

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 4 рази на рік

№ 1

2023

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

Л.М. Вихор

А.О. Снарський

В.В. Лисько

Б.І. Стадник

С.В. Мельничук

О.І. Рогачова

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

Ю. Грін, *Німеччина*

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*

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

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

Адреса редакції:
Україна, 58002, м. Чернівці, Головоштамт, 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: 25.03.2023 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, 2023

ЗМІСТ

Теорія

- Горський П.В.* Теоретичні моделі граткової теплопровідності монокристалічного телуриду вісмуту 5
- Дейбук В.Г.* Фазова стабільність термоелектричних тонких плівок $ZnSb-SnTe$ 13

Матеріалознавство

- Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р.* Теоретичні моделі впорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 3. Хімічний зв'язок та діаграми стану $Cd-Zn-Sb$ 22
- Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Демченко П.Ю., Горинь А.М., Луковський Т.І.* Експериментальні дослідження властивостей нового термоелектричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ 31
- Корон М.М.* Машинне навчання в термоелектричному матеріалознавстві 43

Конструювання

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Лисько В.В.* Комп'ютерне проектування термоелектричного конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань 55
- Рибчаков Д.С.* Комп'ютерний метод опису технологій та властивостей термоелектричних матеріалів на основі Bi_2-Te_3 , отриманих методом екструзії 66
- Константинович І.А., Кузь Р.В., Маханець О.М., Черкез Р.Г.* Секційні генераторні термоелементи в магнітному полі 75

Термоелектричні вироби

- Анатичук Л.І., Ріферт В.Г., Барабаш П.О., Десятерик Р.В., Соломаха А.С., Розвер Ю.Ю., Петренко В.Г.* Експлуатаційні випробування термоелектричного теплового насосу для відцентрової дистиляції стічних вод космічної системи життєзабезпечення 82
- Анатичук Л.І., Лисько В.В.* Про проектування окопного термоелектричного джерела тепла та електрики 93
- Правила оформлення статті 101

УДК 537.32

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

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

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



Горський П.В.

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ГРАТКОВОЇ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

В ізотропному наближенні враховано вплив реальної густини фононних станів на граткову теплопровідність монокристалічного телуриду вісмуту у рамках двох модельних підходів. Спочатку задачу розглянуто у ізотропному наближенні, а потім наближено враховано шарувату структуру та анізотропію. Показано, що реальна густина фононних станів майже не змінює температурної залежності граткової теплопровідності телуриду вісмуту як в площині шарів(спайності) так і перпендикулярно до неї порівняно з Дебаївською густиною фононних станів. Ця слабкість пояснюється тим, що зумовлена безпосередньо густиною фононних станів зміна диференціального теплоємнісного внеску у теплопровідність компенсується впливом цієї щільності на розсіювання, який зумовлений нелінійною залежністю хвильового вектора від частоти, відмінністю групової швидкості звуку від фазової та істотним зростанням коефіцієнта перекидання. Отримані результати перебувають не лише у якісній, а й у задовільній кількісній згоді з теоретичними дослідженнями попередніх авторів та експериментом. Це дозволяє сподіватись, що реальна густина фононних станів не справлятиме істотного впливу на термомеханічні деформації термоелектричних гілок у порівнянні з Дебаївською густиною фононних станів.

Ключові слова: циклічна стійкість термоелементів, надійність термоелектричних гілок, термомеханічні напруги, теплопровідність, реальна і Дебаївська щільності фононних станів, нормальні процеси, процеси перекидання.

В основному зусилля матеріалознавців і на сьогодні спрямовано на підвищення термоелектричної добротності і ефективності термоелектричних матеріалів. При цьому одним з основних шляхів такого підвищення вважається зниження теплопровідності, зокрема її граткової складової. Але такий шлях перебуває у певній суперечності з міркуваннями механічної надійності термоелектричних матеріалів. Цю суперечність можна пояснити на основі фізичної моделі, зображеної на рис. 1.

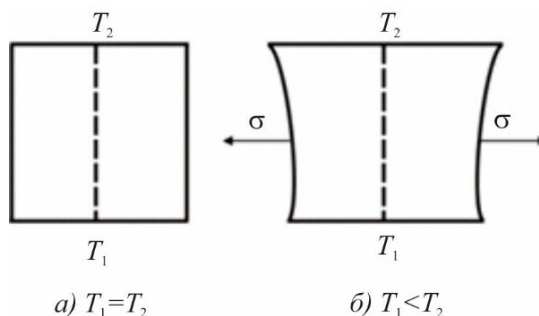


Рис. 1. Фізична модель температурної деформації термоелектричної гілки.

Якщо градієнт температури відсутній, то термомеханічних напружень не виникає. Але за наявності градієнта температури напружень не виникає лише тоді, коли термоелектрична гілка розширюється вільно. Але в реальності вона прикріплена торцевими гранями до антидифузійного шару, комутації і керамічних пластин. Якщо закріплення є абсолютно жорстким, то у відповідності з узагальненим законом Гука [1] виникає згинальне напруження, яке дорівнює:

$$\sigma = \frac{E\alpha_T\Delta T}{1-\nu}, \quad (1)$$

де E, α_T, ν – відповідно модуль Юнга, коефіцієнт лінійного розширення та коефіцієнт Пуассона термоелектричного матеріалу, ΔT – перепад температури на гілці. Це згинальне напруження не повинно перевищувати міцності кристалу на розтріскування σ_f [2]. З іншого боку за одного і того самого теплового потоку перепад температури тим менший, чим більша теплопровідність κ . Тому вводять так званий критерій опору термоудару [2], який дорівнює:

$$R = \frac{E\alpha_T}{(1-\nu)\kappa\sigma_f}. \quad (2)$$

Вважається, що він повинен бути якомога меншим. З іншого боку висока добротність термоелектричного матеріалу передбачає низьке значення κ , тобто високе значення R . Цим і пояснюється згадана на початку статті суперечність, яка і обумовлює актуальність і саму постановку даного дослідження, тому що виникає завдання пошуку шляхів досягнення безпечного «компромісного» значення κ . З цього випливають об'єкт і предмет дослідження.

Об'єктом дослідження є монокристалічний телурид вісмуту. Предметом дослідження є вплив реальної щільності фононних станів та анізотропії фононного спектру на його ґраткову теплопровідність.

Результати дослідження та їх обговорення

У даній роботі це дослідження проведене для монокристалічного телуриду вісмуту, причому при розрахунку ґраткової теплопровідності враховувався вплив на неї нормального розсіювання і розсіювання з перекиданням фононів одного на одному. Останнє важливе, тому що саме воно забезпечує скінчене значення теплопровідності. В разі суто нормального розсіювання зберігається сумарна енергія і сумарний квазіімпульс кожної трійки фононів, а отже, і імпульс фононної підсистеми кристалу в цілому. Таким чином, має місце своєрідна «надтеплопровідність», яка до певної міри аналогічна надпровідності, і, отже, ґраткова теплопровідність буде безмежною, якщо немає інших механізмів розсіювання фононів. За наявності процесів перекидання енергія зберігається, а квазіімпульс зберігається, як прийнято говорити, з точністю до вектора оберненої ґратки. Але саме поняття оберненої ґратки має зміст лише при врахуванні атомної структури матерії. В «істинно» суцільному середовищі фононна теплопровідність повинна бути безмежною, якщо немає інших механізмів розсіювання фононів.

У статті [3] наведено загальні формули для теплопровідності кристалічної ґратки у випадку, коли закон дисперсії акустичних фононів є лінійним, а ізочастотна поверхня фононів – сферою, і, отже густина фононних станів описується моделлю Дебая, тобто є квадратичною функцією частоти. При цьому їх виведено для простої кубічної ґратки з одним атомом у елементарній комірці. Нам необхідно модифікувати ці формули для випадку довільної структури

кристалічної ґратки, довільного енергетичного спектру фононів, і отже, довільної частотної залежності щільності фононних станів. При цьому, маючи інформацію не про фононний спектр в цілому, а лише про частотну залежність щільності фононних станів, ми можемо зробити це у ізотропному наближенні. Це наближення попри анізотропію кристалу телуриду вісмуту доволі часто використовується при розрахунках його термоелектричних характеристик. Ми вимушені робити так ще й тому, що відповідність між фононним спектром кристалу і густиною фононних станів, яка йому відповідає, не є взаємно однозначною. Це означає що, знаючи фононний спектр кристалу, завжди можна знайти відповідну йому густину фононних станів. А от однозначно здійснити обернену операцію в загальному випадку неможливо. Але її можливо здійснити в ізотропному випадку, коли ізочастотна поверхня є сферою.

Отже, модифікацію відповідних формул почнемо з відновлення енергетичного спектру за його густиною станів. В ізотропному випадку з вимоги збереження кількості фононних станів впливає така формула для радіусу ізочастотної поверхні, яка відповідає частоті ω :

$$k_0(\omega) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \int_0^{\omega} g_{ph}(\omega) d\omega} . \quad (3)$$

У так званому нормованому вигляді дане співвідношення можна подати так:

$$K(x) = \sqrt[3]{3 \int_0^x f(y) dy} , \quad (4)$$

де x – частота фононів, нормована на їх максимальну частоту, $f(x)$ – густина фононних станів, нормована на її максимальне значення у відповідності з моделлю Дебая, $K(x)$ – квазіімпульс фонуна, нормований на його значення, яке відповідає максимальній частоті фонуна у відповідності з моделлю Дебая. Окрім того врахуємо, що як у загальній формулі для ґраткової теплопровідності, так і в наведених у статті [3] формулах для ймовірностей нормального розсіювання фононів і їх розсіювання з перекиданням фігурують не лише частота і хвильовий вектор фононів, але й швидкість звуку у кристалі, яка, вочевидь, є груповою швидкістю. З іншого боку прямим чином з пружними константами кристалу пов'язана не групова, а фазова швидкість звуку. Тому нам потрібна ще нормована на фазову швидкість звуку у моделі Дебая групова швидкість звуку для реального фононного спектру. Зі співвідношення (4) неважко отримати наступний вираз для нормованої групової швидкості звуку:

$$v_g(x) = \frac{f(x)}{K^2(x)} . \quad (5)$$

Враховуючи сказане вище і модифікуючи відповідним чином відомі з [3] формули для ймовірностей нормального розсіювання фононів і їх розсіювання з перекиданням, отримаємо наступну формулу для теплопровідності монокристалу з реальним фононним спектром в ізотропному наближенні:

$$\kappa_l = \frac{3h^2 \rho s^4 \omega_{\max}}{16\gamma^2 k^2 T^3} \int_0^1 \frac{f^2(x) x^2 \exp(x/\theta)}{K^2(x) [\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_l(x)} + \frac{2}{Q_t(x)} \right) dx , \quad (6)$$

де $\rho, s, \omega_{\max}, \gamma, T$ – відповідно густина кристалу, фазова швидкість звуку, максимальна частота

фононів, параметр Грюнайзена і температура, $\theta = T/T_D$, T_D – температура Дебая, решту позначень пояснено вище, або вони є загальноприйнятими. Окрім того:

$$Q_l(x) = f(x)K^2(x) + \mu \frac{x^2}{K(x)}, \quad (7)$$

$$Q_t(x) = 3.125\theta^3 \frac{f^4(x)}{K^7(x)} + \mu \frac{x^2}{K(x)}, \quad (8)$$

μ – коефіцієнт перекидання, який підбирається так, щоб теорія співпадала з експериментом, оскільки його теоретична оцінка, зроблена лише для простої кубічної ґратки з одним атомом в елементарній комірці, придатна навіть не для всіх речовин з такою ґраткою. Підбирали даний коефіцієнт і автори праці [4]. При цьому вирази (7) і (8) описують притаманне монокристалічному матеріалові розсіювання відповідно поздовжніх і поперечних фононів одного на одному внаслідок ангармонізму теплових коливань ґратки, причому члени у них, які не містять коефіцієнту перекидання, описують нормальні процеси. Вони впливають на загальну теплопровідність внаслідок перенормування часу між зіткненнями фононів.

У моделі Дебая формула (6) набуде вигляду:

$$\kappa_l = \frac{3h^2 \rho s^4 \omega_{\max}}{16\gamma^2 k^2 T^3} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{x^4 + \mu x} + \frac{2}{(3.125\theta^3 + \mu)x} \right) dx \quad (9)$$

Реальну [5] і Дебайівську щільності фононних станів для телуриду вісмуту та відповідні до них залежності хвильового вектора від частоти у відповідності з (4) наведено на рис. 1.

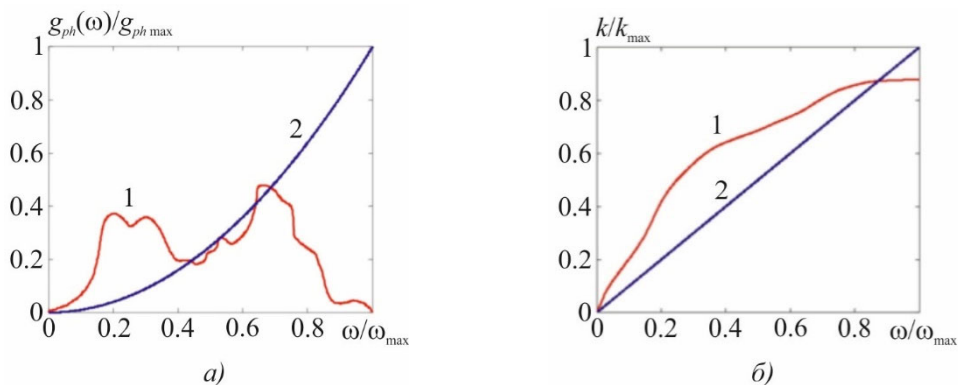


Рис. 1. а) реальна (крива 1) і Дебайівська (крива 2) густини фононних станів у телуриді вісмуту;
б) відповідні їм залежності хвильового вектора від частоти

Але виникає ще питання про те, яка саме фазова швидкість звуку повинна фігурувати у формулах (4) і (7). Відповідь на це питання наступна. Оскільки температура Дебая експериментально визначається на основі калориметричних вимірювань і є скаляром, то і в якості фазової швидкості звуку повинна фігурувати швидкість, яку має певний зміст назвати калориметричною. Вона не обов'язково повинна бути пов'язана якимось однозначним співвідношенням з пружними сталими кристалу, але повинна бути однозначно пов'язана з кількістю фононних станів у моделі Дебая. Встановимо цей зв'язок для телуриду вісмуту.

Якщо калориметрична температура Дебая дорівнює T_D , то $\omega_{\max} = 2\pi kT_D/h$, і, отже радіус сфери Дебая дорівнює

$$k_D = \frac{2\pi kT_D}{hs}. \quad (10)$$

Тоді об'єм цієї сфери повинен дорівнювати кількості фононних станів у одиниці об'єму кристалу. А ця кількість – це кількість степенів вільності на одиницю об'єму кристалу. Враховуючи ту обставину, що молекула телуриду вісмуту складається з п'яти атомів, на неї припадає 6 степенів вільності. Таким чином, отримуємо наступне співвідношення для визначення S :

$$\frac{4}{3} \left(\frac{2\pi kT_D}{hs} \right)^3 = \frac{6N_A \rho}{M}, \quad (11)$$

де M – молекулярна маса телуриду вісмуту, інші позначення пояснено вище, або вони є загальноприйнятими. Тому

$$s = \frac{2\pi kT_D}{h} \sqrt[3]{\frac{M}{4.5N_A \rho}}. \quad (12)$$

Відповідні до двох розглянутих моделей температурні залежності ґраткової теплопровідності телуриду вісмуту у площинах спайності і перпендикулярно до них наведено на рис. 2.

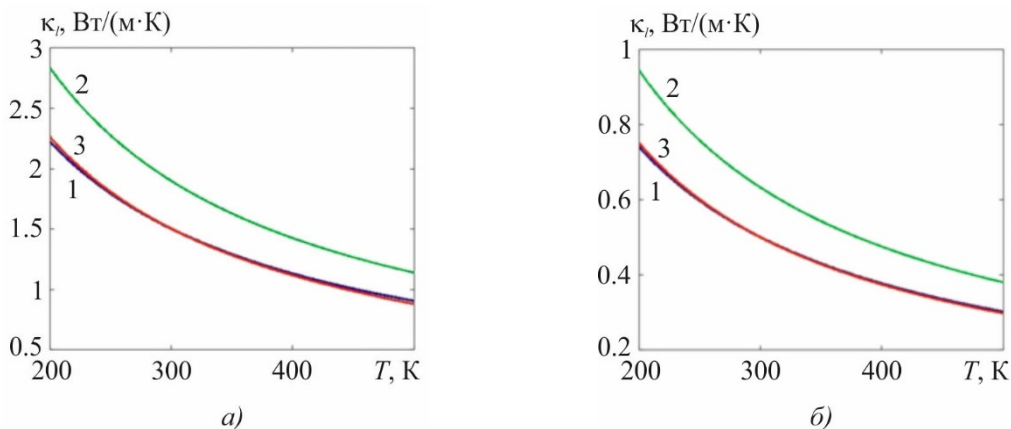


Рис. 2. Температурні залежності ґраткової теплопровідності в ізотропному наближенні:

а) у площинах спайності, б) перпендикулярно до них:

1 – у моделі Дебая; 2 – для реального фононного спектру з урахуванням

його впливу лише на теплоємнісний диференціальний внесок у теплопровідність;

3 – для реального фононного спектру з урахуванням його впливу як на теплоємнісний диференціальний внесок так і на розсіювання фононів одного на одному

за рахунок ангармонізму теплових коливань ґратки.

З рисунка видно, що для обох моделей щільності фононних станів, одна з яких, а саме зображена кривою 1 на рис. 2, визначалась експериментально, теплопровідності як у площинах спайності, так і перпендикулярно до них в усьому дослідженому інтервалі температур слабо відрізняються між собою, хоч у моделі Дебая за низьких температур обидві компоненти тензору

теплопровідності дещо менші, а за високих – дещо більші, ніж для реального фононного спектру. Але ці відмінності настільки незначні, що не можуть справити істотного впливу на термомеханічні напруження у термоелектричних гілках. На перший погляд такі незначні відмінності можуть видатись незрозумілими. Але слід мати на увазі, що відмінність у диференціальних теплоємнісних внесках у теплопровідність для зазначених моделей компенсується відмінністю у проявах розсіювання фононів одного на одному, яка зумовлена: 1) нелінійним зв'язком між частотою і хвильовим вектором для реальної моделі щільності фононних станів; 2) відмінністю групової швидкості звуку від фазової для реальної моделі щільності фононних станів; 3) відмінністю коефіцієнтів перекидання у реальній і Дебаївській моделях щільності фононних станів. Це видно з порівняння кривих 1 і 3 з кривою 2 на кожному з рисунків. З іншого боку, якби реальна густина фононних станів впливала лише на теплоємнісний диференціальний внесок у теплопровідність, то теплопровідність була б приблизно у 1.27 – 1.5 рази більшою, ніж у моделі Дебая. А це дозволяло б сподіватись на певне зниження термомеханічних напружень у термоелектричних гілках, хоч і за рахунок деякої втрати термоелектричної добротності і ефективності матеріалу.

Зауважимо, що при побудові графіків ми використали такі значення параметрів Bi_2Te_3 : $\rho = 7850 \text{ кг/м}^3$, $M = 801$, $T_D = 155 \text{ К}$, $\gamma = 1.4$. Анізотропія теплопровідності за 300 К приймалась рівною 3 [6] і для обох моделей щільності фононних станів враховувалась виключно через анізотропію коефіцієнта перекидання.

Торкаючись більш повного співставлення результатів наших розрахунків з експериментом, зазначимо, що отримане нами розрахункове значення теплопровідності телуриду вісмуту за 200 К відрізняється від експериментального, яке у відповідності з даними [6, 7] складає 2.1 Вт/(м·К), приблизно на 5.7% у бік збільшення, що можна вважати задовільним. Однак з цього приводу слушно зробити таке зауваження. Прямої експериментальної методики відокремлення граткової частини теплопровідності від теплопровідності, зумовленої вільними носіями заряду, не існує. Тому це відокремлення виконується суто розрахунковим шляхом на підставі певних припущень про зонний спектр матеріалу та механізми розсіювання вільних носіїв заряду в ньому. Аналізом достовірності такого роду припущень, зроблених у праці [7], ми не займались.

Висновки

1. В ізотропному наближенні показано, що реальна густина фононних станів у порівнянні з Дебаївською слабо впливає на граткову теплопровідність монокристалічного телуриду вісмуту в інтервалі температур між 200 і 500 К як у площинах спайності так і перпендикулярно до них. Малі відмінності між Дебаївською і реальною густина фононних станів з точки зору їх впливу на теплопровідність можна пояснити тим, що зумовлені розглянутими густина фононних станів відмінності у диференціальних густина внесках у теплопровідність компенсуються відмінностями у групових швидкостях звуку та характеристиках зумовленого ангармонізмом теплових коливань гратки розсіювання фононів одного на одному, як нормального так і з перекиданням.
2. Параметр перекидання є анізотропним і залежить від вигляду щільності фононних станів, але не залежить від температури.
3. При розрахунках теплопровідності повинна братись до уваги фазова швидкість звуку, яка визначається через температуру Дебая і число степенів вільності фононної підсистеми.

4. Відмінності у густині фононних станів між реальною і Дебаївською моделями не можуть призвести до істотних відмінностей очікуваних значень термомеханічних напружень у термоелектричних гілках.
5. Результати розрахунків знаходяться не лише у якісній, але й у задовільній кількісній згоді з експериментальними даними.

Література

1. Писаренко Г.С. Опір матеріалів. / Г.С. Писаренко, О.Л. Квітка, Г.С. Уманський. – К.: Вища школа, 2004, 655 с.
2. Kim H.S. (2016). Engineering thermal conductivity for balancing between reliability and performance of bulk thermoelectric generators. *Advanced Functional Materials*, 26, 3678 – 3686.
3. Klemens P.D. (1958). *Thermal conductivity and lattice vibrational modes*. In: *Solid state physics*. Vol. 7. New York: Academic Press Inc., Publishers.
4. Da Silva L.W. (2004). Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 47, 2417 – 2435. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.11.024
5. Rauh H., Geick R., Kohler H. et al (1981). Generalized phonon density of states of the layer compounds Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and $Bi_2(Te_{0.5}Se_{0.5})_3$, $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$. *Sol. St. Phys.*, 14, 2705 – 2712.
6. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T. 2. Termoelektricheskiie preobrazovatelu energii [Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric energy converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka.
7. Goldsmid H.J. (1958). Heat conduction of bismuth telluride. *Proc. Phys. Soc. (London)*, 72, 17 – 26. <http://iopscience.iop.org/0370-1328/72/1/304>.

Надійшла до редакції: 04.01.2023.

Gorskyi P.V., DSc. (Phys-Math)^{1,2}

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
e-mail: gena.grim@gmail.com

THEORETICAL MODELS OF LATTICE THERMAL CONDUCTIVITY OF SINGLE-CRYSTAL BISMUTH TELLURIDE

In the isotropic approximation, the effect of the real density of phonon states on the lattice thermal conductivity of single-crystal bismuth telluride is taken into account within the framework of two model approaches. First, the problem is considered in the isotropic approximation, and then the layered structure and anisotropy are roughly taken into account. It is shown that the real density of phonon states almost does not change the temperature dependence of the lattice thermal conductivity of bismuth telluride both in the plane of the layers (cleavage) and perpendicular to it compared to the Debye density of phonon states. This weakness is explained by the fact that the change in the differential heat capacity contribution to thermal conductivity caused directly by the density of phonon states is compensated by the effect of this density on scattering, which is caused

by the nonlinear dependence of the wave vector on the frequency, the difference between the group velocity of sound and the phase velocity, and a significant increase in the Umklapp coefficient. The obtained results are not only in qualitative, but also in satisfactory quantitative agreement with the theoretical studies of previous authors and the experiment. This allows us to hope that the real density of phonon states will not have a significant effect on the thermomechanical deformations of thermoelectric legs in comparison with the Debye density of phonon states.

Key words: cyclic stability of thermoelements, reliability of thermoelectric legs, thermomechanical stresses, thermal conductivity, real and Debye densities of phonon states, normal processes, Umklapp processes.

References

1. Pysarenko H.S. (2004). *Opir materialiv [Resistance of materials]*. Kyiv; Vyshcha shkola. [in Ukrainian].
2. Kim H.S. (2016). Engineering thermal conductivity for balancing between reliability and performance of bulk thermoelectric generators. *Advanced Functional Materials*, 26, 3678 – 3686.
3. Klemens P.D. (1958). *Thermal conductivity and lattice vibrational modes*. In: *Solid state physics*. Vol. 7. New York: Academic Press Inc., Publishers.
4. Da Silva L.W. (2004). Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 47, 2417 – 2435. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.11.024
5. Rauh H., Geick R., Kohler H. et al (1981). Generalized phonon density of states of the layer compounds Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and $Bi_2(Te_{0.5}Se_{0.5})_3$, $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$. *Sol. St. Phys.*, 14, 2705 – 2712.
6. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T. 2. Termoelektricheskiie preobrazovatelу energii [Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric energy converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka.
7. Goldsmid H.J. (1958). Heat conduction of bismuth telluride. *Proc. Phys. Soc. (London)*, 72, 17 – 26. <http://iopscience.iop.org/0370-1328/72/1/304>.

Submitted: 04.01.2023.



Дейбук В.Г.

Дейбук В.Г., доктор фіз.-мат. наук., професор^{1,2}

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

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: v.deibuk@chnu.edu.ua

ФАЗОВА СТАБІЛЬНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК $ZnSb-SnTe$

У статті теоретично досліджено фазову стабільність тонких плівок псевдобінарних напівпровідникових сплавів $ZnSb-SnTe$. Отримані $T-x$ фазові діаграми дозволили передбачити існування широкого інтервалу незмішуваності. Врахування малих внутрішніх напружень та впливу кварцової підкладки не призвело до істотних змін фазової діаграми залежно від товщини плівки. Показано, що процеси спінодального розпаду, спричинені відпадом при $T = 225$ °С у сплавах $(ZnSb)_{1-x}(SnTe)_x$ при $x = 0.27$, призводять до мікроструктурної еволюції з утворенням виділень металевої фази $SnSb$. Цей факт добре узгоджується з експериментальними дослідженнями розглянутих тонких плівок і є причиною різкого зростання коефіцієнта потужності до 3383 мкВт/(м²К⁻¹) при 300 °С. Описані процеси рекристалізації є основним механізмом високих термоелектричних характеристик цього матеріалу. Бібл. 20, рис. 3.

Ключові слова: тонкі плівки, термоелектричні матеріали, спінодальний розпад, фазова стабільність.

Вступ

Останнім часом все більший інтерес викликають екологічні методи прямого перетворення теплової енергії в електричну [1, 2, 19]. До них належить термоелектричне перетворення на основі відомого ефекту Зеєбека. Цей метод характеризується відсутністю шкідливих виділень, компактністю та високою надійністю пристроїв, а також широким діапазоном робочих температур [1, 2]. Добре відомі об'ємні напівпровідникові термоелектричні матеріали, такі як $Bi-Te-Sb$, $SnSe-SnTe$, $PbTe$, $Si-Ge$, $Ge-Te$, $ZnSb-CdSb$ [1, 3] та ін., поряд з високою ефективністю, мають також декілька істотних недоліків, пов'язаних з термодинамічною нестабільністю при температурах вище 600 °С, що призводить до обмеженого практичного використання. Водночас тонкоплівкові термоелектричні матеріали [4–6] відносно легко синтезуються на різноманітних підкладках, мають низьку вартість і вагу, що дозволяє широко використовувати їх для якісних мініатюрних пристроїв. Термоелектричні перетворювачі будуть особливо ефективними для живлення пристроїв Інтернету речей, утилізації теплових викидів від автомобілів, ТЕС тощо.

Системи напівпровідникових сплавів утворюють клас перспективних термоелектричних матеріалів з високими показниками добротності [1].

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

де T – абсолютна температура, а три транспортні параметри (S , σ , k) взаємозалежні, що робить розробку матеріалів з високим ZT складним завданням.

За останні десять років прогрес у досягненні максимального значення ZT у напівпровідникових матеріалах у різних температурних областях досить істотний і значною мірою зумовлений підвищеною увагою до тонкоплівкових мікроелектронних термоелектричних пристроїв. Зокрема, в області низьких температур (тобто до 500 K), що особливо актуально для гнучкої інтегральної електроніки та різноманітних комп'ютерних застосувань [6, 20].

Нещодавно було показано [7], що добротність сплавів ZnSb-SnTe може збільшитись за рахунок утворення нанорозмірних виділень SnSb, які збільшують коефіцієнт потужності ($PF = S^2\sigma$) при 300 °C більш ніж у 7.7 рази. Чіткий фазовий перехід ізолятор-метал (ІМТ) був експериментально продемонстрований при складі SnTe $x = 0.27$ за допомогою теплових флуктуацій і еволюції мікроструктури тонких плівок $(ZnSb)_{1-x}(SnTe)_x$.

Дане дослідження має на меті дослідити термодинаміку змішування такої системи. Крім того, необхідно також оцінити вплив ефектів деформації в плівках через невідповідність ґраток сплаву та підкладки в області незмішуваності.

Аналіз змішуваності псевдо бінарних систем ZnSb-SnTe

Для термодинамічного опису псевдобінарних твердих розчинів розглянемо вільну енергію перемішування Гіббса. (ΔG) [8]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

де ΔH – ентальпія змішування, T – абсолютна температура, ΔS – ентропія змішування, яка в наближенні регулярного твердого розчину може бути записана [18]:

$$\Delta S = -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}. \quad (3)$$

Для опису ентальпії змішування найчастіше використовують дві моделі – модель регулярного розчину та модель «дельта-параметра решітки» (DLP) [9]. Відомо, що модель регулярного розчину добре описує термодинамічні властивості рідкої фази і має обмеження для випадку твердої фази, оскільки параметри взаємодії в моделі регулярного розчину залежать від складу сплаву (x).

У моделі DLP ентальпія змішування ΔH залежить лише від параметра ґратки (a), тому передбачається, що різниця між розмірами атомів, які мають спільну підґратку, є вирішальним фактором, який контролює вільну енергію змішування. Добре розроблені першопринципні методи є набагато складнішими і, як не дивно, не дають принципово кращих результатів [9]. Модель DLP — це напівемпірична модель для розрахунку фазових діаграм напівпровідників, яка була випробувана в багатьох напівпровідникових системах. Вона заснована на моделі Філіпса-Ван Вехтена [8], яка пов'язує енергію забороненої зони з довжиною ковалентного зв'язку в кожному кристалі в -2.5-му ступені. Подібним чином Стрінгфеллоу [9] пов'язав енергію атомізації ΔH^{at} з параметром решітки для III-V, II-VI, IV, оксиду та інших напівпровідникових сплавів, прийнявши співвідношення

$$\Delta H^{at} = K(a_0)^{-2.5}$$

Для твердого розчину $(ZnSb)_{1-x}(SnTe)_x$ ΔH можна записати у вигляді [5, 8]:

$$\Delta H = E(alloy) - xE(BC) - (1-x)E(AC) = \Omega x(1-x), \quad (4)$$

$$\Omega = K \frac{\Delta a^2}{a_{avg}^{4.5}}, \quad (5)$$

де K – параметр моделі, a_{avg} – усереднений параметр ґратки, Δa – різниця між параметрами ґратки сполук твердого розчину.

Оскільки параметри ґратки компонентів досліджуваного твердого розчину *ZnSb-SnTe* досить близькі [11-14], твердий розчин можна вважати практично ідеальним, а параметр взаємодії Ω та ентальпія змішування ΔH мають додатні значення. Тому твердий розчин буде зазнавати спінодального розпаду за умови, що крива залежності вільної енергії від складу має точку перегину. Саму лінію спінодалі важко виміряти експериментально, тому її часто апроксимують хімічною спінодаллю, яка задається геометричним місцем точок $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$ [5, 8]. Продуктами спінодального розпаду є два твердих розчини різного складу. Критерій стійкості псевдобінарних сплавів можна записати як $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$. Область нестабільності визначається як геометричне місце точок, для яких виконується умова $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$.

Фазова діаграма температура–склад *ZnSb-SnTe* (рис. 1) містить розрив змішуваності: область, де *ZnSb* і *SnTe* не розчиняються один в одному, і багата на *ZnSb* фаза може випадати з нанопреципітатів *SnSb* під час процесу кристалізації. Твердий розчин може бути нестабільним або метастабільним у межах розриву змішуваності щодо розділення фаз; межа між цими двома областями називається спінодальною лінією. За межами спінодалі твердий розчин є метастабільним, а розділення фаз відбувається за механізмом зародження та росту.

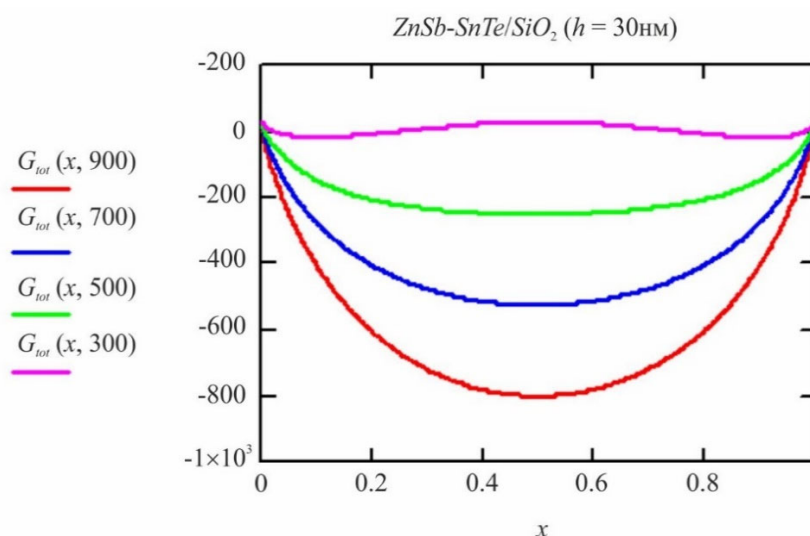


Рис. 1. Вільна енергія змішування Гіббса ΔG тонких плівок *ZnSb-SnTe* як функція складу x *SnTe* при $T = 300, 500, 700$, та 900 К.

Вільна енергія Гіббса утворення твердих розчинів *ZnSb-SnTe* суттєво відрізняється від ідеальної форми, змінюючи знак зі зміною складу x . Існування додатної області залежності $\Delta G(x)$ може призвести до розкладання твердого розчину в певному інтервалі температур нижче критичної T_c . Для об'ємного твердого розчину, крім хімічної частини вільної енергії, необхідно взяти до уваги також пружну складову, що впливає з вимоги когерентного спряження фаз з урахуванням кристалічної анізотропії [8, 9]. Усередині спінодалі твердий розчин нестійкий, і фазовий поділ відбувається внаслідок спінодального розпаду. Схематичне зображення проміжку незмішуваності показано на рис. 2.

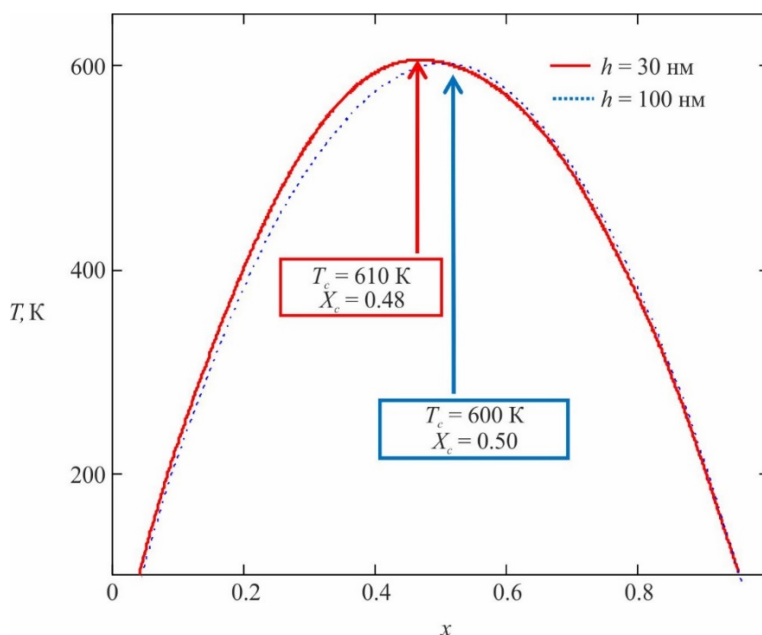


Рис. 2. Розраховані спінодальні криві тонких плівок ZnSb-SnTe/SiO₂ товщиною 30 нм (червона крива) та 100 нм (блакитна пунктирна крива).

Розрахована фазова діаграма ($T-x$) системи сплаву ZnSb-SnTe, що містить MG (нестабільний твердий розчин). Нанопреципітати SnSb, які експериментально спостерігаються в ZnSb-SnTe, є наслідком хімічної термодинаміки змішування в цій системі [7].

Врахування пружної енергії при спінодальному розпаді тонких плівок ZnSb-SnTe/SiO₂

Для об'ємного твердого розчину, крім хімічної, необхідно враховувати пружну складову вільної енергії. Коли сплав має форму тонкої епітаксіальної плівки і термодинамічний процес включає утворення дислокацій невідповідності, у плівці виникають двовісні деформації розтягу та стиску ε внаслідок невідповідності між постійними ґратки сплаву (a_{alloy}) та матеріалу підкладки (a_{sub}): $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$.

У загальному випадку енергію пружної деформації одиниці об'єму деформованої плівки можна записати у вигляді [10]:

$$E_s = \frac{1}{2} (\sigma_x \varepsilon_x + \sigma_y \varepsilon_y + \sigma_z \varepsilon_z + \tau_{xy} \gamma_{xy} + \tau_{yz} \gamma_{yz} + \tau_{xz} \gamma_{xz}), \quad (6)$$

де $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ – нормальні напруги; $\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{xz}$ – напруги зсуву; $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ – нормальні деформації; $\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{xz}$ – деформації зсуву. Зазвичай вважається, що при епітаксіальному рості через невідповідність між постійними ґратки підкладки-плівка виникають лише нормальні деформації та напруги вздовж двох перпендикулярних осей у площині плівки (001).

Враховуючи зв'язок між нормальними деформаціями та напруженнями на основі закону Гука, отримуємо:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= c_{11}\varepsilon_x + c_{12}\varepsilon_y + c_{13}\varepsilon_z \\ \sigma_y &= c_{12}\varepsilon_x + c_{22}\varepsilon_y + c_{23}\varepsilon_z \end{aligned}, \quad (7)$$

де у випадку однакової симетрії матеріалу плівки та підкладки компоненти відносної деформації

$$\varepsilon_x = \frac{a_{alloy} - a_{sub}}{a_{sub}}, \quad \varepsilon_y = \frac{b_{alloy} - b_{sub}}{b_{sub}}. \quad (8)$$

Для орторомбичних кристалів матриця пружних модулів містить дев'ять незалежних компонент [5, 12, 13]:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Компоненти тензору напруги перпендикулярному до площини плівки напрямку (z) можуть бути записані:

$$\sigma_z = c_{13}\varepsilon_x + c_{23}\varepsilon_y + c_{33}\varepsilon_z. \quad (10)$$

Беручи до уваги той факт, що для вільного ростового напрямку плівки $\sigma_z = 0$, із (10) отримаємо:

$$\varepsilon_z = -\frac{c_{13}}{c_{33}}\varepsilon_x - \frac{c_{23}}{c_{33}}\varepsilon_y. \quad (11)$$

Таким чином, для енергії пружної деформації одиниці об'єму епітаксiальної плівки (6), з урахуванням (10) – (11) можна записати:

$$E_s = \frac{1}{2}(\sigma_x\varepsilon_x + \sigma_y\varepsilon_y) = \frac{1}{2}\left(\left(c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}}\right)\varepsilon_x^2 + \left(c_{22} - \frac{c_{23}^2}{c_{33}}\right)\varepsilon_y^2 + 2\left(c_{12} - \frac{c_{13}c_{23}}{c_{33}}\right)\varepsilon_x\varepsilon_y\right). \quad (12)$$

У свою чергу повна вільна енергія Гіббса системи, що приходить на одиницю об'єму, є сумою хімічної енергії (ΔG) та пружної складової енергії (E_s):

$$G = N_v\Delta G + E_s \quad (13)$$

де N_v – кількість молей одиниці об'єму однорідного твердого розчину до розкладання. Аналіз вільної енергії Гіббса як функції складу твердого розчину та товщини плівки разом із критерієм стабільності дозволяє розрахувати межі розчинності. Параметри, використані для розрахунків, взяті з [18]. Залежність постійних ґратки від складу x враховували за правилом Вегарда, яке виконується для напівпровідникових твердих розчинів $(ZnSb)_{1-x}(SnTe)_x$ [7].

Описана ситуація спостерігається лише у випадку, коли товщина плівки (h) менша за критичну товщину (h_c). За умови $h > h_c$ у плівці відбуваються процеси пластичної релаксації з утворенням дислокацій невідповідності, причому чим товща плівка, тим менша її деформація [15 – 18]. Для визначення впливу цих ефектів на термодинамічну стійкість досліджуваних твердих розчинів зазначимо, що згідно з моделлю балансу сил, що діють на дислокації, можна записати:

$$\varepsilon_z = A / h, \quad (14)$$

тобто зі збільшенням товщини епітаксійної плівки величина відносної деформації зменшується і плівка поступово релаксує. Параметр A знайдемо з умови неперервності функції $\varepsilon(h)$ у точці $h = h_c$, тоді отримаємо

$$A = \varepsilon_{z \max} h_c. \quad (15)$$

Більшість напівпровідникових гетероепітаксій вирощуються на поверхні (001) підкладки, тому буде розглядатися саме така орієнтація. Теоретичний вираз для критичної товщини h_c можна отримати на основі двох різних наближень, відомих як теорії рівноваги критичної товщини [15]. Перше наближення ґрунтується на принципі мінімуму енергії та було вперше запропоновано Франком і Ван дер Мерве. Остання, відома як теорія балансу сил, належить Метьюзу і Блейкслі [16]. У наших розрахунках була використана модель балансу сил, у якій критичну товщину епішару можна оцінити згідно з [16]:

$$h_c = \left(\frac{b}{\varepsilon_m} \right) \frac{1}{8\pi(1+\nu)} \left[\ln \left(\alpha \frac{h_c}{b} \right) + \beta \right], \quad (16)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона, b – модуль вектора Бюргерса (Рис. 3). Оскільки в напівпровідникових шарах 60° дислокації невідповідності найчастіше зустрічаються в площині (001), вектор Бюргерса можна записати як $(a_{avg}/2) <110>$ [8, 9]. Напруження в області центру дислокації занадто високі, щоб їх коректно описати в рамках лінійної теорії пружності, тому ми ввели феноменологічний параметр β як міру цього відхилення.

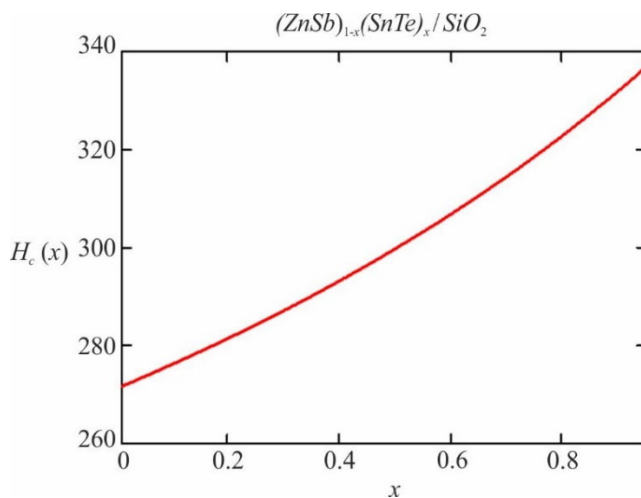


Рис. 3. Композиційна залежність критичної товщини h_c , Å тонких плівок ZnSb-SnTe/SiO₂.

Повернемося до фазових $T - x$ діаграм псевдобінарних тонких плівок ZnSb-SnTe/SiO₂. На рис. 2 наведено результати розрахунків для плівок товщиною 30 та 100 нм на підкладці SiO₂, що відповідає умовам експерименту [7]. Як видно з наших розрахунків, зі збільшенням товщини плівки критична температура спінодального розпаду знижується, і спінодаль набуває більш симетричної кривої. Зокрема, при $h = 30$ нм $T_c = 610$ К, $x_c = 0.48$; при $h = 100$ нм $T_c = 600$ К, $x_c = 0.5$. Водночас відпал плівок при ~ 225 °С призводить до початку розкладання сплаву ($x = 0.27$) з утворенням фази SnSb.

Як впливає з експериментальних досліджень [7], у високому коефіцієнті потужності 3383 мкВт/(м²К⁻¹) при 300 °С основною рушійною силою разом з переходом діелектрик-метал виявилось утворення нанопреципітатів металевої фази SnSb, що передбачено нашими розрахунками.

Висновки

На основі термодинамічного аналізу досліджено фазову стабільність плівок псевдобінарних напівпровідникових сплавів ZnSb-SnTe. Отримані $T - x$ фазові діаграми дозволили передбачити існування широкого інтервалу незмішуваності. Врахування малих внутрішніх напружень та впливу кварцової підкладки не призвело до істотних змін фазової діаграми залежно від товщини плівки. Процеси спінодального розпаду $(ZnSb)_{1-x}(SnTe)_x$ внаслідок відпалу при $T = 225\text{ }^\circ\text{C}$ у сплавах при $x = 0.27$ призводять до мікроструктурної еволюції з утворенням виділень металевої фази SnSb, що узгоджується з експериментальними дослідженнями. Останнє є причиною різкого зростання коефіцієнта потужності до $3383\text{ мкВт}/(\text{м}^{-1}\text{K}^{-1})$ при $300\text{ }^\circ\text{C}$, а описані процеси рекристалізації є основним механізмом високих термоелектричних характеристик цього матеріалу.

Автор вдячний академіку Л.І. Анатичуку за схвалення теми дослідження та інтерес до роботи. Дана робота частково підтримується e-COST Action CA20116.

Список використаних джерел

1. Anatyshuk L.I. and Vikhor L.N. *Thermoelectricity, vol. 4 Functionally Graded Thermoelectric Materials*. Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity. 2012.
2. Marciá-Barber E. *Thermoelectric Materials. Advances and Applications*. New York Taylor & Francis Group, Pan Stanford. 2015.
3. Urban J.J., Menon A.K., Tian Z., Jain A., Hippalgaonkar K. New horizons in thermoelectric materials: Correlated electrons, organic transport, machine learning, and more. *J. Appl. Phys.* 2019. 125 (5). 180902.
4. Li C., Jiang F., Liu C., Liu P., Xu J. Present and future thermoelectric materials toward wearable energy harvesting, *Applied Materials Today*. 2019. 15 (6). P. 543 – 557.
5. Deibuk V.G. Thermodynamic stability of thin CdZnSb epitaxial films, *J. Thermoelectricity*. 2017. 1. P. 44 – 52.
6. Li X., Cai K., Gao M., Du Y., Shen S. Recent advances in flexible thermoelectric films and devices, *Nano Energy*. 2021. 89A (11). 106309.
7. Wang G., Zhang Y., Lotnyk A., Shi H., Chen C. High thermoelectric performance in ZnSb-SnTe pseudo-binary materials, *Scripta Materialia*. 2021. 194 (3) 113670.
8. Chen A.-B., Sher A. *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering*. New York, Plenum Press, 2011.
9. Stringfellow G.B. Epitaxial growth of metastable semiconductor alloys, *J. Cryst. Growth*. 2021. 564 (6). 126065.
10. Landau L.D., and Lifshitz E.M. *Theory of Elasticity, Course of Theoretical Physics, Vol. 7*. London, Elsevier, 2005.
11. Zhang Y., Sun J., Shuai J., Tang X., Tan G. Lead-free SnTe-based compounds as advanced thermoelectrics, *Materials Today Physics*. 2021. 19 (7). 100405.
12. Ronneberger I., Zanolli Z., Wuttig M., Mazzarello R. Changes of Structure and Bonding with Thickness in Chalcogenide Thin Films, *Adv. Mater.* 2020. 32 (8). 2001033.
13. Hsu S.-C., Hong J.-Y., Chen C.-L., et al. The structures and thermoelectric properties of Zn-Sb alloy films fabricated by electron beam evaporation through an ion beam assisted deposition, *Applied Surface Science*. 2021. 540 (2). 148264.

14. Sarkar P., Pandey J., Ansari H.S. et al., Environment friendly SnTe thermoelectrics: Material to device, *AIP Conf. Proc.* 2020. 2265(11). 030628.
15. Beanland R., Dunstan D.J. & Goodhew P.J. Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy, *Advances in Physics*. 1996. 45(1). P. 87 – 146.
16. Dunstan D.J. Critical Thickness Theory Applied to Micromechanical Testing, *Adv. Eng. Mater.*, 2012. 14(3). P. 942 – 947.
17. Liu M., Ruan H., Zhang L., et al, Effects of misfit dislocation and film-thickness on the residual stresses in epitaxial thin film systems: Experimental analysis and modeling, *Journal of Materials Research*. 2012. 27 (11). P. 2737 – 2745.
18. The Materials Project. <https://next-gen.materialsproject.org/> (accessed January 11, 2024)
19. Yazawa K., Bahk J.-H., Shakouri A. *Thermoelectric Energy Conversion Devices and Systems. WSPC Series in Advanced Integration and Packing*. Singapore, World Scientific, 2021.
20. Ohkubo I., Murata M., Lima M.S.L., et al. Miniaturized in-plane π -type thermoelectric device composed of a II-IV semiconductor thin film prepared by microfabrication, *Materials Today Energy*. 2022. 28 (1). 101075.

Надійшла до редакції: 10.01.2023.

Deibuk V.G., DSc. (Phys-Math), professor^{1,2}

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
e-mail: v.deibuk@chnu.edu.ua

PHASE STABILITY OF THERMOELECTRIC ZnSb-SnTe THIN FILMS

The article theoretically studies the phase stability of thin films of pseudobinary semiconductor alloys ZnSb-SnTe. The obtained $T-x$ phase diagrams made it possible to predict the existence of a wide miscibility gap. Taking into account small internal stresses and the influence of the quartz substrate did not lead to significant changes in the phase diagram depending on the film thickness. It has been shown that spinodal decomposition processes caused by annealing at $T = 225^\circ\text{C}$ in $(\text{ZnSb})_{1-x}(\text{SnTe})_x$ alloys at $x = 0.27$ lead to microstructural evolution with the formation of precipitates of the SnSb metal phase. This fact is in good agreement with the experimental studies of the thin films considered and is the reason for the sharp increase in the power factor to $3383 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 300°C . The described recrystallization processes are the main mechanism for the high thermoelectric characteristics of this material. Bibl. 20, Fig. 3.

Key words: thin films, thermoelectric materials, spinodal decomposition, phase stability.

References

1. Anatyshchuk L.I. and Vikhor L.N. *Thermoelectricity, vol. 4 Functionally Graded Thermoelectric Materials*. Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity. 2012.
2. Marciá-Barber E. *Thermoelectric Materials. Advances and Applications*. New York Taylor &

- Francis Group, Pan Stanford. 2015.
- Urban J.J., Menon A.K., Tian Z., Jain A., Hippalgaonkar K. New horizons in thermoelectric materials: Correlated electrons, organic transport, machine learning, and more. *J. Appl. Phys.* 2019. 125 (5). 180902.
 - Li C., Jiang F., Liu C., Liu P., Xu J. Present and future thermoelectric materials toward wearable energy harvesting, *Applied Materials Today*. 2019. 15(6). P. 543 – 557.
 - Deibuk V.G. Thermodynamic stability of thin CdZnSb epitaxial films, *J. Thermoelectricity*. 2017. 1. P. 44 – 52.
 - Li X., Cai K., Gao M., Du Y., Shen S. Recent advances in flexible thermoelectric films and devices, *Nano Energy*. 2021. 89A(11). 106309.
 - Wang G., Zhang Y., Lotnyk A., Shi H., Chen C. High thermoelectric performance in ZnSb-SnTe pseudo-binary materials, *Scripta Materialia*. 2021. 194(3) 113670.
 - Chen A.-B., Sher A. *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering*. New York, Plenum Press, 2011.
 - Stringfellow G.B. Epitaxial growth of metastable semiconductor alloys, *J. Cryst. Growth*. 2021. 564(6). 126065.
 - Landau L.D., and Lifshitz E.M. *Theory of Elasticity, Course of Theoretical Physics*, Vol. 7. London, Elsevier, 2005.
 - Zhang Y., Sun J., Shuai J., Tang X., Tan G. Lead-free SnTe-based compounds as advanced thermoelectrics, *Materials Today Physics*. 2021. 19 (7). 100405.
 - Ronneberger I., Zanolli Z., Wuttig M., Mazzarello R. Changes of Structure and Bonding with Thickness in Chalcogenide Thin Films, *Adv. Mater.* 2020. 32 (8). 2001033.
 - Hsu S.-C., Hong J.-Y., Chen C.-L., et al. The structures and thermoelectric properties of Zn-Sb alloy films fabricated by electron beam evaporation through an ion beam assisted deposition, *Applied Surface Science*. 2021. 540 (2). 148264.
 - Sarkar P., Pandey J., Ansari H.S. et al., Environment friendly SnTe thermoelectrics: Material to device, *AIP Conf. Proc.* 2020. 2265 (11). 030628.
 - Beanland R., Dunstan D.J. & Goodhew P.J. Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy, *Advances in Physics*. 1996. 45(1). P. 87 – 146.
 - Dunstan D.J. Critical Thickness Theory Applied to Micromechanical Testing, *Adv. Eng. Mater.*, 2012. 14 (3). P. 942 – 947.
 - Liu M., Ruan H., Zhang L., et al, Effects of misfit dislocation and film-thickness on the residual stresses in epitaxial thin film systems: Experimental analysis and modeling, *Journal of Materials Research*. 2012. 27(11). P. 2737 – 2745.
 - The Materials Project. <https://next-gen.materialsproject.org/> (accessed January 11, 2024)
 - Yazawa K., Bahk J.-H., Shakouri A. *Thermoelectric Energy Conversion Devices and Systems. WSPC Series in Advanced Integration and Packing*. Singapore, World Scientific, 2021.
 - Ohkubo I., Murata M., Lima M.S.L., et al. Miniaturized in-plane π -type thermoelectric device composed of a II – IV semiconductor thin film prepared by microfabrication, *Materials Today Energy*. 2022. 28 (1). 101075.

Submitted: 10.01.2023.

УДК 537.32

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук¹

Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук²

Білинський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук¹

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;
e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, slotulo@gmail.com

² Військово-технічний університет ім. Ярослава Домбровського,
вул. ген. Сільвестра Каліського, 2, Варшава 46, 00-908, Польща,
e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ВПОРЯДКОВУВАНИХ СПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ. 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *Cd-Zn-Sb*

Побудовано схему розподілу фазових областей в системі Cd-Zn-Sb на основі ізотермічних перерізів проміжних бінарних сполук Cd-Zn, Cd-Sb, Zn-Sb. Представлено результати розрахунків ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в залежності від міжатомних віддалей в потрійній системі Cd-Zn-Sb.

Ключові слова: теоретичні моделі, хімічний зв'язок, діаграми стану, ефективні радіуси, енергії дисоціації, міжатомна взаємодія.

Вступ

Дана робота є продовженням розпочатих в [1] досліджень упорядковуваних сплавів антимоїдів кадмію статистично-термодинамічними методами і присвячена побудові теоретичних моделей упорядковуваних сплавів потрійних систем та діаграм стану *Cd-Zn-Sb* з позицій хімічного зв'язку.

Необхідність проведення таких досліджень зумовлена тим, що природа хімічного зв'язку в таких системах змінюється в межах від металевого до іонного, ковалентного та проміжного в шаруватих підгратках.

В свою чергу, зміна хімічного зв'язку відображається на зміні структури ближнього порядку міжатомної взаємодії, що в свою чергу пов'язане з особливостями діаграм стану та фазових перетворень як у твердому стані, так і в розплавах.

Однак слід зауважити, що послідовної теорії фазових перетворень ще немає. Саме тому в даній роботі було поставлено задачу: отримати теоретичні схеми діаграм стану потрійних систем *Cd-Zn-Sb* і провести розрахунки параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії.

Такий підхід дозволяє узагальнити експериментальні дані для бінарних діаграм стану (*Cd-Zn*, *Cd-Sb*, *Zn-Sb*) на випадок потрійних систем (*Cd-Zn-Sb*), а розрахунки параметрів хімічного зв'язку можуть бути використані для корегування фізико-хімічних властивостей отримуваних матеріалів.

Наявність такої інформації дає можливість наблизитися до розв'язків задач процесів плавлення та кристалізації потрійних систем.

Діаграми стану

Для розв'язку поставленої задачі необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану $Cd-Zn$, $Cd-Sb$, $Zn-Sb$ [2], фізико-хімічних властивостей та теоретичних досліджень квантових закономірностей вихідних компонентів [3, 4].

Узагальнення результатів досліджень діаграм стану проводилось шляхом побудови ізотермічних перерізів ($Cd-Zn$, $Cd-Sb$, $Zn-Sb$) та розв'язку оберненої задачі. Суть її полягає в тому, що на відміну від прямої задачі, коли дослідження складної системи проводиться шляхом її розбиття на більш прості, згідно встановлених правил та закономірностей, у випадку оберненої задачі вихідними даними було обрано елементи Cd , Zn , Sb та діаграми стану бінарних систем $Cd-Zn$, $Cd-Sb$, $Zn-Sb$. Далі на основі проаналізованих закономірностей проводилась побудова складових частин потрійної системи $Cd-Zn-Sb$. Новим в дослідженні потрійних систем антимонідів кадмію та цинку було те, що для розв'язання поставленої задачі використано метод триангуляції, заснований на геометричних властивостях трикутника [5].

Цей математичний підхід дає можливість розв'язати ряд задач фізики, хімії, математики. Зокрема в хімії, при вивченні діаграм стану потрійних систем такий підхід дозволяє провести розподіл таких систем з урахуванням хімічної взаємодії між елементами Cd , Zn , Sb , що знаходяться у вершинах трикутника (розчинності; заміщення; обміну; утворення сполук; утворення твердих розчинів та механічних сумішей), а параметри фазових перетворень знайти шляхом теоретичних розрахунків методами квантової хімії.

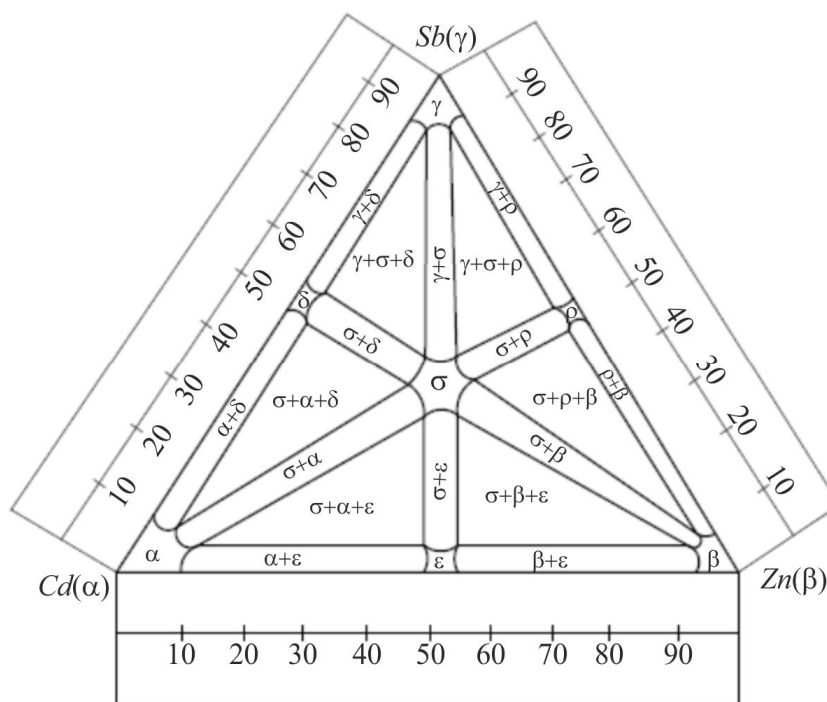


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей рівноваги $Cd-Zn-Sb$ у твердому стані.

При побудові теоретичної моделі *Cd-Zn-Sb* спочатку було дано аналіз бінарних діаграм стану і побудовано ізотермічні перерізи при різних температурах. Далі шляхом побудови конодних трикутників було визначено кількісні співвідношення співіснуючих фаз та встановлено межі рівноваги фаз в потрійних системах в областях рідина-кристал. Це дозволило передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення. Отримані результати приведено на рис. 1 – рис. 4, де введено наступні позначення: α – тверда фаза на основі *Cd*; β – тверда фаза на основі *Zn*; γ – тверда фаза на основі *Sb*; ϵ – тверда фаза на основі бінарних систем *Cd-Zn*; ρ – тверда фаза на основі бінарних систем *Zn-Sb*; δ – тверда фаза на основі бінарних систем *Cd-Sb*; σ – тверда фаза на основі потрійної системи *Cd-Zn-Sb*. *L* – рідка фаза.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей *Cd-Zn-Sb* у твердому стані. Потрійна система *Cd-Zn-Sb* поділилась на шість впорядкованих потрійних підсистем. Це дозволило розглядати міжатомну взаємодію в конкретній підсистемі як з позицій діаграм стану, так і хімічного зв'язку.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 300^\circ\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення компонентів *Cd*, *Zn*, *Sb* і в той же час вищою, за температуру першої евтектики системи *Cd-Zn*. Частина перерізу (35 %) *Cd-Zn* займає рідина *L*. Двофазна рівновага ($L + \alpha$), ($L + \epsilon$), здійснюється первинними кристаллами α і кристаллами ϵ (на основі сполук $Cd_n Zn_m$) і рідиною. Трифазна рівновага ($L + \epsilon + \beta$) здійснюється первинними кристаллами β , кристаллами ϵ і рідиною.

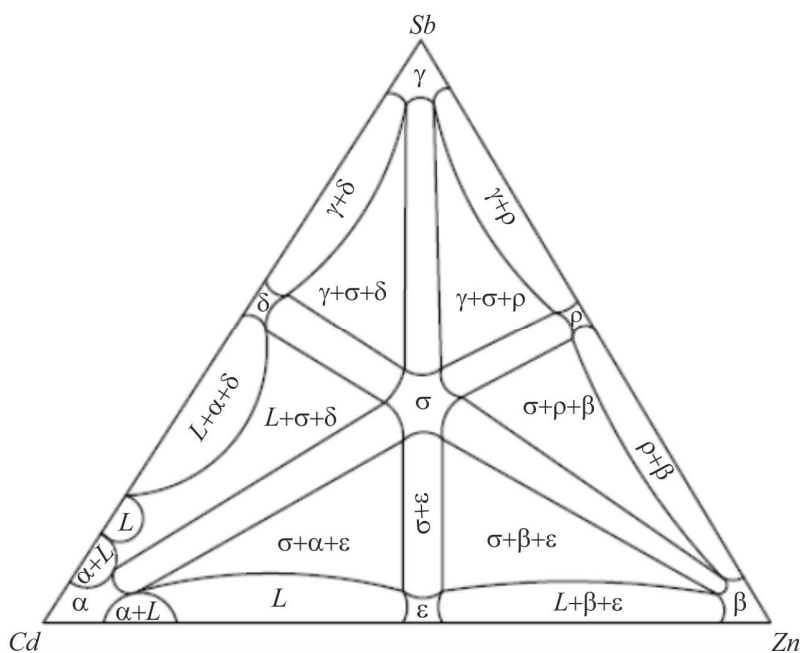


Рис. 2. Ізотермічний переріз *Cd-Zn-Sb* при $t = 300^\circ\text{C}$.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі 400°C , яка є нижчою за температуру плавлення *Zn* та *Sb*. Але вищою за температуру плавлення *Cd* (321°C). Більшу частину перерізу *Cd-Zn* займає рідина *L*, але на відміну від попереднього випадку, на перерізі присутні коноїдні трикутники з рівноважними фазами ($L + \epsilon + \delta$) та ($L + \epsilon + \rho$), які здійснюються кристаллами ($\epsilon + \delta$) та ($\epsilon + \rho$) на основі сполук *Cd-Sb* та *Zn-Sb* і рідиною *L*. Такий поділ потрійних систем на окремі участки подвійних діаграм стану дає можливість досліджувати тонку структуру охолодження і нагріву в залежності від ближнього порядку хімічного зв'язку.

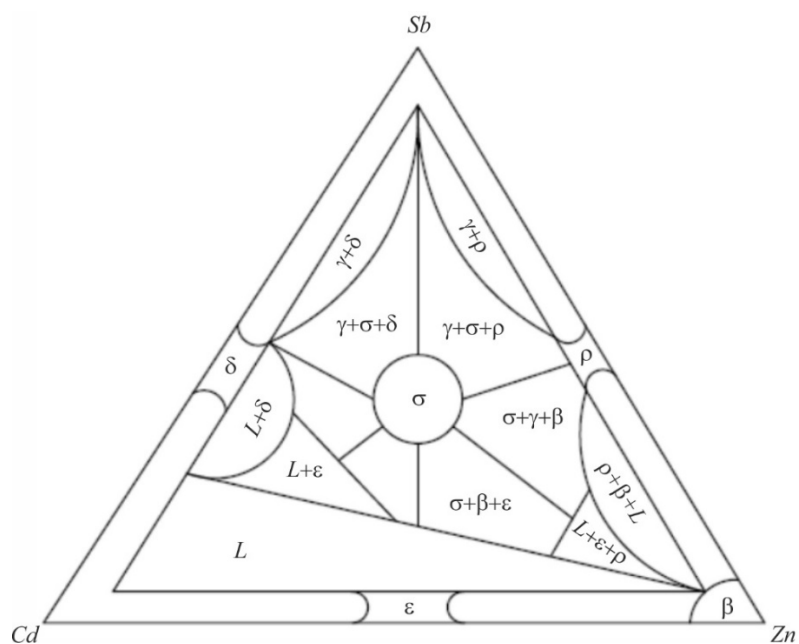


Рис. 3. Ізотермічний переріз Cd-Zn-Sb при $t = 400^{\circ}\text{C}$.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз при $t = 500^{\circ}\text{C}$, яка вища від температури плавлення Cd та Zn. Весь переріз Cd-Zn займає рідина, а на діаграмах Zn-Sb та Cd-Sb трифазні рівноваги представлені конодним трикутником із фазами $(L+\gamma+\rho)$.

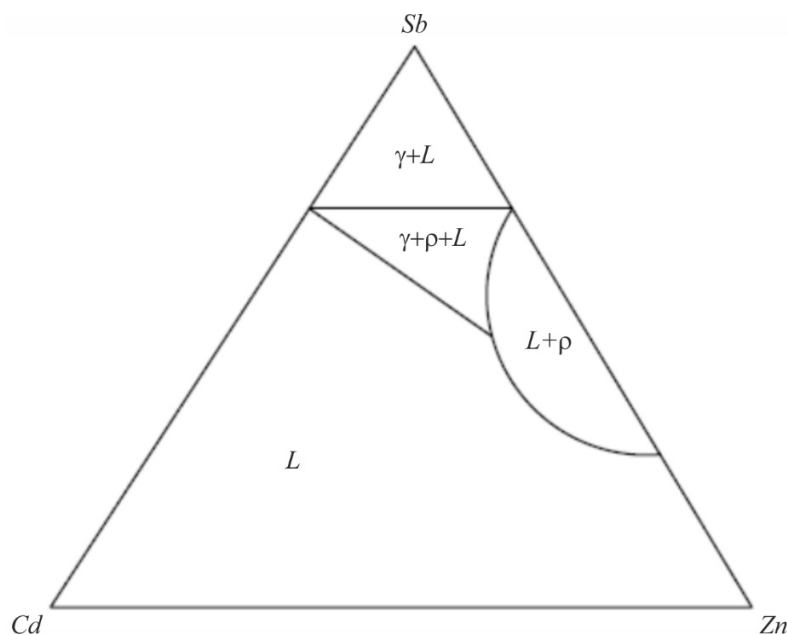


Рис. 4. Ізотермічний переріз Cd-Zn-Sb при $t = 500^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, приведені ізотермічні перерізи дають можливість:

1. Знайти межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал та між перетвореннями в твердому стані;
2. Розділити діаграми стану, що відповідають хімічним сполукам та твердим розчинам різних концентрацій і механічним сумішам;

3. Визначити кількісні співвідношення співіснуючих фаз;
4. Встановити структуру процесів охолодження і нагріву в залежності від ближнього порядку хімічного зв'язку.

Однак, необхідно мати на увазі, що результатів досліджень самих лише ізотермічних перерізів ще недостатньо для визначення температурних інтервалів фазових переходів в багатокомпонентних системах. Необхідні теоретичні розрахунки енергії міжатомної взаємодії в рідкій та твердій фазах, в залежності від міжатомних відстаней з позицій хімічного зв'язку.

Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядковуваних сплавів Cd-Zn-Sb

Сумісний розгляд методів експериментального та теоретичного підходів в кількісному методі розрахунку параметрів електронної будови речовини пов'язаний з появою якісно нових представлень, що не є результатом розвитку існуючих теорій, але й заперечують деякі з них.

Так утворення хімічного зв'язку супроводжується перебудовою валентних оболонок взаємодіючих атомів і приводить до необхідності використання ряду понять для їх описання. Незважаючи на недосконалість, з теоретичної точки зору, цих понять та інших емпіричних критеріїв їх позитивна роль в систематизації експериментальних даних і розвитку представлень про природу міжатомної взаємодії не викликає сумнівів.

Приведені в [6], рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів, енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків, що входять до складу потрійної системи Cd-Zn-Sb.

Аналітичні співвідношення, що відображають квантові закономірності міжатомної взаємодії, приведені в [6], дали можливість записати вираз для енергії хімічних зв'язків у вигляді:

$$D_{A-B}^O = \left(\frac{C_1(R_{UA}^0 + R_{UB}^0)}{\text{tg } \alpha_A + \text{tg } \alpha_B} \right) \left(\frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (1)$$

де $R_{UA(B)}^0$ – радіус атомів A(B) в незбудженому стані; $\text{tg } \alpha$ – відображає залежність іонного радіуса R_U від числа електронів на орбіталях зближуваних атомів; d_i – міжатомна відстань і-хімічного зв'язку; C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії; C_2 – коефіцієнт залежний від типу кристалічної структури та хімічного зв'язку.

Результат розрахунків приведені в таблиця 1 – 6. Значення коефіцієнтів C_1 і C_2 в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Таблиця 1

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Zn-Zn.

Параметри \ НГО Zn-Zn	Zn-Zn					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_U^{Zn}(\text{Å})$	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
$\Delta q_i(\varphi_i)$	-0.08	-0.18	-0.3	-0.4	-0.5	-0.6
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	1.268	1.166	1.128	1.091	1.057	1.025

Таблиця 2

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Zn-Cd.

Параметри \ НГО Zn-Cd	Zn-Cd					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{ij}^{Cd}(\text{Å})$	1.475	1.52	1.56	1.61	1.65	1.69
$R_{ij}^{Zn}(\text{Å})$	1.325	1.38	1.44	1.49	1.55	1.61
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.1	-0.025	-0.15	-0.28	-0.4	-0.52
$D(\varphi_i)$ eV	1.471	1.422	1.376	1.332	1.291	1.253

Таблиця 3

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Zn-Sb.

Параметри \ НГО Zn-Sb	Zn-Sb					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{ij}^{Zn}(\text{Å})$	1.36	1.42	1.485	1.55	1.615	1.68
$R_{ij}^{Sb}(\text{Å})$	1.44	1.48	1.515	1.55	1.585	1.62
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.25	-0.12	-0.25	-0.4	-0.52	-0.65
$D(\varphi_i)$ eV	1.605	1.550	1.500	1.450	1.405	1.362

Таблиця 4

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Cd-Cd.

Параметри \ НГО Cd-Cd	Cd-Cd					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{ij}^{Cd}(\text{Å})$	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.33	0.18	0.025	-0.05	-0.27	-0.4
$D(\varphi_i)$ eV	1.853	1.789	1.730	1.674	1.622	1.572

Таблиця 5

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Sb-Sb.

Параметри \ НГО Sb-Sb	Sb-Sb					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{ij}^{Sb}(\text{Å})$	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.2	0	-0.2	-0.39	-0.6	-0.75
$D(\varphi_i)$ eV	2.332	2.252	2.177	2.107	2.041	1.980

Таблиця 6

Ефективні заряди, ефективні радіуси, енергії дисоціації в залежності від міжатомних відстаней НГО Cd-Sb.

Параметри \ НГО Cd-Sb	Cd-Sb					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
$d_i(\text{Å})$	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
$R_{ij}^{Cd}(\text{Å})$	1.42	1.48	1.53	1.6	1.65	1.71
$R_{ij}^{Sb}(\text{Å})$	1.38	1.42	1.47	1.5	1.55	1.59
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.27	0.1	-0.06	-0.22	-0.4	-0.55
$D(\varphi_i)$ eV	2.061	1.989	1.922	1.859	1.800	1.746

Обговорення результатів

Як слідує з результатів, приведених в таблицях 1 – 2, з ростом міжатомних відстаней, енергія дисоціації відповідних хімічних зв'язків зменшується, а перерозподіл електронної густини в різних інтервалах міжатомних відстаней змінюється по-різному: в структурних різновидах Cd-Cd перерозподіл електронної густини міняє знак в інтервалі $3 \leq d_i \leq 3.1$ Å; (Zn-Zn) для всіх відстаней $2.8 \leq d_i \leq 3.3$ Å; (Cd-Zn) – змінює знак в інтервалі $2.8 \leq d_i \leq 2.9$ Å; (Zn-Sb) – змінює знак в інтервалі $2.8 \leq d_i \leq 2.9$ Å; (Cd-Sb) – змінює знак в інтервалі $2.9 \leq d_i \leq 3$ Å.

Це означає, що хімічні зв'язки можуть за певних умов бути як донорними так і акцепторними. Використання отриманих результатів дають можливість впливати на форму ліквідуса, а відповідно, і на фізико-хімічні властивості отримуваних матеріалів на основі Cd-Zn-Sb.

Крім того, отримані результати підтверджують той факт, що загальна діаграма Cd-Zn-Sb складається з трьох часткових діаграм стабільності рівноваги CdSb-ZnSb (Cd, Sb, Zn), трьох метастабільних Cd₄Sb₃-Zn₄Sb₃ (Cd, Zn, Sb) і трьох метастабільних Cd₃Sb₂-Zn₃Sb₂ (Cd, Zn, Sb) [7]. В цій системі можуть формуватися різні структурні стани розплавів. Тому вирішення задач технології та оптимізації матеріалів на основі Cd-Zn-Sb необхідно проводити з урахуванням

особливостей хімічного зв'язку як вихідних компонентів (*Cd*, *Zn*, *Sb*) так і проміжних систем (*Cd-Sb*, *Zn-Sb*, *Cd-Zn*).

Висновки

1. Запропонована методика та проведено побудову теоретичних моделей ближнього порядку розплавів з використанням методів триангуляції та ізотермічних перерізів в потрійних системах *Cd-Zn-Sb*.
2. Приведено розрахунки параметрів хімічного зв'язку в системах *Cd-Zn-Sb* в залежності від міжатомних віддалей і атомних характеристик вихідних компонентів.
3. Вперше показано, що перерозподіл електронної густини веде до утворення донорних та акцепторних хімічних зв'язків у розплавах.
4. Отримані результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку методами мікроскопічної теорії, оптимізують технологічні можливості синтезу метастабільних фаз матеріалів на основі *Cd-Zn-Sb* з прогнозованими параметрами.

Література

1. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Кристалічна структура та хімічний зв'язок *Cd-Sb-Zn* // Термоелектрика. – 2017. – №5. – С. 32 – 38.
2. Hansen M., Anderko K. (1958). *Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed.* New York: McGraw-Hill, p. 118.
3. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію // Термоелектрика. – 2018. – №4. – С. 14 – 30.
4. Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Структурно-енергетичні уявлення хімічного зв'язку кадмію та цинку // Металофіз. Нові технол. – 2011. – Т. 33, № 7. – С. 959 – 967.
5. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211с.
6. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 1. Хімічний зв'язок та діаграми стану *In-Cd-Sb* // Термоелектрика. – 2021. – №2. – С. 32 – 42.
7. Дремлюженко С.Г. Системи з урахуванням *CdSb*. Діаграми стану, отримання та властивості сплавів // Чернівці «Рута». – 2002. – 128 с.

Надійшли до редакції: 17.02.2023.

Manyk O.M., *Cand.Sc (Phys-Math)*¹
Manyk T.O., *Cand.Sc. (Phys-Math)*²
Bilynskiy-Slotylo V.R., *Cand.Sc. (Phys-Math)*¹

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, slotulo@gmail.com

²Military University of Technology Jaroslaw Dombrowski, str. gene Sylwester Kaliskiego, 2,
Warsaw 46, 00-908, Poland,
e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

THEORETICAL MODELS OF ORDERED ALLOYS OF TERNARY SYSTEMS OF THERMOELECTRIC MATERIALS. 3. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *Cd-Zn-Sb*

A diagram of the distribution of phase regions in the Cd-Zn-Sb system was constructed based on the isothermal sections of intermediate binary compounds Cd-Zn, Cd-Sb, and Zn-Sb. The results of calculations of effective radii, electron density redistribution and dissociation energy of non-equivalent chemical bonds depending on interatomic distances in the Cd-Zn-Sb ternary system are presented.

Key words: theoretical models, chemical bond, state diagrams, effective radii, dissociation energies, interatomic interaction.

References

1. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2017). Crystalline structure and chemical bond of *Cd-Sb-Zn*. *J. Thermoelectricity*, 5, 32-38.
2. Hansen M., Anderko K. (1958). *Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed.* New York: McGraw-Hill, p. 118.
3. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2018). Theoretical models of ordered alloys of cadmium antimonide. *J. Thermoelectricity*, 4, 4 – 30.
4. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2011). Structural-energetic representations of chemical bond between cadmium and zinc. *Metal Physics and Advanced Technologies*, 33 (7), 959 – 967.
5. Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Rizak V.M., Khudolii V.O. (2003). *Heterogenni rivnovahy. [Heterogeneous equilibria]*. Uzhhorod: Zakarpattia Publ. [in Ukrainian].
6. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 1. Chemical bond and diagrams of state of *In-Cd-Sb*. *J. Thermoelectricity*, 2, 32 – 42.
7. Dremluzhenko S.G. (2002). *Sistemy na osnove CdSb. Diagrammy sostoianiia, polucheniiie i svoistva splavov. [Systems on the basis of CdSb. Diagrams of state, fabrication and properties of alloys]*. Chernivtsi: Ruta.

Submitted: 17.02.2023.

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹
Стадник Ю.В., канд. хім. наук²
Ромака Л.П., канд. хім. наук²
Демченко П.Ю.²,
Горинь А.М.², канд. хім. наук²
Луковський Т.І.¹

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

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Досліджено структурні, кінетичні та енергетичні властивості термоелектричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0 - 0.10$. Показано, що атоми V можуть одночасно у різних співвідношеннях займати різні кристалографічні позиції, генеруючи дефекти акцепторної та донорної природи. Це породжує у забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ відповідні акцепторні та донорні стани. Встановлено механізм формування у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ двох сортів акцепторних станів з різною глибиною залягання: дрібні акцептори, породжена вакансіями у структурі фази пів-Гейслера $TmNiSb$, та глибокі акцептори, утворені дефектами при заміщенні у позиції $4c$ атомів Ni на V . Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.
Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

Напівпровідникові тверді розчини на основі фаз пів-Гейслера $RNiSb$ (R – рідкісноземельні метали підгрупи Ітрію) є новим та перспективним класом термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1]. Утворення твердих розчинів заміщення на основі $RNiSb$ супроводжується генеруванням у кристалічній структурі дефектів донорної і/або акцепторної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являються відповідні енергетичні стани. Це дозволяє плавно змінювати значення питомої електропровідності $\sigma(T)$, коефіцієнтів термоЕРС $\alpha(T)$ та теплопровідності $\kappa(T)$, а процес оптимізації властивостей термоелектричного матеріалу стає прогнозованим [2].

У даному контексті цікавим видається дослідження нового термоелектричного матеріалу $Tm_{1-x}V_xNiSb$, коли до структури фази пів-Гейслера $TmNiSb$ (стр. тип $MgAgAs$, пр. група $F\bar{4}3m$ [3]) уведено атоми V ($3d^34s^2$) шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm ($5d^06s^2$).

Уведення до структури сполуки $TmNiSb$ атомів V повинно генерувати дефекти донорної природи (у V більше d -електронів, ніж у Tm), а в забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ з'являється відповідні донорні стани. Сполука $TmNiSb$ була виявлена при дослідженні фазових рівноваг у системі $Tm-Ni-Sb$, яка виявилася напівпровідником діркового типу провідності, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС α (рис. 1 а) [4, 5].

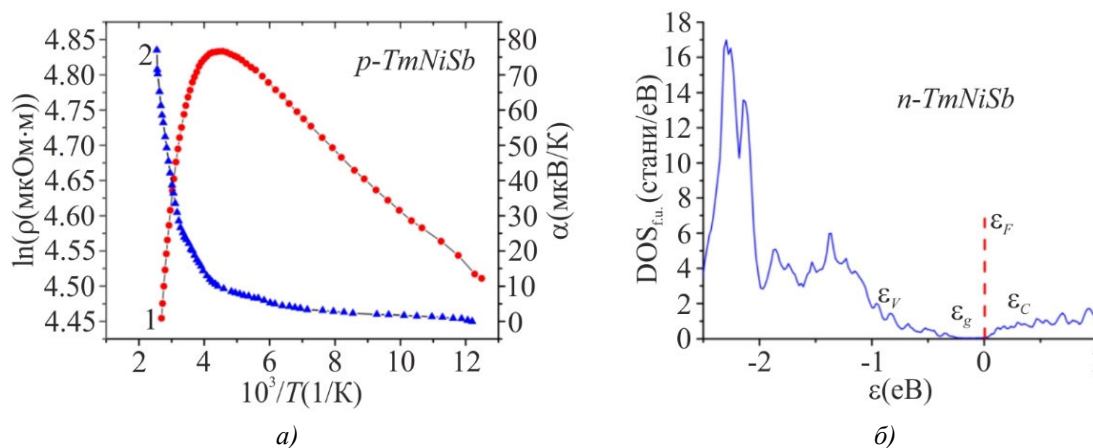


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору ρ (1) та коефіцієнта термоЕРС α (2) (а) і розподіл густини електронних станів DOS (б) базового напівпровідника $TmNiSb$ [5].

У той же час моделювання електронної структури для упорядкованого варіанту кристалічної структури $TmNiSb$ показало, що рівень Фермі ϵ_F лежить біля краю зони провідності ϵ_C (рис. 1 б), а електрони є основними носіями струму. Невідповідність результатів експерименту та моделювання спонукає встановити максимально наближену до реального стану кристалічну та електронну структури базового напівпровідника $p\text{-}TmNiSb$. Окрім того, оскільки атомний радіус V ($r_V = 0.134$ нм) є менший, ніж Tm ($r_{Tm} = 0.174$ нм) та близький до атомного радіусу Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм), то утворення твердого розчину заміщення $Tm_{1-x}V_xNiSb$ може супроводжуватися непрогнозованими змінами кристалічної та електронної структур. Саме це є предметом наведеного нижче дослідження. Адже знання особливостей динаміки кристалічної та електронної структур напівпровідника $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволяє відповідним легуванням генерувати енергетичні стани, що відповідатиме умовам отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z [2], а процес оптимізації властивостей буде прогнозованим.

Попередні дослідження споріднених напівпровідникових термоелектричних матеріалів на основі фаз пів-Гейслера, зокрема, $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [6], $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ [7] та $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ [8] дозволили встановити неупорядкованість та дефектність кристалічної структури базового напівпровідника $p\text{-}LuNiSb$. Було показано, що в позиціях $4a$ атомів Lu та $4c$ атомів Ni (рис. 2) присутні вакансії (Vac), які генерують структурні дефекти акцепторної природи та відповідні акцепторні стани у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника $p\text{-}LuNiSb$. Наявність вакансій у структурі сполуки $LuNiSb$ принципово змінює механізм входження домішкових атомів у її кристалічну структуру при оптимізації властивостей термоелектричного матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z(T) = \alpha^2(T)/\sigma(T) \cdot \kappa(T)$) [2].

Так, легування $p\text{-}LuNiSb$ атомами з великими атомними радіусами, зокрема, Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) та Sc ($r_{Sc} = 0.164$ нм), шляхом заміщення у позиції $4a$ атома рідкісноземельного металу Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) не приводило до зайняття атомами легування інших кристалографічних позицій.

Окрім того, заміщення Lu ($5d^16s^2$) на Sc ($3d^14s^2$) генерувало у $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ дефекти нейтральної природи (Lu та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи хімічних елементів), а у випадку уведення атомів Zr ($4d^25s^2$) – дефекти донорної природи (Zr має більше d -електронів). Моделювання вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца) та ентальпії змішування ΔH_{mix} показали енергетичну доцільність існування твердих розчинів $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ [7, 8].

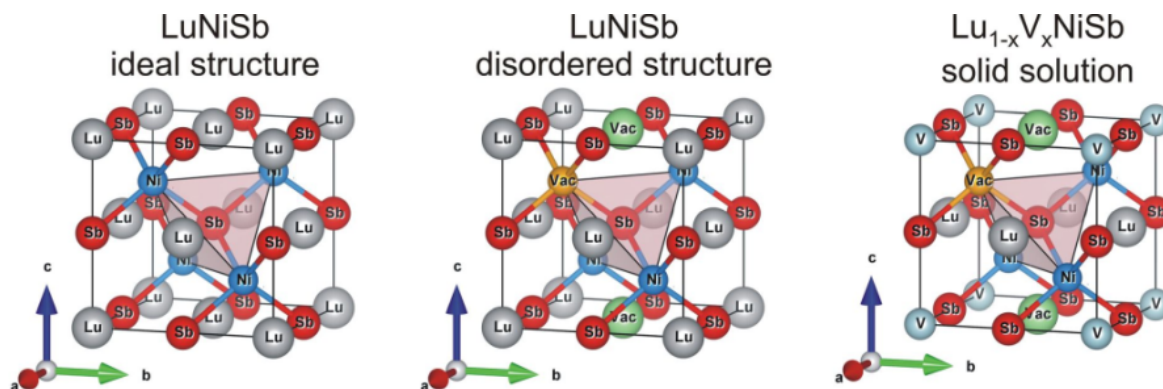


Рис. 2. Моделі варіантів кристалічної структури $LuNiSb$ та $Lu_{1-x}V_xNiSb$.

При легуванні p - $LuNiSb$ атомами V ($3d^34s^2$), уведеними до структури шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Lu , атоми V одночасно у різних співвідношеннях займали різні кристалографічні позиції [6]. Передумовою таких змін кристалічної та електронної структур $Lu_{1-x}V_xNiSb$ була близькість атомних радіусів V ($r_V = 0.134$ нм) та Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм), коли генеруються дефекти акцепторної та донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являються відповідні енергетичні стани.

Представлені нижче результати дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, дозволить зрозуміти природу дефектів базового напівпровідника p - $TmNiSb$, що зробить процес оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу прогнозованим.

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, електрокінетичні та енергетичні властивості твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.1$. Зразки $Tm_{1-x}V_xNiSb$ синтезовані сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Масиви дифракційних даних отримані з використанням порошкового дифрактометра STOE STADI P ($CuK\alpha_1$ випромінювання). Кристалографічні параметри розраховували за допомогою програми Fullprof [9]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, у діапазоні температур $T = 80 - 400$ К.

Дослідження структурних властивостей $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.1$, показали, що дифрактограми зразків не містять слідів інших фаз і індексуються у структурному типі $MgAgAs$.

Рентгеноструктурні дослідження також дозволили встановити характер зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Виходячи з того, що атомний радіус Tm ($r_{Tm} = 0.174$ нм) набагато більший за атомний радіус V ($r_V = 0.134$ нм), ми очікували отримати зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ при заміщенні у позиції $4a$ атомів Tm на атоми V . Таке заміщення повинно було генерувати у кристалічній структурі $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дефекти донорної природи та відповідні їм домішкові донорні стани у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника.

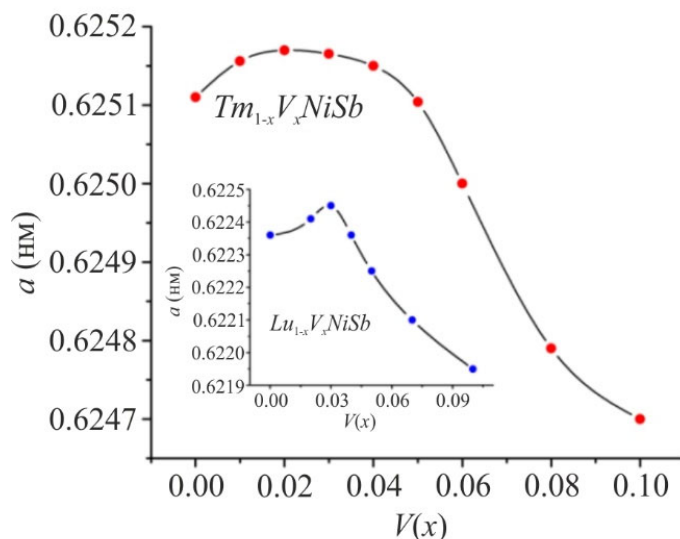


Рис. 3. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$;
вставка: зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [6].

Однак результати рентгеноструктурного аналізу зразків твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ не показують, як очікувалося, монотонного зменшення значень періоду елементарної $a(x)$ (рис. 3). Так, на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.03$ значення періоду $a(x)$ збільшуються, проходять через максимум і за $x > 0.03$ починають зменшуватися. Немонотонна зміна значень фундаментального структурного параметра твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є експериментальним доказом того, що атоми V , уведені до сполуки $TmNiSb$, не лише заміщають у позиції $4a$ атоми Tm , а також частково займають інші кристалографічні позиції. До слова, досліджуючи споріднений напівпровідниковий твердий розчин $Lu_{1-x}V_xNiSb$ ми отримали подібну поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 3, вставка) [6]. Дослідження показали, що в $Lu_{1-x}V_xNiSb$ атоми V одночасно у різних співвідношеннях займали кристалографічні позиції $4a$ атомів Lu та $4c$ атомів Ni , генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи.

Виходячи з геометричних міркувань можемо припустити, що збільшення періоду комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.03$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ одночасно могли спричинити два процеси:

а) часткове зайняття атомами V вакансій (V_{ac}) у кристалографічній позиції $4a$;

б) часткове зайняття атомами V позиції $4c$ атомів Ni , адже атомний радіус V ($r_V = 0.134$ нм) є більший за атомний радіус Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм).

У такому разі в електронній структурі твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x = 0-0.03$ відбуватимуться наступні процеси:

а) зайняття атомами V вакансій (V_{ac}) у позиції $4a$, які виступали структурними дефектами акцепторної природи і генерували акцепторні стани, приведе до одночасної ліквідації дефектів

акцепторної природи та породжує тепер дефекти донорної природи з появою у забороненій зоні ϵ_g відповідних донорних станів;

б) зайняття атомами V позиції $4c$ атомів Ni генерує структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом V ($3d^34s^2$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$), а в забороненій зоні генеруються відповідні акцепторні стани.

Зменшення періоду елементарної комірки $a(x)$ у напівпровідниковому твердому розчині $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x > 0.03$ може спричинити лише заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm ($r_{Tm} = 0.174$ нм) на атоми V ($r_V = 0.134$ нм). При цьому у напівпровіднику $Tm_{1-x}V_xNiSb$ будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атоми V ($3d^34s^2$) володіють більшою кількістю d -електронів, ніж атоми Tm ($5d^96s^2$), а в забороненій зоні з'являться відповідні донорні стани.

Незначні концентрації домішкових атомів V та відносно невисока точність рентгеноструктурних досліджень не дозволили встановити факт упорядкування кристалічної структури напівпровідника. А тому ми свідомі того, що результати структурних досліджень не в повній мірі відображають можливі трансформації у структурі $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Тому наведені вище міркування стосовно змін у кристалічній структурі на основі поведінки періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ носять оціночний характер. Наведені нижче результати дослідження кінетичних та енергетичних властивостей $Tm_{1-x}V_xNiSb$ дозволять уточнити висновки щодо можливих змін у структурі термоелектричного матеріалу. На цій основі можна буде у майбутньому моделювати кристалічну та електронну структури, максимально наближені до реального стану речовини, що буде основою для оптимізації кінетичних властивостей термоелектричного матеріалу шляхом обрання умов легування.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних властивостей $Tm_{1-x}V_xNiSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термоЕРС α зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0.02 - 0.10$, наведені на рис. 4 – 6. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох механізмів електропровідності. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ для зразків $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, описуються за допомогою відомого співвідношення (1) [10, 11]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший доданок описує активацію носіїв струму ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F у зону неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових станах ϵ_3^p з енергіями, близькими до енергії Фермі ϵ_F . Розрахунки показали, що у базовому напівпровіднику p - $TmNiSb$ рівень Фермі ϵ_F розташовується на відстані $\epsilon_1^p = 53.4$ меВ від стелі валентної зони ϵ_V . Цей результат співпадає з отриманим раніше [5].

З активаційних ділянок залежностей коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 4б), які описуються виразом (2) [12], вираховано значення енергій активації ϵ_1^α та ϵ_3^α , які дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильно легованого та компенсованого напівпровідника [10]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання.

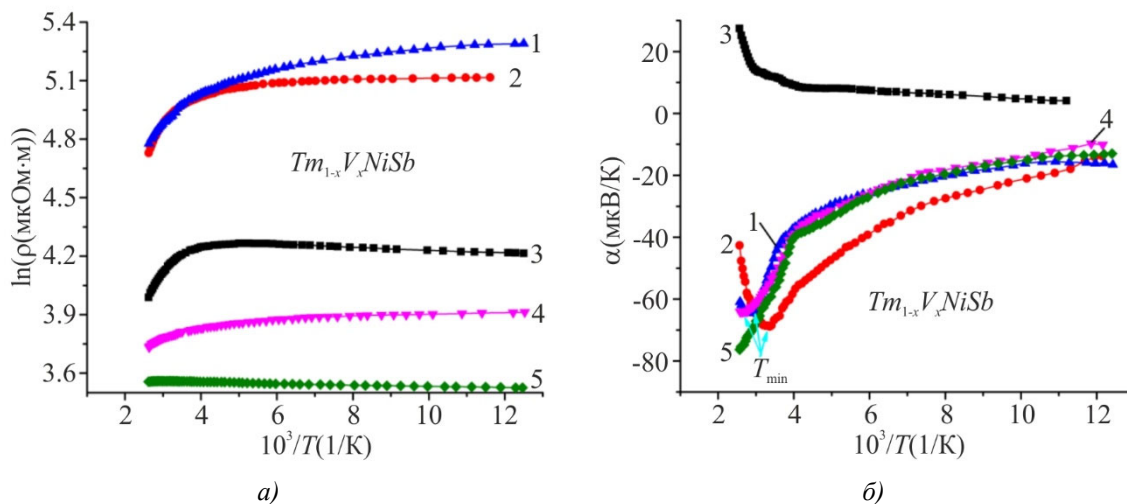


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта питомого опору $\ln(\rho(1/T,x))$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T,x)$ (б) $Tm_{1-x}V_xNiSb$: 1 – $x = 0.05$; 2 – $x = 0.03$; 3 – $x = 0.02$; 4 – $x = 0.08$; 5 – $x = 0.10$.

Легування p - $TmNiSb$ найменшою в експерименті концентрацією атомів V шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Tm за концентрацій $x = 0 - 0.02$ супроводжується зменшенням значення питомого електроопору $\rho(x, T)$ для всіх досліджених температур, наприклад, за $T = 80$ К від $\rho_{x=0} = 91.1$ мкОм·м до $\rho_{x=0.02} = 67.7$ мкОм·м. При цьому значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ за цих концентрацій та досліджених температур залишаються додатними, вказуючи на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g біля валентної зони ε_V (рис. 5, 6).

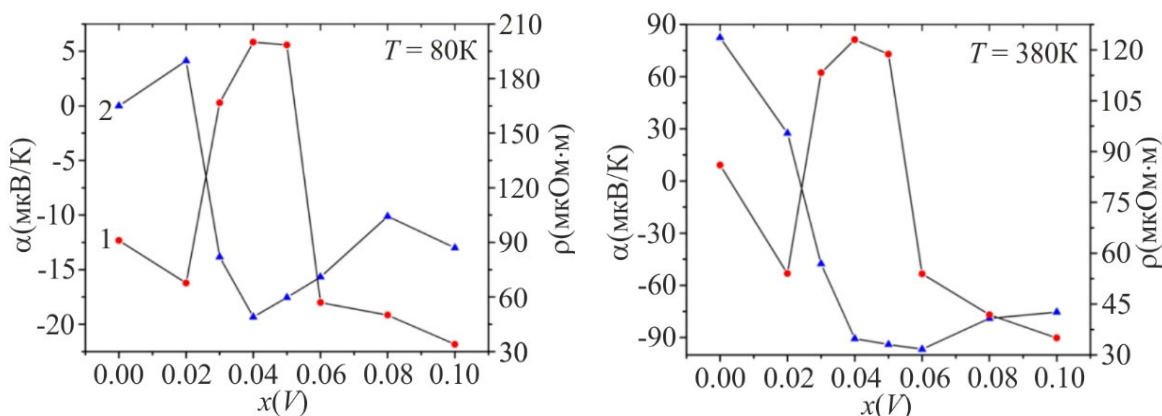


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x,T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за різних температур.

Зменшення значень питомого електроопору $\rho(x,T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $x = 0 - 0.02$ у напівпровіднику діркового типу провідності є можливим лише у випадку збільшення концентрації вільних дірок при іонізації акцепторів. Принагідно нагадаємо, що на цій ділянці

концентрацій мало місце збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 3), а таке є можливим лише за умови зайняття атомами V позиції $4c$ атомів Ni . Оскільки атом V ($3d^34s^2$) має менше d -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$), то таке заміщення генерує структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні акцепторні стани. Саме їхній внесок є визначальним у зменшенні значень питомого опору $\rho(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за $x = 0 - 0.02$.

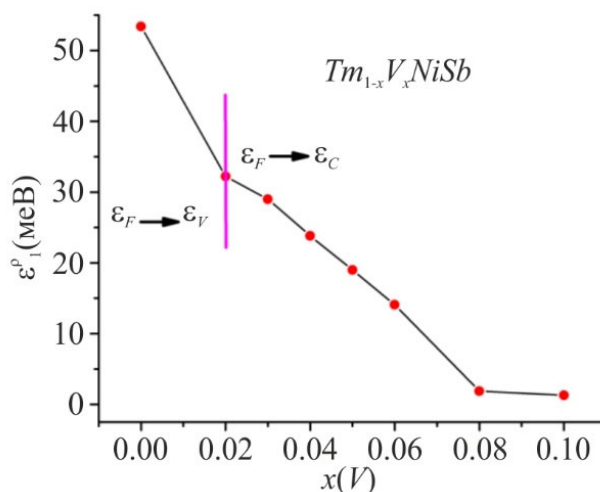


Рис. 6. Зміна значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$.

Аналіз поведінки рівня Фермі ϵ_F на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.02$ також вказує на збільшення концентрації акцепторних станів у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 6). Якщо у p - $TmNiSb$ рівень Фермі ϵ_F розташовується на відстані $\epsilon_F = 53.4$ меВ від стелі валентної зони ϵ_V , то у $Tm_{0.98}V_{0.02}NiSb$ він наблизився до валентної зони на відстань $\epsilon_F = 32.2$ меВ. А таке у напівпровіднику p -типу є можливим лише за умови збільшення концентрації акцепторних станів. За більших концентрацій атомів V на ділянці $0.02 < x \leq 0.04$ значення питомого опору $\rho(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ зростають, наприклад, за $T = 80$ К від $\rho_{x=0.02} = 67.7$ мкОм·м до $\rho_{x=0.04} = 200.3$ мкОм·м. При цьому за концентрації $x \approx 0.03$ має місце зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ з додатного на від'ємний, а електрони стають основними носіями струму. Збільшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ на ділянці концентрацій $0.02 < x \leq 0.04$ та зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ є свідченням появи у напівпровіднику потужного джерела вільних електронів, які захоплюються акцепторами, що приводить до зменшення концентрації дірок.

У напівпровіднику $Tm_{0.97}V_{0.03}NiSb$ концентрації іонізованих акцепторних та донорних станів є близькими, однак донорів більше. За вищих концентрацій електрони стають основними носіями електричного струму $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Зменшення значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ та від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за концентрацій $0.04 < x$ (рис. 5) ми пов'язуємо зі збільшенням концентрації вільних електронів. Встановити їхнє походження дозволяють результати структурних досліджень. Так, за концентрацій $0.03 < x$ має місце зменшення періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 3). А таке є можливим лише при заміщенні у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm ($r_{Tm} = 0.174$ нм) на атоми V ($r_V = 0.134$ нм). Враховуючи, що атоми V ($3d^34s^2$) володіють більшою кількістю d -електронів, ніж атоми Tm ($5d^06s^2$), то в $Tm_{1-x}V_xNiSb$ виникають дефекти донорної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні донорні стани.

Окрім того, збільшення концентрації донорних станів супроводжується дрейфом рівня Фермі ϵ_F до зони провідності ϵ_C практично за лінійним законом (рис. 6). Так, якщо у $Tm_{0.96}V_{0.04}NiSb$ рівень Фермі ϵ_F лежав на відстані $\epsilon_F = 24.1$ меВ від дна зони провідності ϵ_C , то в напівпровідниках $Tm_{0.94}V_{0.06}NiSb$ та $Tm_{0.90}V_{0.10}NiSb$ глибина залягання рівня Фермі ϵ_F становить $\epsilon_F = 14.1$ меВ та $\epsilon_F = 1.3$ меВ відповідно.

У даному контексті логічним виглядає запитання стосовно того, чому рівень Фермі ϵ_F за колосальних концентрацій атомів V , що генерують донори, залишається у забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ і не входить у зону провідності ϵ_C ? Адже за цих концентрацій у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ генеруються донорні стани. Іншими словами, які структурні зміни $Tm_{1-x}V_xNiSb$ могли спричинити такий суттєвий вплив на електронну систему напівпровідника, що не відбувся перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [12]?

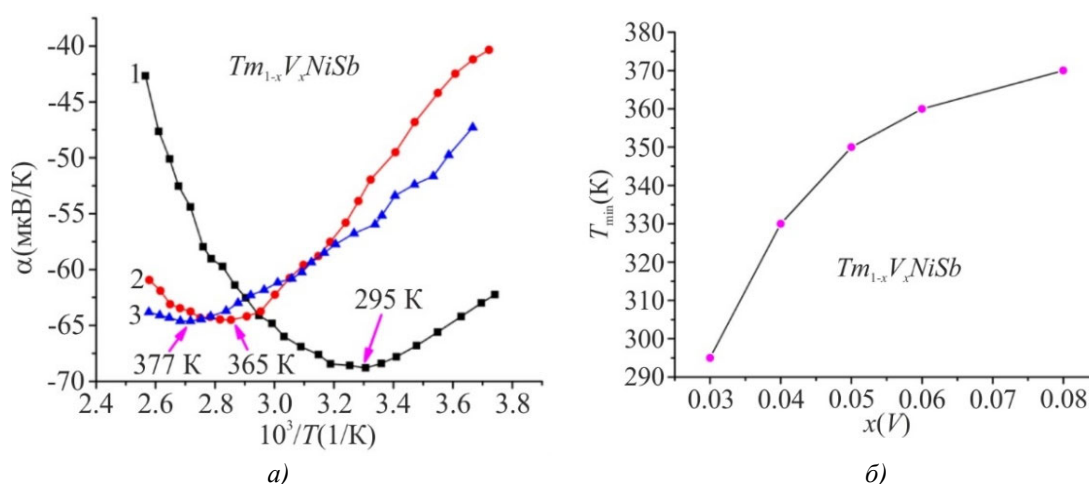


Рис. 7. Зміна значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$:
 1 – $x = 0.03$; 2 – $x = 0.05$; 3 – $x = 0.08$ (а) та
 T_{\min} на залежності $\alpha(1/T, x)$ (б) $Tm_{1-x}V_xNiSb$.

Відповідь на це питання частково дає аналіз поведінки температурних залежностей коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 4 б та 7). На рис. 7 а у збільшеному форматі показано фрагменти температурних залежностей коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 4 б) для трьох концентрацій атомів V : $x = 0.03$, $x = 0.05$ та $x = 0.08$. Нагадаємо, що за всіх досліджених температур знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ залишався додатним за концентрацій $x = 0 - 0.02$. У напівпровіднику $Tm_{0.97}V_{0.03}NiSb$ знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ вже є від'ємним, однак поведінка залежності $\alpha(1/T, x)$ виявилася немонотонною (рис. 7 а). Можемо бачити, що за температури $T_{\min} \approx 295$ К залежність проходить через мінімум і при підвищенні температури значення коефіцієнта термоЕРС стрімко зменшуються, а сама залежність змінюється з тенденцією до можливої зміни знаку за вищих температур, яких ми в експерименті не досягали. Даний мінімум на залежності $\alpha(1/T, x)$ $Tm_{0.97}V_{0.03}NiSb$ за температури $T_{\min} \approx 295$ К вказує на присутність в напівпровіднику електронного типу провідності акцепторних станів невідомого походження, внесок яких у провідність збільшується з ростом температури. На температурних залежностях коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ напівпровідників $Tm_{0.95}V_{0.05}NiSb$ та $Tm_{0.92}V_{0.08}NiSb$ також присутні мінімуми за температур $T_{\min} \approx 365$ К та $T_{\min} \approx 377$ К, відповідно. Однак за найбільшої концентрації V на температурній залежності $\alpha(1/T, x)$ напівпровідника $Tm_{0.90}V_{0.10}NiSb$ такий мінімум відсутній, а отже впливу акцепторних

станів на поведінку коефіцієнта термоЕРС за досліджених температур не виявлено. На рис. 7б показано експериментально встановлену залежність температурних мінімумів (T_{min}) на залежності коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ від концентрації домішкових атомів V в $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Можемо бачити, що чим вищою є концентрація атомів V , тим за вищих температур з'являється мінімум на залежності коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$.

Оскільки коефіцієнт термоЕРС за своєю природою є чутливим до зміни співвідношення носіїв струму різного знаку, то зміна у характері поведінки коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ у напівпровіднику тепер електронного типу провідності $Tm_{1-x}V_xNiSb$, $0.03 < x$, є проявом впливу акцепторних станів невідомої природи на його електронну структуру.

Виходить, що акцепторні стани, які проявляються у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за високих температур, мають іншу глибину залягання та походження, ніж акцепторні стани, спричинені вакансіями у позиції $4a$ атомів Tm . Можемо припустити, як і у випадку спорідненого твердого розчину $Lu_{1-x}V_xNiSb$ [6], що у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ атоми V ($3d^34s^2$) одночасно у різних пропорціях займають як позицію $4a$ (вакансії та заміщають атоми Tm), так і заміщають у позиції $4c$ атоми Ni ($3d^84s^2$), генеруючи структурні дефекти донорної та акцепторної природи та відповідні енергетичні стани. При цьому може виникнути питання стосовно кореляції такого висновку зі зміною періоду елементарної комірки, який при заміщенні атомів Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм) на V ($r_V = 0.134$ нм) мав би збільшуватися. Ми ж аналізуємо ділянку концентрацій, на які зменшується як період комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ (рис. 3), так і значення питомого електроопору $\rho(x, T)$ (рис. 5).

У даному контексті важливо розуміти, що період елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є інтегральним параметром, відображаючи зміни у структурі напівпровідника. Так, атомний радіус Tm є набагато більший за атомний радіус V , а їхнє співвідношення становить $r_{Tm}/r_V = 1.30$. У свою чергу, атомний радіус V незначно більший за атомний радіус Ni , а їхнє співвідношення дорівнює $r_V/r_{Ni} = 1.07$. А тому визначальним є внесок у зміну періоду елементарної комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ від структурних змін у позиції $4a$ атомів Tm . Навіть за гіпотетичної умови однакового розподілу домішкових атомів V по позиціях $4a$ та $4c$ значення періоду комірки $a(x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ будуть зменшуватися.

Остаточне встановлення природи виявлених аномалій у поведінці коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T, x)$ $Tm_{1-x}V_xNiSb$ вимагає додаткових досліджень, зокрема моделювання поведінки рівня Фермі ϵ_F за різних варіантів просторового розташування атомів у матриці базового напівпровідника $p-TmNiSb$ та їхнє співставлення з експериментальними результатами даної роботи. Це дозволить встановити особливості кристалічної та електронної структури $p-TmNiSb$, оскільки саме вони визначають спосіб входження домішкових атомів у матрицю напівпровідника, що визначає формування структурних дефектів різної природи та появу у забороненій зоні ϵ_g відповідних енергетичних станів. Однак це завдання іншого дослідження.

Висновки

За результатами комплексного дослідження структурних, кінетичних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Tm_{1-x}V_xNiSb$, отриманого уведенням до структури $p-TmNiSb$ атомів V шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Tm , виявлено складний характер структурних змін. Показано, що атоми V можуть одночасно у різних співвідношеннях займати різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи. Це породжує у забороненій зоні ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$ відповідні акцепторні та донорні стани. Встановлено механізм формування у $Tm_{1-x}V_xNiSb$ двох сортів

акцепторних станів з різною глибиною залягання: дрібні акцепторні стани, породжена вакансіями у структурі фази пів-Гейслера $TmNiSb$, та глибокі акцепторні стани, утворені дефектами при заміщенні у позиції 4с атомів Ni на V . Співвідношення концентрацій генерованих дефектів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Tm_{1-x}V_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Література

1. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovsky V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury* [New thermosensitive materials and temperature converters]. Lviv, Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
2. Anatyshchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskie ustroystva. Spravochnik*.
3. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
4. Hartjes K., Jeitschko W. (1995). Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides $LnNiSb$ ($Ln = La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$). *Journal of Alloys and Compounds*, 226, 81 – 86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
5. Karla I., Pierre J., Skolozdra R. V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 265, 42 – 48. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2).
6. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y-Ni-Sb$ and $Tm-Ni-Sb$ systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157334 – 12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
7. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Plevachuk Y.O., Pashkevich V.Z., Haraniuk P.I. Horyn A. (2023). Features of the generation of the energy states in the semiconductor $Lu_{1-x}V_xNiSb$. *Ukr. J. Phys.*, 68 (№ 4), 274–283. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.274>.
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A., Pashkevich V., Nychyporuk H., Garanyuk P. (2022). Investigation of Thermoelectric Material Based on $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ Solid Solution. I. Experimental Results. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 23, 235–241. DOI: 10.15330/pcss.23.2.235-241.
9. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Demchenko P.Yu., Pashkevich V.Z., Horyn A.M. (2022). Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. *Ukr. J. Phys.*, 67 (№ 5), 370–379. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370>.
10. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378 – 381, 118 – 123. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
11. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.
12. Babak V.P., Babak S.V., Myslovych M.V., Zaporozhets A.O., Zvaritch V.M. (2020). Technical provision of diagnostic systems. *Studies in Systems, Decision and Control*, 281, 91 – 133. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-44443-3_4.
13. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4.

Надійшла до редакції: 26.01.2023.

Romaka V.A., doc. techn sciences, professor¹

Stadnyk Yu.V., cand. chem. of science²

Romaka L.P., cand. chem. of science²

Demchenko P.Yu.²,

Horyn A.M., cand. chem. of science²

Lukovskyi T.I.¹

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

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF THE PROPERTIES OF A NEW THERMOELECTRIC MATERIAL $Tm_{1-x}V_xNiSb$

The structural, kinetic, and energy properties of the $Tm_{1-x}V_xNiSb$ thermoelectric material were studied in the ranges: $T = 80 - 400$ K, $x = 0 - 0.10$. It is shown that V atoms can simultaneously occupy different crystallographic positions in different ratios, generating defects of acceptor and donor nature. This gives rise to the corresponding acceptor and donor states in the bandgap ϵ_g $Tm_{1-x}V_xNiSb$. The mechanism of formation in $Tm_{1-x}V_xNiSb$ of two types of acceptor states with different depth of occurrence was established: shallow acceptors generated by vacancies in the structure of half-Heusler phase $TmNiSb$, and deep acceptors formed by defects when Ni atoms are replaced by V in the 4c position. The ratio of the concentrations of generated defects determines the position of the Fermi level ϵ_F and the conduction mechanisms. The investigated $Tm_{1-x}V_xNiSb$ solid solution is a promising thermoelectric material.

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

References

1. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury* [New thermosensitive materials and temperature converters]. Lviv, Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
2. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskiie ustroistva. Spravochnik*.
3. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]. Kyiv: Naukova dumka.
4. Hartjes K., Jeitschko W. (1995). Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides $LnNiSb$ ($Ln = La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$). *Journal of Alloys and Compounds*, 226, 81 – 86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
5. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 265, 42 – 48. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2).
6. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y-Ni-Sb$ and $Tm-Ni-Sb$ systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 157334 – 12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157334>.
7. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Plevachuk Y.O., Pashkevich V.Z., Haraniuk P.I. Horyn A. (2023). Features of the generation of the energy states in the semiconductor $Lu_{1-x}V_xNiSb$. *Ukr. J. Phys.*, 68 (№ 4), 274 – 283. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.274>.

8. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Horyn A., Pashkevich V., Nychporuk H., Garanyuk P. (2022). Investigation of Thermoelectric Material Based on $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ Solid Solution. I. Experimental Results. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 23, 235–241. DOI: 10.15330/pcss.23.2.235-241.
9. Romaka V.V., Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Demchenko P.Yu., Pashkevich V.Z., Horyn A.M. (2022). Features of mechanisms of electrical conductivity in semiconductive solid solution $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. *Ukr. J. Phys.*, 67 (№ 5), 370 – 379. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe67.5.370>.
10. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378 – 381, 118–123. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
11. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.
12. Babak V.P., Babak S.V., Myslovych M.V., Zaporozhets A.O., Zvaritch V.M. (2020). Technical provision of diagnostic systems. *Studies in Systems, Decision and Control*, 281, 91 – 133. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-44443-3_4.
13. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4.

Submitted: 26.01.2023.

Короп М.М.

Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: mykola.korop@chnu.edu.ua



Короп М.М.

МАШИННЕ НАВЧАННЯ В ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОМУ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

У роботі наводяться методи машинного навчання та їхнє застосування в термоелектричному матеріалознавстві. Показано результати їхнього застосування, сильні сторони та області застосування. Було взято до уваги складнощі, які виникають у процесі прогнозування властивостей термоелектричних матеріалів та способи їх подолання.

Ключові слова: методи машинного навчання, термоелектричне матеріалознавство.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Машинне навчання відіграє все більш важливе значення в інтенсифікації наукових досліджень та відкриттів. Нові підходи та методи відкривають перед нами можливість пришвидшення відкриття нових перспективних матеріалів [1-3], оптимізації технологій виготовлення приладів [4,5], розрахунок найбільш економічно вигідних рішень за заданих умов [6].

Як зазначається в статті [7], властивістю термоелектрики є її використання у напрямках, що формують науково-технічний прогрес, тому вона розвивається передусім у провідних країнах світу. Термоелектричні матеріали мають великий потенціал, вже сьогодні вони слугують основою для генераторних, охолоджуючих та сенсорних приладів та датчиків, які знайшли застосування у всіх сферах людського життя від медицини до космосу. Проте, вибір оптимального термоелектричного матеріалу для заданих умов, його пошук чи оптимізація, є не тривіальною задачею, яка вимагає значних часових та матеріальних затрат.

Існує ряд досліджень по застосуванню машинного навчання в термоелектричному матеріалознавстві, вони показують високу ефективність та дешевизну використання у порівнянні із традиційними підходами.

Мета роботи є розгляд методів машинного навчання та висвітлити результати їх застосування в термоелектричному матеріалознавстві.

Керовані методи машинного навчання в термоелектричному матеріалознавстві

Машинне навчання є областю досліджень науки, яка вивчає можливості комп'ютера навчатись попередньо не будучи запрограмованим [7]. Алгоритми машинного навчання можна поділити на дві групи: керовані та некеровані. Кожна з цих груп має свою сферу застосування і обирається той алгоритм, який може дати найбільш точний результат за заданих умов.

Кероване машинне навчання – це побудова алгоритмів, здатних знаходити загальні закономірності та гіпотези, використовуючи отримані ззовні навчальні та тестові набори даних. Такий алгоритм вивчає певні шаблони в навчальному наборі даних для подальшої перевірки на тестових наборах даних [8].

Некероване машинне навчання – розпізнавання патернів та множин подібностей без залучення цільових атрибутів, всі змінні, які присутні в навчальному наборі даних беруть участь в аналізі, завдяки цьому такі алгоритми стають в нагоді для кластеризації і асоціативної сегментації [9].

Моделі машинного навчання спираються на три ключові складові: дані для навчання, дескриптори, алгоритм. Дані для навчання – це набори прикладів, з яких алгоритм намагається отримати хімічні тенденції, дескриптори – низькорівневі характеристики матеріалів (кристалічна структура, хімічна формула, середній атомний номер тощо), що дозволяє «векторизувати» хімічний матеріал та зробити його придатним для подальшого машинного навчання, алгоритм навчання – опитує навчально-векторні дані у поєднанні з певним шаблоном [10].

Kamal Choudhary та ін. [11] у своїй роботі з пошуку високоефективних 3D та 2D розмірних термоелектричних матеріалів використовують алгоритми керованого навчання, а саме: дерева рішень, випадковий ліс дерев рішень, k найближчих сусідів, багатошаровий перцептрон та техніки градієнтного підсилення.

Дерево рішень є популярним алгоритмом машинного навчання, коли поставлена задача класифікувати набір даних або провести регресію, дане рішення ефективно справляється із пропущеними значеннями та можливими помилками в наборі даних [12]. Графічне представлення можна зобразити у вигляді дерева, де вузли представляють перевірку умов для даних, а гілки - можливі результати цих умов. Дані для використання в цьому методі розбиваються на підмножини на основі ентропії, коефіцієнта Джинні і т.д. В статті Alrebdi та ін. [13], даний метод застосовується для прогнозування теплової провідності термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 . Часто дерева рішень використовуються у якості базового елемента для ансамблевих методів, наприклад випадкового лісу дерев рішень.

Основна ідея ансамблевого методу випадкового лісу в створенні підмножин навчальних даних та навчанні окремих дерев рішень для подальшого усереднення прогнозів (завдання регресії) або комбінації (задача класифікації). Даний підхід дозволяє отримати значно вищу точність прогнозів. До переваг даного алгоритму можна віднести оцінку структури та залежності даних для аналізу даних, а до недоліків - відносно повільну швидкість навчання, зумовлену потребою створення та навчання великої кількості окремих дерев. В праці Chen та ін. [14] метод випадкового лісу використовується для відкриття нових M_2X_3 термоелектричних матеріалів тільки з інформацією про склад.

Градієнтне підсилення застосовується для композиції слабких моделей (дерев рішень), використовується градієнтний спуск, що дозволяє мінімізувати функціонал втрат. Підвищення точності передбачень досягається шляхом додавання нових моделей, які виправляють помилки попередніх моделей. Даний метод широко використовується та входить до відомих бібліотек, таких як XGBoost, LightGBM, CAT Boost. Sheng та ін. [15] використали даний алгоритм для прогнозування коефіцієнта потужності в алмазоподібних термоелектричних матеріалах.

K найближчих сусідів є одним із найпростіших алгоритмів керованого машинного навчання, який базується на класифікації нового об'єкта враховуючи класи K найближчих сусідів. Для визначення найближчого сусіда може використовуватися, наприклад, евклідова відстань. Це може призводити до повільного навчання алгоритму на великих наборах даних

через потребу розраховувати відстань між всіма парами об'єктів. Gyoung та ін. [16] використовують регресію K найближчих сусідів для прогнозування цільового значення для вхідних даних шляхом інтерполяції цільових значень K найближчих сусідів в навчальних даних.

До більш просунутих алгоритмів машинного навчання належить багат шаровий перцептрон. Він представляє собою нейронну мережу, яка складається із трьох або більше шарів, де кожен із них містить декілька нейронів. Алгоритм використовує для навчання зворотне поширення помилки, що дозволяє оптимізувати ваги нейронної мережі за допомогою градієнтного спуску. Таким чином, кожен нейрон, приймаючи вхідні дані, обчислює їх внутрішню суму та застосовує деяку функцію активації: сигмоїд, гіперболічний тангенс і тощо, додаючи нелінійність в значенні нейрона. Uysal та ін. [17] використовують алгоритм багат шарового перцептрона для оцінки коефіцієнта Зеебека для високотемпературного термоелектричного матеріалу p -типу. Даний алгоритм може виступати базою для більш складних нейронних мереж по типу згорткових нейронних мереж.

Некеровані методи машинного навчання в термоелектричному матеріалознавстві

Некеровані алгоритми машинного навчання є ефективними при роботі із наборами даних, які не містять міток, що дозволяє знаходити приховані структури. Так, існує можливість провести кластеризацію для групування матеріалів на основі їх хімічних, механічних або фізичних властивостей виявляючи нові їх класи або властивості, які є спільними для певної групи. Вони також знаходять застосування при пошуку аномалій та дефектів завдяки пошуку відхилень від стандартних значень. Одним з головних застосувань є автоматичний пошук комбінацій елементів або параметрів для отримання оптимальних матеріалів при заданих умовах або проведення їхньої оптимізації. Jia та ін. [18] використовують K -середніх, суміш Гауса, DBSCAN, AGNES, Birch для пошуку перспективних напів-Heusler термоелектричних матеріалів, а Iwasaki та ін. [19] використовують алгоритм LASSO (Метод мінімізації абсолютного стиснення та вибору оператора) для ідентифікації сучасних матеріалів, які базуються на спін-термоелектричному матеріалі.

K -середніх працює шляхом розділення набору даних на кластери (групи) і направлений на мінімізацію варіативності всередині кластерів та максимізацію між ними. K визначає кількість кластерів заданих користувачем. Алгоритм використовує K довільних центроїдів і розміщує запис даних в найближчий із них. Після завершення розміщення об'єктів, центроїди перераховують їх середнє значення в кластері, даний процес відбувається ітеративно, поки центроїди не стабілізуються і не наступить рівновага. Sheng та ін. [20] використовують цей метод для прискорення відкриття $Cu-Sn-S$ термоелектричних сполук за допомогою високопродуктивного синтезу.

Комбінація розподілів Гауса є статистичною моделлю і представляє собою суміш Гауса, де кожен компонент містить середнє, дисперсію та вагу. Даний алгоритм часто використовується для відображення еліптичних форм кластерів даних. Для навчання параметрів використовується метод максимізації правдоподібності через EM алгоритм (Expectation-Maximization). Shimizu та ін. [21] використовують даний метод для зворотнього аналізу декількох цільових параметрів при дизайні матеріалів.

DBSCAN, AGNES та Birch є алгоритмами кластеризації, які використовуються для вимірювання відстані або схожості між точками даних, їхня головна мета - виявлення природних

груп у даних без необхідності явно вказувати кількість кластерів.

DBSCAN (Density-Based Spatial Clustering of Applications) працює шляхом визначення кластерів на основі великої дисперсії густини.

AGNES (Agglomerative Nesting) – поступове об'єднання об'єктів в ієрархічні кластери і візуалізацію за допомогою дендрограми.

Birch – алгоритм оптимізований для кластеризації великих наборів даних, дозволяючи швидко їх обробити.

Ці методи часто використовуються саме для відкриття нових груп перспективних матеріалів та застосовуються в ряді робіт [18, 22].

Регресійний метод LASSO працює шляхом L1 регуляції, зведенні коефіцієнтів деяких змінних до нуля, що сприяє відбору ознак, що допомагає виділити з великого набору ознак найбільш важливі. З цього випливає один недолік - при ознаках, що сильно корелюють, до уваги може взятись тільки одна.

При пошуку та оптимізації термоелектричного матеріалу, на ефективність матеріалу можуть впливати як електрична провідність, теплопровідність, коефіцієнт Зеєбека, так і інші параметри. За допомогою цього методу можна визначити той набір, який дасть найбільш точний результат. Також, він дає можливість зрозуміти, як зміна умов (температура, тиск і тд.) впливатимуть на їх властивості та розуміння механізмів цього впливу. Wudil та ін. [23] використовують цей метод для оцінки продуктивності матеріалів на основі Bi_2Te_3 .

Результати застосування машинного навчання в термоелектричному матеріалознавстві

В статті Gaultois та ін. [10] опублікованій у 2015 році, автори одними із перших розробили електронну систему для оцінки параметрів термоелектричних сплавів у реальному часі на основі машинного навчання. На представленій ними ілюстрації добре видно, що термоелектричні матеріали, які найкраще досліджені, лежать в певній області періодичної таблиці (чорні та сині точки), халькогеніди та *p*-елементи, а оранжевими точками виділені нові сплави матеріалів, які запропонувала система на основі машинного навчання і ці матеріали розміщені за межами відомих матеріалів (чисті інтерметаліди).

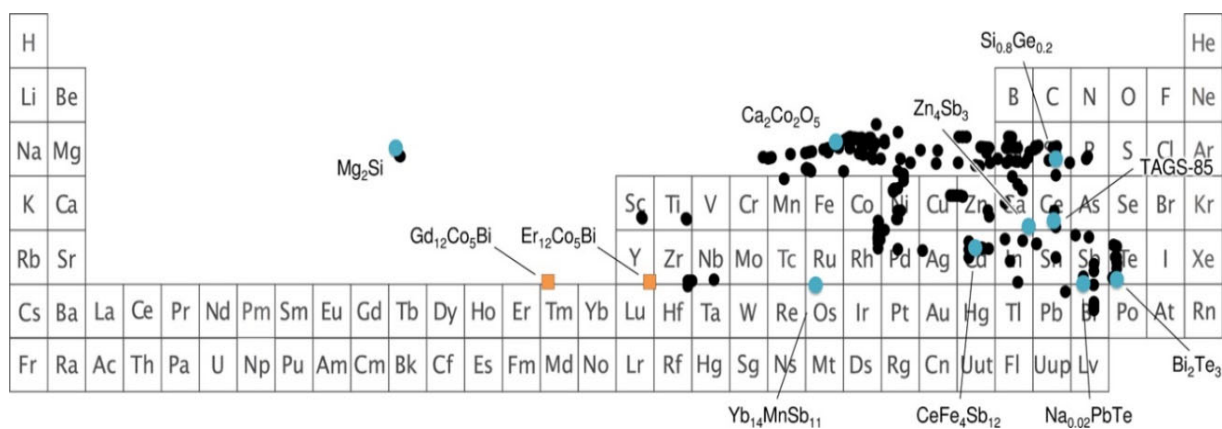


Рис. 1. Періодична таблиця елементів на основі середньозваженого за складом позицій елементів у матеріалі [10].

Автори цієї роботи розробили машинну модель, яка дає рекомендації щодо придатності нових термоелектричних сплавів для подальших досліджень, але така модель не повертає ні кількісних прогнозів щодо термоелектричних властивостей, ні точної ідентифікації термоелектричних сплавів. Така система рекомендацій на основі машинного навчання шукає емпіричні, хімічні закономірності в експериментальних даних про відомі термоелектричні матеріали для того, щоб зробити статистичні прогнози щодо ефективності нових матеріалів. При перевірці отриманих результатів, система надавала результати з великою точністю, де розподіл похибок для різних властивостей матеріалів наближається до 0. В результаті, було знайдено декілька цікавих термоелектричних сплавів вибраних із списку запропонованого алгоритмом та експериментальне підтвердження термоелектричних властивостей [23-25] (Таблиця 1).

Таблиця 1

Матеріал	P_S	P_p	P_k	P_{gap}	Коментар
$TaPO_5$ та $TaVO_5$	0.894	0.793	0.958	0.987	Висока багатогранна зв'язність та структурні надрешітки.
Tl_9SbTe_6	0.845	0.871	0.999	0.876	Нещодавно повідомлялося, що є хорошим термоелектричним матеріалом ($zT \approx 1$ при 600 К)
$TaAlO_4$	0.893	0.703	1	0.977	Високий контраст маси, висока поліедральна зв'язність (октаедри TaO_6 , що ділять ребра та вершини)
$SrCrO_3$	0.772	0.767	0.996	0.95	Висока багатогранна зв'язність (3-D кутове з'єднання CrO_6 октаедрів), металічна, коли створена під високим тиском
$TaSbO_4$	0.892	0.919	1	0.997	Висока поліедрична зв'язність: шаруваті, спільні по ребру MO_6 октаедри
$TiCoSb$	0.981	0.714	0.958	0.833	$TiCoSb$ не є новою сполукою, але вивчався як матеріал з високим значенням zT . Однак він не був включений до тренувальних даних.

У таблиці 1 представлено декілька перспективних нових термоелектричних сполук вибраних з обчисленого списку. Значення P відносяться до рівня впевненості моделі, що заданий матеріал продемонструє значення за кімнатної температури для певної властивості (наприклад, S або ρ) в межах цільових діапазонів [10].

Завдяки машинному навчанню, авторам вдалось першими запропонувати експериментально життєздатну нову сполуку з справжнього білого хімічного простору, де жодні попередні характеристики не вказували на перспективні хімічні процеси [10].

Ще одним напрямком, де машинне навчання може знайти перспективне застосування є знаходження залежностей та параметрів термоелектричного ефекту керованого спіном (СТЕ)

[19, 26]. Такі пристрої могли б дати універсальну термоелектричну технологію з масштабним виробництвом, однак цьому заважає відсутність розуміння фундаментальної фізики та властивостей матеріалів, відповідальних за ефект. В статті Iwasaki та ін. [19, 26] стверджується про синтез матеріалу, який допоміг в ідентифікації нового матеріалу СТЕ з термоЕРС на порядок вищою, ніж у поточного покоління пристроїв.

Останні роботи описують появу нових, більш точних моделей, які окрім передбачення ймовірно нових цікавих для дослідження термоелектричних матеріалів, також навчаються передбачати властивості матеріалів з великою точністю, коефіцієнт детермінованості $R^2 = 0.91 - 0.959$ для добре вивчених матеріалів [27-29].

Одним із викликів, який стоїть перед покращенням точності таких моделей машинного навчання, є створення повних та якісних баз даних властивостей матеріалів, а також доступу до них [30]. Не зважаючи на постійне зростання інтересу до застосування алгоритмів машинного навчання для пошуку та відкриття нових матеріалів, на сьогодні ми володіємо дуже скромними інструментами у порівнянні із іншими сферами його застосування, а саме обробки зображень та промислового виробництва. Ступінь свободи (DoF) – це кількість змінних параметрів моделі, які є статистично важливими. Ступінь свободи напряму впливає на бажаний розмір потрібних навчальних наборів даних, тому частим є використання моделей із обмеженою кількістю змінних параметрів та приблизною оцінкою властивостей, в шуканому просторі.

В статті Gyoung S. Na та ін. [31] було сформовано публічно відкриту базу навчальних даних отриманих за допомогою пошуку по літературі, яка містить хімічну структуру та експериментально виміряні термоелектричні властивості матеріалів. Ці дані представлені у вигляді таблиці 2 і налічують 5205 експериментальних значень.

Таблиця 2

Назва властивості	Одиниці виміру	Діапазон	Середнє значення
Хімічний склад	-	-	-
Температура	К	[10, 1275]	539.28 ± 192.42
Коефіцієнт Зеєбека	мкВ/К	[-1174, 1052.4]	73.18 ± 208.92
Електрична провідність	См/м	(0, $9.47E + 07$)	$1.10E + 05 \pm 1.47E + 06$
Теплова провідність	Вт / (м·К)	[0.07, 77.16]	2.25 ± 3.29
Коефіцієнт потужності	Вт / (м·К ²)	(0, $7.61E - 03$)	$9.92E - 04 \pm 1.12E - 03$
<i>ZT</i>	-	(0, 2.28)	0.35 ± 0.35

В таблиці 2 представлено опис зібраних характеристик у наборі даних ESTM [31]. Перше значення – це хімічний склад зібраних термоелектричних матеріалів, який при застосуванні у моделях машинного навчання повинен бути переведений до цифрового представлення, друге значення – це температура. Інші параметри були отримані або експериментально, або теоретично обраховані.

В результаті, на основі зібраної бази даних, авторами [31] було розроблено машинну модель, яка досягнула точності R^2 вище 0.9 в передбаченні 5 термоелектричних властивостей матеріалів і показала середню абсолютну похибку менше ніж 0.06 при прогнозуванні ZT . Окрім публічно доступного набору даних, автори розробили метод для представлення сплавів та легованих матеріалів, що називається системно-ідентифікованим описом матеріалу (SIMD). На основі перенесення навчання із використанням SIMD, вдалось покращити показник R^2 із 0.13 до 0.71 при екстраполяції для прогнозування ZT матеріалів із не досліджених груп для пошуку нових високоефективних матеріалів.

Висновки

1. Розглянуто дослідження керованих та некерованих методів машинного навчання, які застосовуються в термоелектричному матеріалознавстві для оптимізації існуючих та пошуку нових перспективних термоелектричних матеріалів.
2. Завдяки новим можливостям, стає доступним подальший розвиток тих сфер науки, що не містять досконалого фундаментального розуміння, наприклад, термоелектричний ефект керований спіном, глибокого розуміння та визначення взаємозалежності між параметрами, які впливають на ефективність термоелектричного матеріалу.
3. Точність останніх моделей є високою. Проте, їх подальше покращення обмежується простором добре вивчених матеріалів та існуючими базами експериментально зібраних термоелектричних властивостей матеріалів або теоретично обчисленими за допомогою альтернативних методів.

Висловлюю щирю подяку своєму науковому керівнику, Анатичуку Лук'яну Івановичу, за запропоновану тему роботи та корисні зауваження.

Література

1. Liu Y., Zhao T., Ju W., & Shi S. (2017). Materials discovery and design using machine learning. *Journal of Materiomics*, 3 (3), 159 – 177. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.08.002>
2. Juan Y., Dai Y., Yang Y., & Zhang J. (2021). Accelerating materials discovery using machine learning. *Journal of Materials Science & Technology*, 79, 178 – 190. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.010>
3. von Lilienfeld O.A. & Burke K. (2020). Retrospective on a decade of machine learning for chemical discovery. *Nature Communications*, 11 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18556-9>
4. Kim E., Huang K., Saunders A., McCallum A., Ceder G. & Olivett, E. (2017). Materials synthesis insights from scientific literature via text extraction and machine learning. *Chemistry of Materials*, 29 (21), 9436 – 9444. American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03500>
5. Cao B., Adutwum L.A., Oliynyk A.O., Lubner E.J., Olsen B.C., Mar A. & Buriak J.M. (2018). How to optimize materials and devices via design of experiments and machine learning: demonstration

- using organic photovoltaics. *ACS Nano*, 12 (8), 7434 – 7444. American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b04726>
6. Queen H.J., J.J., D.T.J., K.V.S. Moses Babu and Thota S.P. (2021), Machine learning-based predictive techno-economic analysis of power system, *IEEE Access*, 9, 123504 – 123516, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3110774.
 7. Mahesh B. (2020). Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 9 (1), 381 – 386.
 8. Singh A., Thakur N. and Sharma A. A review of supervised machine learning algorithms (2016). *3rd International Conference on Computing for Sustainable Global Development (INDIACom)*, New Delhi, India, 2016, pp. 1310 – 1315.
 9. Alloghani M., Al-Jumeily D., Mustafina J., Hussain A. & Aljaaf A.J. (2019). A systematic review on supervised and unsupervised machine learning algorithms for data science. *Unsupervised and Semi-Supervised Learning* (pp. 3 – 21). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22475-2_1
 10. Gaultois M.W., Oliynyk A.O., Mar A., Sparks T.D., Mulholland G.J. & Meredig, B. (2016). Perspective: Web-based machine learning models for real-time screening of thermoelectric materials properties. *APL Materials*, 4 (5). AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.4952607>
 11. Choudhary K., Garrity K. F., & Tavazza F. (2020). Data-driven discovery of 3D and 2D thermoelectric materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32 (47), 475501). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aba06b>
 12. Somvanshi M., Chavan P., Tambade S. & Shinde S.V. (2016). A review of machine learning techniques using decision tree and support vector machine. *2016 International Conference on Computing, Communication, Control and Automation (ICCUBEA)*. IEEE. <https://doi.org/10.1109/iccubea.2016.7860040>
 13. Alrebdi T.A., Wudil Y.S., Ahmad U.F., Yakasai F.A., Mohammed J. & Kallas F.H. (2022). Predicting the thermal conductivity of Bi_2Te_3 -based thermoelectric energy materials: A machine learning approach. *International Journal of Thermal Sciences*, 181, 107784. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107784>
 14. Chen D., Jiang F., Fang L., Zhu Y.-B., Ye C.-C. & Liu W.-S. (2022). Machine learning assisted discovering of new M₂X₃-type thermoelectric materials. *Rare Metals*, 41 (5), 1543 – 1553. Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01911-0>
 15. Sheng Y., Wu Y., Yang J., Lu W., Villars P. & Zhang W. (2020). Active learning for the power factor prediction in diamond-like thermoelectric materials. *Computational Materials*, 6 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00439-8>
 16. Na G.S. & Chang H. (2022). A public database of thermoelectric materials and system-identified material representation for data-driven discovery. *Computational Materials*, 8 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00897-2>
 17. Uysal F., Kilinc E., Kurt H., Celik E., Dugenci M. & Sagiroglu S. (2017). Estimating Seebeck coefficient of a *p*-type high temperature thermoelectric material using bee algorithm multi-layer perception. *Journal of Electronic Materials*, 46 (8), 4931 – 4938). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5497-6>
 18. Jia X., Deng Y., Bao, X, Yao H., Li S., Li Z., Chen C., Wang X., Mao J., Cao F., Sui J., Wu J., Wang C., Zhang Q. & Liu X. (2022). Unsupervised machine learning for discovery of promising half-Heusler thermoelectric materials. *Computational Materials*, 8 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00723-9>

19. Iwasaki Y., Sawada R., Stanev V., Ishida M., Kirihara A., Omori Y., Someya H., Takeuchi I., Saitoh E., & Yorozu S. (2019). Identification of advanced spin-driven thermoelectric materials via interpretable machine learning. *Computational Materials*, 5 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0241-9>
20. Sheng Y., Deng T., Qiu P., Shi X., Xi J., Han Y. & Yang J. (2021). Accelerating the discovery of Cu–Sn–S thermoelectric compounds via high-throughput synthesis, characterization, and machine learning-assisted image analysis. *Chemistry of Materials*, 33 (17), 6918 – 6924). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01856>
21. Shimizu N. & Kaneko H. (2020). Direct inverse analysis based on Gaussian mixture regression for multiple objective variables in material design. *Materials & Design*, 196, 109168. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109168>
22. Antunes L.M., Vikram Plata J.J., Powell A.V., Butler K.T. & Grau-Crespo R. (2022). Machine learning approaches for accelerating the discovery of thermoelectric materials. *ACS Symposium Series* (pp. 1 – 32). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2022-1416.ch001>
23. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A., & Kleinke H. (2013). Enhanced thermoelectric properties of variants of Tl9SbTe6 and Tl9BiTe6. *Chemistry of Materials*, 25 (20), 4097 – 4104). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/cm402593f>
24. Parker D., & Singh D.J. (2013). Alkaline earth lead and tin compounds Ae_2Pb , Ae_2Sn , $Ae = Ca, Sr, Ba$, as thermoelectric materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14 (5), 055003. Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/5/055003>
25. Sun P., Oeschler N., Johnsen S., Iversen B. B. and Steglich F. (2009). Huge thermoelectric power factor: $FeSb_2$ versus $FeAs_2$ and $RuSb_2$, *Appl. Phys. Express* 2, 091102.
26. Iwasaki Y., Takeuchi I., Stanev V., Kusne A. G., Ishida M., Kirihara A., Ihara K., Sawada R., Terashima K., Someya H., Uchida K., Saitoh E., & Yorozu S. (2019). Machine-learning guided discovery of a new thermoelectric material. *Scientific Reports*, 9(1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39278-z>
27. Jaafreh R., Yoo Seong, K., Kim J.-G. & Hamad K. (2022). A deep learning perspective into the figure-of-merit of thermoelectric materials. *Materials Letters*, 319, 132299. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132299>
28. Li Y., Zhang J., Zhang K., Zhao M., Hu K. & Lin X. (2022). Large data set-driven machine learning models for accurate prediction of the thermoelectric figure of merit. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14 (50), 55517 – 55527). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acsami.2c15396>
29. Wang T., Zhang C., Snoussi H. & Zhang G. (2019). Machine learning approaches for thermoelectric materials research. *Advanced Functional Materials*, 1906041. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906041>
30. Na G.S., Chang H. (2022). A public database of thermoelectric materials and system-identified material representation for data-driven discovery. *Comput Mater* 8 (1), 214. Springer Science and Business Media LLC <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00897-2>.

Надійшла до редакції: 10.01.2023.

Короп М.М.

Institute of Thermoelectricity of the NAS
and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine,
e-mail: mykola.korop@chnu.edu.ua

**MACHINE LEARNING IN THERMOELECTRIC
MATERIALS SCIENCE**

The paper presents machine learning methods and their application in thermoelectric materials science. The results of their application, strong points and application areas are shown. The difficulties that arise in the process of predicting the properties of thermoelectric materials and ways to overcome them were taken into account.

Keywords: machine learning methods, thermoelectric materials science.

References

1. Liu Y., Zhao T., Ju W., & Shi S. (2017). Materials discovery and design using machine learning. *Journal of Materiomics*, 3 (3), 159 – 177. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.08.002>
2. Juan Y., Dai Y., Yang Y., & Zhang J. (2021). Accelerating materials discovery using machine learning. *Journal of Materials Science & Technology*, 79, 178 – 190. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.010>
3. von Lilienfeld O.A. & Burke K. (2020). Retrospective on a decade of machine learning for chemical discovery. *Nature Communications*, 11 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18556-9>
4. Kim E., Huang K., Saunders A., McCallum A., Ceder G. & Olivett, E. (2017). Materials synthesis insights from scientific literature via text extraction and machine learning. *Chemistry of Materials*, 29 (21), 9436 – 9444. American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03500>
5. Cao B., Adutwum L.A., Oliynyk A.O., Luber E.J., Olsen B.C., Mar A. & Buriak J.M. (2018). How to optimize materials and devices via design of experiments and machine learning: demonstration using organic photovoltaics. *ACS Nano*, 12 (8), 7434 – 7444. American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b04726>
6. Queen H.J., J.J., D.T.J., K.V.S. Moses Babu and Thota S.P. (2021), Machine learning-based predictive techno-economic analysis of power system, *IEEE Access*, 9, 123504 – 123516, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3110774.
7. Mahesh B. (2020). Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 9 (1), 381 – 386.
8. Singh A., Thakur N. and Sharma A. A review of supervised machine learning algorithms (2016). *3rd International Conference on Computing for Sustainable Global Development (INDIACom)*, New Delhi, India, 2016, pp. 1310 – 1315.
9. Alloghani M., Al-Jumeily D., Mustafina J., Hussain A. & Aljaaf A.J. (2019). A systematic review on supervised and unsupervised machine learning algorithms for data science. *Unsupervised and Semi-Supervised Learning* (pp. 3 – 21). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22475-2_1

10. Gaultois M.W., Oliynyk A.O., Mar A., Sparks T.D., Mulholland G.J. & Meredig, B. (2016). Perspective: Web-based machine learning models for real-time screening of thermoelectric materials properties. *APL Materials*, 4 (5). AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.4952607>
11. Choudhary K., Garrity K. F., & Tavazza F. (2020). Data-driven discovery of 3D and 2D thermoelectric materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32 (47), 475501. IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aba06b>
12. Somvanshi M., Chavan P., Tambade S. & Shinde S.V. (2016). A review of machine learning techniques using decision tree and support vector machine. *2016 International Conference on Computing, Communication, Control and Automation (ICCUBEA)*. IEEE. <https://doi.org/10.1109/iccubea.2016.7860040>
13. Alrebdi T.A., Wudil Y.S., Ahmad U.F., Yakasai F.A., Mohammed J. & Kallas F.H. (2022). Predicting the thermal conductivity of Bi_2Te_3 -based thermoelectric energy materials: A machine learning approach. *International Journal of Thermal Sciences*, 181, 107784. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107784>
14. Chen D., Jiang F., Fang L., Zhu Y.-B., Ye C.-C. & Liu W.-S. (2022). Machine learning assisted discovering of new M₂X₃-type thermoelectric materials. *Rare Metals*, 41 (5), 1543 – 1553. Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01911-0>
15. Sheng Y., Wu Y., Yang J., Lu W., Villars P. & Zhang W. (2020). Active learning for the power factor prediction in diamond-like thermoelectric materials. *Computational Materials*, 6 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00439-8>
16. Na G.S. & Chang H. (2022). A public database of thermoelectric materials and system-identified material representation for data-driven discovery. *Computational Materials*, 8 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00897-2>
17. Uysal F., Kilinc E., Kurt H., Celik E., Dugenci M. & Sagiroglu S. (2017). Estimating Seebeck coefficient of a *p*-type high temperature thermoelectric material using bee algorithm multi-layer perception. *Journal of Electronic Materials*, 46 (8), 4931 – 4938. Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5497-6>
18. Jia X., Deng Y., Bao, X, Yao H., Li S., Li Z., Chen C., Wang X., Mao J., Cao F., Sui J., Wu J., Wang C., Zhang Q. & Liu X. (2022). Unsupervised machine learning for discovery of promising half-Heusler thermoelectric materials. *Computational Materials*, 8 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00723-9>
19. Iwasaki Y., Sawada R., Stanev V., Ishida M., Kirihara A., Omori Y., Someya H., Takeuchi I., Saitoh E., & Yorozu S. (2019). Identification of advanced spin-driven thermoelectric materials via interpretable machine learning. *Computational Materials*, 5 (1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0241-9>
20. Sheng Y., Deng T., Qiu P., Shi X., Xi J., Han Y. & Yang J. (2021). Accelerating the discovery of Cu–Sn–S thermoelectric compounds via high-throughput synthesis, characterization, and machine learning-assisted image analysis. *Chemistry of Materials*, 33 (17), 6918 – 6924. American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01856>
21. Shimizu N. & Kaneko H. (2020). Direct inverse analysis based on Gaussian mixture regression for multiple objective variables in material design. *Materials & Design*, 196, 109168. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109168>
22. Antunes L.M., Vikram Plata J.J., Powell A.V., Butler K.T. & Grau-Crespo R. (2022). Machine learning approaches for accelerating the discovery of thermoelectric materials. *ACS Symposium Series* (pp. 1 – 32). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2022-1416.ch001>

23. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B.A., & Kleinke H. (2013). Enhanced thermoelectric properties of variants of Tl_9SbTe_6 and Tl_9BiTe_6 . *Chemistry of Materials*, 25 (20), 4097 – 4104). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/cm402593f>
24. Parker D., & Singh D.J. (2013). Alkaline earth lead and tin compounds Ae_2Pb , Ae_2Sn , $Ae = Ca, Sr, Ba$, as thermoelectric materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14 (5), 055003. Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/5/055003>
25. Sun P., Oeschler N., Johnsen S., Iversen B. B. and Steglich F. (2009). Huge thermoelectric power factor: $FeSb_2$ versus $FeAs_2$ and $RuSb_2$, *Appl. Phys. Express* 2, 091102.
26. Iwasaki Y., Takeuchi I., Stanev V., Kusne A. G., Ishida M., Kirihara A., Ihara K., Sawada R., Terashima K., Someya H., Uchida K., Saitoh E., & Yorozu S. (2019). Machine-learning guided discovery of a new thermoelectric material. *Scientific Reports*, 9(1). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39278-z>
27. Jaafreh R., Yoo Seong, K., Kim J.-G. & Hamad K. (2022). A deep learning perspective into the figure-of-merit of thermoelectric materials. *Materials Letters*, 319, 132299. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132299>
28. Li Y., Zhang J., Zhang K., Zhao M., Hu K. & Lin X. (2022). Large data set-driven machine learning models for accurate prediction of the thermoelectric figure of merit. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14 (50), 55517 – 55527). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acsami.2c15396>
29. Wang T., Zhang C., Snoussi H. & Zhang G. (2019). Machine learning approaches for thermoelectric materials research. *Advanced Functional Materials*, 1906041. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906041>
30. Na G.S., Chang H. (2022). A public database of thermoelectric materials and system-identified material representation for data-driven discovery. *Comput Mater* 8 (1), 214. Springer Science and Business Media LLC <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00897-2>.

Submitted: 10.01.2023.

УДК 62-69

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

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

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

КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЄКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО КОНДЕНСАТОРА ЛЕГЕНЕВОГО ПОВІТРЯ ДЛЯ ДІАГНОСТИКИ КОРОНАВІРУСНИХ ТА ІНШИХ ЗАХВОРЮВАНЬ

Розглянуто фізичну модель термоелектричного приладу для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною. Шляхом комп'ютерного моделювання визначено розподіли температури та швидкості руху повітря у робочій камері приладу в залежності від температури робочої камери, а також вологості, температури та об'єму видихуваного повітря. Наведено результати розрахунків холодопродуктивності термоелектричних модулів, необхідної для забезпечення заданих режимів роботи приладу. Бібл. 6, рис. 9.

Ключові слова: діагностика, коронавірус, конденсат, видихуване повітря, термоелектричне охолодження.

Вступ

Коронавірусна хвороба COVID-19, спричинена важким гострим респіраторним синдромом коронавірусу SARS-CoV-2, привертає увагу медиків, дослідників, політиків та громад у всьому світі. COVID-19 є третім великим поширенням коронавірусу протягом останніх двох десятиліть, з більшим глобальним впливом, ніж попередні спалахи коронавірусу у 2003 році (SARS-CoV) та 2012–2015 та 2020 роках (MERS-CoV). Передача SARS-CoV-2 могла бути посилена шляхом поширення від осіб з безсимптомним та слабосимптомним перебігом захворювання. Вирішальну роль у подоланні пандемії коронавірусної хвороби COVID-19 відіграє діагностичне тестування. Швидкі та точні діагностичні тести є обов'язковими для виявлення та лікування інфікованих осіб, відстеження контактів, епідеміологічної характеристики, та прийняття рішень у сфері охорони здоров'я.

Сучасне діагностичне тестування на коронавірусну хворобу COVID-19 базується на виявленні коронавірусу SARS-CoV-2 у зразках мазків з носоглотки методом полімеразної ланцюгової реакції зворотної транскрипції (RT-PCR). Однак цей тест пов'язаний з підвищеним ризиком поширення вірусу та забруднення навколишнього середовища і показує відносно низьку чутливість, що пояснюється технічними недоліками методу відбору проб. Враховуючи, що COVID-19 передається через аерозолі та краплі, що видихаються людиною, виявлення SARS-CoV-2 в легеневому конденсаті може служити перспективним неінвазивним

діагностичним методом. Такий метод пропонується у роботах вчених з Японії, США, Ірландії та інших країн як більш чутливий та надійний метод виявлення COVID-19 [1-4]. Зазвичай, для збору конденсату використовуються спеціальні пристрої – конденсатори, у яких пари з повітря, що видихається людиною, конденсуються при температурі від 0 до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ та збирається у ємність для подальших досліджень методом RT-PCR [5].

Важливим при цьому є забезпечення контрольованої низької температури конденсатора, зручність, невисока вартість та безпечність використання такого приладу. Пониження температури конденсації дозволяє пришвидшити отримання необхідної для досліджень кількості біологічного матеріалу. При цьому робочі температури конденсаторів, у яких використовується лід при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ або компресорне охолодження до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, є недостатньо ефективними та не забезпечують високої швидкості конденсації. Компресорні конденсатори до того ж є складними, дорогими, з недостатнім регулюванням і підтримкою робочої температури, а також наявністю небезпечних холодоагентів. Є спроби зробити термоелектричні конденсатори видихуваного повітря, однак можливості термоелектрики у них використані не на максимум (рівень робочих температур до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Температура $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка досягається використанням сухого льоду (твердого CO_2), є надмірною і вкрай незручною для експлуатації, що радикально зменшує можливості застосування цього методу. Отже, важливим є створення термоелектричного конденсатора з точно регульованими температурами нижчими від $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і близькими до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ без використання сухого льоду.

Метою цієї роботи є комп'ютерне проектування та розробка конструкції термоелектричного конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань.

1. Фізична та комп'ютерна моделі термоелектричного конденсатора легеневого повітря

Термоелектричний прилад для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною містить блок охолодження, блок живлення та респіраторний контур. Фізична модель його основного елементу – блоку охолодження, наведена на рис. 1. На рис. 1 зроблено наступні позначення:

G , T_{air} , φ_{air} – витрата, температура та відносна вологість повітря, що видихається пацієнтом;

Q_0 – холодопродуктивність термоелектричних модулів;

Q_1 – тепловий потік, що надходить до пробірки для збирання конденсату разом з повітрям, що видихається пацієнтом;

Q_2 – тепловий потік, що відводиться з пробірки у оточуюче середовище;

Q_3 – теплота, що виділяється у пробірці при конденсації парів видихуваного повітря;

Q_4 – тепловий потік, що передається від стінок пробірки до камери охолодження;

Q_5 – натікання тепла до пробірки з оточуючого середовища через теплову ізоляцію;

Q_6 – натікання тепла до пробірки з повітряних теплообмінників через теплову ізоляцію;

Q_7 – тепловий потік, що відводиться з повітряних теплообмінників у оточуюче середовище;

T_1 – температура стінок пробірки;

T_c – температура холодної сторони термоелектричного модуля;

T_h – температура гарячої сторони термоелектричного модуля;

T_2 – температура повітряних теплообмінників;

T_0 – температура оточуючого середовища (корпусу приладу).

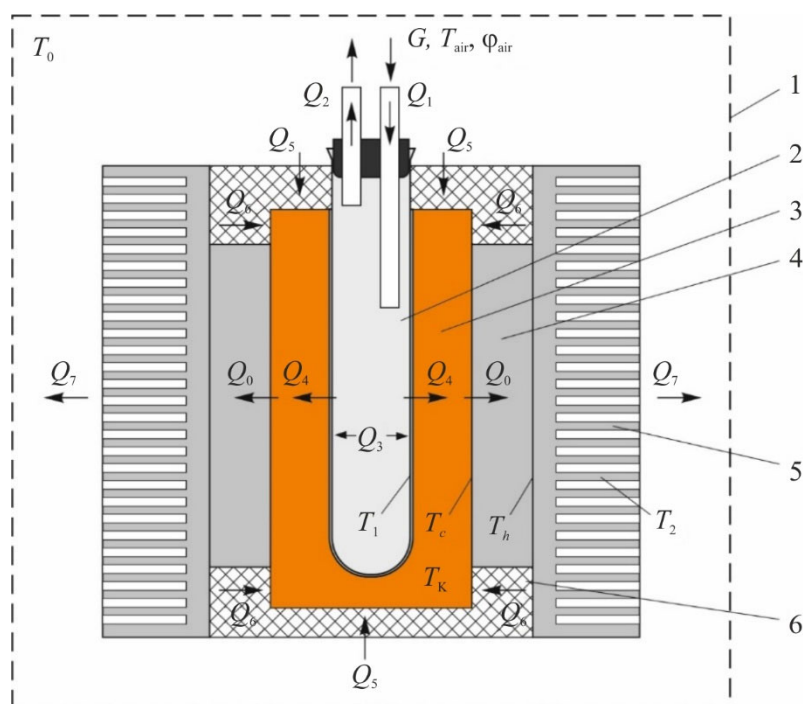


Рис. 1. Фізична модель блоку охолодження термоелектричного приладу для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною: 1 – термостат (корпус приладу); 2 – пробірка для збирання конденсату; 3 – робоча камера; 4 – термоелектричні модулі; 5 – повітряні теплообмінники; 6 – теплова ізоляція.

Комп'ютерна модель приладу була побудована за допомогою пакету прикладних програм Comsol Multiphysics. При цьому використано наступні модулі програми.

1. *Turbulent Flow*. Дозволяє моделювати турбулентний потік, використовуючи широкий спектр моделей турбулентності, а також симуляцію великих вихрів (LES) і моделювання відокремлених вихрів (DES). Вісім моделей турбулентності відрізняються тим, як вони моделюють потік поблизу стінок, кількістю додаткових змінних, які розраховуються, і тим, що ці змінні представляють. Усі ці моделі доповнюють рівняння Нав'є-Стокса додатковим членом вихрової в'язкості турбулентності, але вони відрізняються способом його обчислення.

2. *Heat Transfer in Solids*. Дозволяє розв'язувати рівняння

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u}_{\text{trans}} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{q}_r) = -\alpha T \frac{dS}{dt} + Q$$

де:

- ρ – густина (одиниця СІ: $\text{кг}/\text{м}^3$);
- C_p – питома теплоємність при постійному тиску (одиниця СІ: $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$);
- T – абсолютна температура (одиниця СІ: К);
- $\mathbf{u}_{\text{trans}}$ – вектор швидкості поступального руху (одиниця СІ: $\text{м}/\text{с}$);
- \mathbf{q} – тепловий потік теплопровідністю (одиниця СІ: $\text{Вт}/\text{м}^2$);
- \mathbf{q}_r – тепловий потік випромінюванням (одиниця СІ: $\text{Вт}/\text{м}^2$);

- α – коефіцієнт теплового розширення (одиниця СІ: 1/К);
- S – другий тензор напруг Піола-Кірхгофа (одиниця СІ: Па);
- Q містить додаткові джерела тепла (одиниця СІ: Вт/м³).

Для стаціонарної задачі температура не змінюється з часом і умовами з часом похідні зникають.

3. *Moisture Transfer in Air*. Інтерфейс переносу вологи в повітрі розв'язує рівняння

$$M_v \frac{\partial c_v}{\partial t} + M_v \mathbf{u} \cdot \nabla c_v + \nabla \cdot \mathbf{g} = G$$

в якому зміна вмісту вологи виражається через перенос концентрації пари, яка сама по собі може бути виражена як добуток молярної маси води, відносної вологості та концентрації насичення пари:

$$\mathbf{g} = -M_v D \nabla c_v$$

$$c_v = \phi c_{\text{sat}}$$

з наступними властивостями матеріалу, полями та джерелом:

- M_v (одиниця СІ: кг/моль) – молярна маса водяної пари;
- ϕ (безрозмірна) – відносна вологість;
- c_{sat} (одиниця СІ: моль/м³) – концентрація насичення пари;
- D (одиниця СІ: м²/с) – коефіцієнт дифузії пари в повітрі;
- \mathbf{u} (одиниця СІ: м/с) – поле швидкості повітря;
- G (одиниця СІ: кг/(м³·с)) – джерело вологи (або поглинач).

Перенесення концентрації пари відбувається шляхом конвекції та дифузії у вологому повітрі. Вважається, що волога складається лише з пари. Іншими словами, концентрація рідини дорівнює нулю.

4. *Heat Transfer in Moist Air*. Використовується для моделювання теплопередачі у вологому повітрі шляхом конвекції та дифузії за допомогою термодинамічних властивостей, визначених як функція кількості пари у вологому повітрі.

5. *Multiphysics. Nonisothermal Flow*. Неізотермічний потік відноситься до потоків рідини з непостійними температурами. Коли рідина піддається зміні температури, її властивості матеріалу, такі як густина і в'язкість, відповідно змінюються. У деяких ситуаціях ці зміни досить значні, щоб мати істотний вплив на поле потоку. А оскільки рідина переносить тепло, на температурне поле, у свою чергу, впливають зміни в полі потоку.

6. *Multiphysics. Moisture Flow*. Мультифізичний зв'язок Moisture Flow використовується, щоб моделювати потоки рідини, де властивості рідини (густина, в'язкість) залежать від вмісту вологи. Інтерфейс Moisture Flow дозволяє зберегти концентрацію пари, масу та імпульс у повітрі. Він синхронізує функції інтерфейсів транспортування вологи та потоку рідини, коли визначено режим турбулентного потоку.

7. *Multiphysics. Heat and Moisture*. Цей мультифізичний зв'язок використовується для того, щоб змоделювати пов'язану тепло- та вологообмінний процеси в різних середовищах, у тому числі у вологому повітрі шляхом моделювання переносу вологи шляхом дифузії пари та конвекції та теплопередачі шляхом провідності та конвекції. Термодинамічні властивості

вологого повітря залежать від вмісту води, тоді як температура використовується для визначення умов насичення для концентрації пари. Цей модуль синхронізує функції інтерфейсів теплопередачі та транспортування води:

- визначає відносну вологість ϕ_w (з відповідною температурою та тиском), щоб налаштувати відповідні вхідні дані у функції «Вологе повітря» інтерфейсу теплопередачі;
- визначає температуру для встановлення вхідних даних моделі в функціях інтерфейсу транспортування води;
- обчислює джерело прихованого тепла через потоки випаровування та конденсації на поверхнях і додає його в рівняння теплопередачі.

Геометрія робочої камери з пробіркою для збирання конденсату, а також сітка методу кінцевих елементів, що використовується для проведення розрахунків у Comsol Multiphysics наведені на рис. 2.

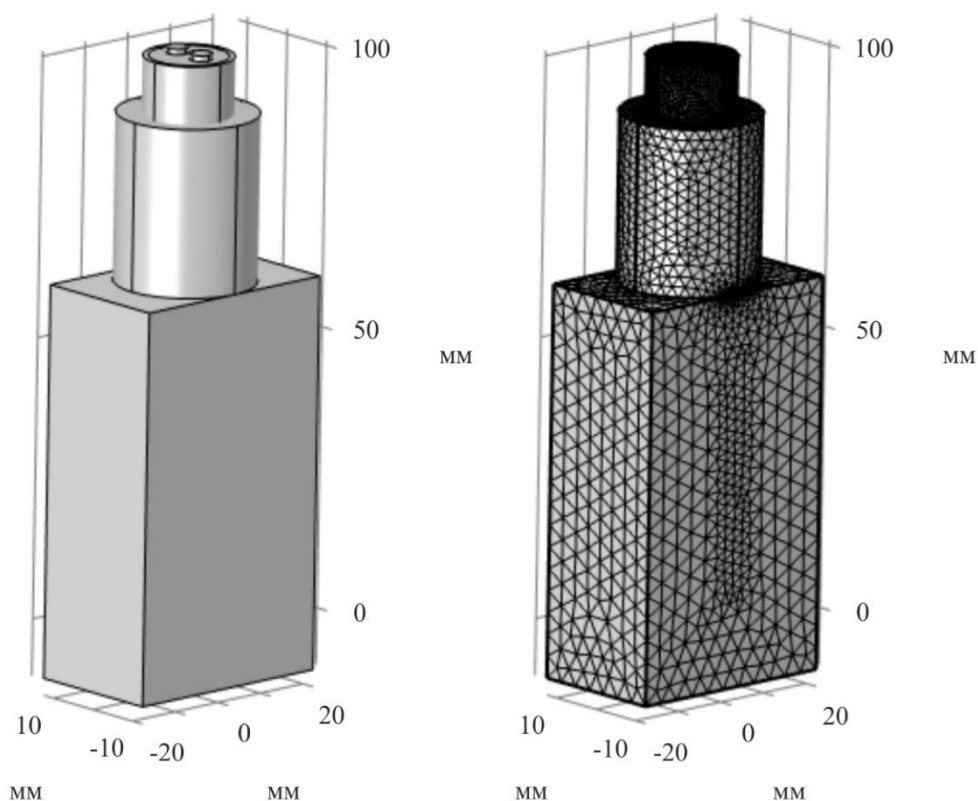


Рис. 2. Комп'ютерна модель термоелектричного приладу для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною.

Створена комп'ютерна модель дозволяє розраховувати розподіли температури в робочій камері та пробірці для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною, швидкості руху повітря у пробірці та визначати кількість одержуваного конденсату.

2. Результати комп'ютерного моделювання

Використані граничні умови комп'ютерної моделі відповідають фізичній моделі, наведеній на рис. 1. При цьому середній розхід вхідного повітря визначається за кількістю видихів за хвилину та об'єму повітря, що видихається. З літератури відомо, що типова кількість видихів за хвилину знаходиться в межах від 12 до 21. При цьому об'єм повітря, що видихається

рівний 0.3 – 0.7 л. У роботі [6] наведено результати експериментальних досліджень температури та відносної вологості повітря, що видихається: діапазон температур видихуваного повітря становить 31.4 – 35.4 °С для учасників з Хайфи та 31.4 – 34.8 °С для учасників з Парижа, а діапазон відносної вологості видихуваного повітря становить 65.0 – 88.6 % і 41.9 – 91.0 % для Хайфи та Парижа, учасників відповідно. Тобто, температура видихуваного повітря у людей знаходиться в діапазоні 34 – 35 °С, а відносна вологість повітря висока, 90% і вище, незалежно від географічного розташування.

Наведені вище діапазони вхідних параметрів було використано для розрахунків. На рис. 3 показано типові розподіли температури та швидкості руху повітря у робочій камері та пробірці для збирання конденсату. Для наведеного випадку було використано наступні вхідні параметри: температура робочої камери – 263.15 К; температура повітря, що видихається людиною – 306.65 К; вологість видихуваного повітря – 70 %; середня швидкість повітря на вході до пробірки – еквівалента 12 видихам за хвилину з об'ємом повітря 0.31 л.

Комп'ютерна модель дозволяє отримати аналогічні розподіли для інших значень вхідних параметрів, побудувати залежності кількості зібраного конденсату і його температури від цих параметрів, визначити вимоги до термоелектричних модулів та провести оптимізацію конструкції та режимів роботи приладу.

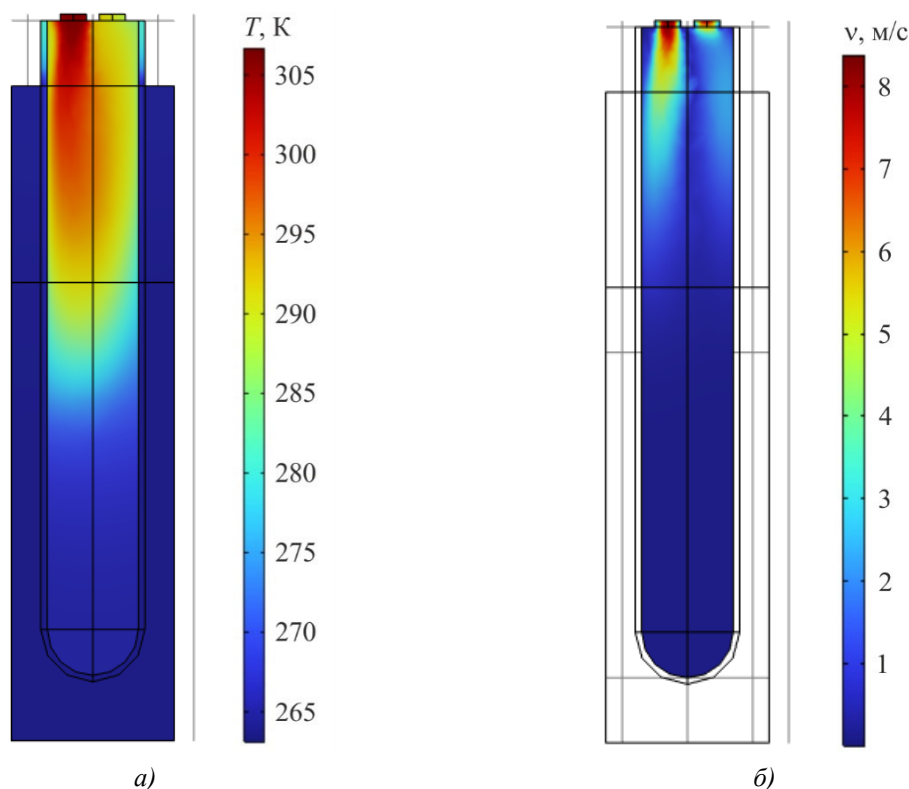


Рис. 3. Типові розподіли температури (а) та швидкості руху повітря (б) в робочій камері приладу для збирання конденсату видихуваного повітря.

На рис. 4, рис.5 наведено приклад результатів комп'ютерних розрахунків швидкості збирання конденсату V_K (у мл за хвилину) та теплової потужності Q_0 , яку необхідно відвести від робочої камери при різних значеннях температури робочої камери T_K , відносної вологості повітря, що видихається ϕ_{air} , температури та витрати видихуваного повітря.

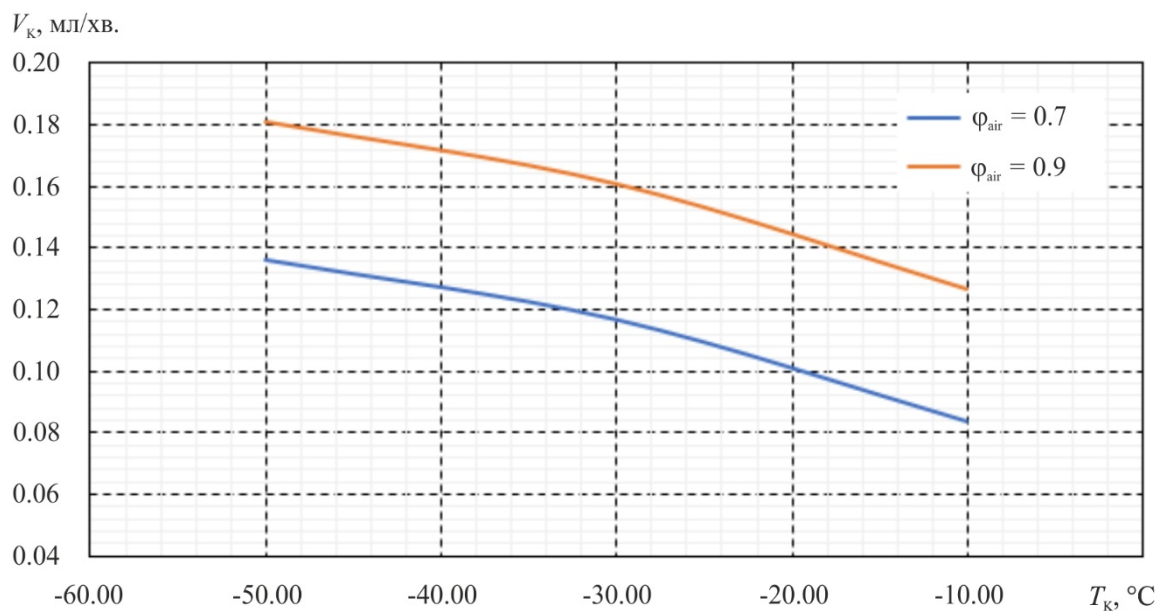


Рис. 4. Залежності швидкості збирання конденсату V_k від температури у робочій камері T_k для різних значень відносної вологості повітря, що видихається (температура видихуваного повітря – 33.5 °C; витрата повітря – еквівалентна 18 видихам за хв. при об'ємі видиху 0.5 л).

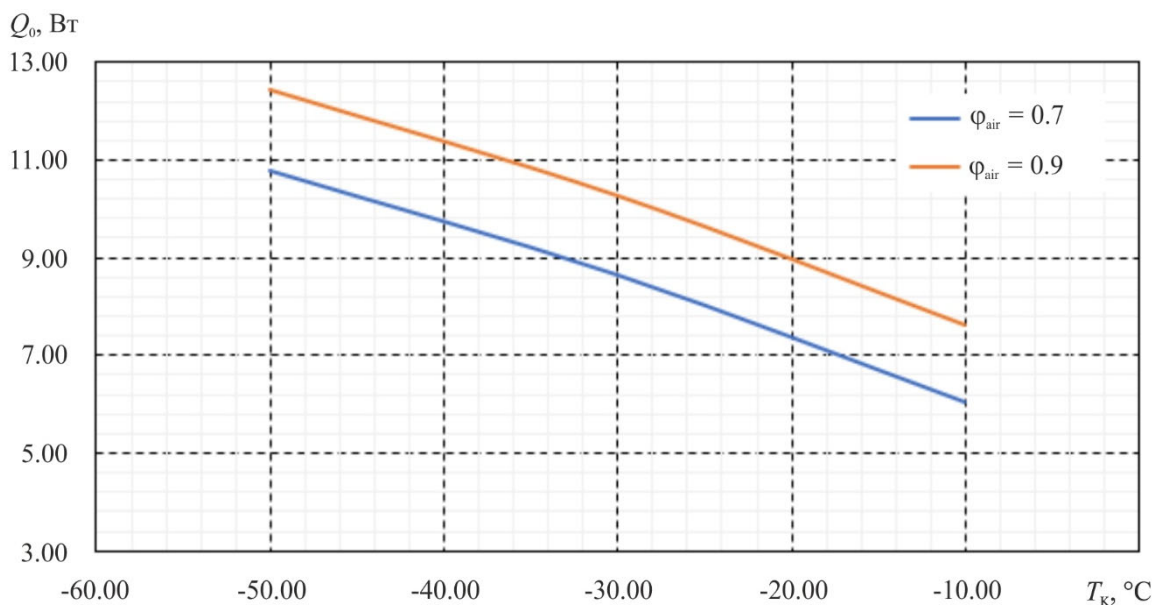


Рис. 5. Залежності теплової потужності Q_0 , яку необхідно відвести від робочої камери, від температури у робочій камері T_k для різних значень відносної вологості повітря, що видихається (температура видихуваного повітря – 33.5 °C; витрата повітря – еквівалентна 18 видихам за хвилину при об'ємі видиху 0.5 л).

На рис. 6 наведено залежність швидкості збирання конденсату V_k від витрати видихуваного повітря G для різних значень температури робочої камери T_k (при температурі видихуваного повітря 33.5 °C та його відносній вологості 90%). Видно, що зниження температури робочої камери від –10°C до –50°C дозволяє підвищити швидкість збирання

конденсату у 1.5 рази. На рис. 7 наведено залежність теплової потужності Q_0 , яку необхідно відвести від робочої камери для забезпечення таких робочих режимів.

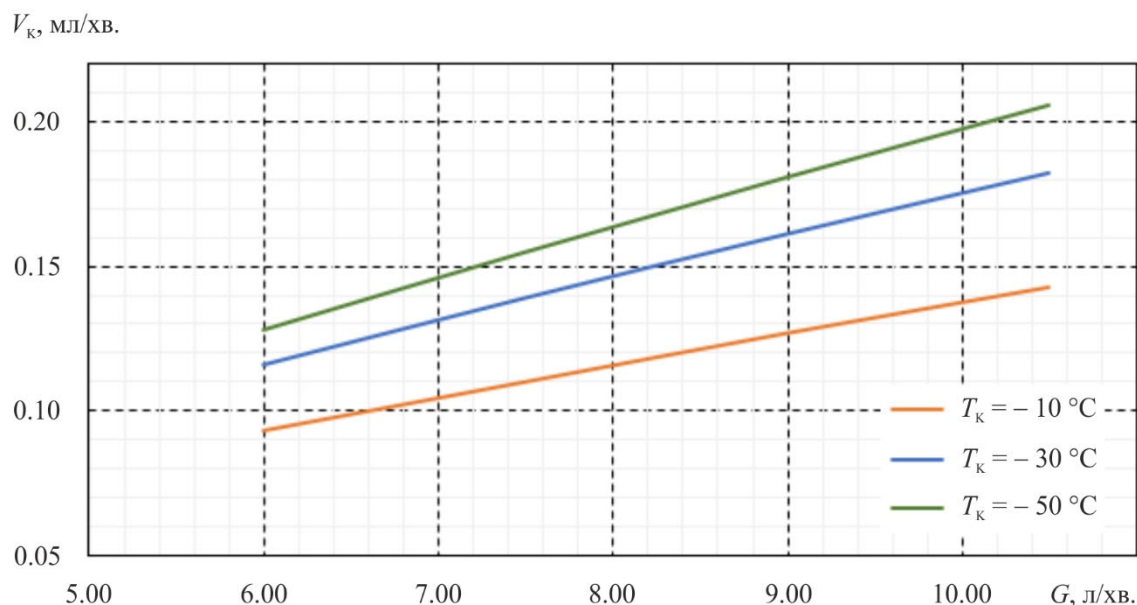


Рис. 6. Залежності швидкості збирання конденсату V_k від витрати видихуваного повітря G для різних значень температури робочої камери T_k (при температурі видихуваного повітря 33.5°C та його відносній вологості 90%).

Виходячи з результатів комп'ютерного моделювання, для забезпечення необхідних режимів роботи термоелектричного приладу для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною, достатньо одного модуля, наприклад, типу Алтек-2 виробництва Інституту термоелектрики для підтримання температури робочої камери при заданій холодопродуктивності модуля.

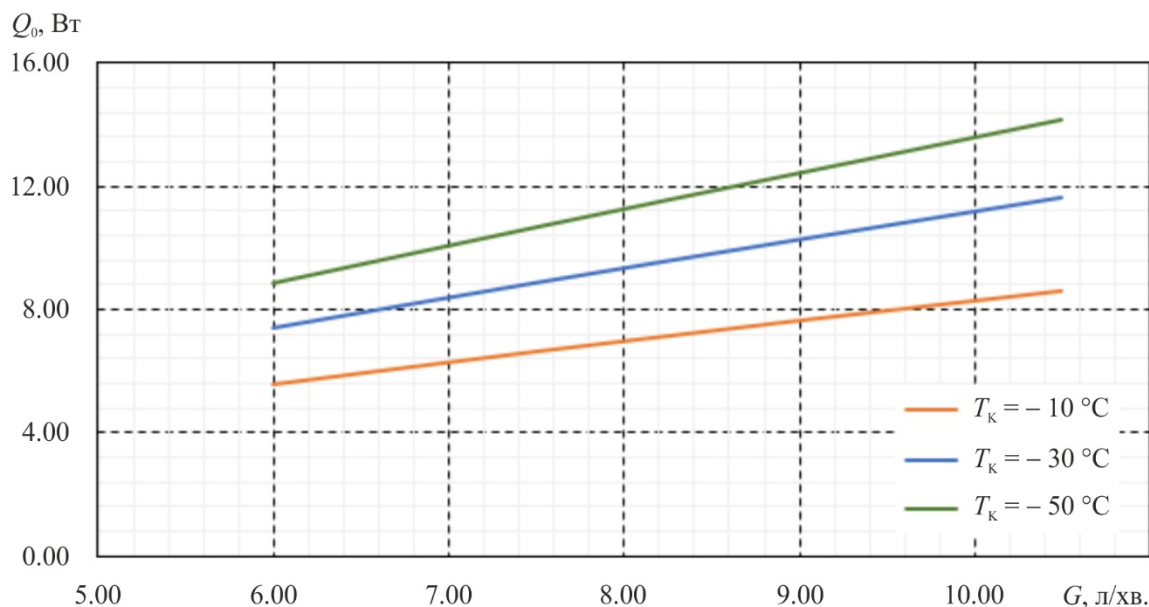


Рис. 7. Залежності теплової потужності Q_0 , яку необхідно відвести від робочої камери, від витрати видихуваного повітря G для різних значень температури робочої камери T_k (при температурі видихуваного повітря 33.5°C та його відносній вологості 90%).

За допомогою комп'ютерного моделювання у Comsol Multiphysics для фізичної моделі, що наведена вище на рис. 1, розраховано величини натікань тепла з оточуючого середовища $Q_{\text{нат.}}$, що складаються з тепла Q_5 –натікання тепла до пробірки з оточуючого середовища через теплову ізоляцію) та Q_6 – натікання тепла до пробірки з повітряних теплообмінників через теплову ізоляцію. Результати розрахунків наведено на рис. 8.

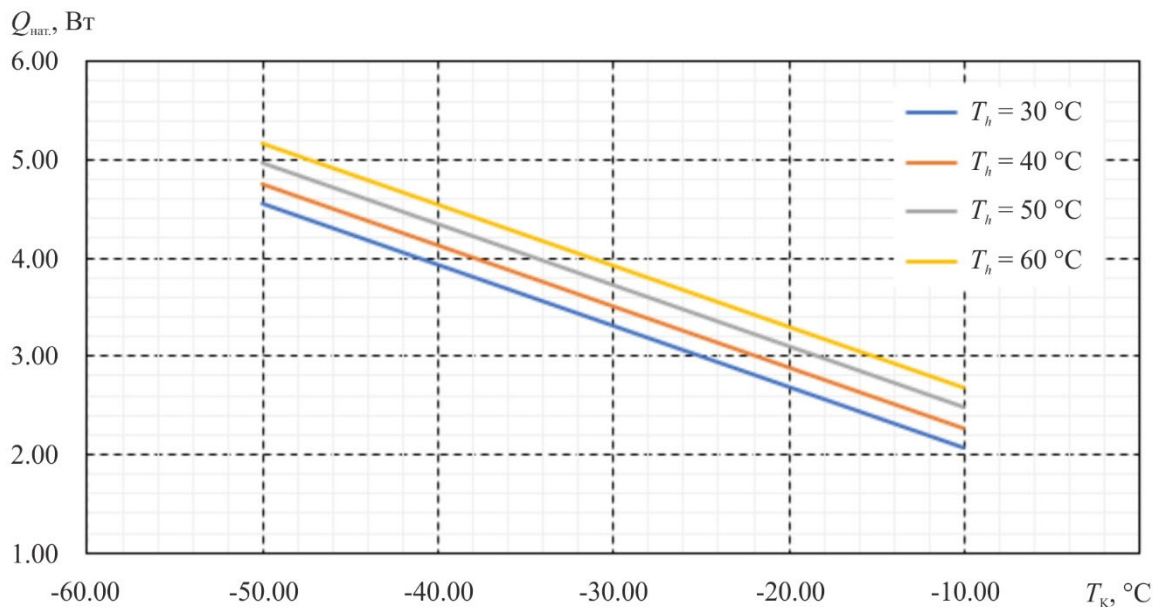


Рис. 8. Залежності натікань тепла з оточуючого середовища $Q_{\text{нат.}}$ від температури робочої камери $T_{\text{к}}$ для різних значень температури гарячої сторони термоелектричного модуля.

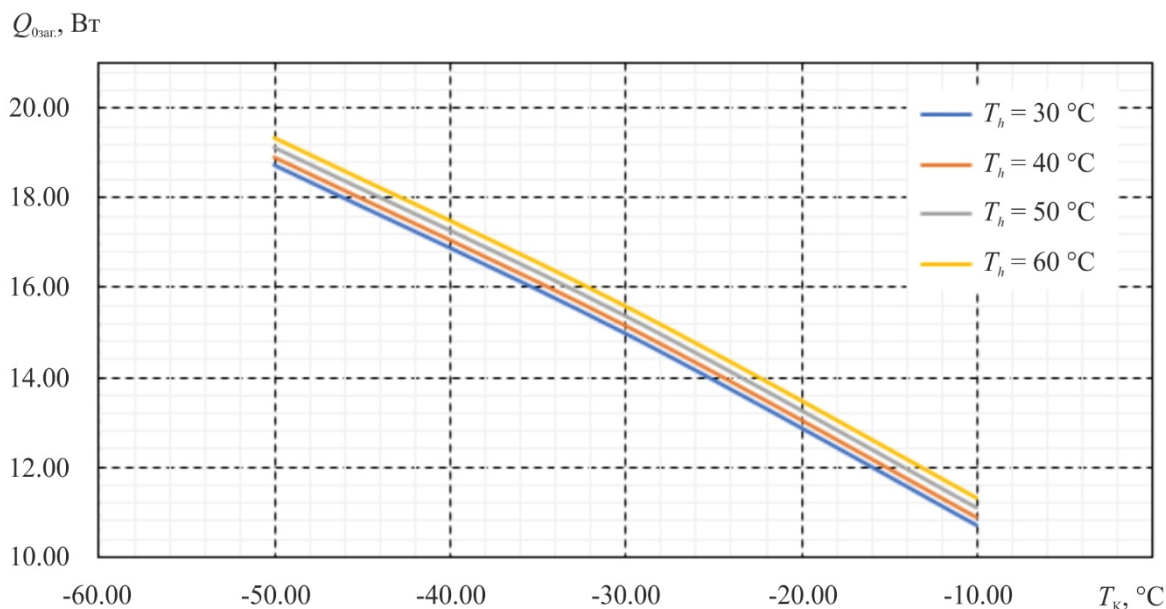


Рис. 9. Залежності холодопродуктивності термоелектричного модуля $Q_{\text{оzag}}$ від температур робочої камери $T_{\text{к}}$ для різних значень температури гарячої сторони термоелектричного модуля.

Врахувавши максимальні значення теплової потужності Q_0 , яку необхідно відвести від робочої камери для різних значень її температури T_k , отримано залежність сумарної холодопродуктивності термоелектричного модуля $Q_{0\text{заг}}$ від температури робочої камери для різних значень температури гарячої сторони модуля (рис. 9).

Таким чином, для забезпечення необхідних режимів робочої камери приладу (температур нижче $-20\text{ }^\circ\text{C}$) при споживаній потужності термоелектричного модуля Алтек-2 близько 145 Вт та холодопродуктивності до 20 Вт необхідна система теплообміну, що відводитиме близько 165 Вт тепла з перепадом температури відносно оточуючого середовища не вище $15\text{ }^\circ\text{C}$.

Наведені результати є основою для подальшої розробки конструкції термоелектричного приладу для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною.

Висновки

1. Побудовано фізичну та комп'ютерну моделі термоелектричного приладу для збирання конденсату видихуваного легеневого повітря для визначення розподілів температури та швидкості руху повітря у робочій камері приладу, встановлення закономірностей теплопередачі у такому приладі та визначення умов, якими забезпечується досягнення необхідного рівня робочих температур і покращення ефективності збирання конденсату.
2. Розраховано залежності розподілів температури та швидкості руху повітря у робочій камері приладу від температури робочої камери, вологості, температури і об'єму видихуваного повітря, величин натікань тепла з оточуючого середовища. Встановлено, що зниження температури робочої камери від $-10\text{ }^\circ\text{C}$ до $-50\text{ }^\circ\text{C}$ дозволяє підвищити швидкість збирання конденсату у 1.5 рази.
3. Встановлено, що для забезпечення необхідних режимів роботи приладу, а саме температури робочої камери нижче від $-20\text{ }^\circ\text{C}$, холодопродуктивність термоелектричних модулів повинна складати 15 - 20 Вт.

Література

1. John Hunt. (2007). Exhaled breath condensate-an overview. *Immunol Allergy Clin North Am.*, 27 (4). 587 – 596.
2. Hunt J. (2002). Exhaled breath condensate: An evolving tool for noninvasive evaluation of lung disease. *J Allergy Clin Immunol*, 110(1): 28 – 34.
3. Horvath I., Hunt J. and Barnes P.J. (2005). Exhaled breath condensate: methodological recommendations and unresolved questions. *Eur Respir J*, 26: 523 – 548.
4. Reinhold P, Langenberg A, Becher G, Rothe M. (1999). Breath condensate-a medium obtained by a noninvasive method for the detection of inflammation mediators of the lung. *Berl Munch Tierarztl Wochenschr*, 254 – 259.
5. Efstathia M. Konstantinidi, Andreas S. Lappas, Anna S. Tzortzi, and Panagiotis K. Behrakis. Exhaled breath condensate: technical and diagnostic aspects (2015). *Scientific World Journal*. V 2015, Article ID 435160, 25 pages.
6. Mansour, Elias & Vishinkin, Rotem & Rihet, Stéphane & Saliba, Walaa & Fish, Falk & Sarfati, Patrice & Haick, Hossam. (2019). Measurement of temperature and relative humidity in exhaled breath. *Sensors and Actuators B Chemical*. 127371. 10.1016/j.snb.2019.127371.

Надійшла до редакції: 15.02.2023.

Anatychuk L.I., Acad. NAS Ukraine^{1,2}
Kobylianskyi R.R., Cand. Sc (Phys & Math)^{1,2}
Lysko V.V., Cand. Sc (Phys & Math)^{1,2}

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, 58000, Ukraine
e-mail: anatych@gmail.com

COMPUTER DESIGN OF A THERMOELECTRIC PULMONARY AIR CONDENSER FOR THE DIAGNOSTICS OF CORONAVIRUS AND OTHER DISEASES

The physical model of a thermoelectric device for collecting exhaled air condensate is considered. By means of computer simulation, the distribution of temperature and velocity of air movement in the working chamber of the device was determined depending on the temperature of the working chamber, as well as humidity, temperature and volume of exhaled air. The results of calculations of the cooling efficiency of thermoelectric modules, necessary to ensure the specified modes of operation of the device, are given.

Key words: diagnostics, coronavirus, condensate, exhaled air, thermoelectric cooling.

References

1. John Hunt. (2007). Exhaled breath condensate—an overview. *Immunol Allergy Clin North Am.*, 27 (4). 587 – 596.
2. Hunt J. (2002). Exhaled breath condensate: An evolving tool for noninvasive evaluation of lung disease. *J Allergy Clin Immunol*, 110(1):28 – 34.
3. Horvath I., Hunt J. and Barnes P.J. (2005). Exhaled breath condensate: methodological recommendations and unresolved questions. *Eur Respir J*, 26: 523 – 548.
4. Reinhold P, Langenberg A, Becher G, Rothe M. (1999). Breath condensate – a medium obtained by a noninvasive method for the detection of inflammation mediators of the lung. *Berl Munch Tierarztl Wochenschr*, 254 – 259.
5. Efstathia M. Konstantinidi, Andreas S. Lappas, Anna S. Tzortzi, and Panagiotis K. Behrakis. Exhaled breath condensate: technical and diagnostic aspects (2015). *Scientific World Journal*. V 2015, Article ID 435160, 25 pages.
6. Mansour, Elias & Vishinkin, Rotem & Rihet, Stéphane & Saliba, Walaa & Fish, Falk & Sarfati, Patrice & Haick, Hossam. (2019). Measurement of temperature and relative humidity in exhaled breath. *Sensors and Actuators B Chemical*. 127371. 10.1016/j.snb.2019.127371.

Submitted: 15.02.2023.

Рибчаков Д.Є.

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



Рибчаков Д.Є.

КОМП'ЮТЕРНИЙ МЕТОД ОПИСУ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2-Te_3 , ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЕКСТРУЗІЇ

У даній роботі наводяться результати дослідження літературних джерел в яких описуються технології та властивості термоелектричних матеріалів отриманих методом екструзії. Наводяться результати одного з етапів створення програмного продукту для опису технології отримання та властивостей термоелектричного матеріалу на основі сполук $Bi-Te$. Бібл. 7. рис. 4. табл. 1.

Ключові слова: метод екструзії, екстраполяція, телурид вісмуту.

Вступ

Термоелектричне матеріалознавство є найбільш широким напрямком у термоелектриці, що охоплює такі аспекти, як розробка методів оптимізації параметрів термоелектричних матеріалів (ТЕМ), дослідження властивостей напівпровідників, що традиційно застосовуються в термоелектричному перетворенні, удосконалення технології виготовлення ТЕМ для термоелектричних генераторів, холодильників та приладів вимірювальної техніки, розробка високоточних методів вимірювання та контролю параметрів матеріалів.

Одним з найбільш важливих питань матеріалознавства є все ж таки оптимізація властивостей ТЕМ. Як відомо, термоелектричні матеріали повинні задовольняти ряду вимог, які нерідко суперечать один одному: володіти високими значеннями добротності в широкому інтервалі температур, мати високий коефіцієнт термоЕРС при низьких значеннях коефіцієнтів питомого опору і теплопровідності, характеризуватися високою механічною міцністю. В свою чергу, описані вище механічні та термоелектричні властивості матеріалів залежать від їх структури, складу вихідних компонент, домішок, способу виготовлення.

Як традиційні методи виготовлення сполук телуриду вісмуту існують методи плавки по Бріджмену, Чохральського та методи зонної плавки, а також методи порошкової металургії, такі як гаряче пресування та гаряча екструзія [1].

Метою даної роботи є: дослідження термоелектричних характеристик твердих розчинів на основі телуриду вісмуту отриманих методом екструзії. Застосування модифікованої комп'ютерної програми з дослідженням методу екструзії та характеристик термоелектричних матеріалів на основі сполук $Bi-Te$.

1. Залежність термоелектричних характеристик матеріалів на основі Bi_2-Te_3 отриманих методом екструзії

При отриманні зразків Bi_2Te_3 методом екструзії попередньо сформовані брикети термоелектричного матеріалу продавлюють через прес форму (філь'єру), в процесі чого даний брикет розігрівають до температури нижче температури плавлення [2]. У (таблиці) вказані термоелектричні характеристики матеріалів на основі $Bi-Te$ отримані методом екструзії.

Таблиця

Термоелектричні характеристики матеріалів на основі $Bi-Te$ отримані методом екструзії

Робоча температура, К	$Z, 10^{-3}, K^{-1}$	$\alpha, mV/K$	$\sigma, \Omega m^{-1} cm^{-1}$	$\kappa, W/mK$	Тип матеріалу:	Склад матеріалу:	Температура екструзії, К
280	2.39	225	567	1.2	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
328	2.44	239	512	1.2	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
400	1.75	230	406	1.23	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
475	0.90	200	332	1.47	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
280	2.50	230	525	1.11	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
328	2.50	241	469	1.09	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
400	1.75	236	377	1.2	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
475	0.93	205	295	1.34	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
280	2.96	240	669	1.3	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
328	2.74	247	809	1.8	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
400	2	245	439	1.32	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
475	1.16	206	422	1.55	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
280	2.96	243	627	1.25	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
328	2.89	252	556	1.22	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
400	2.05	250	419	1.28	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
475	1.22	207	421	1.48	P	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	753
294	1.06	191	369	1.27	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	613
294	2.17	229	438	1.06	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	653
294	2.78	237	529	1.07	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	693
294	2.72	241	568	1.21	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	733
294	1.11	176	444	1.24	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	593
294	1.94	177	879	1.42	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	623
294	1.56	194	497	1.41	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	613
294	1.71	197	564	1.29	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	653
294	2.44	215	621	1.18	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	693
294	2.70	225	675	1.27	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	733
294	0.67	145	144	0.46	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	573
294	1.63	207	263	0.69	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	643
294	2.94	231	540	0.98	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	713
300	2.7	150	1844	1.5	P	$(Bi_{0.3}Sb_{0.6})Te_3$	673
350	2.5	170	1423	1.6	P	$(Bi_{0.3}Sb_{0.6})Te_3$	673

Продовження таблиці

Робоча температура, К	$Z, 10^{-3}, K^{-1}$	$\alpha, mV/K$	$\sigma, \Omega m^{-1} cm^{-1}$	$\kappa, W/m \cdot K$	Тип матеріалу:	Склад матеріалу:	Температура екструзії, К
400	2.1	180	1114	1.7	<i>P</i>	$(Bi_{0.3}Sb_{0.6})Te_3$	673
450	1.7	185	934	1.8	<i>P</i>	$(Bi_{0.3}Sb_{0.6})Te_3$	673
300	3.3	200	1083	1.3	<i>P</i>	$(Bi_{0.4}Sb_{0.8})Te_3$	673
350	2.85	215	834	1.35	<i>P</i>	$(Bi_{0.4}Sb_{0.8})Te_3$	673
400	2.4	210	761	1.4	<i>P</i>	$(Bi_{0.4}Sb_{0.8})Te_3$	673
450	1.7	212	573	1.45	<i>P</i>	$(Bi_{0.4}Sb_{0.8})Te_3$	673
300	3.16	250	658	1.3	<i>P</i>	$(Bi_{0.5}Sb_1)Te_3$	673
350	2.28	245	495	1.3	<i>P</i>	$(Bi_{0.5}Sb_1)Te_3$	673
400	1.62	240	366	1.3	<i>P</i>	$(Bi_{0.5}Sb_1)Te_3$	673
450	1	215	281	1.3	<i>P</i>	$(Bi_{0.5}Sb_1)Te_3$	673
240	3.2	193	1350	1.57	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
260	3.28	202	1180	1.47	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
280	3.3	210	1010	1.35	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
300	3.25	220	900	1.34	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
320	3.19	225	800	1.27	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
340	3.05	230	700	1.21	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
360	2.78	235	675	1.34	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
240	2.79	205	1195	1.80	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	673-723
260	2.83	215	1090	1.78	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
280	2.84	220	990	1.69	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
300	2.82	222	900	1.57	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
320	2.7	230	800	1.57	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
340	2.6	231	750	1.54	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
360	2.4	230	700	1.54	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
240	3.18	193	1300	1.52	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
260	3.26	201	1130	1.40	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
280	3.29	205	960	1.23	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
300	3.25	209	850	1.14	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
320	3.18	218	750	1.12	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
340	3.04	220	670	1.07	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
360	2.76	230	650	1.25	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
240	2.74	193	1250	1.70	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	673-723
260	2.78	200	1145	1.65	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
280	2.80	205	1045	1.57	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
300	2.82	207	955	1.45	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
320	2.71	208	855	1.36	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
340	2.62	209	805	1.34	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
360	2.43	210	755	1.37	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
240	3.1	182	1600	1.71	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723

Продовження таблиці

Робоча температура, К	$Z, 10^{-3}, K^{-1}$	$\alpha, mV/K$	$\sigma, \Omega^{-1}cm^{-1}$	$\kappa, W/m\cdot K$	Тип матеріалу:	Склад матеріалу:	Температура екструзії, К
260	3.2	193	1400	1.63	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
280	3.23	195	1200	1.41	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
300	3.25	200	1100	1.35	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
320	3.19	203	1000	1.29	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
340	3.05	205	900	1.24	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
360	2.83	207	800	1.21	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	673-723
240	2.7	170	1450	1.55	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	673-723
260	2.73	180	1350	1.60	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
280	2.78	185	1250	1.54	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
300	2.8	195	1150	1.56	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
320	2.78	200	1050	1.51	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
340	2.7	203	1000	1.53	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
360	2.6	204	950	1.52	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	723-773
294	2.92	166	1600	1.51	<i>P</i>	$Bi_{0.3}Te_{1.7}Se_3$	-
294	3.25	208	960	1.28	<i>P</i>	$Bi_{0.6}Te_{1.4}Se_3$	-
294	3.2	205	1020	1.34	<i>P</i>	$Bi_{0.6}Te_{1.4}Se_3$	-
294	1.62	296	168	0.91	<i>P</i>	$Bi_{0.6}Te_{1.4}Se_3$	-
294	3	215	1030	1.59	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	-
294	2	295	225	0.98	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	-
294	1.9	245	325	1.03	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$	-
294	1.7	240	323	1.09	<i>N</i>	$Bi_2Te_{1.8}Se_{1.2}$	-
300	3.2	208	960	1.30	<i>P</i>	$Bi_{0.6}Te_{1.4}Se_3$	-
300	2.2	260	310	0.95	<i>P</i>	$Bi_{0.6}Te_{1.4}Se_3$	-
300	1.6	295	170	0.92	<i>P</i>	$Bi_{0.6}Te_{1.4}Se_3$	-
300	3.2	205	776	1.02	<i>P</i>	$Bi_{0.6}Te_{1.4}Se_{0.12}Te_{2.88}$	-
300	3.1	213	1055	1.54	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	-
300	2.9	240	655	1.30	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	-
300	2	295	260	1.13	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18}$	-
300	3.2	208	960	1.30	<i>P</i>	$Bi_{0.5}Te_{1.5}Se_3$	-
300	2.92	163	1166	1.06	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	2.62	171	1059	1.18	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	2.55	157	1407	1.36	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	1.40	165	1308	2.53	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	1.73	175	1197	2.12	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	1.80	196	1975	2.34	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	2.03	214	846	1.91	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	2.10	202	940	1.83	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	2.50	207	978	1.69	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660
300	2.33	222	741	1.57	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	660

Всі дані в таблиці були впроваджені в програмний продукт для опису технологій та властивостей термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*. Оновлення бази даних програмного продукту буде описано в подальших статтях. На основі зібраних даних побудуємо графіки залежності електропровідності, термоЕРС, та добротності від температури рис. 1 – рис 3.

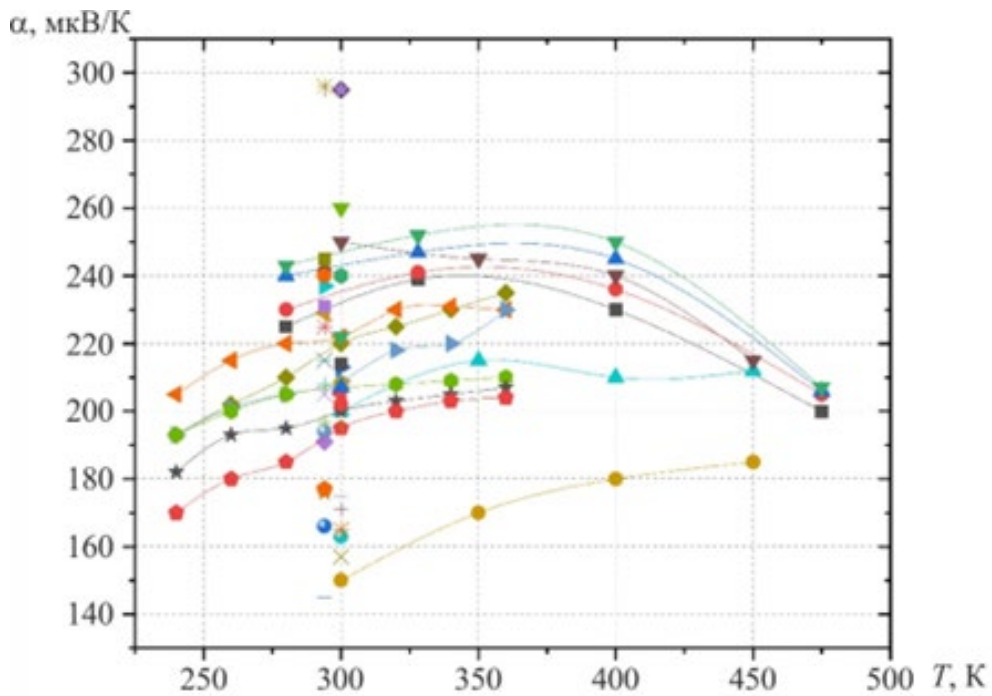


Рис. 1. Графік залежності термоЕРС від температури.

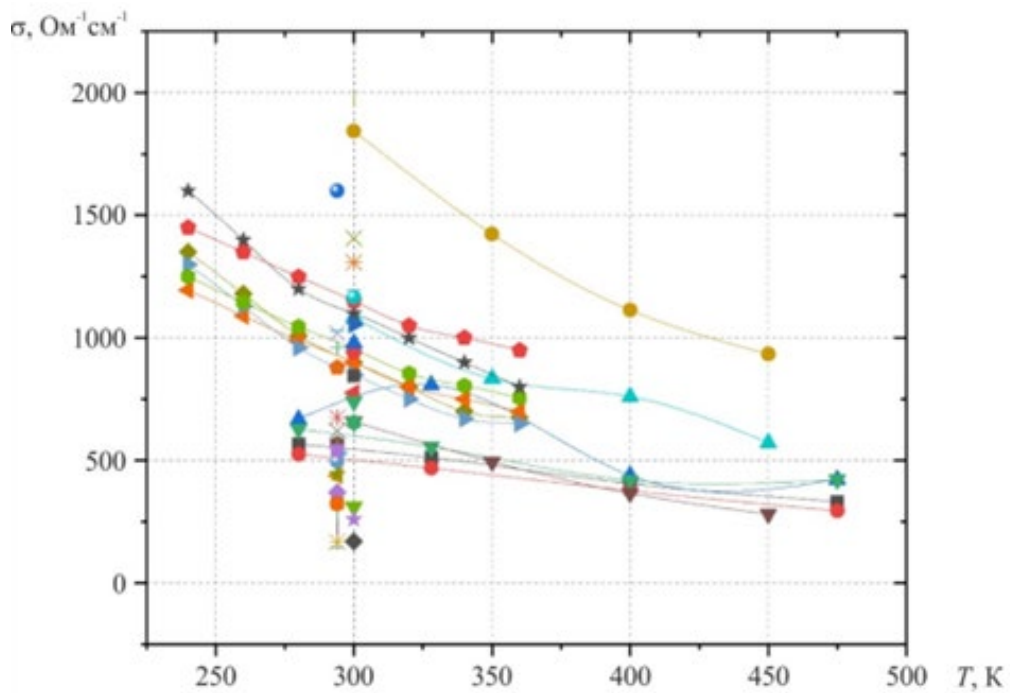


Рис. 2. Графік залежності електропровідності від температури.

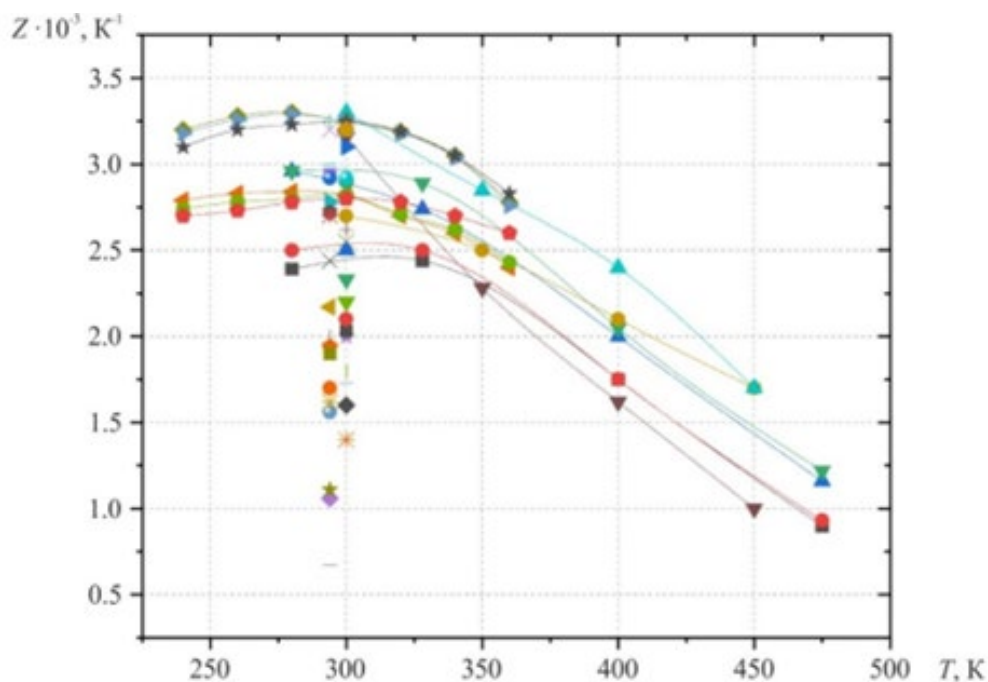


Рис. 3. Графік залежності добротності від температури.

Приведені графіки не тільки наочно демонструють залежності електропровідності, термоЕРС та добротності від температури, а й дозволяють ввести певні обмеження в роботу програми для того щоб, наблизити екстрапольовані значення до реальних.

2. Теорія лінійної екстраполяції

Екстраполяція у загальному розумінні є спосіб обчислення тих чи інших значень за межами відомого діапазону будь-якої досліджуваної величини за набором відомих значень.

Лінійна екстраполяція означає створення дотичної лінії в кінці відомих даних і розширення її за межу. Лінійна екстраполяція забезпечить хороші результати лише тоді, коли використовується для розширення графіку приблизно лінійної функції або не надто далеко за межами відомих даних.

Якщо дві точки даних найближчі до точки екстрапольовати і, лінійна екстраполяція обчислюється за формулою 1:

$$Y = Y_0 + ((Y_1 - Y_0) \div (X_1 - X_0)) \times (X - X_0) \quad (1)$$

де X_0 – абсциса першої точки, X_1 – абсциса другої точки, а X – абсциса шуканої точки, тоді Y_0 – ордината першої точки, Y_1 – ордината другої точки, а Y – ордината шуканої точки (що ідентично лінійна інтерполяція якщо $X_{k-1} < X^* < X_k$). Можна включити більше двох точок, і усереднюючи нахил лінійного інтерполянта, на регресія-подібні прийоми, щодо даних, обраних для включення. Це схоже на лінійне передбачення.[14]

Застосування лінійної екстраполяції в даній роботі дозволить прогнозувати поведінку матеріалів таким чином скорочуючи затрати ресурсів та часу на пошук оптимального матеріалу для конкретних завдань.

3. Подальший розвитку програмного продукту для опису технологій та властивостей термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.

Наразі в програмний продукт для опису технологій отримання та характеристик термоелектричного матеріалу на основі сполук *Bi-Te*, була впроваджена функція теоретичного прогнозування невідомих значень α та σ за допомогою екстраполяції. Загальний алгоритм роботи даної функції наступний.

- Виклик користувачем функції Екстраполяції.
- Створення динамічної форми, та всіх її компонентів, для проведення екстраполяції.
- Після вводу користувачем необхідної робочої температури, програма здійснює пошук в базі даних матеріалу з найближчим діапазон робочих температур.
- Після підбору оптимального матеріалу програма розраховує значення коефіцієнту α за формулою лінійної екстраполяції.
- На основі отриманого результату програма будує графік залежності α від температури.
- Отримавши результати α програма розраховує значення σ за формулою лінійної екстраполяції.
- На основі отриманого результату програма будує графік залежності σ від температури.
- Отримані результати також виводяться в Label.
- Після завершення роботи користувачем програма видаляє всі компоненти форми та саму форму.

Загальний вигляд вікна екстраполяції значень представлено на рис. 4.

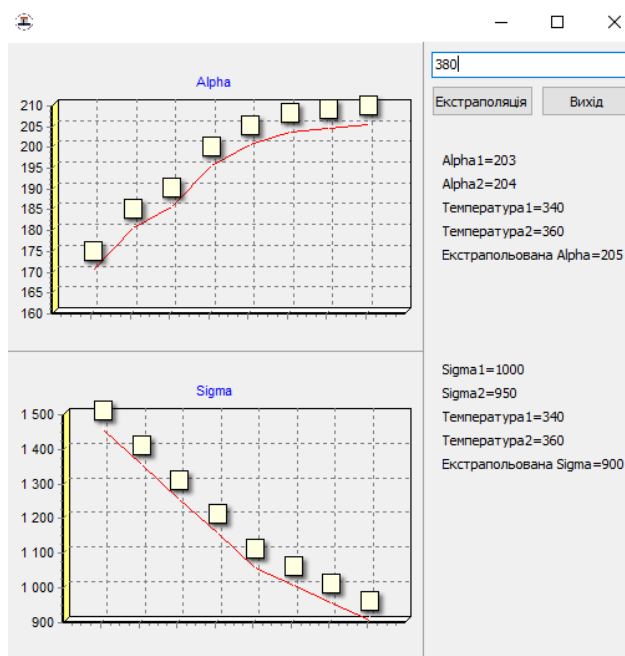


Рис. 4. Загальний вигляд вікна екстраполяції значень.

Подальший розвиток програмного продукту буде описано в майбутніх статтях.

Висновки

1. Проведено дослідження літературних джерел в яких описуються термоелектричні матеріали на основі *Bi-Te* отримані методом екструзії.

2. Дані дослідження були додані до бази даних програмного продукту для опису технологій та властивостей отримання термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.
3. Введено функцію екстраполяції в програмний продукт для опису технологій та властивостей отримання термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.
4. Подальші версії програмного продукту будуть описані в наступних статтях.

Автор виражає подяку академіку НАНУ Анатичуку Лук'яну Івановичу за запропоновану тему статті.

Література

1. Enrique Maciá "Thermoelectric Materials: Advances and Applications", CRC Press 05/2015, ISBN 9789814463522.
2. Сабо Є.П. Технологія халькогенідних термоелементів. Фізичні засади / Є.П. Сабо // Термоелектрика. – 2006. – № 1. – С. 45 – 66.
3. Fan X.A., Yang J.Y., Zhu W. et al (2008). Preferential orientation and thermoelectric properties of *p*-type $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 9 – 13.
4. Park K., Seo J.H., Cho D.C. (2002). Thermoelectric properties of *p*-type Te doped $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ fabricated by powder extrusion. *Materials Science and Engineering*, 103 – 106.
5. Seo J., Cho D., Park K. (2000). Fabrication and thermoelectric properties of *p*-type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ compounds by ingot extrusion. *Materials Research Bulletin*, 35, 2157 – 2163.
6. Seo J., Lee C., Park K.(1998). Effect of extrusion temperature and dopant on thermoelectric properties for hot-extruded *p*-type Te-doped $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ and *n*-type SbI_3 -doped $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$. *Materials Science and Engineering*, 135 – 140.
7. Bongki Min, Sang-Soon Lim, Sung-Jin Jung (2018). Texture-induced reduction in electrical resistivity of *p*-type $(Bi, Sb)_2Te_3$ by a hot extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 764, 261 – 266.

Надійшла до редакції:22.02.2023.

Rybchakov D.E.

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

COMPUTER METHOD OF DESCRIPTION OF TECHNOLOGIES AND PROPERTIES OF THERMOELECTRIC Bi_2-Te_3 BASED MATERIAL BY EXTRUSION METHOD

This paper presents the results of a study of literature sources which describe the technology and properties of thermoelectric materials obtained by extrusion method. The result of one of the stages of creating a software product to describe the technologies for obtaining of a thermoelectric materials based on Bi-Te compounds and their properties are presented. Bibl. 7. fig. 5.tab. 1.

Keywords: extrusion method, extrapolation, bismuth telluride.

References

1. Enrique Maciá “Thermoelectric Materials: Advances and Applications”, CRC Press 05/2015, ISBN 9789814463522.
2. Sabo E.P. (2006). Technology of chalcogenide thermoelements. Physical fundamentals. *Thermoelectricity*, 1, 45 – 66.
3. Fan X.A., Yang J.Y., Zhu W. et al (2008). Preferential orientation and thermoelectric properties of *p*-type $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 9 – 13.
4. Park K., Seo J.H., Cho D.C. (2002). Thermoelectric properties of *p*-type Te doped $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ fabricated by powder extrusion. *Materials Science and Engineering*, 103 – 106.
5. Seo J., Cho D., Park K. (2000). Fabrication and thermoelectric properties of *p*-type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ compounds by ingot extrusion. *Materials Research Bulletin*, 35, 2157 – 2163.
6. Seo J., Lee C., Park K.(1998). Effect of extrusion temperature and dopant on thermoelectric properties for hot-extruded *p*-type Te-doped $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ and *n*-type SbI_3 -doped $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$. *Materials Science and Engineering*, 135 – 140.
7. Bongki Min, Sang-Soon Lim, Sung-Jin Jung (2018). Texture-induced reduction in electrical resistivity of *p*-type $(Bi, Sb)_2Te_3$ by a hot extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 764, 261 – 266.

Submitted: 22.02.2023.

Константинович І.А. канд. фіз-мат. наук, доцент
Кузь Р.В. канд. фіз-мат. наук
Маханець О.М. доктор фіз-мат. наук, професор
Черкез Р.Г. доктор фіз-мат. наук, професор

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна,
e-mail: i.konstantynovych@chnu.edu.ua

СЕКЦІЙНІ ГЕНЕРАТОРНІ ТЕРМОЕЛЕМЕНТИ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

За допомогою комп'ютерного моделювання визначено розподіли температур у робочому тілі секційних термоелементів у магнітному полі. Визначено температурні залежності ККД секційних гіротропних термоелементів. Встановлено, що ККД генераторних секційних гіротропних термоелементів залежить від кількості секцій. Бібл. 14, рис. 4.

Ключові слова: термомагнітна добротність, коефіцієнт Нернста-Еттінгсгаузена, секційний гіротропний термоелемент, гіротропний матеріал, термомагнітна добротність, ККД.

Вступ

Сьогодні термоелектричні пристрої та системи використовуються в багатьох галузях промисловості, включаючи медичну, космічну, військову, енергетичну, холодильну та приладобудівну. Для подальшого розвитку важливо досліджувати відомі та створювати нові типи термоелектричних матеріалів та термоелементів на їх основі, зокрема, для генерації електроенергії в магнітних полях при наявності перпендикулярного до них градієнта температур [1 – 14].

Відомо, що гіротропні генераторні термоелементи мають ряд переваг над класичними, таких як безпаяність з'єднання і тим самим можливість регулювання величини необхідної напруги, що гарантує надійність і технологічність гіротропних термоелементів та перетворювачів в цілому. Гіротропні термоелементи у якості сенсорів, також можуть підвищувати свою чутливість та час оклику через конструктивні рішення і можуть бути ефективно використовуються у вимірювальній техніці.

Тому дослідження ефективності гіротропних матеріалів та термоелементів на їх основі є важливим та актуальним для їх подальшого використання в загальній вимірювальній та приладобудівній техніці. При цьому метою даної роботи є розрахунок основних параметрів секційних гіротропних термоелементів та оцінка ефективності їх використання.

Результати комп'ютерного моделювання

Для дослідження параметрів гіротропних термоелементів необхідно розв'язати наступне рівняння теплопровідності з відповідними крайовими умовами:

$$\kappa \Delta T + \rho_0 j^2 + 2\alpha_a \left(j_y \frac{\partial T}{\partial x} - j_x \frac{\partial T}{\partial y} \right) = 0, \quad (1)$$

де T – температура; κ – коефіцієнт теплопровідності гіротропного середовища; ρ_0 – питомий електричний опір; x, y – координати; j, j_x, j_y – модуль та проекції вектора густини електричного струму; $\alpha_{\perp} = Q_{\perp} B$ – асиметрична частина тензора термоЕРС; Q_{\perp} – поперечний коефіцієнт Нернста-Еттінгсгаузена; B – індукція магнітного поля.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \alpha_a & 0 \\ -\alpha_a & \alpha_0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

де α_0, α_{\perp} – діагональні компоненти тензора термоЕРС.

$$Z_Q = \frac{Q_{\perp}^2 B^2(r)}{\kappa \rho}. \quad (3)$$

Для проведення подальшого моделювання було розглянуто низку гіротропних матеріалів, визначено найперспективніші з них. Далі використовуючи експериментальні дані було побудовано залежності термомагнітної добротності від температури для $InSb$ та $InAs$, також отримані поліноми, які у подальшому використовуються для побудови розподілів температур та розрахунку ККД гіротропних термоелементів. На рис. 1 наведено температурні залежності термомагнітної добротності для матеріалів $InSb$ та $InAs$. Видно, що кращим матеріалом для виготовлення генераторних гіротропних термоелементів є $InSb$, що узгоджується з експериментальними результатами, приведеними в роботі [1, 11, 12].

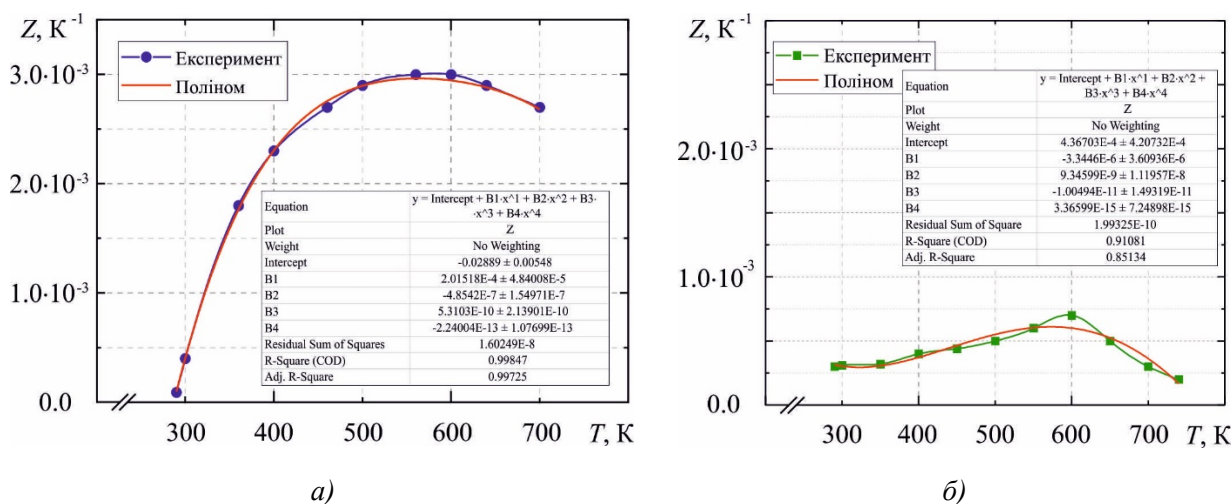


Рис. 1. Залежність термомагнітної добротності від температури для матеріалів $InSb$ (а) та $InAs$ (б)

У подальшому для побудови комп'ютерних моделей секційних гіротропних термоелементів використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics 6.2. Розрахунок розподілів температур в гіротропних термоелементах здійснювався методом скінченних

елементів. За допомогою комп'ютерного моделювання було визначено розподіли температур для матеріалу *InSb* в інтервалі температур 300 – 700 К та магнітному полі з індукцією $B = 1.4$ Тл (рис. 2).

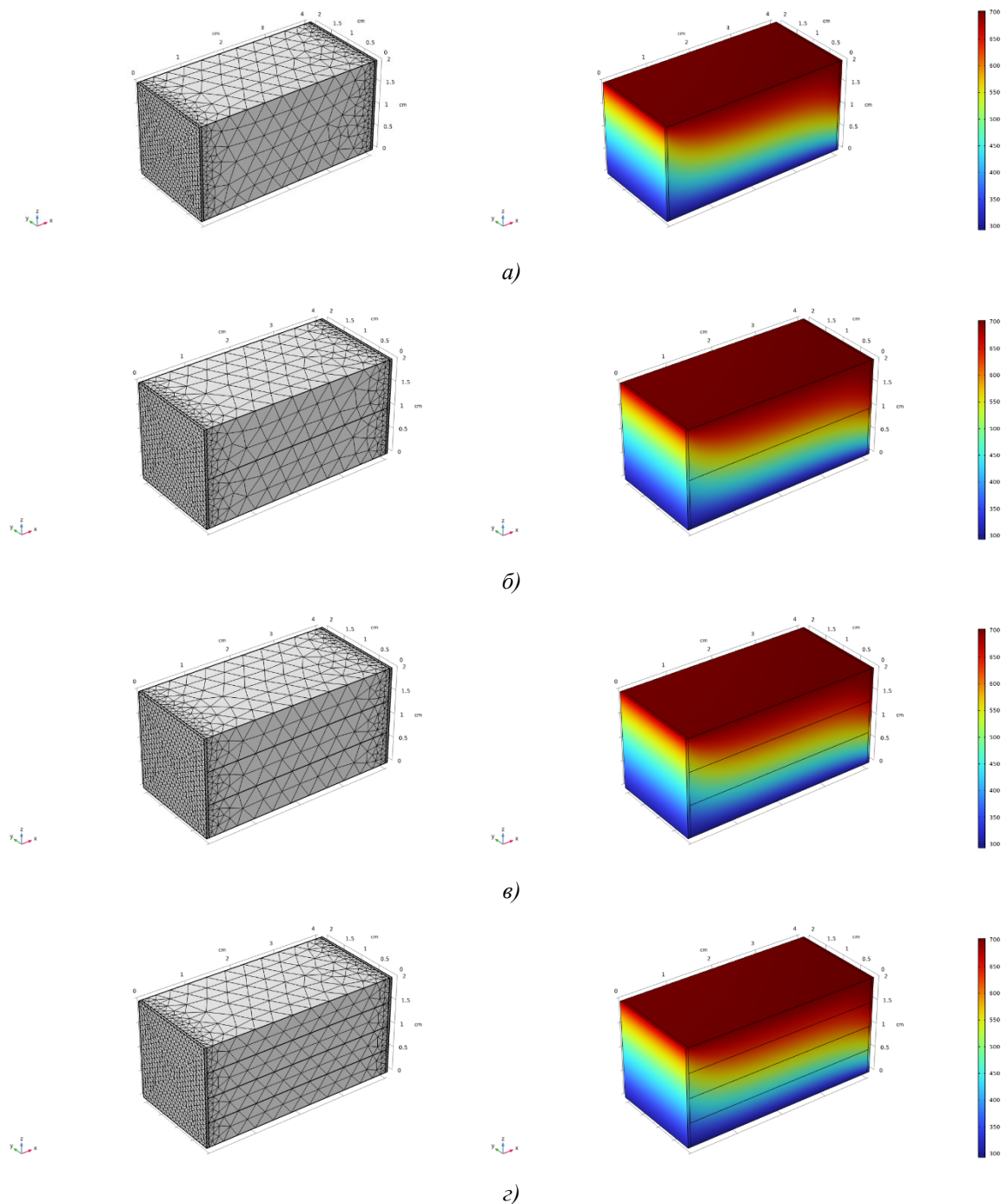


Рис. 2. Тривимірні моделі сітки методу скінченних елементів (з ліва) та розподілу температур (з права) в одно та багатосекційних гіротропних термоелементах прямокутної форми з врахуванням електричних контактів (де а – 1 секція, б – 2 секції, в – 3 секції, г – 4 секції)

Варто зазначити, що на гранях враховано контактні електричні опори, які зазвичай знижують очікуваний позитивний ефект від використання секційних віток.

Далі на рис. 3 представлено залежності ККД одно та багатосекційних термоелементів від температури гарячої сторони для матеріалу *InSb* та *InAs*.

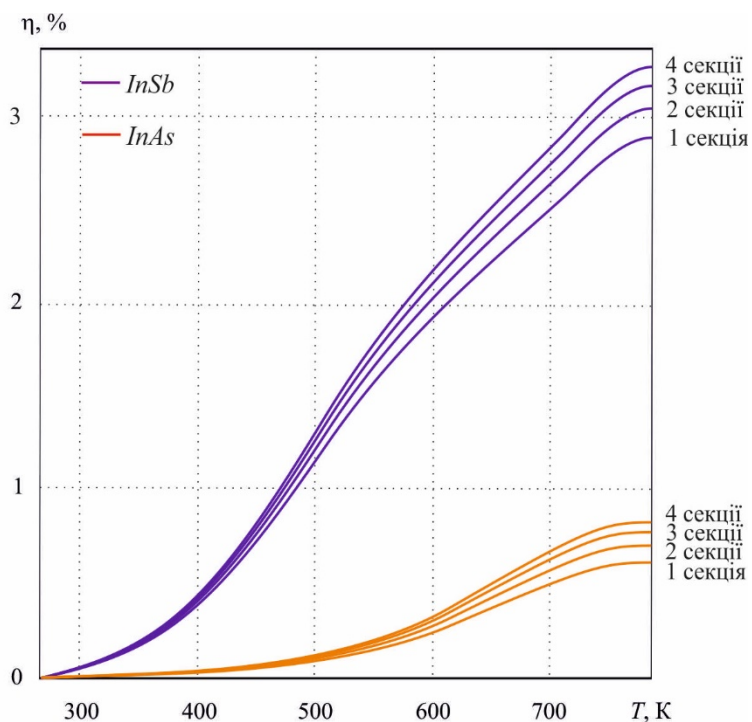


Рис. 3. Залежність ККД від температури секційних гіротронних генераторних елементів

З рис. 3 видно, що для матеріалу $InSb$ ККД секційного термоелемента становить приблизно 3.35 %, для інтервалу температур 280 – 780 К та індукції магнітного поля 1.4 Тл, що майже в 1.2 рази більше ніж для звичайного термоелемента прямокутної форми. На рис. 4 представлена залежність максимального ККД від кількості секцій N для $InSb$ та $InAs$).

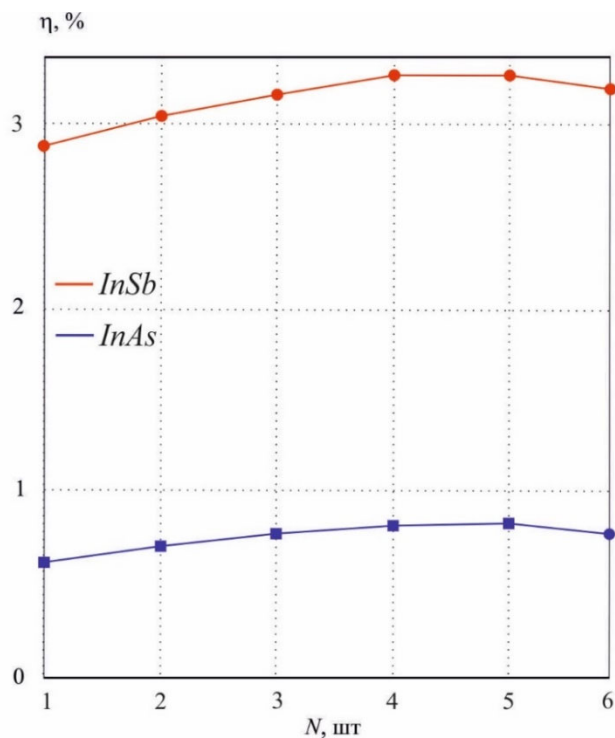


Рис. 4. Залежність максимального ККД η від кількості секцій N (верхня крива – $InSb$, нижня крива – $InAs$)

З рис. 4 видно, що зі збільшенням кількості секцій ефективність термоелемента падає через вплив контактних явищ, які стають більш суттєвими у цьому випадку.

Висновки

1. Застосовуючи методи комп'ютерного моделювання, було проведено дослідження розподілів температур у генераторних термоелементах прямокутної форми одно та багатосекційних, виготовлених з термоелектричних матеріалів *InSb* та *InAs*.
2. Було порівняно температурні залежності ККД секційних гіротропних генераторних термоелементів для різної кількості секцій. Встановлено, що для 4-ох секційного термоелемента ККД становить приблизно 3.35 %, для інтервалу температур 280 – 780 К та індукції магнітного поля 1.4 Тл, що майже в 1.2 рази більше ніж для звичайного термоелемента прямокутної форми для матеріалу *InSb*.

Література:

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T.2. Termoelektricheskiie preobrazovatelu energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric energy converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka.
2. Harman T.G., Honig J.M. (1967). *Thermoelectric and thermomagnetic effects and applications*. New York, Mc. Graw - Hill.
3. Samoilovich A.G. (2006). *Termoelektricheskiie i termomagnitnyie metody preobrazovaniia energii [Thermoelectric and thermomagnetic methods of energy conversion]*. Chernivtsi: Ruta.
4. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (1997). Low-temperature thermoelectric cooling under optimal legs inhomogeneity in the optimal nonuniform magnetic field. In: *Proc.of the 16 International Conference on Thermoelectrics* (Dresden, August 26 – 29, 1997).
5. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Fedoruk Ya.G., Shinkaruk S.M. (2004). Eddy thermoelectric currents in a gyrotropic medium with radial temperature distribution. *J. Thermoelectricity*, 1, 19 - 24.
6. Luste O.Ya., Fedoruk Ya.G. Gyrotropic thermocouple in an non-uniform magnetic field // *Thermoelectricity*. – 2006. – №1. – P. 16 – 22.
7. Константинович І.А., Рендигевич О.В. Про ефективність гіротропних термоелементів в режимі генерації // *Термоелектрика*. – № 1. – 2016. – С. 69-74.
8. Константинович І.А. Про ефективність гіротропних термоелементів в режимі охолодження // *Термоелектрика*. – № 3. – 2016. – С. 49-54.
9. Захарчук Т.В., Константинович І.А, Константинович А.В., Форбатюк А.В. Про ефективність спіральних гіротропних термоелементів у режимі охолодження// *Термоелектрика* №1. 2019. – С. 63-68.
10. Годованець Н.А., Константинович І.А., Константинович А.В., Шугані С.Д. Гіротропні термоелементи в однорідному та неоднорідному магнітних полях // *Термоелектрика* №2. 2020. – С. 35-42.
11. Nakamura H., Ikeda K. and Yamaguchi S. (1998). Transport coefficients of *InSb* in a strong magnetic field. Research report. *NIFS series (Nagoya, Japan)*.
12. Hiroaki Nakamura, Kazuaki Ikeda, Satarou Yamaguchi. Transport coefficients of *InSb* in a strong magnetic field. (1997). *Proc. of XVI International conference on Thermoelectrics*. (Dresden, Germany, August 26 – 29, 1997).
13. Luste O.J., Fedoruk Ya.G. (2008). Optimization of materials for gyrotropic thermoelements. *J. Thermoelectricity*, 4, 21 –26.

14. Baransky P.I., Gaidar G.P. (2014). Anisotropy of thermoelectric properties of multi-valley semiconductors of cubic symmetry under the influence of external directional effects. *J. Thermoelectricity*, 1, 13.

Надійшла до редакції 24.02.2023.

I.A. Konstantynovych, *Ph.D PhD (Phys and Math)*,
R.V. Kuz, *Ph.D PhD (Phys and Math)*,
O.M. Makhanets, *DSc. (Phys & Math)*,
R.G. Cherkez, *D.Sc (Phys and Math)*.

Chernivtsi National University named after Yu. Fedkovych,
St. 2 Kotsyubynskogo, Chernivtsi, 58012, Ukraine
e-mail: i.konstantynovych@chnu.edu.ua

SECTIONAL GENERATORS THERMOELEMENTS IN A MAGNETIC FIELD

With the help of computer simulation, temperature distributions in the working body of sectional thermocouples in a magnetic field were determined. The temperature dependence of the efficiency of sectional gyrotropic thermoelements was determined. It was established that the efficiency of generator sectional gyrotropic thermocouples depends on the number of sections. Bible 14, fig. 4.

Key words: thermomagnetic factor, Nernst-Ettingshausen coefficient, sectional gyrotropic thermocouple, gyrotropic material, thermomagnetic factor, efficiency.

REFERENCES

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T.2. Termoelektricheskiie preobrazovatelnu energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric energy converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka.
2. Harman T.G., Honig J.M. (1967). *Thermoelectric and thermomagnetic effects and applications*. New York, Mc. Graw - Hill.
3. Samoilovich A.G. (2006). *Termoelektricheskiie i termomagnitnyie metody preobrazovaniia energii [Thermoelectric and thermomagnetic methods of energy conversion]*. Chernivtsi: Ruta.
4. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (1997). Low-temperature thermoelectric cooling under optimal legs inhomogeneity in the optimal nonuniform magnetic field. In: *Proc.of the 16 International Conference on Thermoelectrics* (Dresden, August 26 – 29, 1997).
5. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Fedoruk Ya.G., Shinkaruk S.M. (2004). Eddy thermoelectric currents in a gyrotropic medium with radial temperature distribution. *J. Thermoelectricity*, 1, 19 - 24.
6. Luste O.Ya., Fedoruk Ya.G. Gyrotropic thermocouple in an non-uniform magnetic field // *Thermoelectricity*. – 2006. – №1. – P. 16 – 22.
7. Konstantynovych I.A., Rendigevich O.V. (2016). On the efficiency of gyrotropic thermoelements in generation mode. *J. Thermoelectricity*, 1, 69 – 74.

8. Konstantinovich I.A. (2016). On the efficiency of gyrotropic thermoelements in cooling mode. *J. Thermoelectricity*, 3, 46 – 50.
9. Zakharchuk T.V, Konstantinovich I.A., Konstantinovich A.V, Forbatyuk A.V. (2019). On the efficiency of spiral gyrotropic thermoelements in cooling mode. *J. Thermoelectricity*, 1, 55 – 61.
10. Godovanets N.A, Konstantinovich I.A., Konstantinovich A.V., S.D. Shugani (2020). Gyrotropic thermoelement in uniform and non-uniform magnetic fields *J. Thermoelectricity*, 2, 25 – 32.
11. Nakamura H., Ikeda K. and Yamaguchi S. (1998). Transport coefficients of *InSb* in a strong magnetic field. Research report. *NIFS series (Nagoya, Japan)*.
12. Hiroaki Nakamura, Kazuaki Ikeda, Satarou Yamaguchi. Transport coefficients of *InSb* in a strong magnetic field. (1997). *Proc. of XVI International conference on Thermoelectrics*. (Dresden, Germany, August 26 – 29, 1997).
13. Luste O.J., Fedoruk Ya.G. (2008). Optimization of materials for gyrotropic thermoelements. *J. Thermoelectricity*, 4, 21 – 26.
14. Baransky P.I., Gaidar G.P. (2014). Anisotropy of thermoelectric properties of multi-valley semiconductors of cubic symmetry under the influence of external directional effects. *J. Thermoelectricity*, 1, 13.

Submitted 24.02.2023.

УДК 537.32

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}

Ріферт В.Г., *док. техн. наук*³

Барабаш П.О., *канд. техн. наук*³

Десятерик Р.В., *канд. техн. наук*³

Соломаха А.С., *канд. техн. наук*³

Розвер Ю.Ю., *науковий співробітник*¹

Петренко В.Г., *канд. техн. наук*³

¹ Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
e-mail: anatysh@gmail.com, y.rozver@chnu.edu.ua

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

³ НТУ «КПІ» ім. І.Сікорського, вул. Політехнічна, 6, Київ, 03056, Україна;
*e-mail: vgrifert@ukr.net, barabash_tef@ukr.net,
drv_td@ukr.net, as_solomaha@ukr.net, petrko@ukr.net*

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВИПРОБУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСУ ДЛЯ ВІДЦЕНТРОВОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ СТІЧНИХ ВОД КОСМІЧНОЇ СИСТЕМИ ЖИТТЄЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

У статті описано результати випробувань системи багатоступінчастої відцентрової вакуумної дистиляції (СМЕД) з термоелектричним тепловим насосом (ТНР). В роботі наведено результати досліджень з вивчення основних характеристик процесу при концентруванні води та урини в разі використання дистиляторів трьох- і п'ятиступінчастої конструкції. Особливу увагу приділено вивченню впливу параметрів процесу на зміну коефіцієнта ефективності термоелектричного теплового насосу.

Ключові слова: тепловий насос, дистилятор.

Вступ

Для майбутніх тривалих місій людини на Місяць і Марс критично важливими є системи регенерації води зі стічних вод системи життєзабезпечення. У матеріалах NASA зазначено, що така система повинна забезпечувати максимальне відновлення води з сечі, конденсату вологи та гігієнічної води.

Характеристики багатьох технологій – зворотний осмос (RO), електродіаліз (ED), повітряне випаровування (AES), комбіновані технології (RO, AES, біореактори), термоелектричне мембранне випаровування (TIMES), вакуумна компресійна дистиляція (VCD) і відцентрова багатоступінчаста дистиляція (СМЕД) – розглянуто у [1 – 3]. При цьому лише три технології (TIMES, VCD, СМЕД) використовують принцип (метод) зниження енергії – теплові насоси. У даній праці описано основні характеристики термоелектричного теплового насосу (ТНР) в системі СМЕД.

Характеристики TIMES и VCD

Систему TIMES розроблено у NASA ще у 1975 р. і описано у звітах і доповідях [4 – 8]. TIMES – проста і ефективна система ($G_d = 1.0 – 1.5$ л/год, $SPC = 150$ Вт·год/кг) при концентруванні сечі до 20 – 25%. Зі збільшенням концентрації збільшується температурна депресія і різко знижується продуктивність ($G_d < 1.0$ л/год), а питома споживання енергії зростає до 150 – 250 Вт·год/кг. Такі результати пояснюються тим, що у TIMES коефіцієнти теплопередачі (по випаровуванню та конденсації) мають низькі значення (за нашими розрахунками – менше 1000 – 2000 Вт/(м²·°C)). Збільшення поверхні, на якій відбуваються процеси, дає незначні результати. Окрім того, низькі швидкості течії рідини (в основному, сечі) сприяють збільшенню відкладень на поверхнях випаровування. Це веде також до збільшення загального вмісту солей (до 100 мкСм/см) і збільшення концентрації аміаку (до 100 мг/л и більше) у дистиляті [4 – 6].

Як і в усіх інших випадках, технології із застосуванням мембран в ділянках випаровування рідини мають головний недолік – забруднення мембран, що вимагає їх частої заміни.

Інший варіант термічної дистиляції – вакуумний компресійний дистилятор (VCD), проаналізований у доповідях [9 – 11]. У VCD застосовується найефективніший метод теплових насосів – механічний компресор.

Коефіцієнт трансформації реального пароконпресійного теплового насоса визначають за формулою

$$\varphi = \frac{q_k}{l} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1}$$

де

q_k – тепловий потік, відведений від конденсатора ТНР, кДж/кг;

l – спожита компресором енергія, кДж/кг;

h_1 – ентальпія водяної пари на вході у компресор, кДж/кг;

h_2 – ентальпія водяної пари на виході з компресора, кДж/кг;

h_3 – ентальпія водяної пари на виході з конденсатора, кДж/кг;

Теоретично за низьких ΔP на компресорі на початку концентрування споживання енергії складає < 10 – 20 Вт·ч/кг. При збільшенні тиску пари у компресорі збільшується за вакууму густина пари, що веде до зниження продуктивності системи. Цьому також сприяє збільшення температурної депресії зі зростанням концентрації рідини. Тому в усіх випробуваннях VCD [9-11] в процесі концентрування продуктивність зменшується у 2 рази і споживання енергії зростає до 200 Вт·год/л. [12]

У [13, 14] зазначено причини високого вмісту солей у дистиляті (до 50 – 250 мг/л). Технологія VCD споживає лише на процес випаровування – конденсації (витрати на привід компресора і процес концентрування) близько 150 – 200 Вт·ч/кг).

Система SMED з тепловим насосом

SMED-система, розроблена інженерами і фахівцями Київського політехнічного інституту, компанії «Термодистиляція» і Інституту термоелектрики НАН та МОН України, показала кращі результати: продуктивність – від 2 до 7 л/год, питому витрату енергії – менше 100 – 200 Вт·год/кг, recovery – до 98%. Ці основні характеристики опубліковано у багатьох доповідях та статтях [15-22].

Технологія SMED використовує два обґрунтованих наукою і практикою методи зниження

енергії при концентруванні термочутливих рідин типу сечі - термоелектричний тепловий насос (ТНР) і багатоступінчасте випаровування рідини на обертовій поверхні.

Високі коефіцієнти тепловіддачі при конденсації і випаровуванні на обертовій поверхні с $n = 500 - 1500$ об/хв склали $\alpha_u = (1 \div 2) \cdot 10^4 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$ [23 – 26]. Ці характеристики забезпечують високу швидкість руху плівки, що попереджає відкладення солей.

У період 2000 - 2016, 2018 – 2022 рр. було виконано велику кількість тестів випробувань 3-х і 5-ти ступінчастих дистиляторів. Було відзначено ідентичність трьох виготовлених в Україні дистиляторів і двох ТНР. Метою цих випробувань було забезпечення надійності технології СМЕД, вивчення впливу n , $N_{\text{ТНР}}$, типу рідини, поліпшення характеристик (збільшення G_d , зниження SPC , поліпшення якості дистиляту). Відзначено стабільність роботи дистилятора і ТНР без будь-яких недоліків у роботі системи. На прикладі дослідження 3-х ступінчастого дистилятора, виготовленого і випробуваного ще в 1986р., було відзначено, що тривалий простій відцентрового дистилятора не впливає на його пуск та експлуатацію після закінчення простою.

Особливу увагу у даній статті спрямовано на вивчення характеристик термоелектричного теплового насосу. Було розглянуто результати випробувань на воді і сечі 3-х ступінчастого і 5-ти ступінчастого дистиляторів з термоелектричним тепловим насосом. Досліджено вплив на G_d і SPC кількості обертів $n = 800, 900, 1000, 1200, 1500$ об/хв, при $N_{\text{ТНР}} = 100, 150, 200, 300, 400$ і 600 Вт. Цикли кожного випробування було виконано за $t = 60, 90, 120$ хв.

Вимірювали: $N_{\text{дв}}$, $N_{\text{ТНР}}$, G_d , G_e і G_x , температури у гарячому контурі t_1 і t_2 , температури у холодному контурі t_3 і t_4 . За даними цих дослідів розраховувались такі характеристики:

1) кількість тепла в гарячому контурі

$$Q_e = C_p \cdot G_{\text{ВХ}} \cdot \rho \cdot (t_2 - t_1)$$

де

C_p – масова теплоємність рідини, Дж/(К·г);

$G_{\text{ВХ}}$ – витрата циркулюючої рідини, см³/с;

ρ – густина рідини, гр/см³;

2) різниця температур у термоелектричному тепловому насосі

$$\Delta T_{in} = t_1 - t_3$$

3) ефективність ТНР

$$\eta_{\text{ТНР}} = Q_e / N_{\text{ТНР}}$$

4) питома витрата енергії у дистиляторі

$$\text{SPC} = (N_{\text{дв}} + N_{\text{ТНР}}) / G_d$$

де

$N_{\text{дв}}$ - електрична потужність, споживана двигуном дистилятора, Вт;

$N_{\text{ТНР}}$ - електрична потужність, споживана тепловим насосом, Вт;

G_d - продуктивність дистилятора, л/ч.

Наведено неопубліковані дані тестування системи відцентрової дистиляції з термоелектричним тепловим насосом, виконаного на стендах компанії «Термодистиляція», спільно з Інститутом термоелектрики НАН та МОН України і фахівців КПП протягом 2000 - 2002 и 2022 – 2023 гг.

В таблиці 1 наведено результати тестування 3-х ступінчастого дистилятора при концентруванні води, в таблиці 2 – результати тестування 5-ти ступінчастого дистилятора.

Таблиця 1

№	$\frac{N_{дв, об/хв}}{N_{дв, Вт}}$	$N_{ТНР, Вт}$	$\Delta T_{in, C}$	$G_d, л/год$	$\eta_{ТНР}$	SPC, Вт·год/л	№	$\frac{N_{дв, об/хв}}{N_{дв, Вт}}$	$N_{ТНР, Вт}$	$\Delta T_{in, C}$	$G_d, л/год$	$\eta_{ТНР}$	SPC, Вт·год/л
1	$\frac{1333}{59}$	145	3.2	0.6	5	340	10	$\frac{1200}{41}$	214	2.9	2.01	2.45	127
2	$\frac{1350}{86}$	102	3.2	1.35	3.23	140	11	$\frac{1200}{42}$	309	7.4	2.48	2.2	141
3	$\frac{1400}{64}$	155	3.5	2.09	3.35	105	12	$\frac{1200}{42}$	196	3.5	1.76	2.76	135
4	$\frac{1400}{64}$	241	3.8	2.54	2.73	120	13	$\frac{1040}{29}$	392	9.5 9.2	1.91 2.9	2.76 1.98	220 145
5	$\frac{1400}{62}$	392	6.3	3.68	2.6	123	14	$\frac{1200}{42}$	196	3.5	1.91	2.6	125
6	$\frac{1400}{63}$	63	2.5	1.42	3.55	89	15	$\frac{1380}{57}$	217	5.7	2.18	2.83	126
7	$\frac{1750}{107}$	65	1.5	1.35	5.4	127	16	$\frac{1580}{75}$	414	4.9	3.5	2.24	140
8	$\frac{1400}{62}$	226	4.0	2.16	3.7	133	17	$\frac{1200}{48}$	235	5.5	1.92	2.56	147
9	$\frac{1500}{74}$	61.4	6.2	0.8	4.28	168							

Таблиця 2

№	$\frac{N_{дв, об/хв}}{N_{дв, Вт}}$	$N_{ТНР, Вт}$	$\Delta T_{in, C}$	$G_d, л/год$	$\eta_{ТНР}$	SPC, Вт·год/л	№	$\frac{N_{дв, об/хв}}{N_{дв, Вт}}$	$N_{ТНР, Вт}$	$\Delta T_{in, C}$	$G_d, л/год$	$\eta_{ТНР}$	SPC, Вт·год/л
1	$\frac{1500}{74}$	90.7	6.1	1.13	3.65	146	9	$\frac{1000}{51}$	101	3.8	2.4	3.8	63
2	$\frac{1500}{74}$	244	4.6	2.37	2.9	134	10	$\frac{1000}{90}$	200	4.9	3.6	3.5	80
3	$\frac{1570}{90}$	414	5.1	3.47	2.24	145	11	$\frac{1200}{100}$	200	5.3	3.84	2.97	78
4	$\frac{1200}{90}$	408	8	5.6	2.1	89	12	$\frac{1000}{90}$	400	6.4	5.6	2.24	88
5	$\frac{1000}{96}$	212	5.7	3.66	2.87	84	13	$\frac{1200}{100}$	400	7	6.0	2.34	83
6	$\frac{1200}{96}$	236	5.9	3.8	2.7	87	14	$\frac{1000}{92}$	184	5.0	1.7	2.0	162
7	$\frac{1200}{100}$	420	7.4	6.0	2.1	87	15	$\frac{1000}{90}$	313	5.3	2.3	1.8	175
8	$\frac{1200}{100}$	415	7.4	6.0	2.0	86							

В таблиці 3 наведено результати тестування 5-ти ступінчастого дистилятора при концентруванні урини.

Таблиця 3

№	$\frac{V_{дв.}}{об/хв};$ $N_{дв.}, Вт$	$N_{ТНР},$ Вт	$\Delta T_{in},$ С	$G_d,$ л/год	$\eta_{ТНР}$	SPC, Вт·год/л	№	$\frac{V_{дв.}}{об/хв};$ $N_{дв.}, Вт$	$N_{ТНР},$ Вт	$\Delta T_{in},$ С	$G_d,$ л/год	$\eta_{ТНР}$	SPC, Вт·год/л
1	800	400	6.9	3.5	1.97	125	9	1100	150	5.9	2.9	3.5	83
	39		7.9					2.02		90			
2	800	300	6.0	4.08	2.27	83	10	900	150	5.9	2.9	2.7	71
	39		6.7					2.27		101			
3	800	150	4.7	2.6	2.45	73	11	1000	600	8.7	5.0	1.91	133
	39		6.9					2.75		66			
4	800	200	6,4	2.82	2.41	85	12	1200	200	9.1	3.5	2.5	84
	39		8.8					2.45		82			
5	900	300	9.4	4.1	2.22	86	13	1100	400	9.9	5.34	2.16	92
	55		11.8							93			
6	1000	150	6.4	3.00	2.86	74	14	1100	200	7.0	3.25	3.1	90
	73		8.8					2.71		89			
7	1100	600	11.8	6.6	1.89	104	15	1200	400	12.5	5.06	2.74	102
	90		13.1					1.76		128			
8	1000	200	6.4	3.4	2.82	80	16	1060	300	7.4	4.3	2.4	88
	73		7.7					2.62		80			

В таблицях 1 і 2 з результатами тестування на воді в усіх тестах однакове значення ΔT_{in} , оскільки температура на вході в ТНР не змінюється після ввімкнення системи протягом не більше 5 – 10 хв після ввімкнення двигуна. В таблиця 3 на сечі в гарячому контурі температура протягом усього часу концентрування змінюється внаслідок появи температурної депресії. Тому в цих таблицях ΔT_{in} збільшується протягом усього циклу концентрування. Ми навели значення ΔT_{in} на початку циклу і наприкінці роботи системи.

На рис. 1 показано дані по випаровуванню води у 3-х і 5-ти ступінчастих дистиляторах.

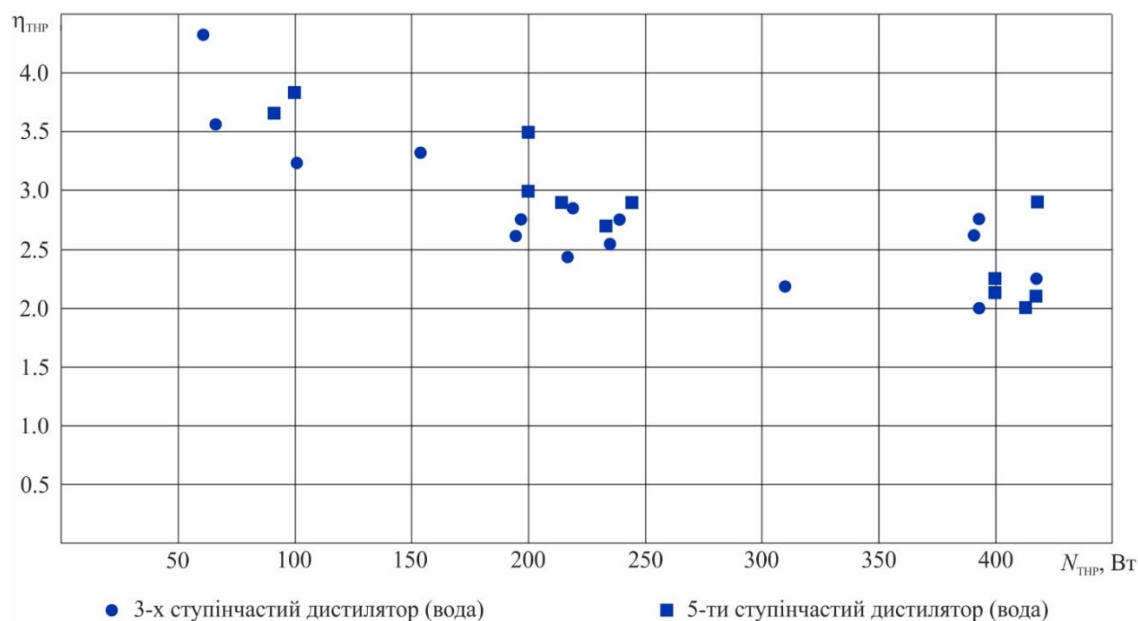


Рис. 1. Залежність $\eta_{ТНР} = f(N_{ТНР})$ за $n = 1000...1500$ об/хв.

На рис. 2 показано дані випробувань 5-ти ступінчастого дистилятора на сечі.

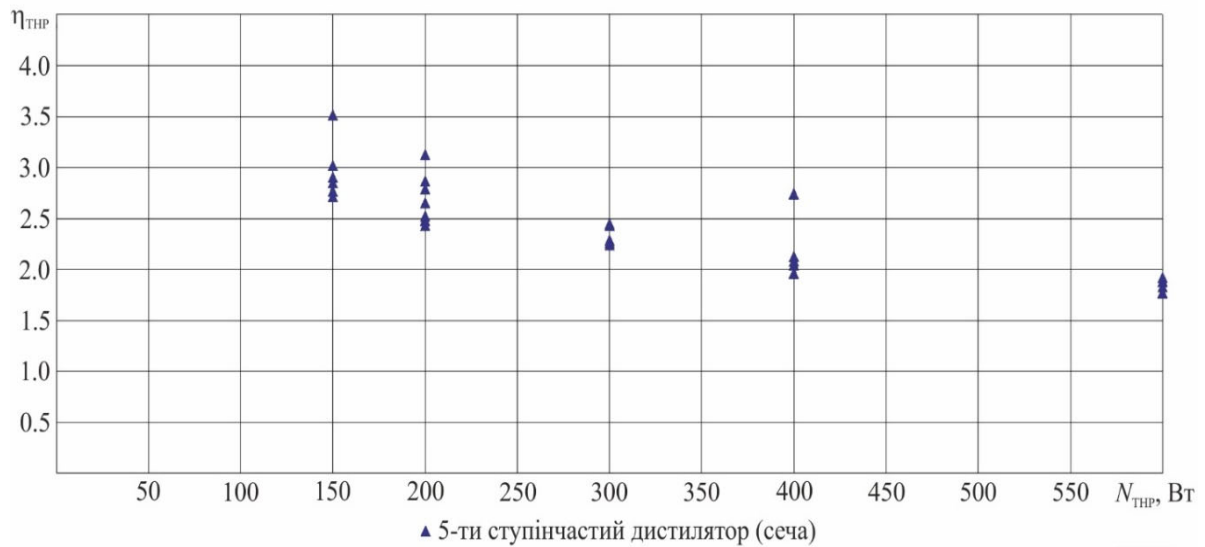


Рис. 2. Залежність $\eta_{ТНР} = f(N_{ТНР})$ при $n = 800...1200$ об/хв.

На рис. 3 і рис. 4 представлено порівняння теоретичних розрахунків з даними досліджень залежності ефективності термоелектричного теплового насоса $\eta_{ТНР}$ від споживаної потужності для різних перепадів температур теплоносія на входах холодного и гарячого контурів. Ефективність насоса істотно зростає при зниженні споживання електроенергії і зближенні температур теплоносіїв. Врахування цих залежностей дозволяє оптимізувати енергетичні параметри космічного комплексу дистиляції в цілому.

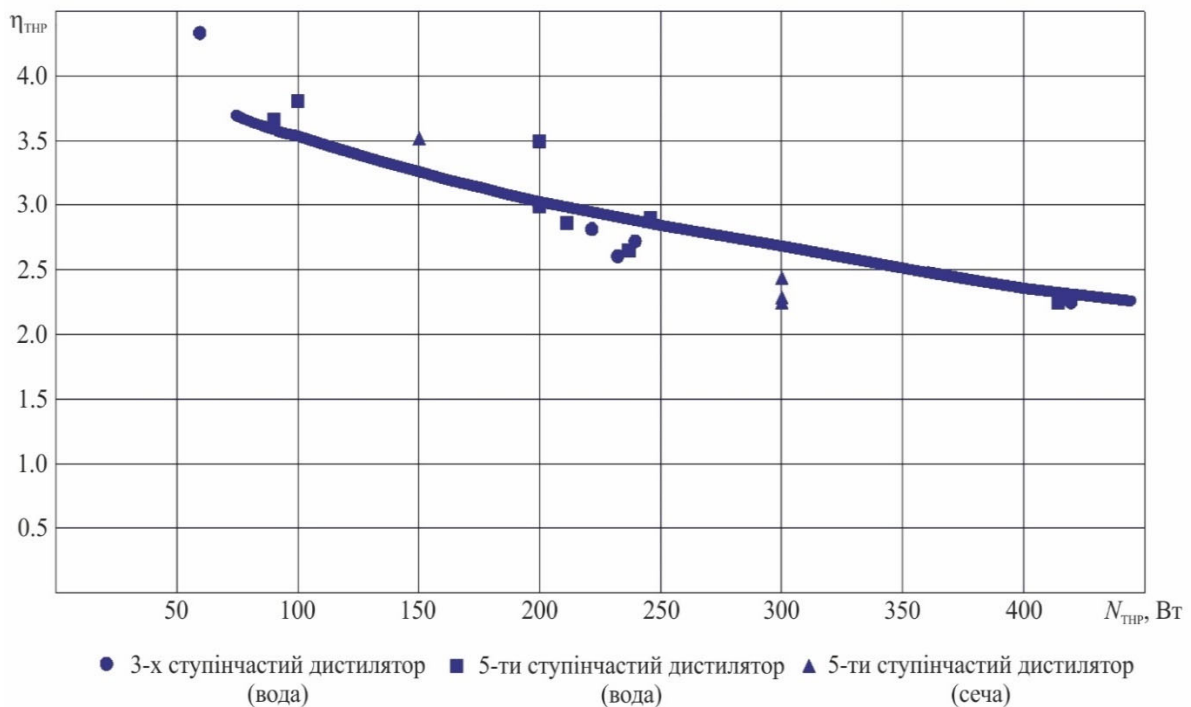


Рис. 3. Порівняння дослідних даних з результатами теоретичних розрахунків при $\Delta T_{in} = 5$ К.

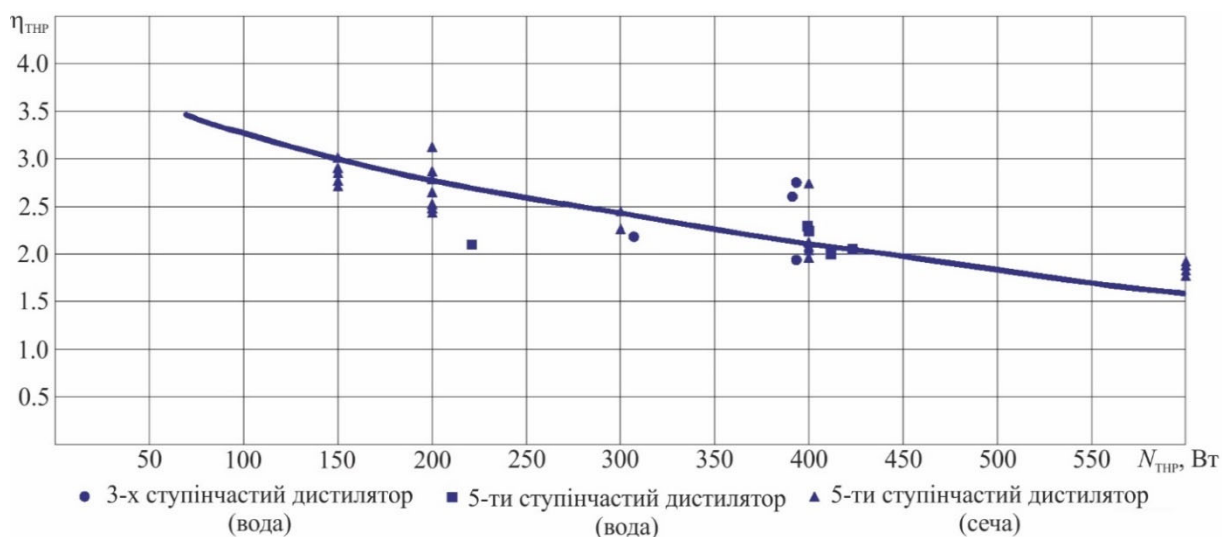


Рис. 4. Порівняння дослідних даних з результатами теоретичних розрахунків при $\Delta T_{in} = 10$ К.

Заключення

В даній статті наведено результати дослідження коефіцієнта ефективності термоелектричного теплового насоса від споживаної ним потужності. В процесі досліджень споживана тепловим насосом потужність змінювалась від 60 до 600 Вт, оберти двигуна дистилятора змінювались від 800 до 2000 об/хв. При зміні споживаної потужності теплового насоса від 400 до 600 Вт значення коефіцієнта η_{TNP} змінюється незначно, при цьому в діапазоні 200 – 400 Вт значення η_{TNP} збільшується практично у два рази. Максимальне значення η_{TNP} на досліджуваному тепловому насосі досягає 5 при споживаній потужності 145 Вт. Питома витрата енергії SPC на отримання 1 л дистиляту має мінімальні значення саме за низьких потужностей теплового насоса, що дозволяє використати даний факт для подальшої розробки енергетично ефективних дистиляційних установок.

Література

1. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Solomakha A.S., Strykun A.P., Sereda V.V., Prybyla A.V. (2019). Evolution of centrifugal distillation system with a thermoelectric heat pump for space missions. *J. Thermoelectricity*, 3, 5 – 19.
2. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Solomakha A.S., Petrenko V.G., Prybyla A.V., Sereda V.V. (2019). Comparative analysis of thermal distillation methods with heat pumps for long space flights. *J. Thermoelectricity*, 4, 5 – 18.
3. Rifert V., Solomakha A., Barabash P. et al. (2022). Centrifugal multiple effect distiller for water recovery for space applications. *CEAS Space Journal*. <https://doi.org/10.1007/s12567-022-00480-x>
4. Roebelen G., Jr., Dehner G., Winkler H. (1984). Thermoelectric integrated membrane evaporation water recovery technology. *SAE 93,559–570*. <https://doi.org/10.4271/820849>
5. Dehner G.F., Reysa R.P. (1985). Thermoelectric integration membrane evaporation subsystem water recovery technology update. In: *15 Intersociety Conference on environmental systems. Paper 851348*. <https://doi.org/10.4271/851348>
6. Dehner G.F., Price D.F. (1987). Thermoelectric integration membrane evaporation subsystem testing. *SAE Paper 871446*. <https://doi.org/10.4271/871446>

7. Thibaud-Erkey C., Fort J., Scull T., Edeen M. (2002). Performance testing of a new membrane evaporator for the thermoelectric integrated membrane evaporator system (TIMES) water processor. In: *32nd International Conference on Environmental Systems. SAE 2002-01-2525*. <https://doi.org/10.4271/2002-01-2525>
8. Development of a prototype TIMES wastewater recovery subsystem. Roerelen G.J., Denher G.F. PREPARED UNDER CONTRACT NO. NAS 9-15471, 1982 and 1984
9. Rifert V.G., Barabash P.A., Usenko V., Solomakha A.S., Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. Improvement the cascade distillation system for long-term space flights. *68th International Astronautical Congress (IAC), Adelaide, Australia, 25-29 September 2017*. IAC-17-A1.IP.25.
10. *Vapor compression distillation module* (Contracts NAS9-13714 & NAS9-14234), Prepared by P.P. Nuccio, 1975.
11. Noble Larry D., Schubert Franz H., Pudoka Rick J., Miernik Janie H. (1990). Phase change water recovery for the space station free demand future exploration missions. *20th Intersociety Conference on Environmental Systems. Williamsburg, Virginia, July 9-12, 1990. SAE Technical Paper 901294*.
12. Wieland P., Hutchens C. and Long D., B. Salyer Final Report on Life Testing of the Vapor Compression Distillation / Urine Processing Assembly (VCD/UPA) at the Marshall Space Flight Center (1993 to 1997) *NASA/TM – 1998 – 208539*.
13. Carter L., Williamson J., Brown C.A., Bazley J., Gazda D., Schaezler R., Thomas Frank. (2018). Status of ISS water management and recovery. *48th International Conference on Environmental Systems. 8 – 12 July 2018, Albuquerque, NewMexico*. ICES-2018-088.
14. Carter L., Williamson J., Brown C.A., Bazley J., Gazda D., Schaezler R., Thomas Frank (2017). Status of ISS water management and recovery. *47th International Conference on Environmental Systems, 17 – 20 July 2017, Charleston, South Carolina*. ICES-2016-036
15. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Solomakha A.S., Usenko V.I., Petrenko V.G. (2021). Justification of thermal distillation method with a thermoelectric heat pump for long-term space missions. *J. Thermoelectricity*, 1, 5 – 22. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf
16. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Solomakha A.S., Barabash P.O., Petrenko V.G., Snegovskoy O.P. (2021). Influence of thermodynamic characteristics of a thermoelectric heat pump on the performance and energy consumption of a centrifugal distiller. *J. Thermoelectricity*, 2, 5 – http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_02_en.pdf
17. Rifert Vladimir G., Anatyshuk Lukyan I., Solomakha Andrii S., Barabash Petr A., Usenko Vladimir, Prybyla A.V., Naymark Milena, Petrenko Valerii (2019). Upgrade the centrifugal multiple-effect distiller for deep space missions. *70th International Astronautical Congress (IAC), Washington D.C., United States, 21 – 25 October 2019*. IAC-19-A1, IP 11, x54316.
18. Solomakha A.S., Anatyshuk L.I., Rifert V.G., Barabash P.A., Usenko V., Petrenko V. (2020). Thermal distillation system for deep space missions: rationale for the choice. *71st International Astronautical Congress (IAC) – The Cyber Space Edition, 12 – 14 October 2020*. IAC-20-A1,VP,15,x61344. 7 pages. <https://www.iafastro.org/assets/files/publications/iac-publications/IAC2020-Virtual-FinalProgramme-2020-10-07-FINAL-online-Lowres.pdf>
19. Rifert V., Barabash P., Goliad N. (1990). Methods and processes of thermal distillation of water solutions for closed water supply systems. *The 20th Intersociety Conference on Environmental Systems, Williamsburg, July 1990. SAE Paper 901249*.
20. Rifert V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A., Lubman A. (1999). Comparison of secondary water processors using distillation for space applications. *SAE Paper 99-70466, 29th International Conference on Environmental Systems, Denver, July 1999*.

21. Rifert V., Stricun A., Usenko V. (2000). Study of dynamic and extreme performances of multistage centrifugal distiller with the thermoelectric heat pump. *SAE Technical Papers 2000. 30th International Conference on Environmental Systems; Toulouse; France; 10 – 13 July 2000.*
22. Rifert V.G., Usenko V.I., Zolotukhin I.V., MacKnight A. and Lubman A. (2003). Cascaded distillation technology for water processing in space. SAE Paper 2003-01-2625. *34th International Conference on Environmental Systems. Orlando, July 2003.*
23. Rifert V.G., Barabash P.A., Solomakha A.S., Usenko V., Sereda V.V., Petrenko V.G. (2018). Hydrodynamics and heat transfer in centrifugal film evaporator. *Bulgarian Chemical Communications, 50, Special Issue K, 49 – 57.*
24. Rifert V.G., Solomakha A.S., Barabash P.A., Usenko V., Sereda V.V. (2020). Justification of the method for calculating heat transfer in film evaporators with a rotating surface. *Bulgarian Chemical Communications, 52, Special Issue F, 95-102. DOI: 10.34049/bcc.52. F. 0016*
25. Solomakha A.S., Rifert V.G., Barabash P.A., Petrenko V., Yaroshevych M. (2021). Centrifugal flash distiller for life support system. *72 International Astronautical Congress (IAC), Dubai, United Arab Emirates, 25-29 October 2021. IAC-21-A1, IP 6, x 66795. 7 pages.*
26. Butuzov A.I. and Rifert V.G. (1973). Heat transfer in evaporation of liquid from a film on a rotating disc. *Heat Transfer Soviet Research, 5, 1.*

Надійшли до редакції: 18.01.2023.

Anatychuk L.I., Acad. NAS Ukraine ^{1,2}

Rifert V.G., D.Sc.(Tech) ³

Barabash P.O., Cand.Sc.(Tech) ³

Desiateryk R.V., Cand.Sc.(Tech) ³

Solomakha A.S., Cand.Sc.(Tech) ³

Rozver Yu.Yu., Researcher ¹

Petrenko V.G., Cand.Sc.(Tech.) ³

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

e-mail: anatych@gmail.com, y.rozver@chnu.edu.ua

² Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine;

e-mail: anatych@gmail.com

³ National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”,
6 Polytechnichna str., Kyiv, 03056, Ukraine;

e-mail: vgrifert@ukr.net, barabash_tef@ukr.net,

drv_td@ukr.net, as_solomaha@ukr.net, petrko@ukr.net

PERFORMANCE TESTING OF A THERMOELECTRIC HEAT PUMP FOR CENTRIFUGAL DISTILLATION OF WASTEWATER OF A SPACE LIFE SUPPORT SYSTEM

The paper describes the test results of a multistage centrifugal vacuum distillation (CMED) system with a thermoelectric heat pump (THP). The paper presents the results of research on the study of

the main characteristics of the process of concentrating water and urine when using three- and five-stage distillers. Particular attention is paid to studying the influence of process parameters on the change in the efficiency of a thermoelectric heat pump.

Key words: heat pump, distiller.

References

1. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Solomakha A.S., Strykun A.P., Sereda V.V., Prybyla A.V. (2019). Evolution of centrifugal distillation system with a thermoelectric heat pump for space missions. *J. Thermoelectricity*, 3, 5 – 19.
2. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Solomakha A.S., Petrenko V.G., Prybyla A.V., Sereda V.V. (2019). Comparative analysis of thermal distillation methods with heat pumps for long space flights. *J. Thermoelectricity*, 4, 5 – 18.
3. Rifert V., Solomakha A., Barabash P. et al. (2022). Centrifugal multiple effect distiller for water recovery for space applications. *CEAS Space Journal*. <https://doi.org/10.1007/s12567-022-00480-x>
4. Roebelen G., Jr., Dehner G., Winkler H. (1984). Thermoelectric integrated membrane evaporation water recovery technology. *SAE 93,559–570*. <https://doi.org/10.4271/820849>
5. Dehner G.F., Reysa R.P. (1985). Thermoelectric integration membrane evaporation subsystem water recovery technology update. In: *15 Intersociety Conference on environmental systems. Paper 851348*. <https://doi.org/10.4271/851348>
6. Dehner G.F., Price D.F. (1987). Thermoelectric integration membrane evaporation subsystem testing. *SAE Paper 871446*. <https://doi.org/10.4271/871446>
7. Thibaud-Erkey C., Fort J., Scull T., Edeen M. (2002). Performance testing of a new membrane evaporator for the thermoelectric integrated membrane evaporator system (TIMES) water processor. In: *32nd International Conference on Environmental Systems. SAE 2002-01-2525*. <https://doi.org/10.4271/2002-01-2525>
8. Development of a prototype TIMES wastewater recovery subsystem. Roerelen G.J., Denher G.F. PREPARED UNDER CONTRACT NO. NAS 9-15471, 1982 and 1984
9. Rifert V.G., Barabash P.A., Usenko V., Solomakha A.S., Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. Improvement the cascade distillation system for long-term space flights. *68th International Astronautical Congress (IAC), Adelaide, Australia, 25-29 September 2017*. IAC-17-A1.IP.25.
10. *Vapor compression distillation module* (Contracts NAS9-13714 & NAS9-14234), Prepared by P.P. Nuccio, 1975.
11. Noble Larry D., Schubert Franz H., Pudoka Rick J., Miernik Janie H. (1990). Phase change water recovery for the space station free demand future exploration missions. *20th Intersociety Conference on Environmental Systems. Williamsburg, Virginia, July 9-12, 1990. SAE Technical Paper 901294*.
12. Wieland P., Hutchens C. and Long D., B. Salyer Final Report on Life Testing of the Vapor Compression Distillation / Urine Processing Assembly (VCD/UPA) at the Marshall Space Flight Center (1993 to 1997) *NASA/TM – 1998 – 208539*.
13. Carter L., Williamson J., Brown C.A., Bazley J., Gazda D., Schaezler R., Thomas Frank. (2018). Status of ISS water management and recovery. *48th International Conference on Environmental Systems. 8 – 12 July 2018, Albuquerque, NewMexico*. ICES-2018-088.
14. Carter L., Williamson J., Brown C.A., Bazley J., Gazda D., Schaezler R., Thomas Frank (2017). Status of ISS water management and recovery. *47th International Conference on Environmental Systems, 17 – 20 July 2017, Charleston, South Carolina*. ICES-2016-036

15. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Solomakha A.S., Usenko V.I., Petrenko V.G. (2021). Justification of thermal distillation method with a thermoelectric heat pump for long-term space missions. *J. Thermoelectricity*, 1, 5 – 22. http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf
16. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Solomakha A.S., Barabash P.O., Petrenko V.G., Snegovskoy O.P. (2021). Influence of thermodynamic characteristics of a thermoelectric heat pump on the performance and energy consumption of a centrifugal distiller. *J. Thermoelectricity*, 2, 5 – http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_02_en.pdf
17. Rifert Vladimir G., Anatyshuk Lukyan I., Solomakha Andrii S., Barabash Petr A., Usenko Vladimir, Prybyla A.V., Naymark Milena, Petrenko Valerii (2019). Upgrade the centrifugal multiple-effect distiller for deep space missions. *70th International Astronautical Congress (IAC), Washington D.C., United States, 21 – 25 October 2019*. IAC-19-A1, IP 11, x54316.
18. Solomakha A.S., Anatyshuk L.I., Rifert V.G., Barabash P.A., Usenko V., Petrenko V. (2020). Thermal distillation system for deep space missions: rationale for the choice. *71st International Astronautical Congress (IAC) – The Cyber Space Edition, 12 – 14 October 2020*. IAC-20-A1,VP,15,x61344. 7 pages. <https://www.iafastro.org/assets/files/publications/iac-publications/IAC2020-Virtual-FinalProgramme-2020-10-07-FINAL-online-Lowres.pdf>
19. Rifert V., Barabash P., Goliad N. (1990). Methods and processes of thermal distillation of water solutions for closed water supply systems. *The 20th Intersociety Conference on Environmental Systems, Williamsburg, July 1990*. SAE Paper 901249.
20. Rifert V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A., Lubman A. (1999). Comparison of secondary water processors using distillation for space applications. *SAE Paper 99-70466, 29th International Conference on Environmental Systems, Denver, July 1999*.
21. Rifert V., Stricun A., Usenko V. (2000). Study of dynamic and extreme performances of multistage centrifugal distiller with the thermoelectric heat pump. *SAE Technical Papers 2000. 30th International Conference on Environmental Systems; Toulouse; France; 10 – 13 July 2000*.
22. Rifert V.G., Usenko V.I., Zolotukhin I.V., MacKnight A. and Lubman A. (2003). Cascaded distillation technology for water processing in space. SAE Paper 2003-01-2625. *34th International Conference on Environmental Systems. Orlando, July 2003*.
23. Rifert V.G., Barabash P.A., Solomakha A.S., Usenko V., Sereda V.V., Petrenko V.G. (2018). Hydrodynamics and heat transfer in centrifugal film evaporator. *Bulgarian Chemical Communications*, 50, Special Issue K, 49 – 57.
24. Rifert V.G., Solomakha A.S., Barabash P.A., Usenko V., Sereda V.V. (2020). Justification of the method for calculating heat transfer in film evaporators with a rotating surface. *Bulgarian Chemical Communications*, 52, Special Issue F, 95-102. DOI: 10.34049/bcc.52. F. 0016
25. Solomakha A.S., Rifert V.G., Barabash P.A., Petrenko V., Yaroshevych M. (2021). Centrifugal flash distiller for life support system. *72 International Astronautical Congress (IAC), Dubai, United Arab Emirates, 25-29 October 2021*. IAC-21-A1, IP 6, x 66795. 7 pages.
26. Butuzov A.I. and Rifert V.G. (1973). Heat transfer in evaporation of liquid from a film on a rotating disc. *Heat Transfer Soviet Research*, 5, 1.

Submitted: 18.01.2023.



Анатичук Л.І.

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

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

² Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича,

вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

e-mail: anatyach@gmail.com



Лисько В.В.

ПРО ПРОЄКТУВАННЯ ОКОПНОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ДЖЕРЕЛА ТЕПЛА ТА ЕЛЕКТРИКИ

Наведено фізичну та математичну моделі окопного термоелектричного джерела тепла та електрики, призначеного для обігріву військових та живлення малопотужної військової апаратури, систем мобільного та спеціального зв'язку, зарядки акумуляторів та освітлення, забезпечення теплом та мінімальною електричною енергією цивільного населення в місцях, де зруйнована енергетична інфраструктура, а також у неелектрифікованих районах поза зоною бойових дій. Створено комп'ютерну модель для проєктування конструкції такого джерела тепла та електрики, а також оптимізації термоелектричного матеріалу, з якого його виготовлено, для різних режимів експлуатації. Бібл. 15, рис. 1.

Ключові слова: термоелектричне джерело тепла та електрики, фізична модель, ефективність, циклічний режим.

Вступ

У даний час в якості автономних малопотужних джерел електрики для живлення військової апаратури традиційним залишається використання хімічних джерел струму. Однак, їх суттєвими недоліками є саморозряд та низька надійність, особливо при понижених температурах навколишнього середовища та в умовах підвищених механічних навантажень. Пересувні мініелектростанції є практично непридатними для застосування в місцях бойових дій у зв'язку з неприйнятними масо-габаритними характеристиками, потребою в пальному, яке в умовах бойових дій не завжди може бути в наявності, а головне – через шум, що супроводжує їх роботу, вони стають істотним демаскуючим фактором. У зв'язку з цим актуальним є пошук та створення принципово нових конструкцій автономних джерел тепла та електрики, максимально наближених до предметів військового спорядження та водночас придатних для використання в місцях проведення бойових дій.

У цьому відношенні особливо перспективними є автономні термоелектричні джерела електрики, що працюють від тепла спалювання довільного палива. Вони можуть мати високий ресурс роботи, володіють підвищеною надійністю та стійкістю до кліматичних і ударних навантажень, є універсальними, безшумними в роботі та зручними в експлуатації. Над створенням таких джерел активно працюють вчені та інженери багатьох країн. Термоелектричні

генератори електричною потужністю 2 – 20 Вт, що призначені для зарядки мобільних телефонів, MP3-плеєрів, навігаторів під час мандрівок та туристичних походів розроблено рядом закордонних фірм (TES, Power Pot, Biolite) [1 – 5]. Розроблено також термоелектричні генератори, робота яких заснована на використанні тепла від печей на твердому паливі [6 – 9]. Вони серійно виробляються рядом закордонних підприємств [8 – 10]. Проте, всі ці термоелектричні генератори є високовартісними, мають виключно побутове призначення і не підходять для військових потреб.

При цьому, головною перешкодою для їх широкого практичного використання є відносно висока вартість, в першу чергу зумовлена високою вартістю термоелектричного матеріалу, з якого вони виготовлені. Отже, важливим є проведення досліджень, спрямованих на істотне зниження вартості матеріалів для автономних термоелектричних джерел електрики та тепла, а також пошуку оптимальних конструкцій таких джерел, спеціалізованих за умовами їх використання.

Тому *метою роботи* є створення засобів (фізичних та математичних моделей, комп'ютерних програм), необхідних для проектування автономних термоелектричних генераторів та оптимізації термоелектричного матеріалу, з якого вони виготовлені, для максимально наближених до реальності умов їх експлуатації.

Фізична модель

Фізична модель термоелектричного генератора (рис. 1) містить: джерела тепла 1 (нагріту поверхню), теплообмінники для підведення 3 та відведення 8 теплового потоку до/від термоелектричної батареї 6, теплову ізоляцію 5, ємність з водою 10, електронний пристрій стабілізації вихідної напруги з акумулятором електричної енергії 11. У моделі також враховані теплові контактні опори 2, 4, 7 та 9: між джерелом тепла (нагрітою поверхнею) і гарячим теплообмінником – K_1 ; між гарячим теплообмінником і термоелектричною батареєю – K_2 ; між термоелектричною батареєю і холодним теплообмінником – K_3 ; між холодним теплообмінником та ємністю з водою – K_4 .

На рис. 1: Q_1 – тепло, що надходить до гарячого теплообмінника від джерела тепла; Q_2 – втрати тепла з бічної поверхні гарячого теплообмінника в оточуюче середовище шляхом випромінювання та конвекції; Q_3 – тепло, що надходить до гарячої сторони термоелектричної батареї від гарячого теплообмінника; Q_4 – втрати тепла з бічної поверхні термоелектричної батареї; Q_5 – тепло, що надходить від холодної сторони термоелектричної батареї до холодного теплообмінника; Q_6 – тепло, що передається від бічної поверхні холодного теплообмінника в оточуюче середовище шляхом випромінювання та конвекції; Q_7 – тепло, що передається від холодного теплообмінника до ємності з водою; Q_8 – тепло, що передається від бічної поверхні ємності з водою в оточуюче середовище шляхом випромінювання та конвекції; Q_9 – тепло, що передається від ємності з водою в оточуюче середовище шляхом випаровування; P – електрична потужність термоелектричної батареї.

Термоелектричний генератор може мати два режими роботи:

- 1) розігрів води у ємності до температури кипіння та поступове зменшення кількості води через випаровування;
- 2) розігрів води у ємності до температури кипіння та її заміна на воду з кімнатною температурою.

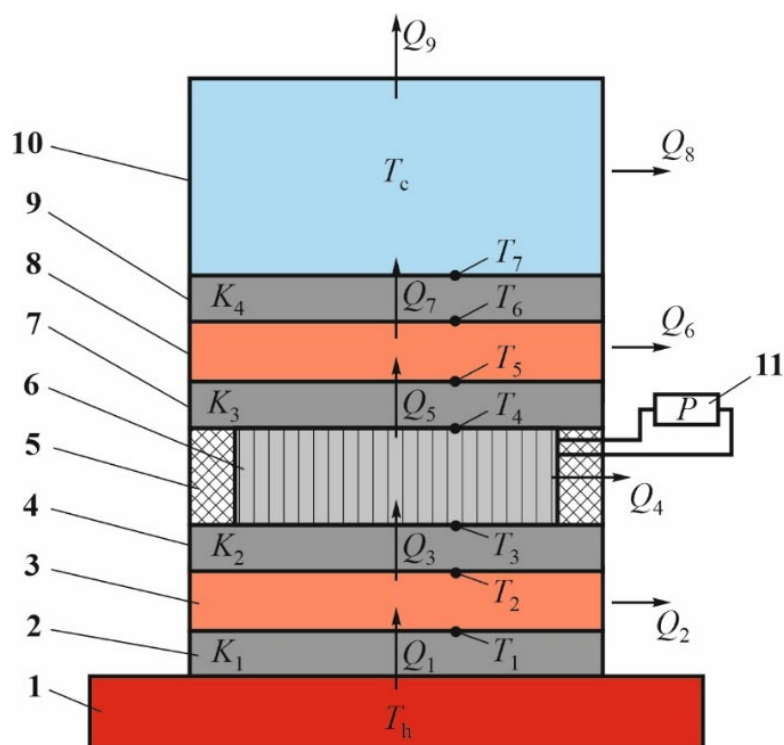


Рис. 1 Фізична модель оконного термоелектричного генератора:
 1 – джерело тепла (нагріта поверхня); 2, 4, 7, 9 – теплові контактні опори;
 3 – гарячий теплообмінник; 5 – теплова ізоляція; 6 – термоелектрична батарея;
 8 – холодний теплообмінник; 10 – ємність з водою;
 11 – електронний пристрій стабілізації вихідної напруги з акумулятором електричної енергії.

Оскільки вважається, що генератор вмонтований на нагрітій поверхні з постійною температурою T_h , процеси теплообміну між реальним джерелом горіння палива та цією поверхнею не розглядаються.

Математичний і комп'ютерний описи моделі

Для розрахунку термоелектричного генератора відповідно до його фізичної моделі (рис. 1) використано систему рівнянь теплового балансу:

$$\begin{cases} Q_1 = Q_2 + Q_3, \\ Q_3 = P + Q_4 + Q_6 + Q_8 + Q_9. \end{cases} \quad (1)$$

Підведення тепла від нагрітої поверхні до гарячої сторони термобатарей та відведення тепла від її холодних спайів до холодного теплообмінника здійснюється за рахунок теплопровідності та описується рівняннями:

$$Q_3 = \frac{\kappa_h S_h}{l_h} (T_2 - T_3), \quad (2)$$

$$Q_7 = \frac{\kappa_c S_c}{l_c} (T_6 - T_7), \quad (3)$$

де: κ_h, κ_c – теплопровідність матеріалу гарячого і холодного теплообмінників; l_h, l_c, S_h, S_c – товщина та площа гарячого і холодного теплообмінників.

Теплова потужність Q_5 відводиться від холодної сторони термоелектричної батареї холодним теплообмінником, що представляє собою ємність з водою.

При цьому для розрахунку коефіцієнту теплообміну при кипінні можуть бути використані різні наближені формули, що добре співпадають з експериментальними даними [11]. Зокрема, у роботі [12] наведено наступний підхід до розрахунку коефіцієнту теплообміну при кипінні

$$h_{\text{кип}} = \frac{q}{\Delta T}, \quad (4)$$

де q – густина теплового потоку на поверхні розділу фаз тверде тіло-рідина; ΔT – температурний напір між поверхнею T_2 і рідиною T_1 ,

$$\Delta T = T_2 - T_1. \quad (5)$$

Вважається, що густина теплового потоку на стінці:

$$q_c = q_{\text{конв}} + q_{\text{пароут}}, \quad (6)$$

де $q_{\text{конв}}$ – враховує перенесення теплоти конвекцією однофазної рідини; $q_{\text{пароут}}$ – враховує перенесення теплоти бульбашками пари, що відриваються від стінки.

Густина теплового потоку, що відповідає перенесенню теплоти бульбашками пари дорівнює:

$$q_{\text{пароут}} = V \rho_n r \frac{N_z}{\Delta F} f, \quad (7)$$

де: V – середній об'єм бульбашки в момент відриву від поверхні нагріву; ρ_n – густина пари на лінії насичення; N_z – число діючих центрів пароутворення на площі ΔF ; f – середня частота відриву парових бульбашок; r – теплота пароутворення.

Припускаючи, що основна кількість теплоти передається за рахунок кипіння, а вплив конвекції враховується введенням поправки, можна записати:

$$q_c = q_{\text{конв}} + q_{\text{пароут}} = q_{\text{пароут}} \varepsilon = V \rho_n r \frac{N_z}{\Delta F} f \varepsilon, \quad (8)$$

де, ε – поправка на $q_{\text{конв}}$, яка враховує частку теплоти, що переноситься конвекцією.

Підставивши значення $V = \frac{\pi}{6} d_0^3$ і зробивши деякі перестановки, одержимо:

$$\frac{q_c}{r \rho_n f d_0} = \frac{\pi}{6} \frac{N_z}{\Delta F} d_0^2 \varepsilon \quad (9)$$

Тут ліва частина рівності – відношення середньої швидкості пароутворення $\frac{q_c}{r \rho_n}$ (ця величина має розмірність м/с) до середньої швидкості росту парових бульбашок $d_0 f = w''$.

У цілому залежність для розрахунку коефіцієнту теплообміну матиме вигляд [12]:

$$\frac{h_{\text{кин}} \delta}{\lambda_p} = 75 \left(\frac{q_c}{r \rho_n f d_0} \right)^{0.7} \left(\frac{v_p}{a_p} \right)^{-0.2}, \quad (10)$$

де δ – характерний розмір, у цьому випадку – капілярна постійна Лапласа

$$\delta = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho' - \rho'')}}. \quad (11)$$

Середня швидкість росту парових бульбашок визначається залежністю:

$$w'' = w_n = d_0 f = 0.36 \cdot 10^{-3} \Pi^{1.4}, \quad (12)$$

де $\Pi = \frac{P_{\text{кр}}}{P}$; визначальна температура $t_{\text{визн}} = t_p = t_{\text{нас}}$.

Електрична потужність, яка генерується термоелектричною батареєю пропорційна Q_3 та ККД термобатареї η

Основні втрати тепла:

- з бічної поверхні гарячого теплообмінника шляхом конвекції та випромінювання

$$Q_2 = h_h A_h \left(\frac{T_2 + T_3}{2} - T_0 \right) + \varepsilon_h \sigma_{C-B} A_h \left(\left(\frac{T_2 + T_3}{2} \right)^4 - T_0^4 \right), \quad (13)$$

де: h_h – коефіцієнт теплообміну конвекцією між бічною поверхнею гарячого теплообмінника і оточуючим середовищем; A_h – площа бічної поверхні гарячого теплообмінника; ε_h – коефіцієнт випромінювання бічної поверхні гарячого теплообмінника; σ_{C-B} – постійна Стефана-Больцмана.

- з бічної поверхні термоелектричної батареї через теплову ізоляцію

$$Q_4 = \frac{\kappa_{iz} S_{iz}}{l_{iz}} (T_4 - T_5), \quad (14)$$

де: κ_{iz} – теплопровідність ізоляційного матеріалу; S_{iz} – площа поверхні гарячого теплообмінника, яка не зайнята термоелектричною батареєю; l_{iz} – товщина шару теплоізоляції.

Електрична потужність P , яка генерується термоелектричною батареєю, пропорційна Q_3 та ККД термобатареї η та визначається, в першу чергу, робочими температурами термобатареї T_4 та T_5 , а також властивостями термоелектричного матеріалу, з якого вона виготовлена.

Розв'язок системи рівнянь (1) з врахуванням формул (2) – (15) дає можливість визначити основні енергетичні та конструктивні параметри термоелектричного генератора для різних властивостей термоелектричного матеріалу, конструкцій генератора та режимів його експлуатації.

При цьому для комп'ютерного представлення математичної моделі термоелектричної батареї використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [13]. Для цього необхідно представити рівняння у наступному вигляді.

Для опису потоків тепла й електрики скористаємося законами збереження енергії

$$\text{div} \vec{E} = 0 \quad (15)$$

й електричного заряду

$$\text{div} \vec{j} = 0, \quad (16)$$

де

$$\vec{E} = \vec{q} + U\vec{j}, \quad (17)$$

$$\vec{q} = \kappa \nabla T + \alpha T \vec{j}, \quad (18)$$

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T. \quad (19)$$

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

З рівнянь (17) – (19), можна одержати

$$\vec{E} = -(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T - (\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U. \quad (20)$$

Тоді закони збереження (15), (16) набувають вигляду:

$$-\nabla [(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T] - \nabla [(\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U] = 0, \quad (21)$$

$$-\nabla (\sigma \alpha \nabla T) - \nabla (\sigma \nabla U) = 0. \quad (22)$$

З розв'язку рівнянь (21) – (22) можна одержати розподіли фізичних полів, а також значення ефективності та потужності термоелектричної батареї в залежності від термоелектричних властивостей матеріалу термоелектричної батареї та температурних режимів її роботи, отриманих при розв'язанні теплової частини моделі.

Ця інформація є основою для створення спеціалізованих термоелектричних модулів на основі оптимізованих для різних режимів їх експлуатації термоелектричних матеріалів. Істотне зменшення вартості термоелектричних генераторів може бути досягнуте, зокрема, за рахунок створення та застосування оптимізованих функціональних термоелектричних матеріалів; використання плоских екструдованих термоелектричних матеріалів тощо. При цьому оптимізацію матеріалу зазвичай виконують експериментально. Для цього різними методами виготовляють зразки різного хімічного складу та з різною концентрацією домішок в очікуваному інтервалі її значень. Отриманий таким чином набір термоелектричних матеріалів піддається вимірюванням σ , α , κ у потрібних інтервалах температур. Результати вимірювань дають інформацію, яка використовується для коректування вихідного хімічного складу та концентрації домішок і, відповідно, знаходження їх оптимальних значень. Вирішальну роль при цьому відіграватиме точність вимірювань та їх швидкодія [14, 15].

Висновки

1. Наведено фізичну модель окопного термоелектричного генератора, призначеного для живлення малопотужної військової та цивільної апаратури, а також математичний та комп'ютерний опис цієї моделі.
2. Створена комп'ютерна модель дозволяє визначати динамічну та усереднену потужності термоелектричного генератора, проводити проектування конструкції генератора з спеціалізованими термоелектричними модулями на основі оптимізованих для різних режимів їх експлуатації термоелектричних матеріалів.

Література

1. Pat. CN216524233U. Thermoelectric water kettle water level detection circuit. Published 13.05.2022.
2. Pat. CN105167597B. A kind of thermo-electric generation hot-water bottle. Published 02.01.2018.
3. Pat. CN209391675U. A kind of heating vessel. Published. 17.09.2019.
4. Pat. CN208806757U. Thermo-electric generation wild cooker. Published. 30.04.2019.
5. Pat. GB2605345A. Cooking vessel. Published 28.09.2022.
6. Montecucco A. & Siviter J. & Knox A.R. (2017). Combined heat and power system for stoves with thermoelectric generators. *Applied Energy*, Elsevier, 185(P2), 1336-1342. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.132.
7. Żołądek Maciej, Papis Karolina, Kuś Jakub, Zając Michał, Figaj Rafał and Rudykh Kyrylo (2020). The use of thermoelectric generators with home stoves. *E3S Web Conf.*, 173 (2020) 03005. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202017303005>.
8. Wood stove thermoelectric generator rabbit ears. Retrieved from: <https://thermoelectric-generator.com/product/wood-stove-thermoelectric-generator-rabbit-ears/>.
9. 45-watt teg generator for wood stoves with air-cooling [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.tegmart.com/thermoelectric-generators/wood-stove-air-cooled-45w-teg>.
10. Thermoelectric power generator for fireplace heater. Retrieved from: http://www.thermonamic.com/pro_view.asp?id=828.
11. Є.В. Шевель, М.В. Воробйов. Теплообмін при кипінні: навчальний посібник. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 55 с.
12. Толубінський, В.І. Теплообмін під час кипіння. / В.І. Толубинський. – Київ: Наукова думка, 1980. – 316 с.
13. COMSOL Multiphysics User's Guide. COMSOLAB, 2010. – 804 p.
14. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2019). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of Thermoelectric Materials*. Chernivtsi: Bukrek.
15. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 43 (10), 3863 – 3869.

Надійшла до редакції: 13.02.2023.

Anatyshuk L.I., Acad. NAS Ukraine^{1,2}
Lysko V.V., Cand. Sc (Phys & Math)^{1,2}

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

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

ON THE DESIGN OF A TRENCH THERMOELECTRIC SOURCE OF HEAT AND ELECTRICITY

The article presents physical and mathematical models of a trench thermoelectric source of heat

and electricity intended for heating the military and powering low-power military equipment, mobile and special communications systems, charging batteries and lighting, providing heat and minimal electrical energy to the civilian population in places where the energy infrastructure has been destroyed, as well as in non-electrified areas outside the combat zone. A computer model has been created for designing the structure of such a heat and electricity source, as well as optimizing the thermoelectric material it is made of, for various operating modes. Bibl. 15, Figs. 1.

Key words: thermoelectric source of heat and electricity, physical model, efficiency, cyclic mode.

References

1. Pat. CN216524233U. Thermoelectric water kettle water level detection circuit. Published 13.05.2022.
2. Pat. CN105167597B. A kind of thermo-electric generation hot-water bottle. Published 02.01.2018.
3. Pat. CN209391675U. A kind of heating vessel. Published. 17.09.2019.
4. Pat. CN208806757U. Thermo-electric generation wild cooker. Published. 30.04.2019.
5. Pat. GB2605345A. Cooking vessel. Published 28.09.2022.
6. Montecucco A. & Siviter J. & Knox A.R. (2017). Combined heat and power system for stoves with thermoelectric generators. *Applied Energy*, Elsevier, 185(P2), 1336-1342. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.132.
7. Żołądek Maciej, Papis Karolina, Kuś Jakub, Zajac Michal, Figaj Rafal and Rudykh Kyrylo (2020). The use of thermoelectric generators with home stoves. *E3S Web Conf.*, 173 (2020) 03005. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202017303005>.
8. Wood stove thermoelectric generator rabbit ears. Retrieved from: <https://thermoelectric-generator.com/product/wood-stove-thermoelectric-generator-rabbit-ears/>.
9. 45-watt teg generator for wood stoves with air-cooling. Retrieved from: <https://www.tegmart.com/thermoelectric-generators/wood-stove-air-cooled-45w-teg>.
10. Thermoelectric power generator for fireplace heater. Retrieved from: http://www.thermonamic.com/pro_view.asp?id=828.
11. Shevel E.V., Vorobyov M.V. (2021). *Teploobmin pry kypinni: navchalnyi posibnyk [Heat transfer during boiling: a tutorial]*. Kyiv: Igor Sikorsky KPI.
12. Tolubinskii V.I. (1980). *Teploobmen pri kipenii [Heat transfer during boiling]*. Kyiv: Naukova dumka
13. COMSOL Multiphysics User's Guide. COMSOLAB, 2010. – 804 p.
14. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2019). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of Thermoelectric Materials*. Chernivtsi: Bukrek.
15. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 43 (10), 3863 – 3869.

Submitted: 13.02.2023.

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, вчена 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 – 3.0 см, ззовні – 2.0 см, від краю до колонтитула верхнього та нижнього – 1.27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .орґ чи .сdг, допускається у форматах .jрг чи .tіf. 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, транслітерованій 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, використовувани 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.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник*. Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.

Патенти

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

Матеріали конференцій

Лисько В.В. *Современное состояние и ожидаемый прогресс в метрологии термоэлектрических материалов*. Матеріали XVII Международного форума по термоэлектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновцы, 2017. 64 с.

Автореферати дисертацій

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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