа компаний в Украине). Что касается основных центров разработки программного обеспечения, то лидерами являются Киев, Львов и Одесса. Украинский рынок информационных технологий развивается по следующим основным направлениям: разработка программного обеспечения, консалтинг и поддержка, а также обработка данных. Как минимум четверть украинских компаний предоставляют услуги по разработке системного программного обеспечения. Кроме того, удалось выделить семь групп ИТ-предприятий в зависимости от реализации конкретной бизнес-модели. Только 2 предприятия – наиболее опытные из ТОП-50 - отобраны в группу моделей продукции. Многочисленная группа компаний состоит из предприятий второго размера (10-49 сотрудников), которые работают по гибридной модели. Они имеют опыт работы более 5 лет.

Ключевые слова: Украинские компании по разработке программного обеспечения, рынок информационных технологий, поставщики, программное обеспечение для бизнеса, система управления отношениями с клиентами (CRM system).

T. Somkina Professor, Doctor of Economic Sciences
O. Lytvynova Associate professor without tenure,
PhD in Economic sciences
R. Dymenko Associate professor without tenure,
PhD in Economic sciences, **O. Loban**

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

FEATURES OF THE UKRAINIAN SOFTWARE DEVELOPERS

It is determined that Ukraine has a mid-size IT market which is more USA- and Europe-oriented, less Russia and Belarus though. IT sector in Ukraine has grown by 15-20% over the last 2 years (from \$2.5 billion to \$3 billion). What makes extremely attractive for establishing business, it's a solid number of IT talents (over 230,000 IT specialists are employed in 4% companies from the total number of companies in Ukraine). As to the main software development hubs, Kyiv, Lviv, and Odesa are the leaders. As to the preferences, Ukrainian IT market is developing in the following main directions – software development, consulting and support as well as data processing. At least quarter of Ukrainian companies provides system software development services. Moreover it was possible to identify seven groups of IT enterprises, depending on the certain business model implementation. Only 2 enterprises – are most experienced from the Top-50, are selected into the product model group. The numerous group of companies consist of the second sized enterprises (10-49 employees) are operating by using the hybrid model, they also have experience above 5 years. Bibl. 6, Fig. 7.

Keywords: Ukrainian software development companies, IT market, vendors, software are made for business, CRM system.

References

1. A database platform www.clutch.co. Retrieved March 01, 2018, from <https://clutch.co/web-developers>.
2. Arjun Sethi, Johan Gott (2017). The Widening Impact of Automation. Global Services Location Index. Research Report. Retrieved March 01, 2018, from <https://www.atkearney.com/digital-transformation/gсли/full-report>.
3. Cusumano M. (2004). The Business of Software: What Every Manager, Programmer, and Entrepreneur Must Know to Thrive and Survive in Good Times and Bad. Retrieved March 28, 2018, from <http://library.globalchalet.net/Authors/Startup%20Collection/%5BCusumano,%202004%5D%20The%20Business%20of%20Software.pdf>.
4. International Organization for Public-Private Cooperation Word economic forum. Retrieved March 4, 2018, from <http://reports.weforum.org/global-information-technology-report-2016/networked-readiness-index>.
5. Nambisan S. (2001). Why Service Business are not Product Businesses. MIT Sloan Management Review, 42 (4), 72-80.
6. Price water house Coopers. Retrieved April 10, 2018, from <https://www.pwc.com/gx/en.html>.

Submitted 18.09.2018

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

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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