

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 2

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: 23.06.2023 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

Загальні проблеми

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Федорів Р.В., Константинович І.А.* Про перспективи використання термоелектричного охолодження для лікування аритмії серця 5
- Анатичук Л.І., Вихор Л.М, Маценко І.Д.* Фізичні моделі оптико-електронних систем ІЧ діапазону спектру з термоелектричним охолодженням (Огляд) 18

Теорія

- Снарський О.А., Іванова І.М., Федотов В.В.* Термоелектричні композити та співвідношення взаємності 38
- Горський П.В.* Імовірнісна теорія деградації термоелектричних перетворювачів енергії та її використання для визначення надійності термоелектричних матеріалів 49

Матеріалознавство

- Анатичук Л.І., Короп М.М.* Застосування машинного навчання для прогнозування властивостей термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 57
- Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р.* Теоретичні моделі впорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 4. Хімічний зв'язок та діаграми стану $Bi-Cd-Sb$. 71
- Рибчаков Д.Є.* Використання комп'ютерного моделювання для оптимізації технологічних режимів виготовлення термоелектричних матеріалів на основі $Bi-Te$ отриманих методом вертикальної зонної плавки 80

Конструювання

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Лисько В.В.* Комп'ютерне проектування термоелектричного конденсатора легеневого повітря з термостатуванням зібраного конденсату 85
- Правила оформлення статті 96

УДК 62-69

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

ПРО ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ ДЛЯ ЛІКУВАННЯ АРИТМІЇ СЕРЦЯ

У роботі наводяться результати аналізу різноманітних методів лікування аритмії серця. Серед них особливу увагу привертає метод абляції, що зводиться до ліквідації додаткових електричних подразників скорочення серцевих м'язів. Останнє досягається хірургічними методами, високочастотним опроміненням та кріодеструкцією рідким азотом або шляхом використання ефекту Джоуля-Томсона. Кріометоди мають певні переваги перед іншими, однак їх реалізація є децю складнішою, що обмежує їх клінічні використання. В останні десятиріччя у медицині все ширше використовується охолодження ефектом Пельтьє. Він зарекомендував себе як простий, надійний і точний у відтворенні необхідних температурних умов лікування. Дана робота присвячена дослідженню можливості використання ефекту Пельтьє для кріоабляції.

Ключові слова: аритмія серця, фібриляція передсердь, кріоабляція, термоелектричне охолодження.

Вступ

Аритмія є досить поширеним серцево-судинним захворюванням, яке спричинене різними вадами серця, токсичним впливом шкідливих речовин, порушенням нервової системи чи захворюванням щитовидної залози та інше. Проте найбільш поширеною причиною є виникнення здатності певних клітин серця несвоєчасно генерувати електричні сигнали. При цьому серцево-м'язова тканина передсердь зі зміненими електричними властивостями підтримує та проводить ці патологічні сигнали, що може призвести до аритмії [1].

Відомо багато методів боротьби з аритмією серця. Серед них, є важливим лікування аритмії на відкритому серці.

Перші хірургічні процедури базувалися на принципі зменшення маси патологічного міокарда, це так звана операція ізоляції лівого передсердя (ЛП) [2, 3]. В 1981 році було виконано одну з перших успішних операцій даного типу при лікуванні лівопередсердного тріпотіння.

Guiraudon G.M. з співавторами у 1985 році запропонував процедуру «коридор». Дана методика дійсно передбачала створення коридору, який повинен з'єднувати синусовий та

атріовентрикулярний вузлик з ділянкою міжпередсердної перегородки, що створювало хірургічну ізоляцію лівого та правого передсердь [4]. Однак, в післяопераційний період порушувалася транспортна функція ЛП, зберігалася тахіаритмія та була висока потреба в електрокардіостимуляції.

В міру низької ефективності, операції «ізоляції ЛП» та «коридор» поступила місцем більш ефективній процедурі «лабіринт», яку в 1987 році запропонував Сох J. Операція «лабіринт» стала класикою в хірургічному лікуванні аритмії, а згодом була вдосконалена та отримала ряд модифікацій: «лабіринт I – II – III» [5 – 8]. Операція включає в себе наступні дії:

- ізоляція легеневих вен єдиним блоком;
- видалення вушок обох передсердь;
- з'єднання розрізом шва вушка лівого передсердя з колектором легеневих вен;
- з'єднання розрізом шва вушка правого передсердя з фіброзним кільцем тристулкового клапана;
- з'єднання колектору легеневих вен із заднім півколом фіброзного кільця мітрального клапана;
- T-подібний розріз правого передсердя (вертикальна атріотомія від передсердно-шлуночкової борозни + поздовжній розріз між верхньої порожнистої веною і нижньої порожнистої веною);
- розріз міжпередсердної перегородки від атріотомії до коронарного синуса; атріотомічні розрізи з'єднуються між собою.

Слід зазначити, що Сох J. з співавторами виділив п'ять основних умов, які обов'язкові для повного усунення аритмії та відновлення синусового ритму (СР): 1) усунення фібриляції передсердь (ФП); 2) відновлення СР; 3) відновлення атріовентрикулярної синхронізації та 4) транспортної функції передсердь; 5) зниження ризику тромбоемболії. Тільки операція «лабіринт III» відповідає всім цим вимогам та стала стандартом хірургічного лікування аритмії [9 – 12].

Однак, не дивлячись на високу ефективність, процедура «лабіринт» дуже рідко використовується хірургами при операціях на відкритому серці через технічні складнощі, значну тривалість та високий ризик кровотечі.

Впровадження нових технологій в медицину дало можливість значно полегшити таку операцію. Було запропоновано замінити традиційний скальпель на лінійну абляцію з використанням різних джерел енергії: радіочастотна абляція, кріоабляція тощо [13 – 17].

При радіочастотній абляції відбувається генерування тепла за допомогою змінного електричного струму середньої частоти (в діапазоні 300 кГц – 1МГц). Для абляції структур серця використовують немодульований монополярний чи біполярний струм, оскільки саме він призводить до коагуляційного некрозу, який досягається більш ніж в 90 % випадків. Для руйнування біологічної тканини її слід нагріти до температур вищих ніж 50 °С, оскільки при таких температурах відбувається незворотне загибель клітини. При температурі вище 100 °С відбувається випаровування клітинної рідини і пошкодження клітинної мембрани міоцитів, саркоплазматичного ретикулуму і мітохондрій. Якщо температура перевищує 140 °С, може статися карбонізація тканини. З метою забезпечення більш м'якої коагуляції тканин слід підтримувати температуру тканин в діапазоні 50 ÷ 100 °С. Тривалість радіочастотної абляції становить від 10 до 20 хвилин, що в кілька разів менше часу перетискання аорти при виконанні оригінальної операції [5, 13, 18, 19]. Оригінальна операція «лабіринт III» триває близько 1

години часу [11, 20].

Кріоабляція здійснюється за допомогою герметично ізольованого холодоагенту (зазвичай рідкого азоту), який подається до патологічної ділянки серця, що відповідає за неправильний ритм, з метою її знешкодження [21]. Кріоабляція разом з радіочастотною абляцією дає приблизно однакове скорочення часу операції, перетискання аорти і штучного кровообігу порівняно з класичним варіантом операції «лабіринт III» [22]. При цьому перевагою над радіочастотною абляцією є те, що за рахунок трансмурального проморожування стінки передсердя ефективність процедури кріоабляції є вищою. Це пояснюється тим, що заморожування не пошкоджує колагенову матрицю, тканини організму переносять наднизьку температуру ($-120 \div -150$ °C) краще, ніж опік [23]. Тому кріоабляція позбавлена недоліків всіх методів деструкції, що базуються на впливі високої температури і призводять до обуглювання тканин з подальшим тромбоутворенням або серйозним колатеральним пошкодженням серця і навколишніх органів [24]. Ще одним позитивним фактором кріодеструкції є нерідко відстрочене відновлення синусового ритму протягом року після втручання [24, 25, 26].

Основним недоліком проведення операцій з використанням кріодеструкції є висока ціна обладнання, яким здійснюють такі операції. Використання таких приладів не дає можливість забезпечити охолодження з необхідною точністю підтримання температури, виникає необхідність використання шлангів та особливих умов зберігання і транспортування холодоагентів. Вони є небезпечними та токсичними речовинами, тому роботу з ними проводять в окремому спеціальному приміщенні, віддаленому від вибухонебезпечних і вогненебезпечних предметів. При попаданні таких речовин на шкіру є небезпека отримати всі чотири ступені обмороження шкіри та інших ускладнень [27].

Однак, серед джерел холоду є термоелектричне охолодження, яке має багато переваг: просту конструкцію, високу надійність, точне керування температурними режимами та відсутність небезпечних холодоагентів [27, 28]. Тому, *метою даної роботи* є вивчення можливості використання термоелектричного охолодження для лікування аритмії на відкритому серці.

1. Про температурні умови та відомі способи кріодеструкції на відкритому серці

В сучасній медичній практиці для лікування аритмії широкого використання набула кріомодифікація операції «лабіринт III». Відомо ряд компаній, що виготовляють спеціальну апаратуру для проведення таких операцій, а також опубліковано результати клінічних застосувань цієї процедури.

Одним з перших приладів для кріоабляції був кріозонд компанії «Medtronic» (США). Дана система хірургічної абляції складається з консолі управління, яка регулює часові та температурні режими, та одноразових стерильних зондів, що містять вбудовану термопару для контролю температури в місці абляції. Зонди виготовлені із спеціально термообробленої нержавіючої сталі та сконструйовані достатньо пластичним для можливості сформувати їх, зберігаючи при цьому достатню жорсткість для забезпечення стабільності під час операції. Розміри робочої частини зонда складають 60 мм. В даному приладі використовується кріоген на основі аргону для швидкого, контрольованого заморожування. Він здатний заморожувати біологічну тканину в діапазоні температур $-120 \div -160$ °C та блокувати електропровідні шляхи, створюючи запальну реакцію і кріонекроз. Абляція проводиться 1 хв після того як зонд охолодиться до -40 °C. При цьому середній час повної операції складає близько 17 хв. За допомогою такого приладу було

проведено 10 операцій типу "Лабіринт III" з використанням кріодеструкції [22, 24, 25]. За результатами цієї серії операцій не було ні летальних випадків, ні серйозних ускладнень у хворих. Синусовий ритм відновився на операційному столі у всіх. В результаті при виписці цих хворих синусовий ритм відзначався у 6 пацієнтів, інші перебували на підтримуючій терапії у зв'язку з повторними пароксизмами фібриляції. Слід зазначити, що у 2 з них, правильний ритм відновився після 3 і 6 місяців лікування.

Ще одним приладом, що активно використовується в медицині є кріозонд Atricure CryoFlex, що розроблений компанією AtriCure (США) та призначений для кріохірургічного лікування серцевих аритмій шляхом заморожування тканин для блокування проходження патологічних електричних імпульсів. Прилад являє собою одноразовий стерильний зонд, робоча частина якого є гофрованою та гнучкою завдовжки 10 см. В якості холодоагенту використовується N_2O . Прилад працює разом з блоком керування cryoICE BOX V6, за допомогою якого можна регулювати температуру та час абляції. У роботі [29] приведено дані про регулярне використання такого приладу для абляції лівого передсердя під час малоінвазивних процедур мітрального клапана. Проводиться стандартна процедура міні-лабіринту, що включає двосторонню ізоляцію легеневої вени, верхнє та нижнє сполучні ураження, мітральне кільцеве ураження та ураження придатка лівого передсердя. Температура кріозонду під час кріоабляції становить $-140\text{ }^\circ\text{C}$, а час створення кожного ураження – 2 хвилини.

Також відомо прилади багаторазового використання. Одним з таких є апарат «Крио - 01» російської компанії Еламед ЛПУ. Принцип дії приладу полягає в наступному. При надмірному тиску парів кріоагента (рідкого азоту) в посудині Дьюара, який спільно з герметично приєднаним до нього кріогенним блоком утворюють кріостат, формується регульований імпульсний потік кріоагента з кріостату через трубопровід в кріоінструмент. Всі кріоінструменти побудовані за одним принципом і включають циліндричну робочу частину з різьбовою поверхнею для приєднання змінних насадок та стикувальний вузол з роз'ємом і кульовим ущільненням рідинного і газового каналу кріоагента. Робоча частина кріоінструментів виготовлена з тонкостінних трубок і має вакуумну теплоізоляцію, що охороняє руки лікаря і прилеглі до області кріодії поверхні тіла пацієнта від переохолодження під час операції. В роботі [4] представлено результат використання такого приладу для кріодеструкції «Крио-01». Було проведено операцію пацієнтці в 6 етапів: 1) локальна кріодія між нижньою порожнистою веною і фіброзним кільцем ТК в правому передсерді; 2) локальна кріодія між куксою вухка правого передсердя і фіброзним кільцем ТК; 3) лінійний кріовплив на основу кукси лівого передсердя; 4) лінійна кріоізоляція гирл легеневих вен; 5) локальна кріодія між лінією абляції гирл легеневих вен і куксою вухка лівого передсердя; 6) локальний кріовплив між куксою вухка правого передсердя і розрізом по Гірадону. При цьому час штучного кровообігу склав 210 хв, а час стискання аорти – 127 хв. В результаті, протягом всього післяопераційного періоду у пацієнтки зберігався нормальний серцевий ритм і вже за 10 днів її було виписано в задовільному стані.

2. Механізм кріодеструкції

В сучасній медичній практиці для проведення кріоабляції використовуються прилади на основі вуглекислого газу, аргону чи азоту для досягнення наднизьких температур в діапазоні $(-60 \div -200)\text{ }^\circ\text{C}$. Однак, у дослідженнях [27, 30] підтверджено те, що для досягнення необхідної деструкції біологічної тканини не є обов'язковим використання таких низьких температур. Для деструкції біологічної тканини можуть бути використані значно помірніші температури

($-20 \div -50$) °C [30, 31].

Зниження температури біологічної тканини до ($-5 \div -10$) °C призводить до початку процесу кристалоутворення у позаклітинному просторі, а зі зниженням температури до ($-15 \div -20$) °C і нижче починається утворення кристалів льоду всередині клітин, що призводить до загибелі біологічної тканини [30]. Кріонекроз (руйнування біологічної тканини) виникає поступово, при цьому кристалами льоду пошкоджуються клітини та внутрішньоклітинні мембрани. Кровообіг, надходження кисню, поживних речовин, тканинне дихання і всі біохімічні процеси під час заморожування повністю припиняються. В результаті настає загибель клітин, у яких були довгостроково паралізовані всі процеси життєдіяльності. У момент утворення кристалів льоду відбувається різке збільшення осмотичного тиску в клітинах, оскільки позаклітинна рідина замерзає швидше і катіони солей спрямовуються через мембрани всередину клітин. Такий осмотичний шок біологічні клітини пережити не в змозі. Максимально пошкоджуючий ефект досягається при охолодженні біологічної тканини до -50 °C, а подальше зниження температури не збільшує летальності клітин [30].

Крім того, інтенсивність деструкції клітин в області заморожування залежить не тільки від мінімальної температури, але й від швидкості охолодження біологічної тканини. Оптимальним є відносно швидке заморожування – ($40 - 50$) °C/хв. Ефективність кріодеструкції клітини висока, якщо вона не встигає витіснити через мембрани внутрішньоклітинну рідину в процесі охолодження тканини перед заморожуванням [30]. Більш повільне заморожування ($3 - 5$) °C/хв недоцільне, оскільки при цьому не відбуваються процеси внутрішньоклітинного льодоутворення. Також не раціонально використовувати і надшвидке заморожування (більше 100 °C/хв), оскільки при цьому утворюється аморфний лід, що не пошкоджує структуру біологічної тканини [30].

Слід зазначити, що деструкція біологічної тканини відбувається не лише при охолодженні, але й при нагріванні охолодженої тканини, а її ефективність суттєво зростає при циклічному охолодженні-нагріванні біологічної тканини [27, 31].

Таким чином наведені результати досліджень свідчать про наступне:

1. Для кріодеструкції є достатнім зменшення температур тканин до $-20 \div -50$ °C.
2. Оптимальною є швидкість охолодження тканин $40 - 50$ °C/хв.
3. Для збільшення ефективності кріодеструкції тканин є раціональним використання циклічних охолоджень та розігрівів.

Ці умови можуть бути досягнуті шляхом використання термоелектричного методу охолодження та нагріву. При цьому виходячи з можливостей цього методу, його застосування може мати переваги перед іншими по зручності експлуатації, точності відтворення необхідних температурних режимів, вартості апаратури та інше.

3. Принцип кріодеструкції при аритмії та спосіб його реалізації

Для досягнення повної деструкції патологічної тканини серця необхідно, щоб ураження повного блоку провідності патологічних імпульсів було трансмуральним, інакше електрична активність може перетинати лінію ураження. Наприклад, якщо лінійне ураження розміщене на ендокардіальній стороні передсердя і не є трансмуральною, електрична активність може перетинати лінію ураження на його епікардіальній стороні. І навпаки, якщо лінійне ураження розміщене на епікардіальній стороні передсердя і не є трансмуральним, електрична активність може перетинати лінію ураження на його ендокардіальній стороні [32, 33].

Розмір ураження кріоабляцією пропорційний температурі зонда, площі контактної поверхні зонда, тривалості енергопостачання та кількості циклів заморожування-відтавання [34 – 36].

Товщина міокарда значно варіює на різних ділянках серця та в різних людей (дистальна: діапазон 1.4 – 7.7 мм, посередині: діапазон 1.2 – 4.4 мм, проксимальна: діапазон 0 – 3.2 мм) [37]. Однак з клінічної точки зору лише в меншості випадків необхідні глибокі ураження. У даний час, велика частина кріоабляцій проводиться в передсердях із типовою товщиною м'язів менше 3 мм [37].

Для лікуванні аритмії на відкритому серці за допомогою кріодеструкції, зазвичай використовують модифікацію операції «Cox-Maze III» (рис. 1) або модифікацію операції «Kosakai-Maze» (рис. 2) [30, 38, 39].

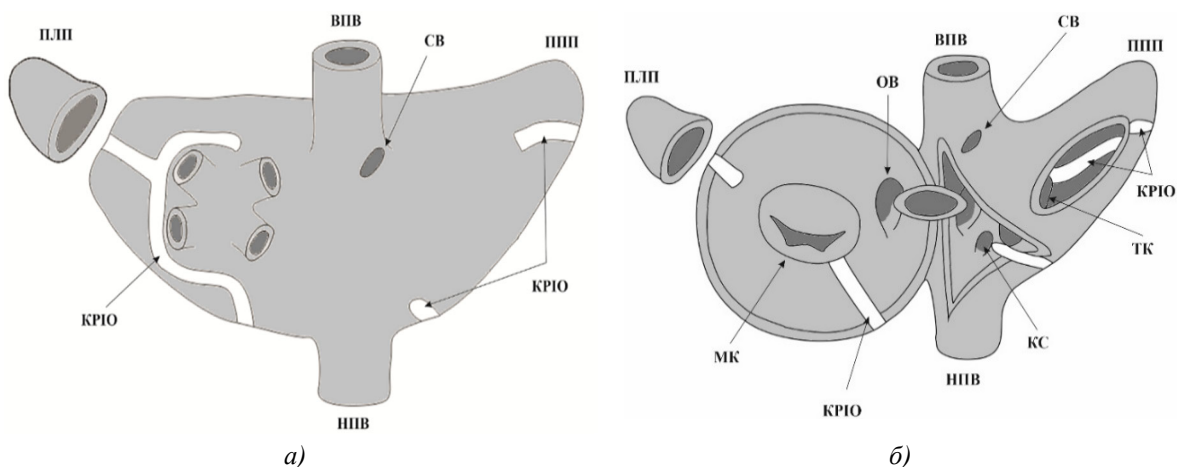


Рис.1 Схема операції «Cox-Maze III» (а – епікардіальний вид, б – ендокардіальний вид).
 ПЛП – придаток лівого передсердя, ВПВ - верхня порожниста вена, СВ - синусовий вузол,
 ППП – придаток правого передсердя, НПВ – нижня порожниста вена, ОВ – овальне вікно,
 ТК – трикуспідальний клапан, КС – коронарний синус, МК – мітральний клапан, КРІО – ділянки,
 що піддаються кріодеструкції.

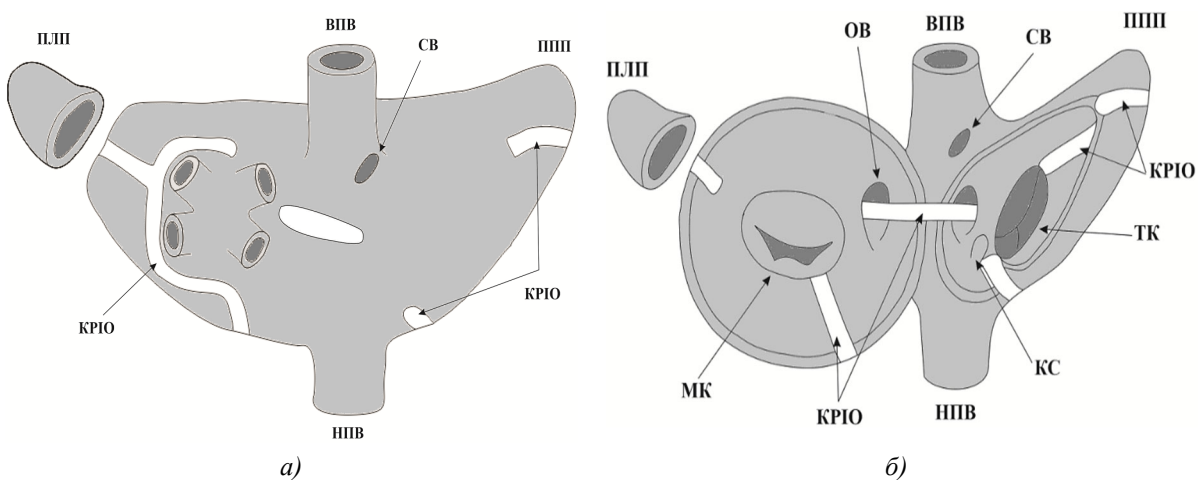


Рис.2. Схема операції «Kosakai-Maze» (а – епікардіальний вид, б – ендокардіальний вид).
 ПЛП – придаток лівого передсердя, ВПВ – верхня порожниста вена, СВ – синусовий вузол,
 ППП – придаток правого передсердя, НПВ – нижня порожниста вена, ОВ – овальне вікно,
 ТК – трикуспідальний клапан, КС – коронарний синус, МК – мітральний клапан,
 КРІО – ділянки, що піддаються кріодеструкції.

Такі процедури проводяться спеціальними гнучкими зондами, довжиною від 4 до 10 см та діаметром 4 – 5 мм. Вони здатні забезпечити охолодження до $(-60 \div -160)^\circ\text{C}$ шляхом використання рідкого азоту чи аргону. Тривалість одного кріо-ураження складає 1 – 2 хв

3.1. Спосіб реалізації операції «Cox-Maze III»

Спочатку проводиться кріо-ураження на нижньому аспекті легеневого вестибюля вздовж передсердної гряди, що відокремлює легеневий вестибюль від мітрального клапана. Наступне кріо-ураження створюється навколо латерального аспекту лівої легеневої вени, між отвором придатку лівого передсердя і лівою верхньою легеневою веною так, щоб перетнути перше ураження для утворення зв'язку між ними. Далі ураженням робиться на верхньому аспекті легеневої вени, що з'єднується з розрізом лівої атріотомії, що є єдиним не кріо-ураженням. Після цього створюється ендокардіальне ураження, яке приєднує попередні ураження навколо легневих вен до кільця мітрального клапана. Далі роблять епікардіальне ураження, що проходить через коронарний синус та косу пазуху. А в кінці створюються два ураження ендокарда, 1 – до трикуспідального кільця в положенні 2 години, а інше – між придатком правого передсердя та трикуспідальним кільцем у положенні 10 годин [38].

3.2. Спосіб реалізації операції «Kosakai-Maze»

На першому етапі виконується кріоабляція придатка лівого передсердя. Далі створюється кріо – ураження на задній стінці лівого передсердя між краєм розрізу лівого передсердя і мітральним кільцем. Наступне ураження проводиться на лівій стороні міжпередсердної перегородки між краєм розрізу лівого передсердя і тильною стороною овального вікна, яке спрямоване з правого передсердя за допомогою пінцета. Далі переходять до правого передсердя та проводять кріоабляцію з правого боку міжпередсердної перегородки між придатком правого передсердя та овальним вікном. Потім проводять кріоабляцію між кінцем правої атріотомії та трикуспідальним кільцем. В кінці виконують кріоабляцію між заднім краєм розрізу правого передсердя та місцем з'єднання з штучна вентиляція легень (ШВЛ) [39].

4. Перспективи реалізації температурних умов кріодеструкції за допомогою термоелектрики

З наведеної вище інформації можна зробити висновок, що необхідні умови деструкції біологічної тканини можуть бути досягнуті шляхом використання термоелектричного методу охолодження та нагріву. При цьому, виходячи з можливостей цього методу, його застосування може мати переваги перед іншими по зручності експлуатації, точності відтворення необхідних температурних режимів, вартості апаратури та інше.

Окрім цього, можливість відтворення багаторазового заморожування-відтавання дає можливість знизити летальну для патологічної тканини температуру, знайти своєрідний компроміс між прагненням якомога сильніше заморозити патогенну тканину і необхідністю зберегти здоровою оточуючу біологічну тканину [30].

Слід зазначити, що протягом останніх років проводяться дослідження щодо застосування термоелектричного охолодження в медицині [27]. У світі створено чимало термоелектричних приладів для кріодеструкції, призначених для лікування різноманітних захворювань в різних сферах медицини. Такі прилади все більше набувають широкого використання завдяки своїм перевагам: простій конструкції, високій надійності, точному керуванні температурними режимами та відсутність небезпечних холодоагентів [27, 28].

Висновки

1. Проведено огляд літератури по методах лікування аритмії на відкритому серці. Встановлено, що перспективним методом є використання кріоабляції.
2. З аналізу літератури визначено механізм кріодеструкції та отримано дані про те, що використання надмірного охолодження не є необхідним. Встановлено, що для кріодеструкції є достатнім зменшення температур тканин до $-20 \div -50$ °C, а оптимальна швидкість охолодження тканин повинна складати $40 - 50$ °C/хв. Для збільшення ефективності кріодеструкції тканин є раціональним використання циклічних охолоджень та розігрівів до $(+39 \div +45)$ °C, що свідчить про перспективність використання термоелектричного охолодження в медичній практиці, оскільки такі умови можуть бути досягнуті шляхом використання термоелектричного методу охолодження та нагріву.
3. Досліджено найефективніші методи лікування аритмії за допомогою кріодеструкції та встановлено, що глибина ураження повинна бути в околі 3 мм (в різних ділянках серця товщина стінки є різною). Для створення трансмурального пошкодження тканини серця необхідно використовувати температуру робочого інструмента $T = -60$ °C, час впливу $t = 2$ хв.
4. Встановлено, що використання термоелектричного методу охолодження є перспективним, оскільки він забезпечує необхідні умови деструкції біологічної тканини, а також його застосування може мати переваги перед іншими методами по зручності експлуатації, точності відтворення необхідних температурних режимів, вартості апаратури та інше.

Література

1. *What Is Arrhythmia?* National Heart, Lung, and Blood Institute. July 1, 2011. Archived from the original on March 2, 2015. Retrieved March 7, 2015.
2. Viganò M., Graffigna A., Reissa L. et al. (1996). Surgery for atrial fibrillation. *Eur J Cardiothorac Surg.* 10, 490 – 497.
3. Williams J.M., Ungerleider R.M., Lofland G.K., Cox J.L. (1980). Left atrial isolation: new technique for the treatment of supraventricular arrhythmias. *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, 80 (3), 373 – 380.
4. Guiraudon G.M., Campbell C.S., Jones D.L. et al. (1985). Combined sinoatrial node atrioventricular isolation: A surgical alternative to His bundle ablation in patients with atrial fibrillation. *Circulation*, 72, 111 – 220.
5. Cox J.L., Boineau J.P., Schuessler R.B., et al. (1993). Five-year experience with the Maze procedure for atrial fibrillation. *Ann Thorac Surg.*, 56(4), 814 – 823. 79.
6. Cox J.L., Canavan T.E., Schuessler R.B., et al. (1991). The surgical treatment of atrial fibrillation. II. Intraoperative electrophysiologic mapping and description of the electrophysiologic basis of atrial flutter and atrial fibrillation. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 101(3), 406 – 426.
7. Cox J.L., Schuessler R.B., D'Agostino H.J., Jr., et al. (1991). The surgical treatment of atrial fibrillation. III. Development of a definitive surgical procedure. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 101(4), 569 – 583.
8. Ferguson T.V., Sox J.L. (1995). Surgery for atrial fibrillation. *Cardiac electrophysiology*, 2, 1563 – 1576.
9. McCarthy P.M., Gillinov A.M., Castle L., Chung M., Cosgrove D., 3rd. (2000). The Cox-Maze procedure: the Cleveland Clinic experience. *Semin Thorac Cardiovasc Surg.*, 12 (1), 25 – 29.
10. Prasad S.M., Maniar H.S., Camillo C.J., et al. (2003). The Cox maze III procedure for atrial

- fibrillation: long-term efficacy in patients undergoing single versus concomitant procedures. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 126 (6), 1822 – 1828.
11. Raanani E., Albage A., David T.E., Yau T.M., Armstrong S. (2001). The efficacy of the Cox/maze procedure combined with mitral valve surgery: a matched control study. *Eur J Cardiothorac Surg.*, 19(4), 438 – 442.
 12. Schaff H.V., Dearani J.A., Daly R.C., Orszulak T.A., Danielson G.K. (2000). CoxMaze procedure for atrial fibrillation: Mayo Clinic experience Semin. *Thorac Cardiovasc Surg.*, 12 (1), 30 – 37.
 13. Chen M.C., Quo G.B.F., Chang J.P. et al. (1998). Radiofrequency and cryoablation of atrial fibrillation in patients undergoing valvular operations. *Ann Thorac Surg.*, 65, 1666 – 1672.
 14. Schuetz A., Schulze C.J., Sarvanakis K.K., et al. (2003). Surgical treatment of permanent atrial fibrillation using microwave energy ablation: a prospective randomized clinical trial. *Eur J Cardiothorac Surg.*, 24 (4), 475 – 480.
 15. Sie H.T., Beukema W.P., Ramdat Misier A.R. et al. (2001). Radiofrequency modified Maze in patients with atrial fibrillation undergoing concomitant cardiac surgery. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 122, 249 – 256.
 16. Szalay Z.A., Skwara W., Pitschner H.-F. et al. (1999). Midterm results after the mini-maze procedure. *Eur. J. Cardiothorac Surg.*, 16, 306 – 311.
 17. Tang C.W., Scheinman M.M., Van Hare G.F. et al. (1995). Use of P-wave configuration during atrial tachycardia to predict site of origin. *J Am Coll Cardiol.*, 26, 1315 – 1324.
 18. Cox J.L., Jaquiss R.D.B., Schuessler R.B., Boineau J.P. (1995). Modification of the Maze procedure for atrial flutter and atrial fibrillation. II. Surgical technique of the Maze III procedure. *Thorac Cardiovasc Surg.*, 110, 485 – 495.
 19. Kosakai Y., Kawaguchi A.T., Isobe F. et al. (1994). Cox Maze procedure for chronic atrial fibrillation associated with mitral valve disease. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 108, 1049 – 1055.
 20. Handa N., Schaff H.V., Morris J.J. et al. (1999). Outcome of valve repair and the Cox Maze procedure for mitral regurgitation and associated atrial fibrillation. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 118 (4), 626 – 635.
 21. Jourda F., Providencia R., Marijon E., et al. (2015). Contact-force guided radiofrequency vs. second-generation balloon cryotherapy for pulmonary vein isolation in patients with paroxysmal atrial fibrillation - a prospective evaluation. *Europace*, 17, 225 – 31.
 22. Mack M., et al. (2005). Surgical treatment of atrial fibrillation using argonbased cryoablation during concomitant cardiac procedures. *Circulation*, 112, 11 – 16.
 23. Lustgarten D., Keane D., Ruskin J. (1999). Cryothermal ablation: mechanism of tissue injury and current experience in the treatment of tachyarrhythmias. *Prog Cardiovasc*, 41, 481 – 498.
 24. Cox J.L. (2000). Cryoablation is an effective choice. *Seminars J Thorac Cardiovasc Surg.* 12, 15 – 19.
 25. Hebel R.F. (2004). *Surgical treatment of atrial fibrillation*. San Antonio, 260.
 26. Benussi S. (2004). Treatment of atrial fibrillation. *J Cardiothoracic Surg*, 26, 539 – 541.
 27. Москалик І.А., Маник О.М. Про використання термоелектричного охолодження у практиці кріодеструкції // *Термоелектрика*, 2013, № 6, С. 84 – 92.
 28. Anatychuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T. 2. Termoelektricheskiie preobrazovatelu energii [Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric energy converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka.
 29. Vishal N. Shah, Oleg I. Orlov, Cinthia Orlov, Manabu Takebe, Matthew Thomas, and Konstantinos Plestis. Combined cryo-maze procedure and mitral valve repair through a ministernotomy. *Multimed Man Cardiothorac Surg*. 2018. doi: 10.1510/mmcts.2018.022.

30. Yiu W., Basco M.T., Aruny J.E., Sumpio B.E. (2007). Cryosurgery:A review. *Int J Angiol*; 16 (1):1 – 6. 19.
31. James L. Cox, Intraoperative options for treating atrial fibrillation associated with mitral valve disease, *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*, Volume 122, Issue 2, 2001, Pages 212 – 215.
32. SP Thomas, EM Wallace, DL Ross. The effect of a residual isthmus of surviving tissue on conduction after linear ablation in atrial myocardium. *J Intervent Card Electrophysiol*, 4 (2000), pp. 273 – 281
33. Tse, H-F, Ripley KL, Lee KLE, C-W, Van Vleet JF, Pelkey WL, Lau CP. Effects of temporal application parameters on lesion dimensions during transvenous catheter cryoablation. *J Cardiovasc Electrophysiol* 2005;16:201–204.
34. Wadhwa MK, Rahme MM, Dobak J, Li P, Wolf P, Chen P, Feld GK. Transcatheter cryoablation of ventricular myocardium in dogs. *J Intervent Card Electrophysiol* 2000;4:537–545.
35. Reek S, Geller JC, Schildhaus H-U, Ripley KL, Klein HU. Feasibility of catheter cryoablation in normal ventricular myocardium and healed myocardial infarction. *PACE* 2004;27:1530–1539.
36. Becker AE. Left atrial isthmus: anatomic aspects relevant for linear catheter ablation procedures in humans. *Journal of Cardiovascular Electrophysiology* 2004;15(7):809–12.
37. Cox JL, Boineau JP, Schuessler RB, Jaquiss RD, Lappas DG. Modification of the maze procedure for atrial flutter and atrial fibrillation. I. Rationale and surgical results. *J Thorac Cardiovasc Surg* 1995;110:473– 484.
38. Kosakai Y. How I perform the maze procedure. *Operative techniques in Thoracic and Cardiovascular Surgery* 2000;5:23–45.
39. W Yiu, MT Basco, JE Aruny, BE Sumpio. Cryosurgery:A review. *Int J Angiol* 2007;16(1):1- 6.

Надійшла до редакції: 13.02.2023.

L.I. Anatyshuk, *Acad. NAS Ukraine*^{1,2}
R.R. Kobylianskyi, *Cand.Sc.(Phys-Math)*^{1,2}
R.V. Fedoriv ^{1,2}
I.A. Konstantynovych, *Ph.D (Phys and 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 PROSPECTS OF USING THERMOELECTRIC COOLING
FOR THE TREATMENT OF CARDIAC ARRHYTHMIA**

The paper presents the results of an analysis of various methods of treating cardiac arrhythmia. Among them, special attention is drawn to the ablation method, which boils down to the elimination of additional electrical stimuli of cardiac muscle contraction. The latter is achieved by surgical methods, high-frequency irradiation and cryodestruction with liquid nitrogen or the use of the Joule-Thomson effect. Cryotechniques have certain advantages over others, but their implementation is somewhat more complicated, which limits their clinical use. In recent decades, cooling by the Peltier effect has been increasingly used in medicine. It has proven itself to be simple, reliable and accurate in reproducing the required temperature conditions for treatment. This work is devoted to studying the possibility of using the Peltier effect for cryoablation.

Key words: cardiac arrhythmia, atrial fibrillation, cryoablation, thermoelectric cooling.

References

1. *What Is Arrhythmia?* National Heart, Lung, and Blood Institute. July 1, 2011. Archived from the original on March 2, 2015. Retrieved March 7, 2015.
2. Vigano M., Graffinga A., Reissa L. et al. (1996). Surgery for atrial fibrillation. *Eur J Cardiothorac Surg.* 10, 490 – 497.
3. Williams J.M., Ungerleider R.M., Lofland G.K., Cox J.L. (1980). Left atrial isolation: new technique for the treatment of supraventricular arrhythmias. *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, 80(3), 373 – 380.
4. Guiraudon G.M., Campbell C.S., Jones D.L. et al. (1985). Combined sinoatrial node atrioventricular isolation: A surgical alternative to His bundle ablation in patients with atrial fibrillation. *Circulation*, 72, 111 – 220.
5. Cox J.L., Boineau J.P., Schuessler R.B., et al. (1993). Five-year experience with the Maze procedure for atrial fibrillation. *Ann Thorac Surg.*, 56(4), 814 – 823. 79.
6. Cox J.L., Canavan T.E., Schuessler R.B., et al. (1991). The surgical treatment of atrial fibrillation. II. Intraoperative electrophysiologic mapping and description of the electrophysiologic basis of atrial flutter and atrial fibrillation. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 101(3), 406 – 426.
7. Cox J.L., Schuessler R.B., D'Agostino H.J., Jr., et al. (1991). The surgical treatment of atrial fibrillation. III. Development of a definitive surgical procedure. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 101(4), 569 – 583.
8. Ferguson T.V., Sox J.L. (1995). Surgery for atrial fibrillation. *Cardiac electrophysiology*, 2, 1563 – 1576.
9. McCarthy P.M., Gillinov A.M., Castle L., Chung M., Cosgrove D., 3rd. (2000). The Cox-Maze procedure: the Cleveland Clinic experience. *Semin Thorac Cardiovasc Surg.*, 12 (1), 25 – 29.
10. Prasad S.M., Maniar H.S., Camillo C.J., et al. (2003). The Cox maze III procedure for atrial fibrillation: long-term efficacy in patients undergoing single versus concomitant procedures. *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, 126 (6), 1822 – 1828.
11. Raanani E., Albage A., David T.E., Yau T.M., Armstrong S. (2001). The efficacy of the Cox/maze procedure combined with mitral valve surgery: a matched control study. *Eur J. Cardiothorac Surg.*, 19(4), 438 – 442.
12. Schaff H.V., Dearani J.A., Daly R.C., Orszulak T.A., Danielson G.K. (2000). CoxMaze procedure for atrial fibrillation: Mayo Clinic experience *Semin. Thorac Cardiovasc Surg.*, 12 (1), 30 – 37.
13. Chen M.C., Quo G.B.F., Chang J.P. et al. (1998). Radiofrequency and cryoablation of atrial fibrillation in patients undergoing valvular operations. *Ann Thorac Surg.*, 65, 1666 – 1672.

14. Schuetz A., Schulze C.J., Sarvanakis K.K., et al. (2003). Surgical treatment of permanent atrial fibrillation using microwave energy ablation: a prospective randomized clinical trial. *Eur J Cardiothorac Surg.*, 24 (4), 475 – 480.
15. Sie H.T., Beukema W.P., Ramdat Misier A.R. et al. (2001). Radiofrequency modified Maze in patients with atrial fibrillation undergoing concomitant cardiac surgery. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 122, 249 – 256.
16. Szalay Z.A., Skwara W., Pitschner H.-F. et al. (1999). Midterm results after the mini-maze procedure. *Eur. J. Cardiothorac Surg.*, 16, 306 – 311.
17. Tang C.W., Scheinman M.M., Van Hare G.F. et al. (1995). Use of P-wave configuration during atrial tachycardia to predict site of origin. *J Am Coll Cardiol.*, 26, 1315 – 1324.
18. Cox J.L., Jaquiss R.D.B., Schuessler R.B., Boineau J.P. (1995). Modification of the Maze procedure for atrial flutter and atrial fibrillation. II. Surgical technique of the Maze III procedure. *Thorac Cardiovasc Surg.*, 110, 485 – 495.
19. Kosakai Y., Kawaguchi A.T., Isobe F. et al. (1994). Cox Maze procedure for chronic atrial fibrillation associated with mitral valve disease. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 108, 1049 – 1055.
20. Handa N., Schaff H.V., Morris J.J. et al. (1999). Outcome of valve repair and the Cox Maze procedure for mitral regurgitation and associated atrial fibrillation. *J Thorac Cardiovasc Surg.*, 118 (4), 626 – 635.
21. Jourda F., Providencia R., Marijon E., et al. (2015). Contact-force guided radiofrequency vs. second-generation balloon cryotherapy for pulmonary vein isolation in patients with paroxysmal atrial fibrillation - a prospective evaluation. *Europace*, 17, 225 – 31.
22. Mack M., et al. (2005). Surgical treatment of atrial fibrillation using argonbased cryoablation during concomitant cardiac procedures. *Circulation*, 112, 11 – 16.
23. Lustgarten D., Keane D., Ruskin J. (1999). Cryothermal ablation: mechanism of tissue injury and current experience in the treatment of tachyarrhythmias. *Prog Cardiovasc*, 41, 481 – 498.
24. Cox J.L. (2000). Cryoablation is an effective choice. *Seminars J Thorac Cardiovasc Surg.* 12, 15 – 19.
25. Hebel R.F. (2004). *Surgical treatment of atrial fibrillation*. San Antonio, 260.
26. Benussi S. (2004). Treatment of atrial fibrillation. *J Cardiothoracic Surg*, 26, 539 – 541.
27. Moskalik I.A., Manik O.M. (2013). About the development of thermoelectric cooling in the practice of cryodestruction. *J. Thermoelectricity*, 6, 84 – 92.
28. Anatyчук L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T. 2. Termoelektricheskiie preobrazovatelu energii [Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric energy converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka.
29. Vishal N. Shah, Oleg I. Orlov, Cinthia Orlov, Manabu Takebe, Matthew Thomas, and Konstadinos Plestis. Combined cryo-maze procedure and mitral valve repair through a ministernotomy. *Multimed Man Cardiothorac Surg*, 2018. doi: 10.1510/mmcts.2018.022.
30. Yiu W., Basco M.T., Aruny J.E., Sumpio B.E. (2007). Cryosurgery: A review. *Int J Angiol*, 16 (1):1 – 6. 19.
31. How can temperature help in the fight against cancer [Electronic resource] // Oncology clinic “K-test” – Retrieved from: <https://www.k-test.ru/index.php?rid=4>.
32. Cox James L. (2001). Intraoperative options for treating atrial fibrillation associated with mitral valve disease. *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*, 122 (2), 212 – 215.
33. Thomas S.P., Wallace E.M., Ross D.L. (2000). The effect of a residual isthmus of surviving tissue on conduction after linear ablation in atrial myocardium. *J Intervent Card Electrophysiol*, 4,

- 273 – 281.
34. Tse H.-F., Ripley K.L., Lee K.L.E., C.-W., Van Vleet J.F., Pelkey W.L., Lau C.P. (2005). Effects of temporal application parameters on lesion dimensions during transvenous catheter cryoablation. *J Cardiovasc Electrophysiol*, 16, 201 – 204.
 35. Wadhwa M.K., Rahme M.M., Dobak J., Li P., Wolf P., Chen P., Feld G.K. (2000). Transcatheter cryoablation of ventricular myocardium in dogs. *J Intervent Card Electrophysiol*, 4, 537 – 545.
 36. Reek S., Geller J.C., Schildhaus H.-U., Ripley K.L., Klein H.U. (2004). Feasibility of catheter cryoablation in normal ventricular myocardium and healed myocardial infarction. *PACE*, 27, 1530 – 1539.
 37. Becker A.E. (2004). Left atrial isthmus: anatomic aspects relevant for linear catheter ablation procedures in humans. *Journal of Cardiovascular Electrophysiology*, 15 (7), 809 – 12.
 38. Cox J.L., Boineau J.P., Schuessler R.B., Jaquiss R.D., Lappas D.G. (1995). Modification of the maze procedure for atrial flutter and atrial fibrillation. I. Rationale and surgical results. *J Thorac Cardiovasc Surg*, 110, 473 – 484.
 39. Kosakai Y. (2000). How I perform the maze procedure. Operative techniques in Thoracic and Cardiovascular Surgery, 5, 23 – 45.

Submitted: 13.02.2023.

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

Вихор Л.М., док. фіз.-мат. наук¹

Маценко І.Д.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: anatysh@gmail.com

ФІЗИЧНІ МОДЕЛІ ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННИХ СИСТЕМ ІЧ ДІАПАЗОНУ СПЕКТРУ З ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ОХОЛОДЖЕННЯМ (Огляд)

В роботі розглянуті основні фізичні моделі оптико-електронних систем ІЧ діапазону спектру з термоелектричним охолодженням. Проаналізовані особливості і переваги цих моделей. Встановлено, що найпростішою і такою, що практично застосовується в промислових зразках ІЧ пристроїв, є модель вбудованого в металічний корпус термоелектричного модуля з фоточутливими елементами, які охолоджуються. Така модель з каскадними термоелектричними охолоджувачами (ТЕО) з матеріалів на основі Bi_2Te_3 забезпечує рівень робочих температур ІЧ пристроїв до 195 К. Показано, що розширення діапазону охолодження до температур 140 – 150 К можливе шляхом застосування для ТЕО функціонально-градієнтних матеріалів і додаткових каскадів з низькотемпературних термоелектричних матеріалів, наприклад, з матеріалів на основі $BiSb$. Встановлено, що енергетична ефективність ТЕО суттєво залежить від оптимізації його конструкції, яка повинна враховувати електричні і теплові опори контактів, комутаційних та ізоляційних пластин, а також вплив теплових опорів корпусу ІЧ приймача, його з'єднань з ТЕО, радіаторів і теплообмінників, які застосовуються в системі для відводу тепла від ТЕО. Отже проектування ТЕО має враховувати всі компоненти системи і вибір фізичної моделі оптико-електронної системи з ТЕО має важливе значення.

Ключові слова: оптико-електронна система, ІЧ пристрій, термоелектричний охолоджувач, фізична модель.

1. Загальні відомості про оптико-електронні системи ІЧ діапазону

Оптико-електронні системи широко застосовуються для реєстрації ІЧ випромінювання й формування ІЧ зображення в сучасній наземній і космічній апаратурі. Але провідне місце серед багатьох використань оптико-електронної техніки ІЧ діапазону займає її застосування у військовій справі. ІЧ системи використовуються для виявлення і стеження за наземними, надводними та підводними цілями, в приладах нічного бачення і теплової розвідки місцевості, в системах переднього огляду летальних апаратів, бойових машин, в міношукачах, дальномірах, в системах керування зброєю і снарядами та багатьох інших інструментах військової техніки, яка необхідна для оборони і безпеки.

Основним елементом ІЧ систем і приладів є фотоприймач, тобто приймач випромінювання з внутрішнім фотоефектом. У загальному випадку найпростішим фотоприймачем є фоточутливий елемент, розміщений в герметичному захисному корпусі з вхідним вікном із прозорого для випромінювання матеріалу. В якості фоточутливого елемента застосовуються фоторезисторні, фотодіодні, фототранзисторні й фототиристорні структури, виготовлені з напівпровідникового матеріалу, чутливого до випромінювання в робочому (для даного приладу) діапазоні спектру. Сучасні фотоприймачі, як правило, багатоелементні, тобто містять ряд фоточутливих елементів.

Проблема полягає в тому, що для роботи фотоприймачів ІЧ діапазону необхідним є охолодження фоточутливого елемента. Щоб підвищити виявну здатність, треба заглушити власне випромінювання чутливого елемента. Це досягається охолодженням до температур, за яких шум власного випромінювання стає мізерно малим. Окрім того, охолодження маленьких чутливих елементів з малою теплоємністю унеможливує їх надто сильний нагрів під дією інтенсивного опромінення. Охолодження також необхідне для зменшення теплової генерації носіїв заряду в напівпровідниковому фоточутливому елементі. Теплові переходи носіїв конкурують із оптичними, що призводить до великого за величиною темного шуму в неохолоджених приладах.

Робоча температура фотоприймача пов'язана з робочим діапазоном довжин хвиль ІЧ детектора й залежить від матеріалу й технології фоточутливого елемента. У фотоелементах з різних напівпровідникових матеріалів різною буде і робоча температура, яка може досягати криогенного рівня [1]. Використовуються чотири способи охолодження:

- зрідженими газами;
- за рахунок ефекту Джоуля-Томсона;
- криогенні машини;
- термоелектричне охолодження.

Вибір способу залежить від вимог до робочої температури приймача та від оточуючих умов. Зокрема, спосіб зріджених газів використовують в умовах лабораторних досліджень, в промисловості, медицині, але він абсолютно не підходить для військової техніки. Інші способи, навпаки, переважно розроблені для військової справи, але знаходять застосування і в інших галузях.

Для охолодження ІЧ детекторів до криогенних температур спеціально розроблені й використовуються мікрокриогенні системи на основі газової машини Стірлінга [2], яка сполучається з фотоприймачем у єдину конструкцію. Вони забезпечують температуру охолодження фотоприймача на рівні 75 – 150 К. Це енергоефективні охолоджувачі. За холодопродуктивності в інтервалі 100 – 600 мВт їх холодильний коефіцієнт досягає величин 10^{-2} – $3 \cdot 10^{-2}$. Основний недолік таких систем – їх висока вартість. Такі механічні системи охолодження роблять оптико-електронні пристрої громіздкими, дорогими й малонадійними, що перешкоджає широкому практичному використанню ІЧ приладів.

Але не всі ІЧ пристрої потребують такого глибокого охолодження. Наприклад, середньохвильові (3 – 5 мкм) і довгохвильові (5 – 30 мкм) ІЧ детектори, які потрібні для багатьох важливих практичних застосувань, як правило, працюють без криоохолодження [1]. Наукові дослідження показали, що достатньо високі характеристики сенсорів середньо- і довгохвильового ІЧ діапазону забезпечуються за робочих температур фотоприймачів суттєво вищих від криогенних [3, 4]. Ці температури досягаються за допомогою термоелектричного

охолодження [5, 6], яке в цьому випадку є раціональнішим порівняно з машинним способом одержання холоду.

Термоелектричне охолодження достатньо широко використовується для забезпечення необхідної робочої температури ІЧ детекторів [1]. Робочі температури ІЧ приймачів до 190 К досягаються за допомогою термоелектричних охолоджувачів [1, 5, 6], які не мають рухомих частин, компактні, надійні, мають великий ресурс роботи. Робоча температура таких пристроїв пов'язана з робочим діапазоном ІЧ детектора і залежить від матеріалу і технології виготовлення фоточутливого елемента. Найбільш поширеними елементами для ІЧ детекторів є фоторезистори на основі PbS і $PbSe$, фотодіоди із $InGaAs$, фотодіоди і фоторезистори на основі $InSb$ і $HgCdTe$. Сучасними матеріалами для ІЧ приймачів є, наприклад, матеріали з квантовими ямами $GaAs/AlGaAs$ [7] і надгратки $InAs/GaSb$ [8], які слугують альтернативою до $HgCdTe$, адже використання токсичних елементів Hg і Cd в електронних пристроях обмежується директивами Євросоюзу. Робочі температури фоточутливих елементів з усіх цих матеріалів сумісні з діапазоном температур, який забезпечується термоелектричним охолодженням. Для стабілізації температури і неглибокого охолодження ІЧ детекторів використовуються однокаскадні термоелектричні модулі. Двокаскадні модулі застосовуються для ІЧ детекторів з робочою температурою 230 К, трикаскадні охолоджують до робочої температури 210 К і чотирикаскадні – до 195 К. Промисловим виробником ІЧ приймачів на основі $HgCdTe$ з вбудованими 2, 3 і 4-каскадними термоелектричними модулями є європейська компанія Vigo Photonics [6].

2. Основні фізичні моделі оптико-електронних систем з термоелектричним охолодженням

Розглянемо фізичні моделі оптико-електронних систем з термоелектричним охолодженням. Найпростіша модель містить фотоприймальний пристрій, розміщений на теплопоглинальній грані термоелектричного охолоджуючого модуля, які, зазвичай, монтуються в герметичний корпус, основа якого перебуває в тепловому контакті з теплообмінником.

Така найпростіша модель була використана в період 1973 – 1975 рр. для ІЧ техніки авіаційного базування [9]. В корпус приладу з об'єктивом, який прокачується в заданому тілесному куті, був встановлений ІЧ приймач з фоточутливим елементом на основі $PbSe$ і однокаскадним термоелектричним охолоджувачем (ТЕО). Фізична модель приладу показана на рис. 1.

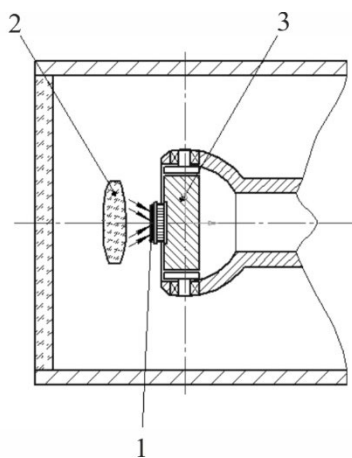


Рис. 1. Найпростіша модель ІЧ пристрою з ТЕО [9].
1 – ІЧ приймач з ТЕО, 2 – об'єктив, 3 – теплоприймаючий цоколь.

Охолоджувач споживав потужність менше 0.6 Вт і знижував температуру чутливого елемента на 35 – 45 К. Забезпечувалася необхідна чутливість і теплостійкість приладу як в режимі баррижування, так і за умов пікового значення температури набігаючого на прилад потоку повітря. Прилад застосовувався в бувшому СРСР до 90-х років.

В найпростішій моделі оптико-електронних систем часто використовуються каскадні охолоджувачі. В [10] описано технологію розробки 4-каскадного ТЕО для охолодження ІЧ приймача на основі 2D фокальної матриці чутливих елементів з $HgCdTe$ до температури 200 К. Були використані матеріали на основі Bi_2Te_3 з добротністю $2.95 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ у n -типу провідності і $2.9 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ у p -типу. Були виготовлені експериментальні зразки охолоджувача, який містив в каскадах відповідно 2-5-12-31 термопар з кристалами розміром $1.5 \times 1.5 \times 1.8$ мм. За температури теплообмінника 333 К середнє значення максимального перепаду температури становило 147 К. В робочому режимі з холодопродуктивністю 100 мВт ТЕО забезпечував охолодження до 200 К. Середнє значення споживаної потужності становило 10.5 Вт, а холодильний коефіцієнт в робочому режимі досягав 0.0093.

В [11] компанією Marlow Industries запропоновано фізичну модель ТЕО, інтегрованого в корпус матриці ІЧ детекторів для стабілізації її температури. Термоелектрична стабілізація температури часто використовується в системах інфрачервоного зображення, що не потребують охолодження, через чутливість до температури матриці детекторів. Ці інфрачервоні системи працюють в умовах зміни температури довкілля. ТЕО використовується для нагрівання чи охолодження масиву детекторів до оптимальної температури.

Масиви інфрачервоних детекторів мають працювати у герметично закритому корпусі. Зазвичай ТЕО монтується у металевий корпус, а масив детекторів монтується безпосередньо зверху ТЕО. Металевий корпус має кілька вхідних/вихідних контактів, через які сигнал, отриманий від детектора, передається на електронні компоненти системи. Вікно кріпиться до верхньої частини корпусу. При такому підході ТЕО, що має дві керамічні пластини, впаюється в корпус, або заливається епоксидною смолою. Виводи від ТЕО кріпляться до контактів живлення на корпусі.

Концепція вбудованого ТЕО полегшує спосіб монтажу. Замість металевого корпусу ТЕО вбудовується в корпус, виготовлений із багатошарової кераміки (рис. 2). В основі корпусу розташовуються майданчики металізації, які дозволяють припаювати p - та n -елементи безпосередньо до основи корпусу. Дроти живлення ТЕО кріпляться до штирів на зовнішній стороні корпусу металізованими перехідними отворами та доріжками, що виключають додатковий процес паяння проводів.

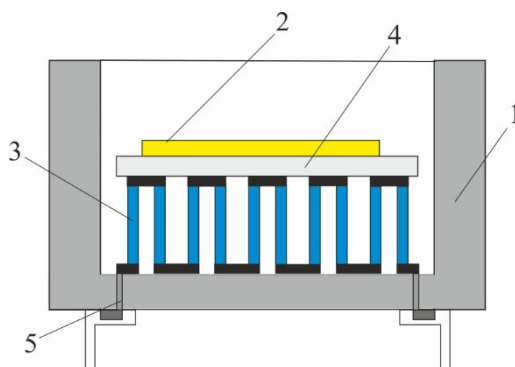


Рис. 2. Модель ТЕО, вбудованого у керамічний корпус [11]. 1 – керамічний корпус, 2 – об'єкт охолодження, 3 – термоелементи, 4 – керамічна пластинка, 5 – металізовані отвори для дротів живлення.

Таким чином, концепція вбудованого ТЕО передбачає впаювання окремих термоелектричних елементів безпосередньо в основу керамічного корпусу з вмонтованими електричними виводами як для ТЕО, так і для масиву детекторів. Інтегрування охолоджувача безпосередньо в корпус дає багато переваг. Це зменшує кількість складових частин у системі, кількість операцій паяння і з'єднання, усуває операцію монтажу ТЕО для виробників детекторів.

В [11] надається огляд теплових, електричних та габаритних вимог, необхідних для ефективної розробки вбудованого охолоджувача для інфрачервоної системи, що не охолоджується. Вбудований ТЕО повинен проєктуватися з урахуванням робочих параметрів, таких як потужність, перепад температур, габарити та надійність. Наведено приклад характеристик вбудованого ТЕО для охолодження до 25 °С масиву детекторів з активним тепловиділенням 0.5 Вт за температури оточуючого середовища 75 °С і теплового опору радіатора 2 °С/Вт. Потужність ТЕО в такому режимі становить 1.89 Вт.

В роботі [12] запропонована фізична модель каскадного ТЕО з окремим живленням каскадів (рис. 3). Таку модель доцільно використовувати для так званих площинних мікроохолоджувачів, які розташовуються в одній площині з мініатюрним оптико-електронним пристроєм, який охолоджується. Для виготовлення таких ТЕО, як правило, використовуються спеціально розроблені технології мікроелектроніки, а саме MEMS технології. Особливістю фізичної моделі є те, що теплове узгодження в каскадах здійснюється за рахунок співвідношення площ каскадів і довжини термоелементів в каскадах.

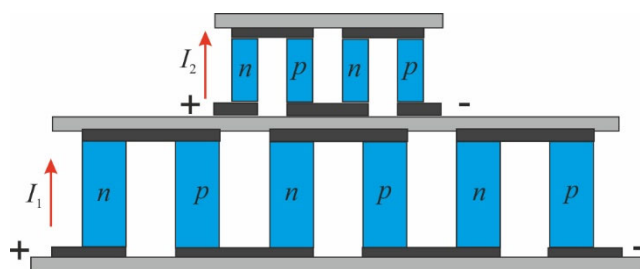


Рис. 3. Модель ТЕО з окремим живленням каскадів.

В [12] запропоновано принцип розрахунку максимального перепаду температури для заданої холодопродуктивності двокаскадного ТЕО з окремим живленням каскадів. Наведено приклад проєктування і розрахунку характеристик площинного двокаскадного ТЕО для ІЧ лазера з тепловиділенням 10 мВт. Також обговорюється проблема теплових втрат, як найбільш важливого механізму погіршення характеристик мініатюрних ТЕО. Зокрема для зменшення теплових втрат, зумовлених наявністю міжкаскадного теплового опору і відведенням тепла по дротах, замість моделі ТЕО, показаної на рис. 3, запропонована фізична модель з паралельним живленням каскадів, конфігурацію якої ілюструє рис. 4. В такій моделі відсутня міжкаскадна ізоляційна пластина і використовується лише одна пара електричних дротів, але обидва каскади можуть працювати за оптимального струму внаслідок адаптації площ каскадів до висоти термоелектричних віток.

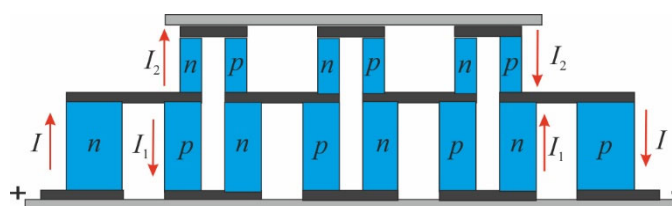


Рис. 4. Модель ТЕО з паралельним живленням каскадів.

В роботі [13] розглядається тривимірна (3D) фізична модель системи, яка складається з оптико-електронного об'єкта, масиву термоелементів з кераміками з холодної та гарячої сторін і тепловідводу (рис. 5).

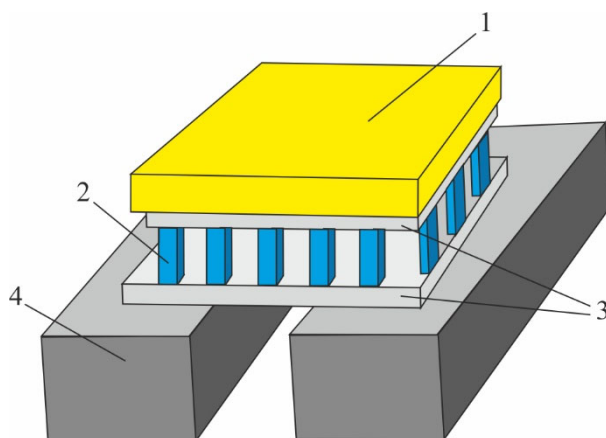


Рис. 5. Структура 3D фізичної моделі системи термоелектричного охолодження оптико-електронного об'єкта. 1 – оптико-електронний об'єкт, 2 – термоелементи, 3 – кераміка, 4 – тепловідвід з отвором.

Одновимірні моделі не дають інформації в напрямках перпендикулярних термоелементам. Тому вони не підходять для систем з тепловідводами з нерівномірним розподілом температури по поверхні, або у випадку неповного контакту кераміки з тепловідводом. В таких випадках застосовуються 3D моделі. В [13] модель враховує перехідні та тривимірні ефекти, залежність характеристик матеріалів моделі від температури, а також конвективний та радіаційний теплообмін між кераміками і використовується для визначення наступних величин: часу і електричної потужності ТЕО для досягнення необхідної температури об'єкта, потужності в стаціонарному режимі для підтримки заданої температури, максимальної потужності ТЕО, за якої досягається максимальна різниця температур між кераміками, температурних градієнтів на об'єкті та інших компонентах системи. Для комп'ютерного моделювання застосовується метод кінцевих елементів з циклом керування зі зворотнім зв'язком для кореляції потужності живлення ТЕО для того, щоб регулювати температуру об'єкта. Описано приклад застосування моделі для розрахунку параметрів системи термоелектричної стабілізації температури ІЧ детектора, який використовується в неохолоджувальних камерах нічного бачення з радіатором, який не повністю дотикається гарячої кераміки ТЕО із-за великого отвору для електричних дротів.

Серія робіт [14-18] присвячена проблемам охолодження оптико-електронних пристроїв. Як джерела тепла оптико-електронні компоненти можна поділити на три групи. Пристрої першої групи мають малу потужність тепловиділень і малі габарити. Традиційні конфігурації ТЕО успішно вирішують проблему їхнього терморегулювання.

До другої групи належать прилади оптоелектроніки з інтенсивним тепловиділенням (потужні діоди, інфрачервоні лазери тощо). Для забезпечення їхньої надійної роботи потрібні мініатюрні ТЕО з великою холодопродуктивністю. Відомо, що зменшення довжини термоелементів призводить до збільшення холодопродуктивності ТЕО. Однак існують фізичні обмеження, що гальмують мініатюризацію ТЕО. Такими обмеженнями є незворотні втрати зумовлені електричним контактним опором, а також електричним та тепловим опорами комутацій та керамічних пластин ТЕО. Тому фізична модель ТЕО (рис. 6) для таких оптико-електронних приладів має враховувати ці фактори, які в принципі не можуть бути усунені.

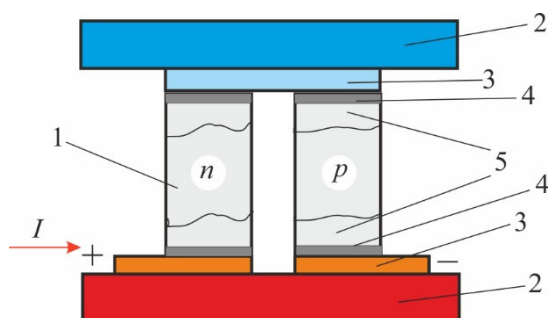


Рис. 6. Фізична модель термоелектричного мініатюрного перетворювача.

1 – термоелектричний матеріал, 2 – ізоляційна керамічна пластинка,
3 – комутаційна пластинка, 4 – антидифузійний шар металу,
5 – зона контакту.

Якість електричних контактів є найважливішим чинником, який суттєво впливає на роботу каскадних ТЕО. В [18] проаналізовано характеристики низькотемпературних каскадних ТЕО від величини електричного контактного опору. Розглядаються дві ключові характеристики: максимальний холодильний коефіцієнт при заданій різниці температур і максимальне охолодження, яке досягається для ТЕО з фіксованою конфігурацією. Для підтримки холодильного коефіцієнта на прийнятному рівні необхідно забезпечити контактний опір r_c в діапазоні від 10^{-7} Ом·см² до 10^{-6} Ом·см², тоді як при більшому опорі холодильний коефіцієнт ТЕО різко знижується, особливо для ТЕО з термоелектричними вітками висотою 0.5 мм і менше. Проаналізовано також незворотні втрати, спричинені електричним опором комутаційних металевих пластин, та визначено їх товщини, які повинні забезпечити прийнятно низький рівень опору для різних каскадних ТЕО з типовими розмірами термоелектричних віток та відстанню між ними.

У [17] досліджено вплив теплових властивостей ізоляційних керамічних пластин на роботу каскадних ТЕО. Розроблено математичну модель для аналітичного розрахунку термічного опору міжкаскадних керамік, пов'язаного з тривимірною передачею тепла з каскаду меншої площі у більший каскад. Модель використовується для визначення максимального перепаду температур для стандартних багатокаскадних ТЕО з різними кераміками. Розглянуто ТЕО із довжиною термоелектричних віток в діапазоні від 0.3 мм до 2 мм. Проведено порівняльний аналіз отриманих результатів та сформульовано рекомендації щодо вибору відповідного матеріалу для ізоляційних пластин.

До третьої групи відноситься планарні оптоелектронні пристрої великих розмірів, наприклад, багатоелементні матриці ІЧ приймачів та формувачів зображення, прилади з зарядовим зв'язком (ПЗЗ), тощо. Це, як правило, розподілені джерела тепла малої інтенсивності, для яких потрібні низькі робочі температури, зазвичай 200 К і нижче. Тут постає проблема: як забезпечити необхідне глибоке охолодження за умов мінімальної холодопродуктивності. Як правило, у верхньому каскаді зазвичай достатньо кількох термопар. Отже, площа його поверхні мала порівняно з об'єктом, який охолоджується. В результаті важко виконати вимоги однорідності температури та механічної міцності. Необхідний низькотемпературний багатокаскадний ТЕО, в якому збільшені габарити холодного каскаду поєднуються з мінімальною потужністю та механічною міцністю. Традиційні пірамідальні каскади тут не підходять. Потрібні спеціальні низькотемпературні каскадні ТЕО зі збільшеними габаритами холодної поверхні, але з невеликою холодопродуктивністю.

Для вирішення проблеми використовують дві фізичні моделі ТЕО. Перша модель, традиційна, полягає в рівномірному розподілі термоелектричних віток у холодних каскадах для збільшення площі. Ця модель застосовується тільки в тому випадку, коли загальна необхідна кількість термоелектричних віток у холодному каскаді є достатньою, щоб витримати прикладені механічні та термічні навантаження. Друга модель – це використання збільшеної кількості віток у холодних каскадах при їх змішаному послідовно-паралельному з'єднанні. Таким чином, дві або більше віток розташовуються паралельно, утворюючи окрему термоелектричну вітку, висота якої збільшується пропорційно для збереження оптимальної геометрії віток. Таким чином можна значно збільшити кількість віток та отримати ТЕО з практично однаковими площами каскадів. Ця модель має переваги підвищеної густини упаковки віток, а значить, підвищеної механічної міцності. У роботах [15, 16] наведено результати тестування таких модулів. Незважаючи на сильно збільшені розміри верхніх каскадів, ці ТЕО забезпечують значення ΔT_{\max} на рівні найкращих пірамідних модулів.

У [15, 16] розглядається фізична модель оптико-електронного пристрою з ТЕО, які розміщені в малогабаритному металевому корпусі, власні теплові характеристики якого впливають на роботу ТЕО. Корпус із ковару має значний тепловий опір і впливає на температуру гарячої поверхні ТЕО. Окрім того, через кришку корпусу надходить додаткове тепло. В результаті фактичні характеристики ТЕО можуть значно відрізнятись від очікуваних.

На рис. 7 показана фізична модель пристрою з термоелектричним охолодженням. На холодній поверхні ТЕО монтується підкладка з оптико-електронним елементом нагорі. Конструкція розташована всередині металевого корпусу на його цокольній пластині, яка закріплена на радіаторі. Уся система закрита кришкою, яка термічно пов'язана із цоколем.

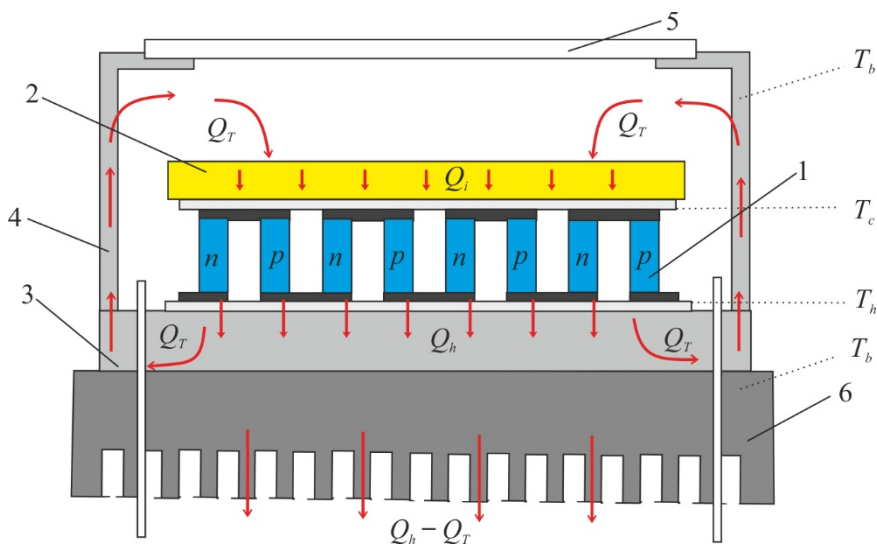


Рис. 7. Фізична модель оптико-електронного пристрою з ТЕО в металевому корпусі [16].
 1 – ТЕО, 2 – оптико-електронний елемент, 3 – цокольна пластина корпусу, 4 – кришка корпусу,
 5 – вікно, 6 – основа теплообмінника.

Стационарна теплова модель системи описується наступними рівняннями:

$$Q_c = A(\alpha T_c i - 0.5 i^2 (\rho + 2r_c / L))L - \frac{\kappa}{L}(T_h - T_c), \quad (2.1)$$

$$Q_h = A(\alpha T_c i + 0.5 i^2 (\rho + 2r_c / L))L - \frac{\kappa}{L}(T_h - T_c), \quad (2.2)$$

$$Q_c = Q_i + Q_T, \quad (2.3)$$

$$T_h - T_b = R_h Q_h, \quad (2.4)$$

$$T_b - T_a = R_{hs} (Q_h - Q_T), \quad (2.5)$$

де A – сумарна площа поперечного перерізу всіх термоелектричних віток, L – довжина термоелектричних віток, α , ρ , κ – коефіцієнти термоЕРС, питомого опору і теплопровідності термоелектричного матеріалу, r_c – величина контактного опору, i – густина струму живлення ТЕО, Q_c – холодопродуктивність охолоджувача, Q_h – потужність тепла на тепловиділяючій поверхні ТЕО, Q_i – тепло, що генерується оптико-електронним об'єктом, T_b – температура основи радіатора, T_a – температура оточуючого середовища, R_h і R_{hs} – тепловий опір цоколя і радіатора. Q_T – тепло, що поступає на холодну поверхню ТЕО з навколишнього оточення, яке в першому наближенні можна обрахувати за формулою

$$Q_T = K_c (T_b - T_c), \quad (2.6)$$

де K_c – коефіцієнт сумарного ефекту конвекції, випромінювання і теплопровідності дротів, що під'єднані до оптико-електронного об'єкта. Для відомого Q_i і заданого значення густини струму i система рівнянь (2.1) – (2.6) уможливує знаходження невідомих температур T_c , T_h , T_b і потужностей тепла Q_c , Q_h , Q_T . Але система розв'язується, якщо теплові параметри корпусу, а саме K_c , R_h і R_{hs} – відомі величини, які доцільно визначити експериментальним шляхом.

В роботі [16] показано вплив теплового опору R_h цоколя на характеристики ТЕО з різною довжиною термоелектричних віток. Втрати максимального перепаду температури становлять 2.4 К для ТЕО з довжиною віток 1.5 мм, а для ТЕО з вітками 0.5 мм втрати зростають до 8 К. Таким чином, інтуїтивне прагнення використовувати ТЕО з більшою холодопродуктивністю для досягнення кращого охолодження може призвести до зворотного результату. З іншого боку, може виявитися, що ТЕО з надмірно довгими гілками не володіє достатньою охолоджувальною здатністю для підтримки необхідного значення температури охолодження T_c . Тому оптимальна конфігурація ТЕО має ґрунтуватися на аналізі всіх компонентів системи з урахуванням їхнього теплового з'єднання, а вибір коректної фізичної моделі оптико-електронної систем з ТЕО відіграє суттєве значення у проектуванні охолоджувача.

Фізична модель, показана на рис. 7, використана в роботі [19] для розробки і дослідження конструкції ІЧ приймача з термоелектричним охолодженням для роботи в спектральному діапазоні 3 – 5 мкм. Для охолодження до 200 К фоточутливого елемента з $Cd_{1-x}Hg_xTe$ використано 3-каскадний охолоджувач. Фоточутливий елемент на підкладці з лейкосапфіру приклеюється до теплопоглинальної поверхні ТЕО. Кришка, що герметизує об'єм фотоприймача, приварюється до цоколя з ковару з герметичними склометалевими терміналами для фотоелементу і ТЕО. До складу кришки входить вхідне вікно. Для поглинання газів, що залишилися після вакуумування і герметизації фотоприймача в конструкції використовується газопоглинач (геттер), який дозволяє підтримувати в робочому об'ємі фотоприймача тиск залишкових газів нижче 10^{-3} Па протягом всього терміну служби. Вимірювалися фотоелектричні параметри фотоприймача. Встановлено, що значення питомої виявної здатності фотоприймача при температурі ~ 200 К на довжині хвилі $\lambda = 4.5$ мкм дорівнює $D^*_{\lambda, \max} \geq 1 \cdot 10^{10}$ см Гц^{1/2}Вт⁻¹, час виходу на робочий режим – 70 с, струм живлення ТЕО – 1 А, споживана потужність ТЕО – 5.5 – 6.0 Вт, холодопродуктивність 120 – 100 мВт, розміри площі, що охолоджується – 4×7 мм². Встановлено також, що після проведення випробувань на віброміцність, стійкість до ударів, теплостійкість та холодостійкість фотоприймач зберігав основні параметри в межах 3000 годин.

3. Екрани в фізичних моделях ТЕО для ІЧ пристроїв

Для зменшення теплового навантаження на самий холодний каскад ТЕО ще в 1980 р. в роботі [20] запропоновано використати екран. Наведений в [20] приклад фізичної моделі з екраном в системі термоелектричного охолодження ІЧ детектора показаний на рис. 8. Виготовлений з металу з високою теплопровідністю екран легко охолоджується каскадом ТЕО, до якого він кріпиться. Основна його функція – це екранування детектора і верхніх холодних каскадів ТЕО від потоку тепла, що надходить за рахунок конвекції і випромінювання від внутрішніх стінок корпусу ІЧ пристрою, а також від гарячої поверхні основи ТЕО. Ця фізична модель окрім екрану має ще одну особливість, а саме дроти від детектора перед виходом з корпусу пристрою під'єднуються спочатку до поверхні одного з нижніх каскадів. Це зменшує складову теплового навантаження на верхній каскад ТЕО, зумовлену теплопровідністю дротів.

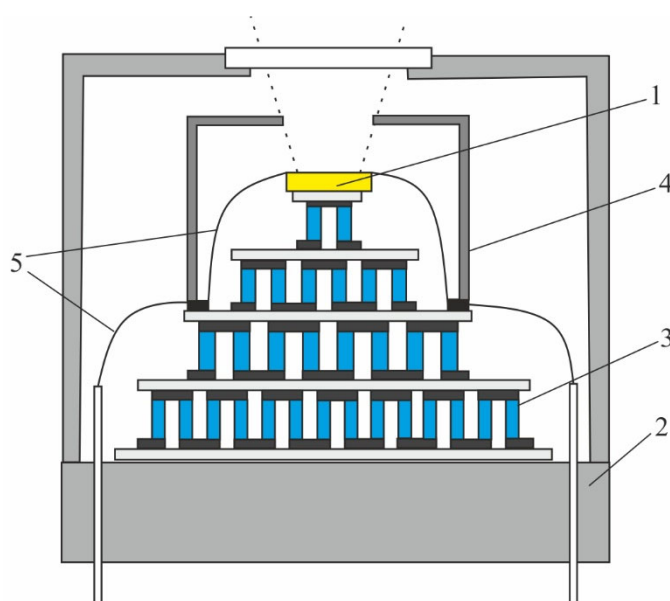


Рис. 8. Фізична модель оптико-електронного пристрою з 4-каскадним ТЕО з екраном на другому каскаді [20]. 1 – ІЧ детектор, 2 – корпус пристрою, 3 – ТЕО, 4 – екран, 5 – проводи ІЧ детектора.

Фізичні моделі систем термоелектричного охолодження ІЧ приймачів, які містять теплові екрани, захищені патентами [21, 22]. В [21] запропонована система з екранами на кожному каскаді ТЕО. Екрани мають чашкоподібну форму, кріпляться до міжкаскадних пластин і вкладені один в один, причому кожен тепловий екран охоплює всі послідовні менші екрани і каскади. Кожен екран має отвір для забезпечення оптичного шляху до приймача оптичного випромінювання, який встановлений на найхолоднішому каскаді. Частина теплової енергії поглинається кожним екраном і видаляється через нижній каскад охолоджувача. Екрани виготовляються з матеріалу з високою теплопровідністю, такого як срібло, мідь, алюміній і поліруються, щоб мінімізувати поглинання тепла. Відмічається, що використання екранів на всіх каскадах забезпечує максимальне охолодження. Однак приблизно 90 % максимальної потужності охолодження досягається за допомогою лише двох екранів, встановлених на нижній і верхній міжкаскадних пластинах, з усуненням всіх проміжних екранів. У цій фізичній моделі пропонується також встановити оптичне вікно на зовнішньому екрані, який під'єднаний до найгарячішої поверхні, а саме до основи охолоджувача. Таке розташування позбавляє від необхідності електричного обігріву вікна, щоб мінімізувати утворення роси на вікні.

В патенті [22] описана фізична модель системи охолодження ІЧ детекторів з екраном, який встановлюється в основу корпусу детектора і, відповідно, не охолоджується. Але він оточує ТЕО і детектор (рис. 9).

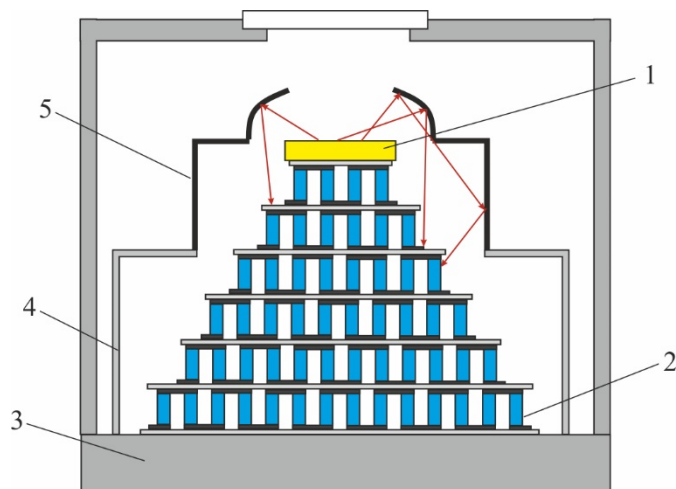


Рис. 9. Фізична модель ТЕО з екраном для ІЧ детекторів [22]. 1 – ІЧ детектор, 2 – каскадний ТЕО, 3 – корпус, 4 – утримувач екрану, 5 – екран з вигнутою поверхнею.

Екран має вигнуту відбиваючу поверхню і відбиваючі бічні стінки, які поглинають і усувають теплову енергію випромінювання. Це зменшує теплове навантаження на найхолодніший каскад ТЕО.

4. Сучасні ідеї у фізичних моделях оптико-електронних систем з термоелектричним охолодженням

Впровадження сучасних передових технологій для ІЧ детекторів уможливило зміщення робочої температури ІЧ приймача із криогенної області в діапазон 150 – 200 К [4, 23 – 25]. При цьому його характеристики не погіршуються. Такі температури можуть досягатися термоелектричним охолодженням шляхом використання нових сучасних підходів у фізичних моделях оптико-електронних пристроїв з каскадними термоелектричними охолоджувачами.

Одним з таких підходів є використання функціонально-градієнтних термоелектричних матеріалів (ФГТМ) для віток термоелементів [26]. Це неоднорідні матеріали з оптимальним розподілом основних термоелектричних властивостей: термоЕРС, електропровідності і теплопровідності вздовж висоти термоелектричної вітки.

Другий підхід – це застосування матеріалів з підвищеною ефективністю в області низьких температур. Прикладом таких матеріалів можуть бути сплави *Bi-Sb* *n*-типу провідності. Ці сплави мають високу термоелектричну добротність за температур, нижчих 160 К, яка до того ж зростає в магнітному полі. Застосування оптимально неоднорідного магнітного поля додатково підвищує ефективність охолодження модулів з таких матеріалів [26].

В [27] наведені результати розрахунку енергетичних параметрів низькотемпературних каскадних термоелектричних модулів, що забезпечують охолодження до температури, нижчої 200 К за температури тепловиділяючої поверхні 300 К (таблиця 1). Максимальний холодильний коефіцієнт розраховувався з врахуванням вищевказаних підходів.

Таблиця 1

Оціночні значення енергетичних параметрів низькотемпературних ТЕО

Температура охолодження T_c , К	Кількість каскадів	Холодильний коефіцієнт, ϵ_{\max}	Потужність за теплового навантаження $Q_0 = 10$ мВт, W , Вт	Матеріал ТЕО
200	3	$4 \cdot 10^{-2}$	0.25	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
190	3	$2.5 \cdot 10^{-2}$	0.4	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
180	4	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.83	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
170	4	$5 \cdot 10^{-3}$	2.0	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
160	4	$2 \cdot 10^{-3}$	5.0	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
150	5	$8 \cdot 10^{-4}$	12.0	4 каскади – ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i> , 1 верхній каскад – <i>n-BiSb</i> у неоднорідному магнітному полі, <i>p-BiTe</i> ФГТМ
140	6	$3 \cdot 10^{-4}$	33.5	4 каскади – ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i> , 2 верхніх каскади – <i>n-BiSb</i> у неоднорідному магнітному полі, <i>p-BiTe</i> ФГТМ

Було встановлено, що для досягнення температур 160 – 200 К досить використовувати три-, чотири-каскадні модулі, термоелементи яких виконані із ФГТМ на основі *Bi-Te*. Такі ФГТМ можуть бути утворені шляхом формування відповідного неоднорідного розподілу домішок по матеріалу або зміни його складу. Для охолодження до температур 150 – 140 К чотири-каскадний модуль із ФГТМ на основі *Bi-Te* повинен бути доповнений низькотемпературними каскадами. У цих каскадах доцільно застосовувати для віток *n*-типу провідності сплави на основі *Bi-Sb*. За кімнатної температури добротність Z в *n-BiSb* становить приблизно $0.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, за низьких температур Z зростає, досягаючи $5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ за 100 К. Магнітне поле додатково підвищує це значення до $8 - 9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [26]. У цьому випадку ФГТМ *n*-типу провідності на основі *Bi-Sb*, тобто матеріал із змінними основними термоелектричними характеристиками α , σ , κ , можна одержати за допомогою оптимальної зміни індукції магнітного поля, у якому розміщується цей матеріал. Дотепер в арсеналі термоелектрики немає матеріалів *p*-типу провідності з аналогічною залежністю добротності від магнітного поля. Тому для віток *p*-типу можна використовувати ФГТМ на основі традиційного складу *Bi-Te*.

Результати цих досліджень свідчать про те, що практичне використання сучасних технологій у виготовленні модулів дає можливість розширити температурний діапазон термоелектричного способу охолодження ІЧ приймачів і може забезпечити їх робочі температури до 150 – 140 К з достатньою енергетичною ефективністю.

В роботі [28] показано, що так звані SWaP-C (розмір, вага, потужність і ціна) характеристики термоелектричних систем глибокого охолодження ІЧ сенсорів можна суттєво покращити шляхом використання ФГТМ термоелементів. На основі порівняння результатів експериментальних досліджень однорідного і ФГТМ термоелементів прогнозується в одно-каскадній конструкції ТЕО підвищення максимального перепаду температур на 35 %, холодильного коефіцієнта на 150 % і холодопродуктивності на 200 %, а в багатокаскадних конструкціях очікується максимальний перепад температур більший за 220 К при оптимізованих SWaP-C.

Приклад розробки і виготовлення прототипу сенсора середньохвильового ІЧ діапазону на основі фотодіода із $PbTe$ легованого In з термоелектричним охолодженням описано в роботах [29, 30]. Перевагою фотодіодів із $PbTe$ є можливість їх використання з охолодженням до температур значно вищих за криогенний рівень, а саме до 180 К. Оптимальним є діапазон температур 140 – 150 К. Тому для них можна застосовувати багатокаскадні охолоджувачі. Фізична модель прототипу системи фотодіода з ТЕО показана на рис. 10. ТЕО складається з двох частин. Низькотемпературна частина – це двокаскадний модуль, який забезпечує робочу температуру охолодження фотодіода на рівень 140 – 150 К від температури 180 – 200 К. Високотемпературна частина – це 4-каскадний модуль з температурою охолодження до 180 К від 300 К.

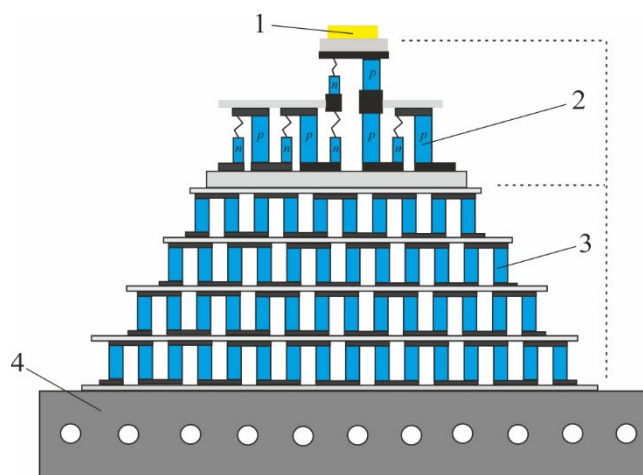


Рис. 10. Фізична модель прототипу системи фотодіода з багато-каскадним ТЕО [30].

1 – сенсор ІЧ діапазону на основі фотодіода з $PbTe$, легованого In ,
2 – низькотемпературний двокаскадний модуль, 3 – 4-каскадний модуль, 4 – теплообмінник.

Для низькотемпературного модуля використані екструдовані кристали $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$ n -типу, які демонструють високу добротність $Z \approx 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в діапазоні температур 80 – 200 К [31]. Добротність сплавів $Bi-Sb$ p -типу значно нижча [32] і вони не можуть використовуватися для термоелектричних охолоджувачів у цьому діапазоні температур. Тому використовуються тверді розчини p -типу $(Bi, Sb)_2Te_3$ оптимізованого складу.

Через велику різницю в тепловому розширенні p - і n -віток жорстка конструкція двокаскадного низькотемпературного модуля призвела б до руйнування пристрою. Великі механічні напруги n -віток усуваються їх гнучким з'єднанням з p -вітками. Вітки термопар мають різну довжину та перерізи, які були оптимізовані для досягнення максимальної добротності Z термопар за робочих температур кожного каскаду модуля. Вітки обох типів провідності жорстко припаяні до гарячої сторони кожного каскаду модуля. Холодна сторона віток p -типу також жорстко припаяна, а n -вітки з'єднані з основою через демпфер механічних напруг, виконаний у

вигляді гнучкої мідної шини. Перший каскад ТЕ модуля складається з чотирьох термопар із розмірами віток: n -вітки: $0.7 \text{ мм} \times 1.4 \text{ мм} \times 2.7 \text{ мм}$; p -вітки: $2.4 \text{ мм} \times 1.4 \text{ мм} \times 3.3 \text{ мм}$. Другий каскад складається з однієї термопари з розмірами віток: n -вітка: $0.7 \text{ мм} \times 1.4 \text{ мм} \times 2.7 \text{ мм}$; p -вітка: $1.8 \text{ мм} \times 1.4 \text{ мм} \times 3.3 \text{ мм}$.

У цій конструкції довжина і переріз віток були оптимізовані для отримання теплового та електричного узгодження віток у модулі та досягнення максимального холодильного коефіцієнта пристрою. За умови гарячої температури низькотемпературного модуля $T_{\text{hot}} = 180 - 200 \text{ К}$ досягаються максимальна різниця температур $\Delta T_{\text{max}} = 45 - 50 \text{ К}$ і максимальна холодопродуктивність $Q_{\text{max}} = 85 - 90 \text{ мВт}$. Споживана електрична потужність такого модуля становить $1 - 1.3 \text{ Вт}$.

Для високотемпературної частини ТЕО використано стандартний 4-каскадний модуль, виконаний з матеріалів на основі Bi_2Te_3 . Модуль розрахований для забезпечення температури охолодження в діапазоні $180 - 200 \text{ К}$ з холодопродуктивністю $1 - 1.3 \text{ Вт}$. За цих умов споживана потужність 4-каскадного модуля становить $60 - 90 \text{ Вт}$.

Таким чином, в загальному така 6-каскадна структура ТЕО може забезпечити охолодження ІЧ детектора на основі $PbTe$, тепловиділення якого не перевищує 10 мВт , до температури $140 - 150 \text{ К}$. При цьому система повинна бути оснащена теплообмінником з потужністю тепловиділення на рівні $\sim 100 \text{ Вт}$. В роботі [30] пропонується забезпечити ефективність теплообмінника шляхом використання в конструкції теплової труби.

Відвід тепла від ТЕО для оптико-електронних пристроїв відіграє важливу роль. Тому дослідження спрямовують в напрямку вдосконалення і розробки нових систем тепловідводу для каскадних ТЕО. Зокрема поширеними є комбіновані системи охолодження оптико-електронної апаратури, до складу яких входять термоелектричні охолоджувачі і теплові труби. В роботі [9] описано варіант такої системи, розроблений для авіаційної ІЧ техніки. Фізична модель системи показана на рис. 11.

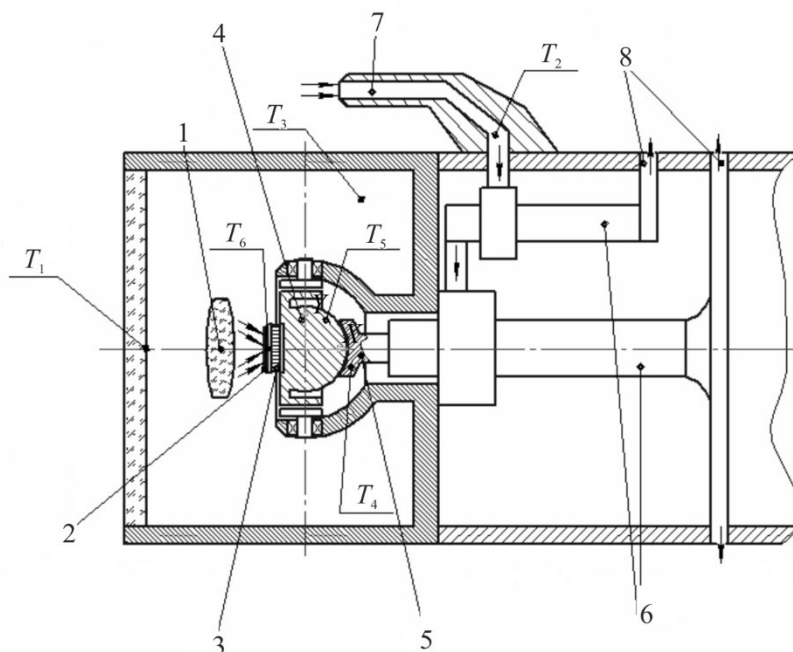


Рис. 11. Фізична модель системи охолодження ІЧ приймача на основі ТЕО і теплових труб [9].

1 – об'єкт, 2 - ІЧ приймач, 3 – ТЕО, 4 – цоколь, 5 – стержень, що відводить тепло,
6 – система вихрових труб, 7 – забірник повітря, 8 – виходи для відпрацьованого повітря.

До складу системи входять 4-каскадний ТЕО для ІЧ приймача і вихрові труби. Оптична система з ІЧ приймачем і ТЕО розміщуються в герметичному корпусі. Тепло відводиться на цоколь корпусу, який з допомогою спеціальних теплових мостів з'єднується з негерметичним блоком, в якому розміщені радіатори теплових мостів, які обдуваються охолодженим у вихровій трубі атмосферним повітрям. Така система стабілізує чутливі термоелементи ІЧ приймача на рівні 200 – 210 К. При цьому вихрова труба підтримує температуру цоколя на рівні 310 – 330 К.

Таблиця 2

Параметри каскадних ТЕО для охолодження ІЧ приймачів [6]

Параметр	2-каскадний ТЕО	3-каскадний ТЕО	4-каскадний ТЕО
$T_{\text{приймача}}, \text{ К}$	~ 230 К	~ 210 К	~ 195 К
$Q_{\text{max}}, \text{ Вт}$	0.36	0.27	0.28
$\Delta T_{\text{max}}, \text{ К}$	92	114	125
$U_{\text{max}}, \text{ В}$	1.3	3.6	8.3
$I_{\text{max}}, \text{ А}$	1.2	0.45	0.4

Одним з промислових виробників в Європі ІЧ приймачів на основі HgCdTe з термоелектричним охолодженням є компанія VigoPhotonics [6]. Для охолодження використовуються малогабаритні 2, 3 і 4-каскадні стандартні термоелектричні модулі, які виготовляються багатьма компаніями світу. Застосовується традиційна фізична модель, а саме детектор разом з ТЕО монтується в спеціальний герметичний металевий корпус з вікном для надходження ІЧ випромінювання. Корпус заповнений сухою сумішшю інертних газів криптону з ксеноном, що має низьку теплопровідність. Для запобігання конденсації водяної пари в корпусі встановлюється контейнер-поглинач вологи. Для зменшення коливань температури детектора з 3- або 4-каскадним ТЕО використовують екран, який встановлюється на поверхні між двома нижніми каскадами. Параметри ТЕО (максимальні перепад температур ΔT_{max} , холодопродуктивність Q_{max} , напруга U_{max} , струм живлення I_{max}), якими комплектуються ІЧ приймачі компанії VigoPhotonics, наведені в таблиці 2 [6].

Для відведення тепла, яке генерується термоелектричним охолоджувачем, використання стінок металевого корпусу і гвинта кріплення корпусу з детектором в ІЧ приладі зазвичай є недостатнім. Тому цоколь корпусу закріплюється на традиційний радіатор. Для покращення теплового контакту цоколя з радіатором використовуються шари теплопровідного клею або силіконової пасти. Для 2- і 3-каскадних ТЕО рекомендовано використовувати радіатори з тепловим опором ~ 2 К/Вт, для 4-каскадних ТЕО рекомендуються теплообмінники з опором ~ 1 К/Вт.

Висновки

Огляд наукової інформації щодо термоелектричного охолодження оптико-електронних пристроїв ІЧ діапазону спектру показав, що не зважаючи на різноманіття фізичних моделей таких

пристроїв найпоширенішою і такою, що використовується в промислових зразках ІЧ приймачів, є найпростіша модель вбудованого в герметичний металічний корпус ТЕО з фоточутливими елементами, які охолоджуються. Використовуються 1-, 2-, 3-, 4-каскадні ТЕО з матеріалів на основі Bi_2Te_3 , які забезпечують рівень робочих температур ІЧ пристроїв до 195 К. Для зменшення конвективного і радіаційного теплового навантаження в каскадних ТЕО можуть застосовуватися екрани. Для відводу теплової потужності, що генерується ТЕО, зазвичай використовуються традиційні радіатори.

Основним недоліком ТЕО для оптико-електронних пристроїв ІЧ діапазону є їх низький холодильний коефіцієнт порівняно з механічними способами охолодження. Підвищення холодильного коефіцієнту і розширення температурного діапазону ТЕО є актуальним завданням, виконання якого можливе у разі розробки і застосування нових перспективних термоелектричних матеріалів з підвищеною добротністю в області низьких температур (до 140 К).

Енергетична ефективність ТЕО, особливо мініатюрних їх габаритів з висотою термоелектричних віток менше за 0.5 мм, суттєво залежить від оптимізації його конструкції, яка повинна враховувати електричні і теплові опори контактів, комутаційних та ізоляційних пластин модуля. Ці опори призводять до електричних та теплових втрат ефективності термоелектричного перетворення енергії, зменшують холодильний коефіцієнт і є однією з основних причин того факту, що в термоелектричних охолоджувачах властивості матеріалів не реалізуються в повній мірі.

Також на енергетичну ефективність ТЕО впливають теплові опори корпусу ІЧ приймачів, його з'єднань з ТЕО, радіаторів і теплообмінників, які використовуються в системі для відводу тепла генерованого ТЕО.

Тому проектування і оптимізація конфігурації ТЕО має ґрунтуватися на аналізі всіх компонентів системи з урахуванням їхнього теплового з'єднання, а вибір коректної фізичної моделі оптико-електронної систем з ТЕО відіграє суттєве значення у проектуванні охолоджувача.

Література

1. Rogalski A. (2012). Progress in focal plane arrays technologies. *Progress in Quantum Electronics*, 36, 2 – 3, 342 – 473.
2. Veprik A., Zehtzer S., Vilenchik H. and Pundak N. (2010) Micro-miniature split Stirling linear cryocooler. *AIP Conf. Proc.* 1218, p. 363 – 370.
3. Kinch M.A. (2000). Fundamental physics of infrared detector materials. *J. of Electronic Materials*, 29 (6), 809 – 817.
4. Shtrichman Itay, Aronov Daniel, ben Ezra Michael, et al. (2012). High operating temperature *InSb* and *XBn-InAsSb* photodetectors. *Proceedings of SPIE* Volume 8353, Infrared Technology and Applications XXXVIII, 83532Y, May 1, 2012.
5. Piotrowski A., Piotrowski J., Gawron W., Pawluczyk J. and Pedzinska M. (2009). Extension of usable spectral range of Peltier cooled photodetectors. *ACTA Physica Polonica A*, 116, s-52 – s-55.
6. Vigo Photonics <https://vigophotonics.com/> (25 August 2023).
7. Crane D., Madigan B., Bell L. (2022). Path to higher SWaP-C for cooled IR through thermoelectrics with distributed transport properties, *Proc. SPIE 11982* (2022).
8. Müller R., Gramich V, Wauro M., Niemasz J. et al. (2019). High operating temperature *InAs/GaSb* type-II superlattice detectors on GaAs substrate for the long wavelength infrared, *Infrared Physics & Technology* 96, 141 – 144.

9. Molodyk A.V., Smolyar G.A., Lobzin D.V. (2012). Combination of energy transformers as a method for solving the problems of modern instrument making. *J. Thermoelectricity*, 3, 55 – 64.
10. Mongellaz Francois, Fillot A., Griot R., De Lallee J. (1994). Thermoelectric cooler for infrared detectors. *Proc. SPIE 2227, Cryogenic Optical Systems and Instruments VI, (23 June 1994)*, p. 156 – 165.
11. Zamboni John M. (2003). Integrated thermoelectric cooler/package for infrared detector array temperature stabilization. *Proc. SPIE 5209, Materials for Infrared Detectors III, (8 December 2003)*, p. 173 – 181.
12. Yang R., Chen G., Snyder G.J., Fleurial J.-P. (2002). Multistage thermoelectric micro coolers. *IEEE Proc. of Inter Society Conference on Thermal Phenomena, 2002*, p. 323 – 329.
13. Salinas M. A. (2000). 3-D thermoelectric cooler analysis. *IEEE Proc. of Sixteenth IEEE SEMI-THERM™ Symposium*, p. 10 – 18.
14. Semenyuk V.A. (2003). Advances in development of thermoelectric modules for cooling electro-optic components. *IEEE Proc. of XXII International Conference on Thermoelectrics, 2003*, p. 631 – 636.
15. Semenyuk V.A. (2005). Novel thermoelectric microcoolers compatible with electro-optic components. *Proc. of 3rd International Energy Conversion Engineering Conference, 15 – 18 August 2005, San Francisco, California*.
16. Semenyuk V.A. (2006). Thermoelectric cooling of electro-optic components, in *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano. Edited by D.M. Rowe, CRC Taylor&Francis, 2006*, p. 58-1 – 58-20.
17. Semenyuk V.A. (2014). Comparison of performance characteristics of multistage thermoelectric coolers based on different ceramic substrates. *J. of Electronic Materials*, 43, 1539 – 1547.
18. Semenyuk V. (2019). Effect of electrical contact resistance on the performance of cascade thermoelectric coolers. *J. of Electronic Materials*, 48 (4), 1870 – 1876.
19. Agaev Z.F., Abdinov D.Sh. (2007). Photodetector with thermoelectric cooler. *Proc. of SPIE, 6636*, p. 66360F-1 – 66360F-7.
20. Wurtz H.P. (1980). Design guidelines for thermoelectrically cooled infrared detectors, *Proc. SPIE 0246, Contemporary Infrared Sensors and Instruments, (3 December 1980)*, p. 15 – 21.
21. Patent US 4 833 889. Thermoelectric refrigeration apparatus. R.W. Harwell, W.M. Simon, 1989.
22. Patent US 4 990 782. Radiation shield for thermoelectrically cooled infrared detectors. W.H. Wellman, R.D. Granneman, 1991.
23. Vuillermet M., Tribolet P. (2010). Operating temperature: a challenge for cooled IR technologies. *Proc. of SPIE, Vol. 7660, 2010*.
24. Klipstein P., Klin O., Grossman S., Snapi N. et al. (2012). High operating temperature *XBn-InAsSb* bariode detectors. *Proc. of SPIE, Vol. 8268, 2012*.
25. Tsao S., Lim H., Zhang W., and Razeghi M. (2007). High operating temperature 320 x 256 middle-wavelength infrared focal plane array imaging based on an *InAs/InGaAs/InAlAs/InP* quantum dot infrared photodetector. *Applied Physics Letters*, 90, 201109-1 – 201109-3.
26. Anatyhuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Thermoelectricity, volume IV. Functionally Graded Thermoelectric Materials*. Institute of Thermoelectricity, Chernivtsi, 2012, 180 p.
27. Anatyhuk L.I., Vikhor L.N. (2013). Boundaries of thermoelectric cooling for photodetectors. *J. Thermoelectricity*, 5, 58 – 63.
28. Crane D., Madigan B., Bell L. (2022). Path to higher SWaP-C for cooled IR through thermoelectrics with distributed transport properties. *Proc. SPIE 11982 (2022) Components and Packaging for Laser Systems VIII, p.1198207-1 – 1198207-9*.

29. Gradauskas J., Dzundza B., Chernyak L., Dashevsky Z. (2021). Two-color infrared sensor on the *PbTe*: In *p-n* junction. *Sensors*, 21, 1195 1 – 9.
30. Parashchuk T., Sidorenko N., Ivantsov L., et al. (2021). Development of a solid-state multi-stage thermoelectric cooler. *Journal of Power Sources*, 496, 229821-1 – 9.
31. Sidorenko N., Parashchuk T., Maksymuk M., Dashevsky Z. (2020). Development of cryogenic cooler based on *n*-type *Bi-Sb* thermoelectric and HTSC. *Cryogenics*, 112 (2020 Dec) p. 103197.
32. Sidorenko N.A., Dashevsky Z.M. (2019). Cryogenic thermoelectric cooler for operating temperatures below 90 K. *Semiconductors* 53 (6) (2019 Jun 10), 752 – 755.

Надійшла до редакції: 15.03.2023.

Anatychuk L.I., *Acad. NAS Ukraine*^{1,2}
Vykhor L.M., *doc. phys.-math. sciences*¹
Matsenko I.D.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

PHYSICAL MODELS OF OPTICAL-ELECTRONIC SYSTEMS OF THE IR SPECTRUM RANGE WITH THERMOELECTRIC COOLING (REVIEW)

*The paper considers the main physical models of optical-electronic systems in the IR spectrum range with thermoelectric cooling. The features and advantages of these models are analyzed. It was established that the simplest and the one that is practically used in industrial samples of IR devices is a model of a thermoelectric module built into a metal case with photosensitive elements that are cooled. Such a model with cascade thermoelectric coolers (TEC) made of materials based on Bi_2Te_3 ensures the level of operating temperatures of IR devices up to 195 K. It has been shown that expanding the cooling range to temperatures of 140-150 K is possible by using functionally graded materials and additional stages of low-temperature thermoelectric materials, for example *BiSb*-based materials, for TEC. It has been established that the energy efficiency of a TEC significantly depends on the optimization of its design, which should take into account the electrical and thermal resistance of contacts, interconnect and insulation plates, as well as the influence of the thermal resistance of the IR detector case, its connections with the TEC, heat sinks and heat exchangers used in the system for heat removal from TEC. Therefore, the TEC design must take into account all system components, and the choice of the physical model of the optical-electronic system with TEC is important.*

Key words: optical-electronic system, IR device, thermoelectric cooler, physical model.

References

1. Rogalski A. (2012). Progress in focal plane arrays technologies. *Progress in Quantum Electronics*, 36, 2 – 3, 342 – 473.

2. Veprik A., Zehetzer S., Vilenchik H. and Pundak N. (2010) Micro-miniature split Stirling linear cryocooler. *AIP Conf. Proc.* 1218, p. 363 – 370.
3. Kinch M.A. (2000). Fundamental physics of infrared detector materials. *J. of Electronic Materials*, 29 (6), 809 – 817.
4. Shtrichman Itay, Aronov Daniel, ben Ezra Michael, et al. (2012). High operating temperature *InSb* and *XBn-InAsSb* photodetectors. *Proceedings of SPIE* Volume 8353, Infrared Technology and Applications XXXVIII, 83532Y, May 1, 2012.
5. Piotrowski A., Piotrowski J., Gawron W., Pawluczyk J. and Pedzinska M. (2009). Extension of usable spectral range of Peltier cooled photodetectors. *ACTA Physica Polonica A*, 116, s-52 – s-55.
6. Vigo Photonics <https://vigophotonics.com/> (25 August 2023).
7. Crane D., Madigan B., Bell L. (2022). Path to higher SWaP-C for cooled IR through thermoelectrics with distributed transport properties, *Proc. SPIE 11982* (2022).
8. Müller R., Gramich V, Wauro M., Niemasz J. et al. (2019). High operating temperature *InAs/GaSb* type-II superlattice detectors on GaAs substrate for the long wavelength infrared, *Infrared Physics & Technology* 96, 141 – 144.
9. Molodyk A.V., Smolyar G.A., Lobzin D.V. (2012). Combination of energy transformers as a method for solving the problems of modern instrument making. *J. Thermoelectricity*, 3, 55 – 64.
10. Mongellaz Francois, Fillot A., Griot R., De Lallee J. (1994). Thermoelectric cooler for infrared detectors. *Proc. SPIE 2227, Cryogenic Optical Systems and Instruments VI*, (23 June 1994), p. 156 – 165.
11. Zamboni John M. (2003). Integrated thermoelectric cooler/package for infrared detector array temperature stabilization. *Proc. SPIE 5209, Materials for Infrared Detectors III*, (8 December 2003), p. 173 – 181.
12. Yang R., Chen G., Snyder G.J., Fleurial J.-P. (2002). Multistage thermoelectric micro coolers. *IEEE Proc. of Inter Society Conference on Thermal Phenomena, 2002*, p. 323 – 329.
13. Salinas M. A. (2000). 3-D thermoelectric cooler analysis. *IEEE Proc. of Sixteenth IEEE SEMI-THERMTM Symposium*, p. 10 – 18.
14. Semenyuk V.A. (2003). Advances in development of thermoelectric modules for cooling electro-optic components. *IEEE Proc. of XXII International Conference on Thermoelectrics, 2003*, p. 631 – 636.
15. Semenyuk V.A. (2005). Novel thermoelectric microcoolers compatible with electro-optic components. *Proc. of 3rd International Energy Conversion Engineering Conference, 15 – 18 August 2005, San Francisco, California*.
16. Semenyuk V.A. (2006). Thermoelectric cooling of electro-optic components, in *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano. Edited by D.M. Rowe, CRC Taylor&Francis, 2006*, p. 58-1 – 58-20.
17. Semenyuk V.A. (2014). Comparison of performance characteristics of multistage thermoelectric coolers based on different ceramic substrates. *J. of Electronic Materials*, 43, 1539 – 1547.
18. Semenyuk V. (2019). Effect of electrical contact resistance on the performance of cascade thermoelectric coolers. *J. of Electronic Materials*, 48 (4), 1870 – 1876.
19. Agaev Z.F., Abdinov D.Sh. (2007). Photodetector with thermoelectric cooler. *Proc. of SPIE, 6636*, p. 66360F-1 – 66360F-7.
20. Wurtz H.P. (1980). Design guidelines for thermoelectrically cooled infrared detectors, *Proc. SPIE 0246, Contemporary Infrared Sensors and Instruments*, (3 December 1980), p. 15 – 21.
21. Patent US 4 833 889. Thermoelectric refrigeration apparatus. R.W. Harwell, W.M. Simon, 1989.

22. Patent US 4 990 782. Radiation shield for thermoelectrically cooled infrared detectors. W.H. Wellman, R.D. Granneman, 1991.
23. Vuillermet M., Tribolet P. (2010). Operating temperature: a challenge for cooled IR technologies. *Proc. of SPIE, Vol. 7660, 2010*.
24. Klipstein P., Klin O., Grossman S., Snapi N. et al. (2012). High operating temperature *XBn-InAsSb* bariode detectors. *Proc. of SPIE, Vol. 8268, 2012*.
25. Tsao S., Lim H., Zhang W., and Razeghi M. (2007). High operating temperature 320 x 256 middle-wavelength infrared focal plane array imaging based on an *InAs/InGaAs/InAlAs/InP* quantum dot infrared photodetector. *Applied Physics Letters*, 90, 201109-1 – 201109-3.
26. Anatyчук L.I., Vikhor L.N. (2012). *Thermoelectricity, volume IV. Functionally Graded Thermoelectric Materials*. Institute of Thermoelectricity, Chernivtsi, 2012, 180 p.
27. Anatyчук L.I., Vikhor L.N. (2013). Boundaries of thermoelectric cooling for photodetectors. *J. Thermoelectricity*, 5, 58 – 63.
28. Crane D., Madigan B., Bell L. (2022). Path to higher SWaP-C for cooled IR through thermoelectrics with distributed transport properties. *Proc. SPIE 11982 (2022) Components and Packaging for Laser Systems VIII, p.1198207-1 – 1198207-9*.
29. Gradauskas J., Dzundza B, Chernyak L., Dashevsky Z. (2021). Two-color infrared sensor on the *PbTe*: In *p-n* junction. *Sensors*, 21,1195 1 – 9.
30. Parashchuk T., Sidorenko N., Ivantsov L., et al. (2021). Development of a solid-state multi-stage thermoelectric cooler. *Journal of Power Sources*, 496, 229821-1 – 9.
31. Sidorenko N., Parashchuk T., Maksymuk M., Dashevsky Z. (2020). Development of cryogenic cooler based on *n*-type *Bi-Sb* thermoelectric and HTSC. *Cryogenics*, 112 (2020 Dec) p. 103197.
32. Sidorenko N.A., Dashevsky Z.M. (2019). Cryogenic thermoelectric cooler for operating temperatures below 90 K. *Semiconductors* 53 (6) (2019 Jun 10), 752 – 755.

Submitted: 15.03.2023.

УДК 621.315.592

Снарський О.А., док. фіз.- мат. наук, професор
Іванова І.М., канд. фіз-мат.наук, доцент
Федотов В.В., старший викладач

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського", Берестейський проспект, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: asnarskii@gmail.com

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ КОМПОЗИТИ ТА СПІВВІДНОШЕННЯ ВЗАЄМНОСТІ

Розглянуто ефективні кінетичні коефіцієнти у макронеоднорідних середовищах, їхня поведінка при зміні концентрації фаз компонентів та завданні порога протікання. Знайдено комбінації ефективних кінетичних коефіцієнтів, за яких виконуються співвідношення взаємності.

Ключові слова: кінетичні коефіцієнти, двофазне середовище, однопотокові системи, термоЕРС.

Вступ

Основною характеристикою випадково-неоднорідних середовищ є ефективні кінетичні коефіцієнти. При описі, наприклад, електропровідності – σ_e , коли має місце закон Ома

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (1)$$

де \mathbf{j} – густина електричного струму та \mathbf{E} – напруженість електричного поля, σ – локальна провідність $\sigma(\mathbf{r})$, де $\langle \dots \rangle = 1/V \int \dots dV$ – середнє за об'ємом V у випадку двофазного середовища провідність у першій фазі набуває значення σ_1 , а у другій σ_2 . Ефективна провідність σ_e визначається як

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \sigma_e \langle \mathbf{E} \rangle, \quad (2)$$

Обчисленню ефективних властивостей таких середовищ, зокрема обчисленню ефективної провідності, термоЕРС, пружних властивостей присвячено величезну кількість статей та монографій [1 – 5]. Одним із вдалих наближених методів, що добре описують ефективну провідність, є наближення Бругемана-Ландауера [6 – 7], що часто називається наближенням середнього поля – МАЕ. Для ефективної провідності воно має вигляд

$$\frac{\sigma_e - \sigma_1}{2\sigma_e + \sigma_1} p + \frac{\sigma_e - \sigma_2}{2\sigma_e + \sigma_2} (1 - p) = 0. \quad (3)$$

де σ_1 і σ_2 – значення питомої провідності у першій та другій фазах.

Звернемося тепер до термоелектричних явищ. Запишемо рівняння, що зв'язують між собою густину електричного струму – \mathbf{j} , потоку тепла – \mathbf{q} та напруженості електричного поля – \mathbf{E} , а також градієнт температур $\mathbf{g} = -\text{grad}T$ наступним чином

$$\begin{aligned}\mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E} + \gamma \mathbf{g}, \\ \mathbf{s} &= \gamma \mathbf{E} + \chi \mathbf{g},\end{aligned}\quad (4)$$

де $\gamma = \sigma \alpha$, α – коефіцієнт термоЕРС, $\chi = \kappa/T$, κ – коефіцієнт теплопровідності та для зручності (симетрії в системі (4)) введений потік $\mathbf{s} = \mathbf{q} / T$.

Ефективні кінетичні коефіцієнти термоелектричної системи матимуть вигляд

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{j} \rangle &= \sigma_e \langle \mathbf{E} \rangle + \gamma_e \langle \mathbf{g} \rangle, \\ \langle \mathbf{s} \rangle &= \gamma_e \langle \mathbf{E} \rangle + \chi_e \langle \mathbf{g} \rangle,\end{aligned}\quad (5)$$

Як було показано в [8], задачу про обчислення ефективних термоелектричних коефіцієнтів можна звести (у певних випадках) до завдання визначення ефективної електропровідності в системі, де відсутні термоелектричні явища. Іншими словами, якщо ми знаємо розв'язок для ефективного коефіцієнта в однопотоковій системі, можемо дізнатися розв'язок для ефективних кінетичних коефіцієнтів в двопотоковій системі (наприклад, при спільному протіканні пов'язаних між собою електричного струму та потоку тепла). Надалі цей метод, названий методом ізоморфізму, був записаний у різних математичних варіантах і узагальнювався на різні задачі [9 – 11].

1. Співвідношення взаємності для однострумової (провідність) системи

Існує особливий клас двовимірних двофазних середовищ, таких що, ефективна провідність (1) є ізотропною і що при взаємній заміні локальних провідностей фаз $\sigma_1 \rightleftharpoons \sigma_2$ ефективна провідність σ_e залишається незмінною. Одним із багатьох прикладів детермінованої структури таких середовищ є шахівниця, де чорні клітини – одна фаза, білі – інша, інші приклади наведені в [12]. Випадково-неоднорідне середовище з половинною концентрацією фаз так само входить до цього класу середовищ. Як було точно показано в [13, 14], ефективна провідність такого середовища дорівнює

$$\sigma_e = \sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_2}. \quad (6)$$

У тому випадку, коли у випадково-неоднорідних середовищах концентрація фаз $p = 1/2$, має місце співвідношення взаємності [13, 14]

$$\sigma_e(p) \cdot \sigma_e(1-p) = \sigma_1 \cdot \sigma_2, \quad (7)$$

тобто добуток двох функцій, що залежать від концентрації $\sigma_e(p) \cdot \sigma_e(1-p)$ від концентрації не залежить.

Аналіз такої поведінки випадково-неоднорідних двофазних середовищ наближеним методом теорії середнього поля – МАЕ дає той самий результат.

Природно, у випадково-неоднорідних тривимірних середовищах, як показано на рис. 1, такої поведінки немає.

Для концентраційної залежності ефективної провідності існує специфічний параметр – p_c . За великої неоднорідності, тобто при великому значенні відношення провідностей фаз $\sigma_1/\sigma_2 \gg 1$ ефективна провідність відчуває різку зміну поведінки під час проходження концентрації через т. зв. поріг протікання p_c .

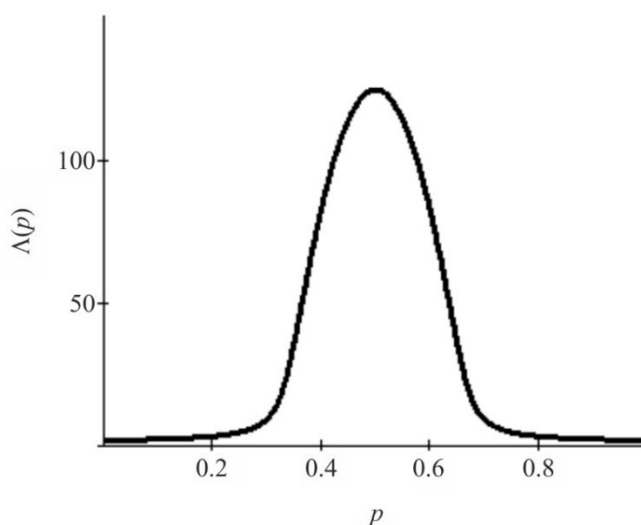


Рис. 1. Концентраційна залежність добутку ефективних провідностей у тривимірному випадково-неоднорідному середовищі. Для прикладу вибрано $\sigma_1 = 1$, $\sigma_2 = 10^{-2}$ (в умовних одиницях).

Різка зміна поведінки ефективної провідності пов'язана з появою в середовищі т. зв. нескінченного кластера, безперервного шляху по одній з фаз через всю систему [1, 5]. У рамках наближення середнього поля – МАЕ значення порога протікання в тривимірному випадку $p_c = 1/3$, а в двовимірному випадку $p_c = 1/2$. У той самий час, у різних реальних композитах спостерігаються різні значення порогу протікання. У зв'язку з цим у [15] було запропоновано модифікацію МАЕ, що дозволяє описувати тривимірні композити з наперед заданим порогом протікання \tilde{p}_c , не обов'язково рівним $1/3$

$$\frac{\frac{\sigma_e - \sigma_1}{2\sigma_e + \sigma_1}}{1 + c(p, \tilde{p}_c) \frac{\sigma_e - \sigma_1}{2\sigma_e + \sigma_1}} p + \frac{\frac{\sigma_e - \sigma_2}{2\sigma_e + \sigma_2}}{1 + c(p, \tilde{p}_c) \frac{\sigma_e - \sigma_2}{2\sigma_e + \sigma_2}} (1 - p) = 0, \quad (8)$$

де $c(p, \tilde{p}_c)$ – терм Саричева-Виноградова

$$c(p, \tilde{p}_c) = (1 - 3\tilde{p}_c) \left(\frac{p}{\tilde{p}_c} \right)^{\tilde{p}_c} \left(\frac{1-p}{1-\tilde{p}_c} \right)^{1-\tilde{p}_c}. \quad (9)$$

Надалі такий підхід, який використовує введення деякого терму в рівняння Бруггемана-Ландауера, був узагальнений на двовимірний випадок, на анізотропні структури й для опису пружних явищ [16 – 19].

Надалі ми досліджуємо можливості існування співвідношень взаємності середовищ з різним порогом протікання.

2. Співвідношення взаємності для ефективних кінетичних коефіцієнтів термоелектричних композитів

Для аналізу поведінки ефективних кінетичних коефіцієнтів в термоелектричних середовищах скористаємося методом ізоморфізму [20]. Розглянемо спочатку двовимірний

випадок. У відсутності термоелектричних явищ (тобто при $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 0$) система вироджується у два незв'язних один з одним співвідношення – закон Ома і закон Фур'є, при цьому для кожного з їх ефективних коефіцієнтів (ефективних провідності та теплопровідності) виконуються співвідношення взаємності. У випадку ж присутності термоелектричних явищ співвідношення взаємності не виконуються. Як видно з рис. 2 нормований добуток ефективних провідностей та коефіцієнтів термоЕРС вже не є постійними при зміні концентрації

$$\Lambda\sigma(p) = \frac{\sigma_e(p)\sigma_e(1-p)}{[\sigma_e(p_c=1/2)]^2}, \quad \Lambda\alpha(p) = \frac{\alpha_e(p)\alpha_e(1-p)}{[\alpha_e(p_c=1/2)]^2} \quad (10)$$

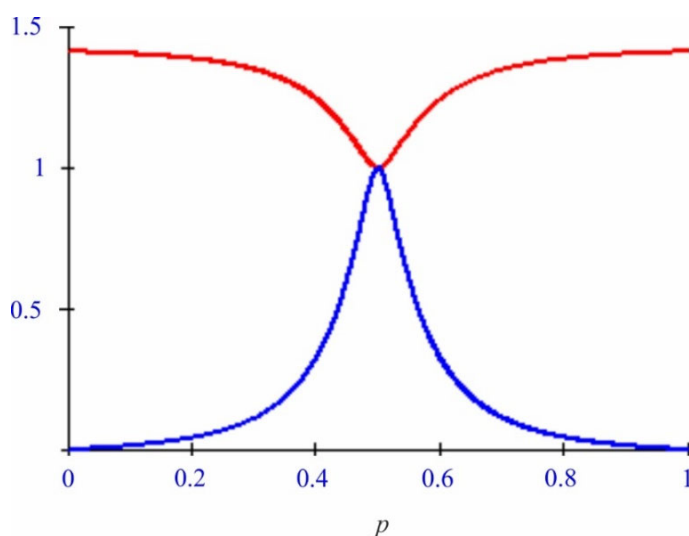


Рис. 2. Двовимірний випадок. Концентраційна залежність нормованих добуток провідності та коефіцієнтів термоЕРС – $\Lambda\sigma(p)$ – верхня крива та $\Lambda\alpha(p)$ – нижня крива.

Для прикладу обрані наступні значення локальних кінетичних коефіцієнтів:

$$\sigma_1 = 5 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}, \quad \chi_1 = 0.1 \text{ Вт/м}, \quad \alpha_1 = 0 \text{ В/К}, \quad \sigma_2 = 3.207 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}, \\ \chi_2 = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/м}, \quad \gamma_2 = 6.414 \text{ В/К}, \quad T = 300 \text{ К}.$$

Таким чином, у термоелектричних системах ефективні кінетичні коефіцієнти окремо не задовольняють співвідношення взаємності. Однак, як стверджує метод ізоморфізму, двопотокова завдання зводиться до однопотокової, з одним ефективним кінетичним коефіцієнтом для якого, природно, повинно мати місце співвідношення взаємності. Це означає, що є можливість використовуючи ізоморфізм «у зворотний бік» (переходячи від однопотокової системи до двопотокової) знайти ті комбінації ефективних кінетичних коефіцієнтів, для яких у двопотоковій системі буде мати місце співвідношення взаємності.

3. Метод ізоморфізму

Тут ми звернемося до варіанта запропонованого А. Дихне [20] (подробіці див. у [5]).

Зведемо локальну двопотокову систему (4) до однопотокової, для цього перше рівняння (4) складемо з другим, помноженим на деяку константу K

$$\mathbf{j} + K\mathbf{s} = (\sigma + K\gamma)\mathbf{E} + (\gamma + K\chi)\mathbf{g}, \quad (11)$$

де σ, α, γ і χ залежать від координат і набувають значення $\sigma_1, \gamma_1, \chi_1$ – у першій та $\sigma_2, \gamma_2, \chi_2$ – у другій фазах.

Перепишучи (11) у вигляді

$$\mathbf{j} + K\mathbf{s} = (\sigma + K\gamma) \left(\mathbf{E} + \frac{\gamma + K\chi}{\sigma + K\gamma} \mathbf{g} \right) \quad (12)$$

можемо ввести новий «струм» \mathbf{i} та нове поле $\boldsymbol{\varepsilon}$

$$\mathbf{i} = \mathbf{j} + K\mathbf{s}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{E} + \frac{\gamma + K\chi}{\sigma + K\gamma} \mathbf{g}. \quad (13)$$

У стаціонарному випадку, який ми й розглядаємо, для полів та струмів мають місце рівняння

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{s} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{g} = 0 \quad (14)$$

Аналогічним рівнянням мають підкорятися нові «поле» – $\boldsymbol{\varepsilon}$ та «струм» – \mathbf{i}

$$\operatorname{div} \mathbf{i} = 0, \quad \operatorname{rot} \boldsymbol{\varepsilon} = 0, \quad (15)$$

що визначають однопотокову систему

$$\mathbf{i} = f \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (16)$$

де $f(\mathbf{r})$ – кінетичний коефіцієнт нової однопотокової системи (аналог провідності)

Для виконання рівнянь (15) необхідно, щоб множник біля \mathbf{g} не залежав від координат, тобто щоб він мав одне і те ж значення в обох фазах – позначимо його ω . Цю вимогу можна записати так

$$\frac{\gamma_1 + K\chi_1}{\sigma_1 + K\gamma_1} = \frac{\gamma_2 + K\chi_2}{\sigma_2 + K\gamma_2} = \omega. \quad (17)$$

Рівняння (17) визначає два можливі значення для констант K і ω

$$K_{1,2} = \frac{\chi_2\sigma_1 - \chi_1\sigma_2 \pm \sqrt{(\chi_2\sigma_1 - \chi_1\sigma_2)^2 - 4(\chi_1\gamma_2 - \chi_2\gamma_1)(\gamma_1\sigma_2 - \gamma_2\sigma_1)}}{2(\chi_1\gamma_2 - \chi_2\gamma_1)} \quad (18)$$

Записуючи аналогічні (12,13,16) рівняння для усереднених полів і струмів, отримаємо, зокрема, усереднений закон «Ома» (для однопотокового середовища)

$$\langle \mathbf{i} \rangle = f^e \langle \boldsymbol{\varepsilon} \rangle, \quad (19)$$

де тепер роль локальної провідності у першій та другій фазах – σ_1, σ_2 гратимуть «провідності» μ_1, μ_2

$$\mu_1 = \sigma_1 + K\gamma_1, \quad \mu_2 = \sigma_2 + K\gamma_2. \quad (20)$$

Необхідно відмітити, що існують дві пари локальних ефективних кінетичних коефіцієнтів μ_1 та μ_2 , що залежать від K_1 і одна для пари μ_1 і μ_2 , що залежить від K_2 .

Таким чином, враховуючи, що можливі (18) два значення константи K закон (16) можна

записати так

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{j} \rangle + K_1 \langle \mathbf{s} \rangle &= f_1^e (\langle \mathbf{E} \rangle + \omega_1 \langle \mathbf{g} \rangle), \\ \langle \mathbf{j} \rangle + K_2 \langle \mathbf{s} \rangle &= f_2^e (\langle \mathbf{E} \rangle + \omega_2 \langle \mathbf{g} \rangle),\end{aligned}\tag{21}$$

де враховано, що константа ω аналогічно константі K може приймати два значення та

$$f_1^e = f^e(\mu_1, \mu_2, K_1, \omega_1), \quad f_2^e = f^e(\mu_1, \mu_2, K_2, \omega_2).\tag{22}$$

Знайдемо тепер з (22) вирази для $\langle \mathbf{j} \rangle$ і $\langle \mathbf{s} \rangle$

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{j} \rangle &= \frac{K_2 f_1^e - K_1 f_2^e}{K_2 - K_1} \langle \mathbf{E} \rangle + \frac{K_2 f_1^e \omega_1 - K_1 f_2^e \omega_2}{K_2 - K_1} \langle \mathbf{g} \rangle, \\ \langle \mathbf{s} \rangle &= \frac{f_1^e - f_2^e}{K_2 - K_1} \langle \mathbf{E} \rangle + \frac{f_1^e \omega_1 - f_2^e \omega_2}{K_2 - K_1} \langle \mathbf{g} \rangle\end{aligned}\tag{23}$$

Таким чином, знаючи залежності ефективних кінетичних коефіцієнтів однопотокової системи від локальних кінетичних коефіцієнтів і концентрації можна з (23) отримати аналогічні залежності для ефективних кінетичних коефіцієнтів термоелектричної (двопотокової) системи. Справді, порівнюючи (23) та (5), σ_e, α_e і χ_e можна записати як

$$\sigma_e = \frac{K_2 f_1^e - K_1 f_2^e}{K_2 - K_1}, \quad \alpha_e = \frac{K_2 f_1^e \omega_1 - K_1 f_2^e \omega_2}{K_2 f_1^e - K_1 f_2^e}, \quad \chi_e = \frac{f_1^e \omega_1 - f_2^e \omega_2}{K_2 - K_1}.\tag{24}$$

4. Співвідношення взаємності термоелектричних композитів

Описаний вище метод ізоморфізму пояснює чому ефективні кінетичні коефіцієнти не дають пряму співвідношення взаємності. Відповідно до [14] співвідношення взаємності мають місце для однопотокових двовимірних випадково неоднорідних середовищ. У цьому випадку для однопотокової системи (16), вони повинні мати місце для ефективних коефіцієнтів f_1^e і f_2^e , запишемо їх у вигляді

$$\begin{aligned}f^e(\mu_1, \mu_2, K_1, p) \cdot f^e(\mu_1, \mu_2, K_1, 1-p) &= f^e(\mu_1, \mu_2, K_1, 1/2)^2, \\ f^e(\mu_1, \mu_2, K_2, p) \cdot f^e(\mu_1, \mu_2, K_2, 1-p) &= f^e(\mu_1, \mu_2, K_2, 1/2)^2\end{aligned}\tag{25}$$

або в скорочених позначеннях

$$f_1^e(p) \cdot f_1^e(1-p) = f_1^e(1/2)^2, \quad f_2^e(p) \cdot f_2^e(1-p) = f_2^e(1/2)^2.\tag{26}$$

Таким чином, ефективні кінетичні коефіцієнти термоелектричних систем є функцією локальних кінетичних коефіцієнтів, знайдених констант (18), ефективних коефіцієнтів однопотокових систем. $f_1^e(p)$, $f_2^e(p)$.

Скористаємося тепер (24) і знайдемо вирази $f_1^e(p)$, $f_2^e(p)$ через ефективні кінетичні коефіцієнти термоелектричних систем, наприклад, у такому вигляді

$$f_1^e(p) = \sigma_e + K_1 \sigma_e \alpha_e, \quad f_2^e(p) = \sigma_e + K_2 \sigma_e \alpha_e.\tag{27}$$

Відповідно до (26) та (27) можемо записати співвідношення взаємності для ефективних кінетичних коефіцієнтів термоелектричної системи для K_1

$$\sigma_e(p)[1+K_1\alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1+K_1\alpha_e(1-p)] = \text{const} \quad (28)$$

І аналогічно для другого випадку константи K_2

$$\sigma_e(p)[1+K_2\alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1+K_2\alpha_e(1-p)] = \text{const} \quad (29)$$

5. Числовий аналіз для двовимірних термоелектричних систем

Розглянемо кілька конкретних прикладів поведінки ефективних кінетичних коефіцієнтів та співвідношень взаємності. Для цього нормуємо вирази (27–28) (нагадаємо, що для двовимірного випадку у стандартному наближенні МАЕ поріг протікання дорівнює $p_c = 1/2$)

$$\Lambda_1(p) = \frac{\sigma_e(p)[1+K_1\alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1+K_1\alpha_e(1-p)]}{\{\sigma_e(p)[1+K_1\alpha_e(p)]\}^2}, \quad (30)$$

$$\Lambda_2(p) = \frac{\sigma_e(p)[1+K_2\alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1+K_2\alpha_e(1-p)]}{\{\sigma_e(p)[1+K_2\alpha_e(p)]\}^2}.$$

Вирази f^e знайдемо у двовимірному наближенні МАЕ, для однопотокової системи

$$\frac{\frac{f_e - \mu_1}{f_e + \mu_1}}{1 + c(p, \tilde{p}_c) \frac{f_e - \mu_1}{f_e + \mu_1}} p + \frac{\frac{f_e - \mu_2}{f_e + \mu_2}}{1 + c(p, \tilde{p}_c) \frac{f_e - \mu_2}{f_e + \mu_2}} (1-p) = 0, \quad (31)$$

де у двовимірному випадку терм аналогічний терму Саричева-Виноградова має вигляд

$$c(p, \tilde{p}_c) = (1 - 2\tilde{p}_c) U(\mu_1, \mu_2) \left(\frac{p}{\tilde{p}_c} \right)^{\tilde{p}_c} \left(\frac{1-p}{1-\tilde{p}_c} \right)^{1-\tilde{p}_c}, \quad (32)$$

і

$$U(\mu_1, \mu_2) = \begin{cases} 1, & \mu_1 > \mu_2 \\ 0, & \mu_1 = \mu_2 \\ -1, & \mu_1 < \mu_2 \end{cases} \quad (33)$$

Підставляючи отримані f_1^e і f_2^e у (20), знаходимо $\Lambda_1(p)$ і $\Lambda_2(p)$. На рис. 3 показано концентраційну поведінку $\Lambda\sigma(p)$, $\Lambda\alpha(p)$ і $\Lambda_1(p)$ з (10) та (30). Природно, в (10) стоїть ефективна провідність з (24). Як видно з малюнка функції $\Lambda\sigma(p)$, $\Lambda\alpha(p)$ залежать від концентрації, на відміну від $\Lambda_1(p)$, практично незалежної від концентрації, яку можна назвати одним із співвідношень взаємності для термоелектричних явищ.

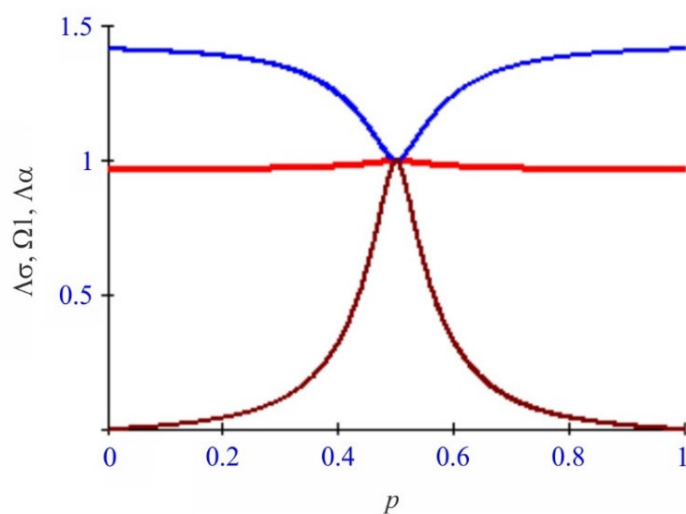


Рис. 3 Концентраційні залежності $\Lambda\sigma(p)$, $\Lambda\alpha(p)$ і $\Lambda_1(p)$ при незміщеному порозі протікання $\tilde{p}_c = 1/2$. Для прикладу вибрано наступні значення локальних кінетичних коефіцієнтів: $\sigma_1 = 5 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $\chi_1 = 0.1 \text{ ВТ/м}$, $\alpha_1 = 0 \text{ В/К}$, $\sigma_2 = 3.207 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $\chi_2 = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ ВТ/м}$, $\gamma_2 = 6.414 \text{ В/К}$, $T = 300 \text{ К}$.

Зауважимо, що при зміщенні порога протікання, тобто навіть при невеликому відхиленні \tilde{p}_c від $1/2$, вираз $\Lambda_1(p)$ (і, звичайно, $\Lambda_2(p)$), що був постійним, починає істотно залежати від концентрації.

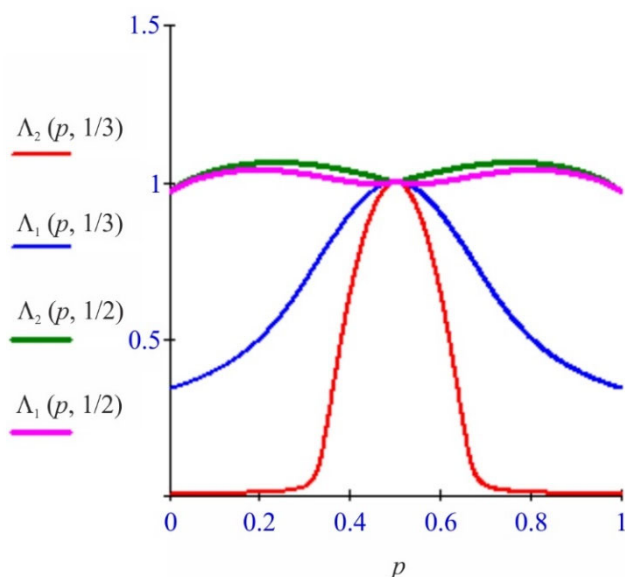


Рис. 4 Концентраційні залежності $\Lambda_2(p, p_c = 1/2)$, $\Lambda_1(p, p_c = 1/2)$, $\Lambda_1(p, p_c = 1/3)$, $\Lambda_2(p, p_c = 1/3)$ – згори вниз.

У тривимірному випадку, коли має місце (8) та (9) добутки (30) для незміщеного порогу протікання, тобто коли $\tilde{p}_c = 1/3$, перестають бути незалежними від концентрації, що взагалі

природно, оскільки й у однопотоковому випадку спостерігається сильна залежність від концентрації – рис. 4. Однак при зміщенні порогу протікання, при виборі $\tilde{p}_c = 1/2$ співвідношення взаємності приблизно виконуються. Тривимірний випадок заслуговує на окремий докладний аналіз.

Висновки

Співвідношення взаємності, записані для ефективної провідності (однопотокова система), можуть бути узагальнені на випадок термоелектричних явищ у двовимірному випадку. У тривимірному вигляді канонічна теорія середнього поля (наближення Бруггемана-Ландауера) показує, що таких співвідношень немає. У випадку зміщеного порогу протікання, у тривимірному випадку, хоча й наближено, але співвідношення взаємності мають місце.

Список літератури

1. Torquato S. (2002). *Random heterogeneous materials. Microstructure and macroscopic properties*, Springer Verlag: New York, USA. doi: 10.1115/1.1483342
2. Balagurov B.Ya. (2015). *Electrophysical properties in composites*. Leland.
3. Andrianov I.V., Awrejcewicz J., Danishevskyy V.V. (2018). *Asymptotical mechanics of composites*, Springer: Cham, Germany. doi: 10.1007/978-3-319-65786-8
4. Choy T.C. (2016). *Effective medium theory: principles and applications*, Oxford University Press: Oxford, UK. doi:10.1093/acprof:oso/9780198705093.001.0001
5. Snarskii A., Bezsudnov I.V., Sevryukov V.A., Morozovskiy A., Malinsky J. (2016). *Transport processes in macroscopically disordered media. From mean field theory to percolation*. Springer Verlag: New York, USA. doi: 10.1007/978-1-4419-8291-9.
6. Bruggeman V.D. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1935, 416, 664. doi: 10.1002/andp.19354160705
7. Landauer R. (1952). The electrical resistance of binary metallic mixtures. *J. Appl. Phys.* 1952, 23, 784. doi:10.1063/1.1702301
8. Straley J.P. (1981). Thermoelectric properties of inhomogeneous materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 14 (11), 2101.
9. Halpern V. (1983). *J.Phys.C*, 16, 7, L 217.
10. Bergman D.J., & Levy O. (1991). Thermoelectric properties of a composite medium. *Journal of Applied Physics*, 70 (11), 6821 – 6833.
11. Webman I., Jortner J., & Cohen M.H. (1977). Thermoelectric power in inhomogeneous materials. *Physical Review B*, 16 (6), 2959.
12. Snarskii A.A. (2004). Effective conductivity of 2D macroscopic heterogeneous self-dual media. *Laser physics*, 14 (3), 337 – 343.
13. Keller J.B. (1964). A theorem on the conductivity of a composite medium. *Journal of Mathematical Physics*, 5 (4), 548 – 549.
14. Dykhne A.M. (1971). Conductivity of a two-dimensional two-phase system. *Sov. Phys. JETP*, 32 (1), 63 – 65.
15. Sarychev A.K., Vinogradov A.P. (1983). Effective medium theory for the magnetoconductivity tensor of disordered material. *phys. stat. sol. (b)*, 117, K113-K118. doi: 10.1002/pssb.2221170252

16. Snarskii A.A., Shamonin M., & Yuskevich P. (2021). Effect of magnetic-field-induced restructuring on the elastic properties of magnetoactive elastomers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 517, 167392.
17. Snarskii A.A., Shamonin M., Yuskevich P., Saveliev D.V., & Belyaeva I.A. (2020). Induced anisotropy in composite materials with reconfigurable microstructure: Effective medium model with movable percolation threshold. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 560, 125170.
18. Snarskii A.A., Zorinets D., Shamonin M., & Kalita V.M. (2019). Theoretical method for calculation of effective properties of composite materials with reconfigurable microstructure: Electric and magnetic phenomena. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 535, 122467.
19. Bodnaruk A.V., Kalita V.M., Kulyk M.M., Lozenko A.F., Ryabchenko S.M., Snarskii A.A., & Shamonin M. (2019). Temperature blocking and magnetization of magnetoactive elastomers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 471, 464 – 467
20. Dykhne A.M. (1971). Private communication 1980.

Надійшла до редакції: 21.03.2023.

Snarskii A.O., *D.Sc (Phys and Math), Prof.*,
Ivanova I.M., *PhD (Phys and Math), Ass.Prof.*,
Fedotov V.V., *senior lecturer*

National Technical University of Ukraine "Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
Prospect Beresteiskyi, 37, Kyiv, 03056, Ukraine
e-mail: asnarskii@gmail.com

THERMOELECTRIC COMPOSITES AND RECIPROCITY RELATIONS

The effective kinetic coefficients in macro-inhomogeneous media, their behavior when changing the concentration of component phases and setting the percolation threshold are considered. Combinations of the effective kinetic coefficients were found for which the reciprocity relations are fulfilled.

Key words: kinetic coefficients, two-phase medium, single-flow systems, thermoEMF.

References

1. Torquato S. (2002). *Random heterogeneous materials. Microstructure and macroscopic properties*, Springer Verlag: New York, USA. doi: 10.1115/1.1483342
2. Balagurov B.Ya. (2015). *Electrophysical properties in composites*. Leland.
3. Andrianov I.V., Awrejcewicz J., Danishevskyy V.V. (2018). *Asymptotical mechanics of composites*, Springer: Cham, Germany. doi: 10.1007/978-3-319-65786-8
4. Choy T.C. (2016). *Effective medium theory: principles and applications*, Oxford University Press: Oxford, UK. doi:10.1093/acprof:oso/9780198705093.001.0001
5. Snarskii A., Bezsudnov I.V., Sevryukov V.A., Morozovskiy A., Malinsky J. (2016). *Transport processes in macroscopically disordered media. From mean field theory to percolation*. Springer Verlag: New York, USA. doi: 10.1007/978-1-4419-8291-9.
6. Bruggeman V.D. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen

- Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1935, 416, 664. doi: 10.1002/andp.19354160705
7. Landauer R. (1952). The electrical resistance of binary metallic mixtures. *J. Appl. Phys.* 1952, 23, 784. doi:10.1063/1.1702301
 8. Straley J.P. (1981). Thermoelectric properties of inhomogeneous materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 14 (11), 2101.
 9. Halpern V. (1983). *J.Phys.C*, 16, 7, L217.
 10. Bergman D.J., & Levy O. (1991). Thermoelectric properties of a composite medium. *Journal of Applied Physics*, 70 (11), 6821 – 6833.
 11. Webman I., Jortner J., & Cohen M.H. (1977). Thermoelectric power in inhomogeneous materials. *Physical Review B*, 16 (6), 2959.
 12. Snarskii A.A. (2004). Effective conductivity of 2D macroscopic heterogeneous self-dual media. *Laser physics*, 14 (3), 337 – 343.
 13. Keller, J. B. (1964). A theorem on the conductivity of a composite medium. *Journal of Mathematical Physics*, 5 (4), 548 – 549.
 14. Dykhne A.M. (1971). Conductivity of a two-dimensional two-phase system. *Sov. Phys. JETP*, 32 (1), 63 – 65.
 15. Sarychev A.K., Vinogradov A.P. (1983). Effective medium theory for the magnetoconductivity tensor of disordered material. *phys. stat. sol. (b)*, 117, K113-K118. doi: 10.1002/pssb.2221170252
 16. Snarskii A.A., Shamonin M., & Yuskevich P. (2021). Effect of magnetic-field-induced restructuring on the elastic properties of magnetoactive elastomers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 517, 167392.
 17. Snarskii A.A., Shamonin M., Yuskevich P., Saveliev D.V., & Belyaeva I.A. (2020). Induced anisotropy in composite materials with reconfigurable microstructure: Effective medium model with movable percolation threshold. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 560, 125170.
 18. Snarskii A.A., Zorinets D., Shamonin M., & Kalita V.M. (2019). Theoretical method for calculation of effective properties of composite materials with reconfigurable microstructure: Electric and magnetic phenomena. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 535, 122467.
 19. Bodnaruk A.V., Kalita V.M., Kulyk M.M., Lozenko A.F., Ryabchenko S.M., Snarskii A.A., & Shamonin M. (2019). Temperature blocking and magnetization of magnetoactive elastomers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 471, 464-467
 20. Dykhne A.M. (1971). Private communication 1980.

Submitted: 21.03.2023.

Горський П.В., док. 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: gena.grim@gmail.com



Горський П.В.

ІМОВІРНІСНА ТЕОРІЯ ДЕГРАДАЦІЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ ТА ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НАДІЙНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розроблено імовірнісну теорію деградації термоелектричних перетворювачів енергії яка описує такі етапи їх життєвого циклу, як період припрацювання, який описується функцією Вейбула, період стабільного функціонування, на якому інтенсивність відмов не обов'язково є сталою та період масових відмов. Для коректного опису вказаних етапів у теорію введено граничний ресурс термоелектричного перетворювача енергії, який витрачається з часом за нелінійним законом і якраз і визначається граничними можливостями термоелектричних та інших матеріалів а також контактних структур. Але цей граничний ресурс є узагальненою інтегральною характеристикою граничних ресурсних можливостей всіх матеріалів, використаних при створенні термоелектричного перетворювача енергії і не може бути однозначно «розподілений» між ними. Після його повної витрати настає повна втрата працездатності термоелектричного перетворювача енергії. Параметри теорії визначаються методом найменших квадратів на основі обробки результатів ресурсних випробувань. Об'єднуючи отримані результати з дифузійно-нестандартним розподілом часу відмов, параметри якого також визначаються методом найменших квадратів, можна отримати такі інтегральні показники надійності матеріалів, як середній граничний ресурс, 95 % граничний ресурс мінімальну досягну еквівалентну інтенсивність відмов та відносні похибки їх визначення (у даному випадку – за довірчої ймовірності 0.95).

Ключові слова: ймовірнісна теорія деградації термоелектричних перетворювачів енергії, Граничний ресурс термоелектричного перетворювача енергії, як середній граничний ресурс термоелектричних матеріалів, 95 % граничний ресурс термоелектричних матеріалів, мінімальна досяжна еквівалентна інтенсивність відмов, відносні похибки їх визначення.

Вступ

Викладена у даній статті теорія деградації термоелектричних перетворювачів енергії, придатна для визначення показників їх надійності може бути виключно ймовірнісною, оскільки обґрунтованих процедур і методик введення випадкових факторів у суто детерміністичний опис фізичних явищ і процесів, які визначають відмови, на сьогодні не існує [1]. Метою статті є розробка даної теорії і її застосування до розрахунку показників надійності термоелектричних матеріалів і термоелектричних перетворювачів енергії.

Найпростішою формою такої теорії є широко застосовувана нині лінійна теорія відносної деградації параметрів, яка широко використовується у мікроелектроніці.

1. Опис і математична форма теорії

У найзагальнішому вигляді розроблена узагальнена імовірнісна теорія деградації термоелектричних перетворювачів енергії враховує такі аспекти фізики їх відмов.

1. Існує такий пороговий час τ , раніше якого відмов не відбувається.
2. Найшвидше відбраковуються грубі технологічні дефекти виготовлення термоелектричних перетворювачів, енергії тобто існує «період припрацювання», протягом якого деградація термоелектричного перетворювача енергії відбувається за законом Вейбула.
3. Існує граничний ресурс термоелектричного перетворювача енергії, який витрачається з часом за нелінійним законом.
4. Тому математична форма розробленої теорії така:

$$V(t) = V_0 \exp \left(- \frac{\left(\frac{t - \tau}{t_0} \right)^\alpha}{\gamma \left(1 - \frac{t}{t_0} \right)^\beta} \right) \quad (1)$$

де $V(t)$ – залежний від часу параметр- критерій придатності термоелектричного перетворювача енергії. (найчастіше вихідна потужність або ККД, t_0 – граничний ресурс α – параметр форми розподілу Вейбула, γ – параметр масштабу β – показник нелінійності витрати граничного ресурсу τ – пороговий час.

Однак, у частинному випадку $-\tau = 0$ $t_0 \rightarrow \infty$ і отримаємо найпростішу частинну модифікацію розробленої теорії, яка ґрунтується на законі Вейбула, а саме:

$$V(t) = V_0 \exp \left(- \left(\frac{t}{t_s} \right)^\alpha \right) \quad (2)$$

де $t_s = t_0 \gamma^{1/\alpha}$ (3)

Ця найпростіша модифікація розробленої яка переходить у лінійну за $\alpha = 1$ та $t \ll t_s$.

Це найпростіша модифікація розробленої теорії, яка не враховує наявності скінченного граничного ресурсу термоелектричних перетворювачів енергії, використовувалась для прогнозування за результатами ресурсних випробувань термоелектричних перетворювачів енергії за відсутності їх явних відмов часу втрати ними 20% та 90% вихідної потужності [2-4]. За результатами цього прогнозування спочатку у табличному вигляді будувалась функція ймовірності безвідмовної роботи для вибраної вибірки термоелектричних перетворювачів енергії відносно втрати ними 20% вихідної потужності. А після цього отримані дані згладжувались методом найменших квадратів після чого визначались найбільш правдоподібні оцінки параметрів дифузійно-немонотонного закону розподілу часу відмов, розробленого Інститутом проблем математичних машин НАН України, і стандартизованого у проекті ДСТУ 300495 «Надійність техніки методи оцінки показників надійності за експериментальними даними», за ними – показники надійності і відносні похибки їх визначення. Тому з використанням найпростішої модифікації розробленої імовірнісної теорії деградації термоелектричних перетворювачів енергії отримались такі показники їх надійності і відносні похибки їх визначення за довірчої ймовірності 0.99: середнє напрацювання на відмову (MTBF) 11770 год з відносною похибкою 11.9 %, 95 % ресурс, 9170 год з відносною похибкою 26.5 %. Еквівалентна стала інтенсивність відмов склала $\lambda = 8.172 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 10.5 %.

На перший погляд така інтенсивність відмов може видатись значною, але слід врахувати, що кожен з випробуваних термоелектричних перетворювачів енергії складається зі 127 послідовно сполучених термоелементів. А звідси випливає, що еквівалентна інтенсивність відмов одного термоелемента у режимі генерування електричної енергії складає $6.435 \cdot 10^{-7}$ год⁻¹, що приблизно в 3.1 рази менше за мінімальне, значення, наведене у [5], яке дорівнює $2 \cdot 10^{-6}$ год⁻¹.

З іншого боку розрахунок показників надійності термоелектричних перетворювачів енергії відносно втрати ними 90 % потужності або ККД знадобився тому, що початкова модифікація розробленої узагальненої імовірнісної теорії деградації термоелектричних перетворювачів енергії не передбачала наявності їх граничного ресурсу. А перед нами з поміж інших стояло завдання порівняння надійності термоелектричних перетворювачів енергії з різними схемами електричного сполучення термоелементів. А сама постановка такого завдання є актуальною і змістовною тоді, коли у випадку суто послідовної схеми сполучення термоелементів можлива втрата цілісності хоча б однієї термоелектричної гілки. В такому разі, якщо не розглядати варіантів шунтування або спеціального захисту термоелектричних гілок чи переходу від суто послідовної схеми їх сполучення до паралельної, послідовно-паралельної чи паралельно-послідовної схеми сполучення, то виходить, що втрата цілісності хоча б однієї гілки веде до повної відмови термоелектричного перетворювача енергії в цілому. При цьому розрив електричного кола гілки може бути як миттєвим і зумовленим її руйнуванням як цілого внаслідок дії термомеханічних напружень, зумовлених циклічними температурними впливами або ж суто механічних напружень, зумовлених прискореннями, або ударними навантаженнями. Конкретні значення цих напружень та їх розподіл в об'ємі термоелектричної гілки знаходяться тими чи іншими методами опору матеріалів у рамках відповідних фізичних моделей. Після цього, з використанням тих чи інших модифікацій підходу Вейбула знайдений розподіл напружень пов'язується з ймовірністю руйнування термоелектричної гілки. Далі припускається, що всі без винятку термоелектричні гілки, які входять до складу термоелектричного перетворювача енергії вважаються однаковими і такими, що виходять з ладу рівноймовірно. Без такого припущення розрахунки різко ускладнюються.

Але руйнування електричного кола однієї або декількох гілок може відбуватись і поступово у ході функціонування термоелектричного перетворювача енергії у робочому режимі. Основним чинником такого руйнування може бути, наприклад поступове накопичення порожнин і тріщин у перехідному контактному шарі внаслідок утворення інтерметалідів. Зокрема такі процеси можуть визначати граничний ресурс термоелектричного перетворювача енергії, який фігурує у формулі. (1).

2. Визначення параметрів теорії

Параметри теорії визначаються для кожного з підданих ресурсним випробуванням методом термоелектричних перетворювачів енергії методом найменших квадратів на основі експериментальних даних про часову зміну вихідної потужності кожного з них.

2.3. Визначення прогнозованого часу відмов термоелектричних перетворювачів енергії

Перевага розробленої імовірнісної теорії деградації термоелектричних перетворювачів енергії полягає в тому, що задавшись тією чи іншою ознакою відмови, визначеною НТД на виробі або ж за домовленістю із замовником, ми можемо визначити стандартизовані показники

надійності термоелектричних перетворювачів енергії навіть за відсутності їх явних відмов під час функціонування. У даному випадку відмовою ми вважали втрату 20 % початкової потужності кожного з випробуваних термоелектричних перетворювачів енергії. Тому, визначаючи з формули (1) час відмови кожного модуля і впорядкувавши отримані часи за зростанням, ми отримали наведену нижче таблицю ймовірності безвідмовної роботи випробуваних термоелектричних перетворювачів енергії:

Таблиця 1

Таблиця ймовірності безвідмовної роботи термоелектричних перетворювачів енергії, коли відмовою вважається втрата ними 20 % вихідної потужності.

t , год	9390	10020	11160	11250	15600
$P(t)$	0.8	0.6	0.4	0.2	0

3. Моделі надійності визначення показників надійності термоелектричних матеріалів та перетворювачів енергії

3.1. «Дифузійно-немонотонна» модель надійності і визначення стандартизованих показників надійності термоелектричних перетворювачів енергії

Тоді виходячи з дифузійно-немонотонного розподілу часу відмов, найбільш правдоподібні оцінки параметрів якого визначаються шляхом обробки таблиці (1) методом найменших квадратів, отримуються такі оцінки стандартизованих показників надійності випробуваних перетворювачів енергії відносно 20 % втрати генерованої потужності: середнє напрацювання на відмову (MTBF) 11480 год з відносною похибкою 15.3 % за довірчої ймовірності 0.95, 95 % ресурс 7702 год з відносною похибкою 33.5 % за тієї ж довірчої ймовірності та еквівалентна стала інтенсивність відмов $\lambda = 7.716 \cdot 10^{-5}$ год⁻¹ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої ймовірності. Звідси еквівалентна стала інтенсивність відмов одного термоелемента дорівнює $6.03 \cdot 10^{-7}$ год⁻¹ що приблизно у 3 рази більше за експериментальне значення, наведене у [5].

3.2. Визначення граничного ресурсу термоелектричних перетворювачів енергії та інтегральних показників надійності термоелектричних матеріалів

Тепер ознакою відмови вважатимемо повну втрату працездатності модулем. В цьому випадку отримаємо таку таблицю ймовірності безвідмовної роботи:

Таблиця 2

Таблиця ймовірності безвідмовної роботи, термоелектричних перетворювачів енергії для випадку, коли відмовою вважається падіння вихідної потужності до нуля

t , год	$2.624 \cdot 10^6$	$2.934 \cdot 10^6$	$2.992 \cdot 10^6$	$3.335 \cdot 10^6$
$P(t)$	0.75	0.5	0.25	0

І у цьому випадку, виходячи з дифузійно-немонотонного розподілу часу відмов, найбільш правдоподібні оцінки параметрів якого визначаються методом найменших квадратів, отримуються такі оцінки стандартизованих показників надійності випробуваних перетворювачів енергії відносно повної втрати працездатності: середній граничний ресурс (MTBF) $2.91 \cdot 10^6$ год з відносною похибкою 5.3 % за довірчої ймовірності 0.95, 95 % граничний ресурс $2.61 \cdot 10^6$ год з відносною похибкою 12.9 % за тієї ж довірчої ймовірності та мінімальна досяжна стала

інтенсивність відмов $\lambda = 3.38 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої ймовірності. стала інтенсивність відмов $\lambda = 3.38 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої ймовірності. Звідси еквівалентна стала інтенсивність відмов одного термоелемента дорівнює $2.64 \cdot 10^{-8} \text{ год}^{-1}$.

Але відмови протягом значного часу функціонування, які полягають у повній втраті працездатності термоелектричних перетворювачів і визначені на їх основі ресурсні показники можна трактувати як показники ресурсної стійкості найменш стійких матеріалів, або ж інтегральні показники ресурсної стійкості матеріалів, які входять до складу термоелектричного перетворювача енергії. Але ґрунтуючись лише на результатах ресурсних випробувань неможливо «розділити» згадані показники по окремих матеріалах. Тому їх і названо інтегральними.

Однак така інтерпретація принаймні якісно узгоджується з результатами праці [6], у якій показано, що, наприклад, процеси дифузії нікелю у термоелектричний матеріал не ведуть до істотної зміни ККД термоелементів у режимі генерування електричної енергії навіть протягом 50 років, тобто 438300 год, якщо вони не супроводжуються утворенням інтерметалічних сполук.

Також вона узгоджується з результатами праці [7], у якій показано, що якщо термоелектричні гілки на основі телуриду вісмуту захистити так, щоб потік сублімованих атомів телуру через їх поверхню не перевищував $7.5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, то повне збіднення термоелектричної гілки довжиною 1.5 мм основі телуриду вісмуту, легованого надлишком телуру настане не раніше ніж через 100 років, тобто 876600 год.

Таким чином можна ввести такі інтегральні показники ресурсної стійкості матеріалів, які входять до складу термоелектричних перетворювачів енергії: середній граничний ресурс, який дорівнює $2.91 \cdot 10^6$ год з відносною похибкою 5.3 % за довірчої ймовірності 0.95, 95 % граничний ресурс, який дорівнює $2.61 \cdot 10^6$ год з відносною похибкою 12.9 % за тієї ж довірчої ймовірності та еквівалентну мінімально досягну сталу інтенсивність відмов, яка дорівнює $\lambda = 3.38 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1% за тієї ж довірчої ймовірності.

Результати вказаних розрахунків ілюструються рис. 1, 2.

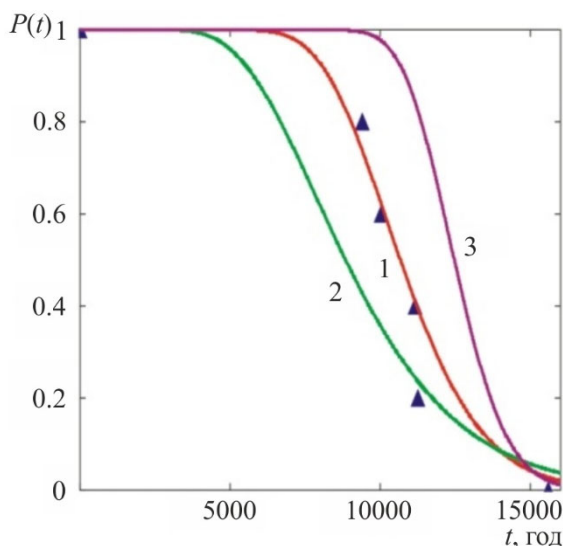


Рис. 1. Залежності ймовірності збереження 80 % вихідної потужності термоелектричних перетворювачів енергії від часу функціонування: 1 – найбільш правдоподібна у відповідності з дифузійно-немонотонним законом розподілу часу відмов, 2,3 – граничні за довірчої ймовірності 0.95, трикутники – результати прогнозування часу збереження 80 % вихідної потужності за імовірнісною теорією деградації.

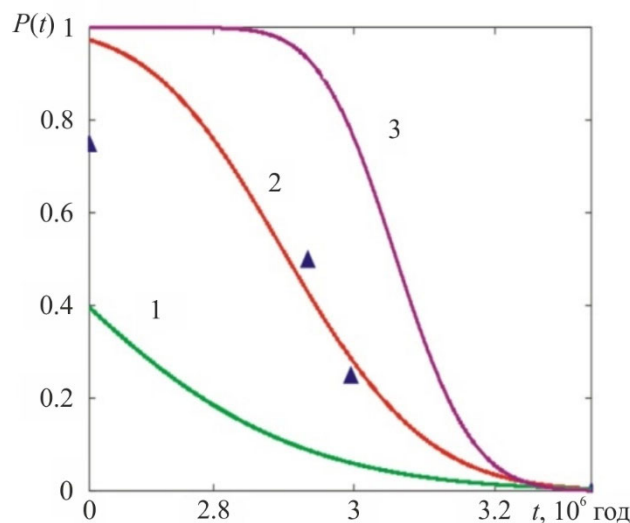


Рис. 2. Залежності ймовірності реалізації певного граничного ресурсу термоелектричних перетворювачів енергії від величини цього ресурсу: 1 – найбільш правдоподібна у відповідності з дифузійно-немонотонним законом розподілу часу відмов, 2, 3 – граничні за довірчої ймовірності 0.95, трикутники – результати прогнозування граничного ресурсу за ймовірнісною теорією деградації.

4. Висновки і рекомендації

1. Розроблено узагальнену ймовірнісну теорію деградації термоелектричних перетворювачів енергії, яка охоплює такі періоди їх функціонування, як період припрацювання, період стабільного функціонування і період масових відмов.
2. Припрацювання у рамках розробленої теорії описується законом Вейбула
3. У теорії явним чином враховується граничний ресурс термоелектричних перетворювачів енергії, який витрачається з часом за нелінійним законом і визначається ресурсними можливостями найменш ресурсно стійких матеріалів.
4. Теорія також передбачає наявність порогового часу, раніше якого відмов не відбувається.
5. Розроблена теорія, будучи об'єднана з дифузійно-немонотонним законом розподілу часу відмов дозволяє на основі результатів ресурсних випробувань з прийнятною точністю за прийнятною довірчої ймовірності розрахувати показники надійності термоелектричних перетворювачів енергії навіть за малого обсягу випробуваної вибірки і навіть у тому випадку, коли явних відмов на випробуваннях не отримано.
6. У результаті застосування розробленої теорії до обробки результатів ресурсних випробувань термоелектричних перетворювачів енергії отримано такі показники їх надійності: середнє напрацювання зі збереженням 80 % вихідної потужності (MTBF) 11480 год з відносною похибкою 15.3 % за довірчої ймовірності 0.95; 95 % ресурс збереження 80 % вихідної потужності 7702 год з відносною похибкою 33.5 % за тієї ж довірчої ймовірності; а еквівалентна стала інтенсивність відмов $\lambda = 7.716 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої ймовірності; Звідси еквівалентна стала інтенсивність відмов одного термоелемента дорівнює $6.03 \cdot 10^{-7} \text{ год}^{-1}$; середнє напрацювання на повну відмову (MTBF) або ж середній граничний ресурс $2.91 \cdot 10^6 \text{ год}$ з відносною похибкою 5.3 % за довірчої ймовірності 0.95, 95 % ресурс $2.57 \cdot 10^6 \text{ год}$ з відносною похибкою 12.9 % за тієї ж довірчої ймовірності та мінімальна досяжна стала інтенсивність відмов $\lambda = 3.38 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$ з відносною похибкою 15.1 % за тієї ж довірчої

ймовірності. Звідси еквівалентна стала інтенсивність відмов одного термоелемента дорівнює $2.64 \cdot 10^{-8}$ год⁻¹.

7. Отримані результати можна використати для дослідження прискорених випробувань

Література

1. Л.І. Анатичук. Модельні дослідження механізмів деградації термоелектричних матеріалів і контактних структур. // Анатичук Л.І., Лусте О.Я. – Термоелектрика. – 2017. – №4. С. 62 – 88.
2. П.В. Горський. Особливості визначення показників надійності термоелектричних генераторних модулів за експериментальними даними. Горський// П.В. Технологія і конструювання в електронній апаратурі – 2022. – № 1–3. – С. 50 – 56. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2022.1-3.50>.
3. П.В. Горський / Порівняння надійності термоелектричних генераторних модулів з різними схемами електричного сполучення термоелементів Горський П.В.// Технологія і конструювання в електронній апаратурі – 2022. – № 1–3. – С. 59 – 64. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2022.4-6.59>.
4. П.В. Горський. *Особливості визначення показників надійності термоелектричних генераторних модулів*. Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції МНПК СІЕТ (23 – 27 травня, Одеса), Одеса, 2022. – С. 38 – 39.
5. Г.К. Котирло Розрахунок та конструювання термоелектричних генераторів та теплових насосів. Довідник // Котирло Г.К. - Наукова думка. – 1980. – 328с. (С.286).
6. П.В. Горський. Чи деградують термоелектричні генераторні модулі внаслідок дифузії нікелю. / П.В. Горський // Технологія і конструювання в електронній апаратурі – 2023. – № 3-3-4. – С. 59 – 64. <http://dx.doi.org/10.15222/ТКЕА2023.3-4-.59>.
7. Сублимація легкої компоненти як можливий механізм деградації термоелектричного матеріалу. – Фізика і хімія твердого тіла. – 2022. Т. 23. – С. 204 – 209. DOI:1015330/pcss23.2.204-209

Надійшла до редакції: 18.04.2023.

Gorskyi P.V., DSc. (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 Kotsiubynskiy str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine
e-mail: gena.grim@gmail.com

PROBABILITY THEORY OF DEGRADATION OF THERMOELECTRIC ENERGY CONVERTERS AND ITS USE TO DETERMINE THE RELIABILITY OF THERMOELECTRIC MATERIALS

A probabilistic theory of degradation of thermoelectric energy converters has been developed, which describes such stages of their life cycle as the run-in period, which is described by the Weibull function, the period of stable operation, during which the failure rate is not necessarily constant, and the period of mass failures. To correctly describe these stages, the theory introduced the limit

resource of a thermoelectric energy converter, which is consumed over time according to a nonlinear law and is precisely determined by the limit capabilities of thermoelectric and other materials, as well as contact structures. But this limit resource is a generalized integral characteristic of the limit resource capabilities of all materials used to create a thermoelectric energy converter and cannot be unambiguously “distributed” between them. After its complete consumption, there is a complete loss of performance of the thermoelectric energy converter. The parameters of the theory are determined by the least squares method based on processing the results of life tests. By combining the results obtained with a diffusion-nonmonotonic distribution of failure times, the parameters of which are also determined by the least squares method, it is possible to obtain such integral indicators of the reliability of materials as the average limit resource, 95% limit resource, the minimum achievable equivalent failure rate and relative errors, in this case – with a confidence probability of 0.95).

Key words: probability theory of degradation of thermoelectric energy converters; limit resource of thermoelectric energy converter as the average limit resource of thermoelectric materials; 95 % limit resource of thermoelectric materials; minimum achievable equivalent failure rate, relative errors in their determination.

References

1. Anatyshuk L.I., Luste O. (2017). Model studies of degradation mechanisms of thermoelectric materials and contact structures. *J. Thermoelectricity*, 4, 62 – 88.
2. Gorskyi P.V. (2022). Peculiarities of determining reliability indicators of thermoelectric generator modules based on experimental data. *Technology and Design in Electronic Equipment*, 1-3, 50 – 56. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2022.1-3.50>.
3. Gorskyi P.V. (2022). Comparison of the reliability of thermoelectric generator modules with different circuits of electric connection of thermoelements. *Technology and Design in Electronic Equipment*, 1 – 3, 59 – 64. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2022.4-6.59>.
4. Gorskyi P.V. Peculiarities of determining reliability indicators of thermoelectric generator modules. In: *Proceedings of the XXII International Scientific and Practical Conference of the ISPC CIET-XXII Odesa – 2022, May 23 – 27. – P. 38 – 39.*
5. G.K. Kotyrlo (1980). *Raschiot i konstruirovaniie termoelektricheskikh generatorov i teplovykh nasosov. Spravochnik. [Calculation and design of thermoelectric generators and heat pumps. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka.
6. Gorskyi P.V. (2023). Do thermoelectric generator modules degrade due to nickel diffusion. *Technology and Design in Electronic Equipment*, 3-3-4, 59 – 64. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2023.3-4-.59>.
7. Sublimation of volatile component as a possible mechanism of thermoelectric material degradation. (2022). *Physics and Chemistry of the Solid State*, 23, 204 – 209. DOI:1015330/pcss23.2.204-209

Submitted: 18.04.2023.

УДК 537.32



Анатичук Л.І.

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



Короп М.М.

¹ Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
e-mail: anatysh@gmail.com,
mykola.korop@chnu.edu.ua
² Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: anatysh@gmail.com

ЗАСТОСУВАННЯ МАШИННОГО НАВЧАННЯ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3

У роботі наводяться приклади оцінки ефективності застосування машинного навчання для прогнозування властивостей термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 . Оглянуто результати їх застосування та способи вибору оптимальних параметрів вхідних даних, описано відмінності та особливості вибору алгоритмів, етапи роботи та навчання машинних моделей, а також критерії оцінки ефективності та валідації отриманих прогнозів.

Ключові слова: методи машинного навчання, термоелектричне матеріалознавство.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Термоелектричні матеріали, які слугують основою для безмашинного перетворення теплової енергії в електричну знаходять все більшу популярність та прикладне застосування. Одним із головних критеріїв для оцінки перспективних матеріалів є коефіцієнт добротності Z запропонований Йоффе, який можна виразити за допомогою формули 1:

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

де α – коефіцієнт Зеєбека, σ – електрична провідність, T – температура, χ – теплова провідність.

Одним із найбільш популярних термоелектричних матеріалів є Bi_2Te_3 високе значення добротності якого досягнуте опираючись на фізичні спостереження та емпіричний підхід. Підвищення Z для цього матеріалу відбулось шляхом використання ізовалентних домішок, завдяки яким досягається зменшення χ (теплопровідності) без істотної зміни σ (електропровідності). Протягом наступних десятиліть подальшого значного росту добротності не відбулось, тому є важливим пошук нових методів та підходів.

У матеріалознавстві все більшу цікавість приділяють машинним методам оптимізації матеріалів та досягнення їх екстремальних значень. Машинне навчання розглядається як підвид штучного інтелекту, який дозволяє проводити узагальнення, інтерполяцію та екстраполяцію вхідних даних, проводити пошуки шаблонів та оперувати інформацією в більш розумний спосіб. Основним завданням машинного навчання при прогнозуванні властивостей термоелектричних матеріалів є знаходження якомога точніших значень із найменшою похибкою, на основі обмеженої кількості вхідних даних, які слугують джерелом інформації, отриманої за допомогою як теоретичних обчислень, так і експериментальних вимірювань. Тому було поставлене питання вивчити наскільки ефективним є машинне навчання для застосування його у термоелектричному матеріалознавстві та розглянути ряд робіт по його застосуванню.

Мета роботи є вивчення ефективності методів машинного навчання в задачі прогнозування та оптимізації властивостей термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 .

1. Керовані методи машинного навчання Bi_2Te_3

Керовані методи машинного навчання є одними із основних типів машинного навчання, де «керованість» означає, що процес навчання ведеться на основі даних із мітками (абсолютними значеннями) шуканої змінної. Такі методи часто застосовуються для вирішень задач регресії (прогнозування числового значення) або класифікації (призначення даним їхньої категорії). Точність та ефективність таких методів сильно залежить від якості навчальних даних та уникнення ризику перенавчання моделі (адаптувавшись до вхідних даних, модель перестає узагальнювати отриману інформацію та давати точні прогнози для нових даних, які модель раніше не отримувала).

В наукових працях, які присвячені вирішенню задач матеріалознавства, знайшли застосування наступні алгоритми керованого машинного навчання: лінійна регресія, логістична регресія, дерева рішень, випадковий ліс, векторні підтримуючі машини, нейронні мережі. Кожен із алгоритмів має власні переваги та сфери застосування, а одним із основних факторів вибору серед них є досягнення найвищої точності за заданих умов [2].

1.1. Регресивні алгоритми машинного навчання

В сфері машинного навчання, регресивні алгоритми є статистичними методами, які дозволяють отримати числове передбачення для залежної змінної на основі її залежності від однієї і більше незалежних змінних.

Наприклад, при прогнозуванні значення ZT (коефіцієнта термоелектричної добротності), воно (значення ZT) буде виступати залежною змінною, а вхідні дані температури, електропровідності та коефіцієнта Зеєбека виступатимуть в якості незалежних змінних.

Для вирішення регресивних задач існує ряд підходів: лінійна регресія, логістична регресія, поліноміальна, Ridge регресія та Lasso регресія [15]. Такі моделі є відносно простими в навчанні, не вимагають великих обчислювальних потужностей, але містять обмеження в можливості узагальнювати тільки прості залежності.

Лінійні регресивні моделі дозволяють знайти лінійну залежність між x та y на основі вхідного статистичного набору даних. Математичне представлення такої моделі, можна описати за допомогою формули 2.

$$y = b + \sum_{i=1}^n w_i * x_i, \quad (2)$$

де y – прогнозоване значення залежної змінної;

b – зсув (bias) — абсолютне значення, яке дозволяє моделі врахувати зміщення у вихідних значеннях, які не можуть бути пояснені незалежними змінними;

w – коефіцієнт ваг, який вказує наскільки зміна незалежної змінної x пояснює зміну залежної y .

Поліноміальні регресивні моделі призначені для пошуку нелінійних залежностей між вхідними та вихідним значеннями. Такі моделі здатні узагальнити більш складні випадки та описуються за допомогою формули 3.

$$y = b + \sum_{i=0}^n w_i * x_i^i, \quad (3)$$

Ризик при використанні поліноміальної регресії полягає у перенавчанні моделі при високих значеннях n , з високою точністю прогнозування на навчальних даних та низькою точністю із новими даними та складністю в поясненні навченої моделі.

Одними із основних причин перенавчання моделі є надто великі значення коефіцієнтів у рівняннях 2 та 3 біля вхідних параметрів (ваг) та невелика кількість навчальних даних. Для вирішення проблеми недостатньої кількості навчальних даних, можуть застосовуватись методи розширення даних, а саме: введення шумів для числових значень, зміна розміру, яскравості для зображень тощо. Тут під терміном «шум» потрібно розуміти випадкові помилки або варіації до оригінальних даних – вони дозволяють забезпечити на вхід моделі навчальні дані, які є максимально наближеними до реальних значень. У випадку перенавчання моделі, у якості запобіжних заходів, є використання регуляризації, яка є методом контролю та додає додаткові обмеження на ваги моделі. Це включає L1 (Lasso), L2 (Ridge) або комбінацію цих регуляризацій.

На кожному етапі навчання моделі, для досягнення максимальної точності, застосовуються функції витрат. Основною їх задачею є оцінка помилки моделі під час навчання, для корегування коефіцієнтів (ваг) так, щоб ця помилка була мінімальною. Для задач регресії часто застосовується середньоквадратична похибка, яка описується формулою 4. На основі значень функції витрат розраховуються градієнти для обчислення нових значень ваг для кожного кроку навчання.

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n}, \quad (4)$$

де x – точне значення, y – значення прогнозоване моделлю.

Таким чином, L1 та L2 регуляризації зазначені вище виступають, як додаткові члени, які додаються до функції витрат під час навчання моделі. L1 регуляризація додає абсолютні значення ваг для певних дескрипторів, тим самим змінюючи їх на 0 для параметрів, які є незначущими. L2 регуляризація додає квадрати ваг до функції витрат, тим самим «штрафуючи» модель за великі значення ваг.

1.2. Практичний спосіб застосування керованих методів машинного навчання

Організацію процесу навчання моделі штучного інтелекту можна подати у вигляді наступного списку дій.

1. **Збір навчальних даних:** на цьому етапі проводиться збір первинних даних (незалежних змінних), які можуть бути виражені числовими значеннями (кристалічна структура, хімічна формула, середній атомний номер тощо) або категорійними значеннями [3]. Залежні значення (мітки), які представляють результат або клас, що має бути передбачений, отримуються з

теоретичних розрахунків чи експериментальних вимірювань.

2. **Попередня обробка даних:** має на меті покращити якість зібраних даних, знайти та видалити шуми, відсутні чи некоректні дані. Проводиться категоризація та кодування даних або їх нормалізація [4].
3. **Вибір алгоритму моделі:** проводиться на основі підготовлених даних так, щоб досягнути поставленої мети та отримати найвищу точність. Процес вибору містить сильну залежність від поставленого завдання та вхідного набору даних. Оцінка вхідних даних, наявність шумів, кількість функцій, ступінь лінійності між змінними, знаходиться компроміс між складністю та ефективністю моделі, мінімізація можливостей перенавчання моделі.
4. **Навчання вибраної моделі та оптимізація:** коригування (ваг, порогів тощо) для досягнення цільових показників точності та мінімізації похибок.
5. **Оцінка ефективності роботи навченої моделі:** має на меті виявити та скоригувати проблеми, які виникли у процесі навчання, наприклад, точній роботі із навчальними даними та некоректній роботі із новими наборами вхідних даних.
6. **Тестування отриманої моделі:** проводиться для визначення її точності та ефективності.

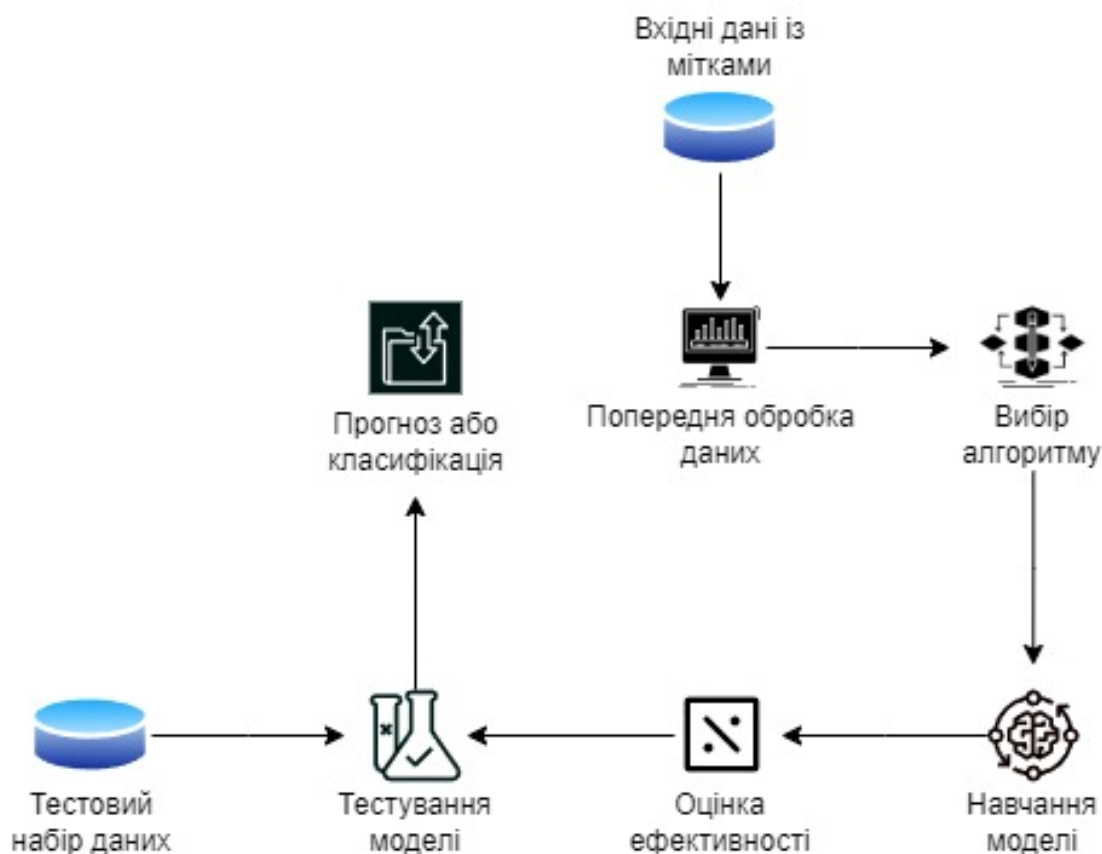


Рис. 1. Схема застосування керованого методу машинного навчання.

Wudil, Y. та ін. [1] у своїй роботі провели роботу по прогнозуванню коефіцієнта добротності матеріалів на основі Bi_2Te_3 із використанням структурних констант ґратки (а та с) та електричних властивостей матеріалів в якості предикторів. Вхідні дані були сформовані на основі ряду експериментальних робіт, звідки були взяті транспортні властивості та параметри

кристалічної ґратки. Також, для узагальнення моделі, результати формувались як для чистого матеріалу, так і для матеріалу з домішками. До уваги були взяті дві інтенсивно досліджувані сполуки *n*-типу $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ та *p*-типу $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$. Фінальний набір даних містив 280 точок даних.

Дескрипторами було вибрано 5 параметрів: коефіцієнт Зеєбека, електрична провідність, температура, розміри ґратки (*a*, *c*). Ці параметри було вибрано за допомогою знаходження взаємозалежності цільового значення та вхідних даних, визначеної за допомогою коефіцієнта кореляції Пірсона. Вибір параметрів ґратки є доцільним через залежність структурних параметрів ґратки від методів та способів виготовлення матеріалу.

Parv Kalyal та ін. [5] в своєму дослідженні поставили собі за ціль визначити алгоритми та методи машинного навчання, які можуть працювати з обмеженим набором вхідних даних для встановлення взаємозалежностей між коефіцієнтом *ZT* та хімічними і фізичними властивостями сполук Bi_2Te_3 , $CoSb_3$, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$. Для навчання штучного інтелекту було використано набір даних із 1098 обрахованих точок, в цьому наборі значення *ZT* були отримані за різних температур. Дескрипторами було обрано: температуру, коефіцієнт Зеєбека, коефіцієнт потужності, об'єм комірки, опір, загальна маса однієї комірки, середній атомний об'єм, просторова група, елементи симетрії. Набір даних був поділений у довільному порядку у пропорції 80 % – навчальні дані та 20 % – дані для тестування. Для машинного навчання було відібрано метод випадкового лісу, який є ансамблевим методом, полягає у побудові декількох дерев рішень під час тренування та в результаті обчислення середнього, прогнозування окремих дерев [6]. Авторами [5] набір даних було поділено на 500 дерев рішень і обраховано середнє значення результатів всіх дерев.

Zhi-Lei Wang та ін. [7] провели дослідження із прогнозування властивостей екструдованих зразків $Cu_xBi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ за допомогою машинного навчання. Було використано набір даних із семи експериментальних наборів даних та 12 характеристик: склад, відносна щільність, фактор орієнтації, середній розмір зерна, мікроструктурна особливість, характеристики границь зерен, концентрація носіїв заряду, рухливість, коефіцієнт Зеєбека, електричний опір, теплопровідність. В якості алгоритму моделювання було вибрано штучну нейронну мережу із одним прихованим шаром, сигмоїдальну функцію було застосовано в якості функції активації, а гіперпараметри розмір вузла прихованого шару та зменшення ваг було оптимізовано за допомогою байєсової оптимізації при швидкості навчання 0.01. Для уникнення перенавчання моделі, вхідні дані були розділені у пропорції 60 % – навчальні та 40 % – тестові із застосуванням 4-х кратної крос-валідації [8]. Крос-валідація допомагає знизити ризик перенавчання моделі, шляхом поділу набору даних на декілька рівних чи практично рівних частин. Після цього, модель тренується на всіх частинах даних, а остання залишається для тестування. Даний процес повторюється декілька разів, при цьому щоразу, у якості тестового набору вибирається інша частина. В результаті обчислюються середні показники та знаходиться загальна оцінка ефективності.

В роботі Qu, R. [16] досліджуються теплопровідні властивості $MnBi_2Te_4$ та супер ґратки $Bi_2Te_3/MnBi_2Te_4$ шляхом застосування глибокої нейронної мережі (DNNP), що використовує дані отримані за допомогою теорії функціоналу густини. Використовуючи розрахунки DFT, набори даних, що містять атомні конфігурації, відповідні енергії та сили та температури (в діапазоні від 200 К до 500 К), були підготовлені для навчання моделі. Для надійності тренування було підготовлено 1200 конфігурацій, розділених рівномірно по зазначеному температурному діапазону, що забезпечує всебічне представлення станового простору системи. DNNP модель була структурована з вбудованим шаром, за яким слідує три прихованих шари, кожен з 160 вузлами. Ця архітектура була обрана для ефективного вловлення складності атомних взаємодій

у досліджуваних матеріалах. Процес тренування був ретельно налаштований, з оптимізацією функцій втрат та гіперпараметрів, щоб звести до мінімуму помилку між прогнозами DNNP та обчисленнями DFT.

Дослідження Agarwal A. та ін. [17] розглядає спосіб передбачення термоелектричного коефіцієнта потужності для матеріалу Bi_2Te_3 під час процесу лазерного плавлення порошкового ложа (PBF-LB), використовуючи методи машинного навчання для адитивного виробництва (AM). Адитивне виробництво (AM) відноситься до групи технологій, які створюють об'єкти, додаючи матеріал шар за шаром, на основі цифрових 3D моделей. На відміну від традиційних методів субтрактивного виробництва, які починають з твердої заготовки, а потім вирізають зайве для створення деталі, AM будує деталі безпосередньо з сировини шар за шаром, що мінімізує відходи та дозволяє створювати складні геометрії, які були б складно або неможливо досягти звичайними методами виробництва. Використовуються ансамблеві методи машинного навчання, для передбачення коефіцієнта потужності Bi_2Te_3 . Із використанням спеціалізованого обладнання було зібрано параметри обробки та дані сенсорів, а саме: потужність лазера, швидкість, проміжок розкладки, товщину шару та фокус. Для обробки зображень було застосовано бібліотеку Python OpenCV для перетворення отриманих зображень сенсорів у значущі ознаки, включаючи текстуру, шорсткість поверхні та статистику інтенсивності пікселів. Було проведено масштабування ознак та розподіл даних (80 % для навчання, 20 % для тестування), щоб забезпечити надійність моделі та узагальнення.

Headley, C. V. та ін. [18] в своїй роботі описується інноваційне поєднання технік машинного навчання (ML) з процесами адитивного виробництва (AM) для оптимізації виготовлення термоелектричних матеріалів. Зокрема, робота звертає увагу на виробництво деталей з *n*-типу $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ за допомогою лазера для плавлення та злиття порошкового матеріалу в тверді 3D об'єкти. Дослідження використовує регресію на основі опорних векторів (SVR) у межах ансамблевого навчання. Використано метод автоматичного завантаження вибірки (bootstrap) для створення ансамблю моделей SVR, техніка, яка передбачає повторну вибірку з навчального набору даних із заміщенням для навчання кількох моделей. Основними дескрипторами для цих моделей є параметри процесу LPBF, такі як потужність лазера (яка змінювалася від 10 Вт до 40 Вт) та швидкість сканування (яка варіювалася від 250 мм/с до 550 мм/с), що безпосередньо впливає на ширину та глибину розплавленої області «басейну». Для оцінки моделі, застосовано середнє значення та стандартне відхилення прогнозів з ансамблю моделей SVR. Ці метрики є важливими для розуміння точності та надійності прогнозів ML щодо розмірів розплавленого «басейну», який утворюється під час процесу LPBF.

2. Некеровані методи машинного навчання Bi_2Te_3

Некеровані методи машинного навчання є окремою категорією алгоритмів, здатних вчитись із вхідних даних без прямого управління та визначених міток [9]. Такі методи знаходять шаблони поведінки у даних та їх взаємозв'язки у автономному режимі, що дозволяє ефективно вирішувати задачі кластеризації чи пошуку асоціацій. Некероване навчання є універсальним методом, так як може знаходити неочевидні зв'язки у даних у складних структурах. До популярних алгоритмів належать: *k*-середніх, ієрархічна кластеризація, алгоритм головних компонент, нейронні мережі. У таблиці 1, представлено наочне порівняння керованих та некерованих методів машинного навчання.

Таблиця 1

Порівняння керованих та некерованих методів машинного навчання.

Керовані методи машинного навчання	Некеровані методи машинного навчання
Прогнозування числового значення або класифікація вхідних даних із мітками.	Пошук шаблонів та взаємозалежностей у даних на основі даних без будь-яких асоційованих міток.
Потрібна обробка вхідних даних, їх нормалізація, можливе кодування міток, вибір характеристик чи розробки специфічних характеристик для задачі прогнозування.	Основний акцент ставиться на виборі характеристик для окреслення найбільш важливих аспектів даних, відсутнє використання міток та їх обробка.
Вибір моделі відбувається залежно від поставленої задачі (регресія або кластеризація), ключові параметри моделі налаштовуються для мінімізації розходження між фактичними та прогнозованими мітками.	На основі типу розпізнання шаблонів (асоціація, кластеризація, зниження розмірності) вибирається потрібний алгоритм без посилення на вхідні дані із мітками.
В якості параметрів оцінки ефективності навчання моделі використовуються: абсолютна та відносна похибка, прецизійність, середньоквадратична похибка. Вхідні дані розбиваються на навчальні та тренувальні.	Індекс силуета та індекс Девіса-Болдіна для задач кластеризації, а також суб'єктивна оцінка належності кожного відібраного екземпляру до інших об'єктів в класі.
Отримані результати інтерпретуються в контексті поставленої задачі та можливе проведення повторного калібрування моделі на основі оцінки ефективності.	Існує потреба в візуалізації отриманих результатів для кращого інтерпретування та зосереджений на розумінні виявлених групувань та шаблонів.

Узагальнюючи вище наведену таблицю, можна охарактеризувати керовані методи машинного навчання як такі, що працюють із вхідними даними з мітками та дозволяють вирішувати задачі прогнозування та кластеризації. У свою чергу, некеровані методи машинного навчання керують дослідницьким процесом з виявлення шаблонів та прихованих структур взаємозалежностей у вхідних даних без міток.

На даний момент не було знайдено робіт, які використовують методи некерованого машинного навчання для дослідження термоелектричного матеріалу Bi_2Te_3 , проте існує декілька цікавих напрямків їх застосування:

1. Постановка задачі кластеризації для групування зразків матеріалів Bi_2Te_3 за схожістю до певного класу, що дозволить виявити закономірності та кореляції у великих наборах даних щодо впливу методів синтезу, додавання домішок чи наноструктури на продуктивність таких зразків. Таке дослідження допомогло б розробити методологію та рекомендації для покращення процесу синтезу та обробки матеріалу для вирішення поставлених задач [10].

2. Застосування алгоритмів некерованого навчання для видобування ознак мікроскопічних зображень або кристалографічних даних Bi_2Te_3 для пошуку та кластеризації дефектів або кристалічних структур. Результати роботи можна використати, як спосіб підвищення якості контролю за виготовленням термоелектричного матеріалу та оцінки впливу дефектів на ефективність зразків [11].
3. Збір та підготовка набору даних про домішки, які використовуються та традиційно не досліджені з Bi_2Te_3 для пошуку перспективних комбінацій. Завдяки високій продуктивності машинного навчання та специфіці використання некерованих методів існує можливість опрацювати значний об'єм можливих сполук [12].

3. Результати застосування машинного навчання Bi_2Te_3

В статті Wudil та ін. [1] було розроблено п'ять слабких регресійних моделей (регресія ласо, лінійна регресія, регресія дерев рішень, регресія опорних векторів) та одну сильну модель, яка поєднує попередні п'ять за допомогою техніки ансамблю з використанням AdaBoost [13]. Для оцінки ефективності цих моделей було використано коефіцієнти кореляції, середню абсолютну помилку, коефіцієнт детермінованості R^2 та середньоквадратичну помилку. В результаті, моделі регресії дерев рішень та регресії опорних векторів показали високі коефіцієнти кореляції в 99 % та 90.8 % відповідно. Посилені моделі, за допомогою алгоритму AdaBoost показали ще вищі показники 99.5 % та 94 %. Під час валідації було підкреслено, що моделі регресії дерев рішень та регресії опорних векторів із зменшеними значеннями середньої абсолютної похибки та середньоквадратичної похибки є ефективні при оцінці якості матеріалу. На основі цього дослідження зроблено висновок, що впровадження посилених слабких регресивних алгоритмів значно посилює точність прогнозування термоелектричних напівпровідників на основі Bi_2Te_3 .

В іншій роботі Wudil [14] представлено наукове дослідження з використанням машинного навчання для оцінки теплопровідності матеріалів на основі $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$. В цій роботі також були використані алгоритми регресії дерева рішень та регресії опорних векторів підсилених за допомогою адаптивного підсилення AdaBoost. Для вибору дескрипторів було знайдено кореляцію між вхідними параметрами набору даних та шуканим значенням, представлено в таблиці 2.

Таблиця 2

Коефіцієнти кореляції між вхідними параметрами та цільовою змінною.

	σ (См/м)	S (мкВ/К)	a (А)	c (А)	K (Вт/(м·К))	T (К)
σ (См/м)	1	-0.71	-0.15	-0.57	0.62	-0.36
S (мкВ/К)	-0.71	1	-0.22	0.33	-0.74	-0.088
a (А)	-0.15	-0.22	1	0.4	-0.11	0.076
c (А)	-0.57	0.33	0.4	1	-0.31	0.25
K (Вт/(м·К))	0.62	-0.74	-0.11	-0.31	1	0.29
T (К)	-0.36	-0.088	0.076	0.25	0.29	1

Модель використовує електричні властивості та структурні параметри ґраток матеріалів, як вхідні характеристики. Ефективність розроблених моделей оцінюється на основі таких параметрів, як коефіцієнт кореляції, середня абсолютна похибка та середньоквадратична похибка. Модель дерева рішень з посиленням AdaBoost, показали коефіцієнт кореляції 99.4 % та коефіцієнт детермінованості R2 98.8 % у тестовій фазі. Ці моделі також було використано для прогнозування теплопровідності для різних фізичних екземплярів, таких, як сполуки з домішками перехідних металів. Досліджено вплив температури субстрату під час імпульсного лазерного осадження.

В роботі Parv Katyal та ін. [5] результати дослідження підтвердили високу ефективність прогнозування значення ZT для різних сполук (Bi_2Te_3 , $CoSb_3$, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$, $Ba_8Ga_{18}Ge_{28}$) за допомогою алгоритму випадкового лісу дерев рішень. Оцінка ефективності моделі показала низьке розходження із очікуваним результатом та середньою абсолютною похибкою в 0.0734, що показує перспективність цього методу у процесах оцінки термоелектричного матеріалу. В таблиці 3 представлені результати роботи запропонованої моделі для передбачення ZT за різних температур для групи сполук.

Таблиця 3

Експериментальні та прогнозовані значення ZT на різних температурах для сімейства Телуриду Свинцю, сімейства Антимоніду Кобальту та Германій-базованих Клатратів.

Температура (К)	Експериментальне значення ZT	Передбачене моделлю значення ZT	Хімічна формула матеріалу
400	0.5025	0.5923415	Bi_2Te_3
700	1.392715388	1.4253434	Bi_2Te_3
1000	1.636067789	1.5812441	Bi_2Te_3
600	0.871875767	0.938096442	Bi_2Te_3
300	0.316428584	0.384607488	Bi_2Te_3
300	0.424000225	0.502502554	$CoSb_3$
400	0.668512792	0.578206119	$CoSb_3$
700	1.181566055	1.16347007	$CoSb_3$
700	0.668168	0.7181711	$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$
300	0.01603609	0.067494695	$Ba_8Ga_{18}Ge_{28}$
1000	0.962666667	1.1242445	$Ba_8Ga_{18}Ge_{28}$

В роботі Wang Z. та ін. [7] дослідження показало, що додавання домішок міді до матеріалів $Bi-Te-Se$, покращує їх термоелектричні характеристики. Атоми міді вводяться в міжсіткові місця,

змінюючи мікроструктуру матеріалу та знижуючи концентрацію носіїв заряду. Це призводить до зростання коефіцієнта Зеєбека, електричного опору та зниження теплової провідності носіїв. У статті використовуються методи машинного навчання, зокрема моделі штучної нейронної мережі (ANN) та байєсової оптимізації, для прогнозування та оптимізації термоелектричних властивостей цих матеріалів. Хоча модель машинного навчання є перспективною, були відзначені проблеми, пов'язані з перенавчанням, через малий розмір вибірки.

В роботі Qu, R. [16] модель досягла високої точності, як свідчать низькі значення середньоквадратичної похибки 0.15 меВ на атом для конфігурацій супер ґратки для прогнозів енергії та сил. Прогнози теплопровідності для $MnBi_2Te_4$ добре збігалися з експериментальними значеннями, підтверджуючи високу ефективність моделі DNNP. Невеликі розбіжності, що були відзначені, були в межах прийнятних меж, підкреслюючи складнощі при виключенні решіткової від електронної теплопровідності в експериментальних вимірах. Супер ґратка $Bi_2Te_3/MnBi_2Te_4$ виявила значно знижену поперечну теплопровідність, що може мати важливе значення для потенційних термоелектричних застосувань. Зокрема, поперечна теплопровідність при 300 К була прогнозована на рівні $0.15 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$, значно нижче, ніж чистий $MnBi_2Te_4$ або Bi_2Te_3 , демонструючи вищий термоелектричний потенціал супер ґратки. Подальший аналіз результатів показав, що зниження поперечної теплопровідності в супер ґратці можна пояснити дисперсійними відносинами фононів, зокрема появою заборонених зон та зниженням швидкості фононів. Ці поведінки фононів є ключовими для розуміння механізмів, що керують тепловою передачею у цих складних матеріалах.

Agarwal, A., та ін. [17] Модель класифікатора на основі агрегування «бегінгу» показала найвищу точність у 90 %, що вказує на значущу кореляцію між обраними ознаками та коефіцієнтом потужності термоелектричного матеріалу. Фокус лазера, потужність та швидкість були серед основних параметрів обробки, які впливають на коефіцієнт потужності. Особливості, пов'язані з даними поляризації, особливо після розподілу та після плавлення кута поляризації (AoP) та ступеня лінійної поляризації (DoLP), були критично важливими для прогнозування коефіцієнта потужності. Загалом було виготовлено 220 зразків, для аналізу використовувалися 117, в результаті чого було отримано 3157 точок даних для побудови моделей машинного навчання.

Headley, C. V та ін. [18] на початковому етапі використовували 13 ліній сканування, які пізніше розширились до 93 комбінацій параметрів після шести раундів навчання, демонструючи ефективність ітеративного, керованого даними підходу для уточнення параметрів процесу. Машинний метод, виявив параметри процесу LPBF, які призвели до виробництва деталей $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ з щільністю більше ніж 99 % і без тріщин, демонструючи високу точність і якість, які можна досягти. Одним із помітних досягнень була здатність виготовляти термоелектричні деталі з нетиповими геометріями, такими як порожнисті прямокутники та трапеції, з відносною щільністю 98.6 % (± 1 %) та підвищеною термоелектричною ефективністю. Наведені вище форми складно виготовити традиційними методами виробництва, але їх можна досягти через LPBF завдяки точному контролю над параметрами процесу.

Висновки

1. Оцінено ефективність методів машинного навчання для прогнозування властивостей для термоелектричного матеріалу Bi_2Te_3 .
2. Керовані алгоритми машинного навчання, а саме слабкі моделі із підсиленням AdaBoost

- регресія дерев рішень та регресія опорних векторів, добре підходять для прогнозування коефіцієнта добротності ZT та оцінки теплопровідності термоелектричних матеріалів на базі Bi_2Te_3 .
- Оцінка ефективності використання ансамблевого методу, випадкового лісу дерев рішень, показала низьке розходження із очікуваним результатом та середньою абсолютною похибкою в 0.0734 для сполук (Bi_2Te_3 , $CoSb_3$, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$, $Ba_8Ga_{18}Ge_{28}$).
 - Існує значна складність в кількості існуючої експериментальної вимірної інформації про термоелектричні матеріали, що змушує дослідників працювати з обмеженим набором інформації, що в свою чергу призводить до зниження точності прогнозів.
 - За допомогою машинного навчання можна визначити ряд параметрів для ефективного виготовлення термоелектричних запчастин за допомогою адитивних методів виробництва.

Література

- Wudil, Y. & Gondal, M.A. (2022). Predicting the thermoelectric energy figure of merit of Bi_2Te_3 -based semiconducting materials: A machine learning approach. *SSRN Electronic Journal. Elsevier BV*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4215166>
- Burkart, N. & Huber, M.F. (2021). A survey on the explainability of supervised machine learning. *Journal of Artificial Intelligence Research*, 70, 245 – 317. AI Access Foundation. <https://doi.org/10.1613/jair.1.12228>
- 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>
- Gonzalez Zelaya, C.V. (2019). Towards explaining the effects of data preprocessing on machine learning. *IEEE 35th International Conference on Data Engineering (ICDE)*. IEEE. <https://doi.org/10.1109/icde.2019.00245>
- Parv Katyals, Madhav Rathi, Piyush Mehra and Amrish K. Panwar (2020). Evaluation of figure of merit of thermoelectric materials using machine learning. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 29 (11s), 2858 – 2863. Retrieved from <http://sersc.org/journals/index.php/IJAST/article/view/23766>
- Liu, Y., Wang, Y., & Zhang, J. (2012). New machine learning algorithm: random forest. In *Information Computing and Applications* (pp. 246 – 252). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34062-8_32
- Wang, Z., Yokoyama, Y., Onda, T., Adachi, Y., & Chen, Z. (2019). Improved thermoelectric properties of hot-extruded $Bi-Te-Se$ bulk materials with Cu doping and property predictions via machine learning. *Advanced Electronic Materials*, 5 (6). Wiley. <https://doi.org/10.1002/aelm.201900079>
- A. Ramezan, C., A. Warner, T., & E. Maxwell, A. (2019). Evaluation of sampling and cross-validation tuning strategies for regional-scale machine learning classification. *Remote Sensing*, 11 (2), 185. MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/rs11020185>
- 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
- Na, G. S. (2023). Artificial intelligence for learning material synthesis processes of thermoelectric

- materials. *Chemistry of Materials*, 35(19), 8272 – 8280). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01834>
11. 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>
 12. 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>
 13. CAO, Y., MIAO, Q.-G., LIU, J.-C., & GAO, L. (2013). Advance and prospects of AdaBoost algorithm. *Acta Automatica Sinica*, 39 (6), 745 – 758. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s1874-1029\(13\)60052-x](https://doi.org/10.1016/s1874-1029(13)60052-x)
 14. Wudil Y.S. (2023). Ensemble learning-based investigation of thermal conductivity of *Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}*-based thermoelectric clean energy materials. *Results in Engineering*, 18, 101203. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101203>
 15. Wang T., Zhang C., Snoussi H., & Zhang G. (2019). Machine learning approaches for thermoelectric materials research. *Advanced Functional Materials*, 30 (5). Wiley. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906041>
 16. Qu, R., Lv, Y., & Lu, Z. (2023). A deep neural network potential to study the thermal conductivity of *MnBi₂Te₄* and *Bi₂Te₃/MnBi₂Te₄* superlattice, *Journal of Electronic Materials*, 52 (7), 4475 – 4483). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10403-z>
 17. Agarwal, A., Banerjee, T., Gockel, J., LeBlanc, S., Walker, J., & Middendorf, J. (2023). *Predicting thermoelectric power factor of bismuth telluride during laser powder bed fusion additive manufacturing (Version 1)*. arXiv. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.2303.15663>
 18. Headley, C. V., Herrera del Valle, R. J., Ma, J., Balachandran, P., Ponnambalam, V., LeBlanc, S., Kirsch, D., & Martin, J. B. (2024). The development of an augmented machine learning approach for the additive manufacturing of thermoelectric materials. *Journal of Manufacturing Processes*, 116, 165 – 175). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.02.045>

Надійшла до редакції: 12.04.2023.

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

Korop M.M.¹

¹ Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,

1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;

e-mail: anatych@gmail.com, mykola.korop@chnu.edu.ua

² Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,

Chernivtsi, 58000, Ukraine

e-mail: anatych@gmail.com

APPLICATION OF MACHINE LEARNING TO PREDICT THE PROPERTIES OF Bi_2Te_3 - BASED THERMOELECTRIC MATERIALS

The paper provides examples of assessing the effectiveness of machine learning for predicting the properties of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials. The results of their application and methods for selecting optimal input data parameters are considered, the differences and features of choosing algorithms, the stages of work and training machine models, as well as the criteria for assessing the effectiveness and validation of the obtained forecasts are described.

Key words: machine learning methods, thermoelectric materials science.

References

1. Wudil, Y. & Gondal, M.A. (2022). Predicting the thermoelectric energy figure of merit of Bi_2Te_3 -based semiconducting materials: A machine learning approach. *SSRN Electronic Journal*. Elsevier BV. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4215166>
2. Burkart, N. & Huber, M.F. (2021). A survey on the explainability of supervised machine learning. *Journal of Artificial Intelligence Research*, 70, 245 – 317. AI Access Foundation. <https://doi.org/10.1613/jair.1.12228>
3. 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>
4. Gonzalez Zelaya, C.V. (2019). Towards explaining the effects of data preprocessing on machine learning. *IEEE 35th International Conference on Data Engineering (ICDE)*. IEEE. <https://doi.org/10.1109/icde.2019.00245>
5. Parv Katyal, Madhav Rathi, Piyush Mehra and Amrish K. Panwar (2020). Evaluation of figure of merit of thermoelectric materials using machine learning. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 29 (11s), 2858 – 2863. Retrieved from <http://sersc.org/journals/index.php/IJAST/article/view/23766>
6. Liu, Y., Wang, Y., & Zhang, J. (2012). New machine learning algorithm: random forest. In *Information Computing and Applications* (pp. 246 – 252). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34062-8_32
7. Wang, Z., Yokoyama, Y., Onda, T., Adachi, Y., & Chen, Z. (2019). Improved thermoelectric properties of hot-extruded *Bi-Te-Se* bulk materials with Cu doping and property predictions via machine learning. *Advanced Electronic Materials*, 5 (6). Wiley. <https://doi.org/10.1002/aelm.201900079>
8. A. Ramezan, C., A. Warner, T., & E. Maxwell, A. (2019). Evaluation of sampling and cross-validation tuning strategies for regional-scale machine learning classification. *Remote Sensing*, 11 (2), 185. MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/rs11020185>
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. Na, G. S. (2023). Artificial intelligence for learning material synthesis processes of thermoelectric materials. *Chemistry of Materials*, 35(19), 8272 – 8280). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01834>

11. 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>
12. 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>
13. CAO, Y., MIAO, Q.-G., LIU, J.-C., & GAO, L. (2013). Advance and prospects of AdaBoost algorithm. *Acta Automatica Sinica*, 39 (6), 745 – 758. Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s1874-1029\(13\)60052-x](https://doi.org/10.1016/s1874-1029(13)60052-x)
14. Wudil Y.S. (2023). Ensemble learning-based investigation of thermal conductivity of *Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}*-based thermoelectric clean energy materials. *Results in Engineering*, 18, 101203. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101203>
15. Wang T., Zhang C., Snoussi H., & Zhang G. (2019). Machine learning approaches for thermoelectric materials research. *Advanced Functional Materials*, 30 (5). Wiley. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906041>
16. Qu, R., Lv, Y., & Lu, Z. (2023). A deep neural network potential to study the thermal conductivity of *MnBi₂Te₄* and *Bi₂Te₃/MnBi₂Te₄* superlattice, *Journal of Electronic Materials*, 52 (7), 4475 – 4483). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10403-z>
17. Agarwal, A., Banerjee, T., Gockel, J., LeBlanc, S., Walker, J., & Middendorf, J. (2023). *Predicting thermoelectric power factor of bismuth telluride during laser powder bed fusion additive manufacturing (Version 1)*. arXiv. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.2303.15663>
18. Headley, C. V., Herrera del Valle, R. J., Ma, J., Balachandran, P., Ponnambalam, V., LeBlanc, S., Kirsch, D., & Martin, J. B. (2024). The development of an augmented machine learning approach for the additive manufacturing of thermoelectric materials. *Journal of Manufacturing Processes*, 116, 165 – 175). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.02.045>

Submitted: 12.04.2023.

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук¹
Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук²
Білінський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук¹

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

²Військово-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. 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *Bi-Cd-Sb*

*Розроблено комплексний підхід для побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем на основі *Bi-Cd-Sb*. Побудовано схему розподілу фазових областей та ізотермічні перерізи на основі проміжних бінарних сполук *Bi-Cd*, *Bi-Sb*, *Cd-Sb* в системі *Bi-Cd-Sb*. Представлено розрахунки ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків в залежності від міжатомних віддалей в потрійній системі *Bi-Cd-Sb*.*

Ключові слова: теоретичні моделі, хімічний зв'язок, ефективні радіуси, енергія дисоціації, діаграми стану, нееквівалентні гібридні орбіталі (НГО).

Вступ

Антимонід кадмію є одним з перспективних термоелектричних матеріалів [1]. Залежно від режиму термообробки і способу охолодження, сплави кадмію з сурмою можуть кристалізуватися у відповідності зі стабільною і метастабільною діаграмами сплавів [2]. Природа хімічного зв'язку в таких сплавах змінюється в межах від металевого до іонного, ковалентного та проміжного.

Враховуючи також, що пошук нових термоелектричних матеріалів все частіше зводиться до необхідності вивчення багатокомпонентних систем, особливо актуальним стає дослідження потрійних систем на основі *Bi-Cd-Sb*, як з позицій хімічного зв'язку, так і з позицій діаграм стану. Це дасть можливість не лише встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал (діаграми плавлення), а й передбачити випадки інконгруентного плавлення.

У зв'язку з цим вибір вісмуту, як складового компонента *Bi-Cd-Sb* був не випадковим. Вісмут у сполуках може мати різні ступені окиснення (від -3 до $+5$) [3]. Крім того, згідно з діаграмою стану (*Bi-Sb*), обидва компоненти (*Bi* і *Sb*) необмежено розчинні в рідкому та твердому станах і не утворюють хімічних сполук. В той же час діаграми стану *Cd-Sb* і *Bi-Cd* – це діаграми з евтектикою, де можуть бути утворені як сполуки так і тверді розчини [4]. У відповідності з приведеним вище, було поставлено задачу: провести розрахунки параметрів

хімічних зв'язків в залежності від міжатомних віддалей та побудувати схеми розподілу фаз в системі *Bi-Cd-Sb*.

Теоретичні моделі діаграм стану

Дана робота присвячена побудові теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем на основі *Cd-Bi-Sb*. Новим в дослідженні антимонідів вісмуту та кадмію було те, що для розв'язання поставленої задачі використано метод рівноваг на основі геометричних властивостей трикутника – метод триангуляції [5].

При побудові теоретичних моделей такий підхід дозволив узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних систем *Cd-Bi*, *Bi-Sb* та *Cd-Sb*; фізико-хімічних властивостей та квантових закономірностей вихідних компонентів. Далі шляхом побудови конодних трикутників було визначено кількісні співвідношення та межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал. Це дозволило передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення.

Отримані результати приведені на рис. 1 – 4, де введено наступні позначення:

α – тверда фаза на основі *Cd*;

β – тверда фаза на основі *Bi*;

γ – тверда фаза на основі *Sb*;

ϵ – тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Cd-Bi*;

ρ – тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Bi-Sb*;

δ – тверда фаза на основі проміжних бінарних сполук *Cd-Sb*;

σ – тверда фаза на основі потрійної системи *Bi-Cd-Sb*.

L – рідина.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей *Cd-Sb-Bi* у твердому стані. Це дало можливість зробити поділ потрійної системи *Cd-Bi-Sb* на шість впорядкованих потрійних підсистем і розглянути питання міжатомної взаємодії як з позицій діаграм стану, так і хімічного зв'язку.

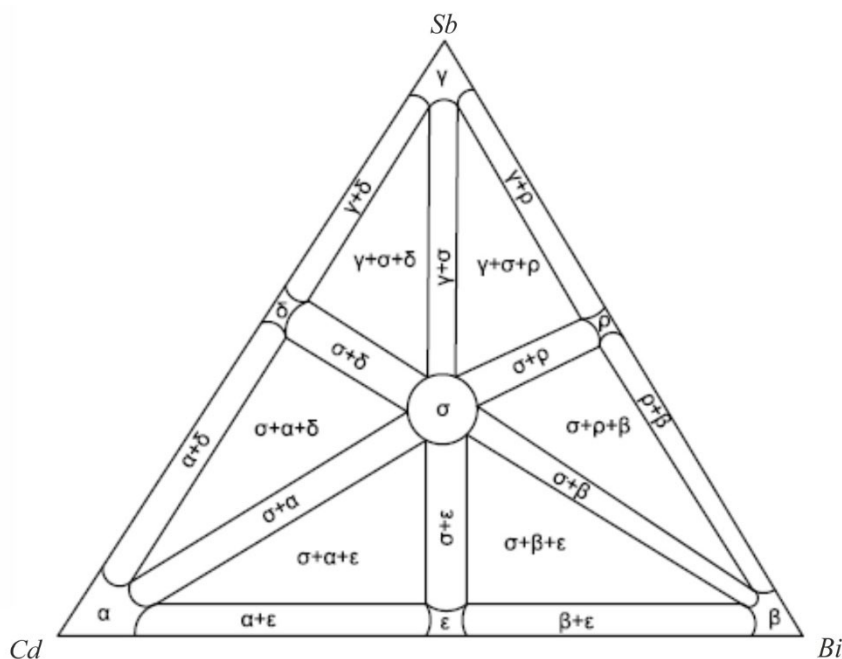


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані *Cd-Bi-Sb*.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$. Ця температура є нижчою за температуру плавлення вихідних компонентів Bi , Cd та Sb і в той же час вищою, за температуру першої евтектики системи $Bi-Cd$ ($E_1 = 144\text{ }^\circ\text{C}$). Частину перерізу $Cd-Bi$ займає рідина L , а двофазна рівновага $(L + \alpha)$, $(L + \epsilon)$, $(L + \beta)$ здійснюється первинними кристалами α і β , а також ϵ -кристаллами (на основі сполук Cd_nBi_m).

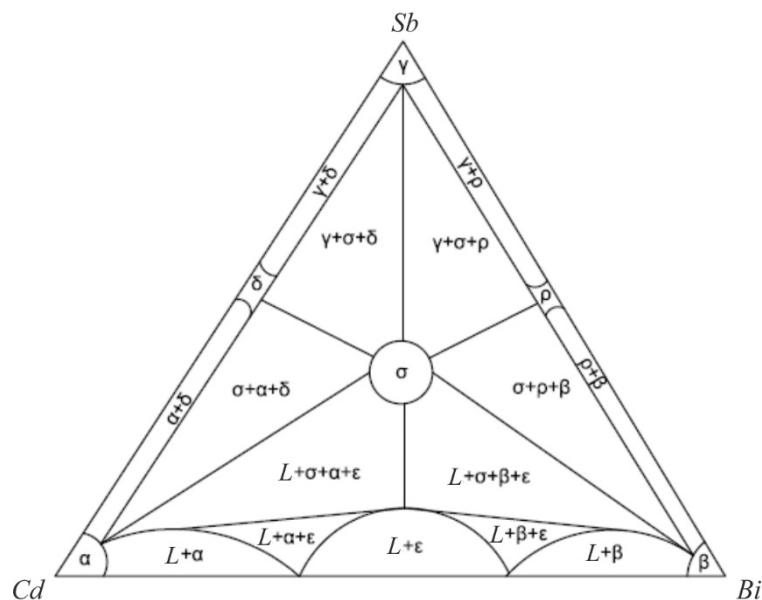


Рис. 2. Ізотермічний переріз $Cd-Bi-Sb$ при $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$.

На відміну від попереднього випадку, на перерізі присутні конодні трикутники з рівноважними фазами $(L + \alpha + \epsilon)$ та $(L + \epsilon + \beta)$, які здійснюються первинними кристаллами α , β , ϵ (на основі сполук Cd_nSb_m та Bi_kSb_l) і рідиною L . Саме такий поділ потрійних систем на окремі сектори подвійних діаграм стану дає можливість досліджувати тонку структуру охолодження і нагріву окремих елементів в залежності від їх оточення та процесів формування ближнього порядку хімічного зв'язку.

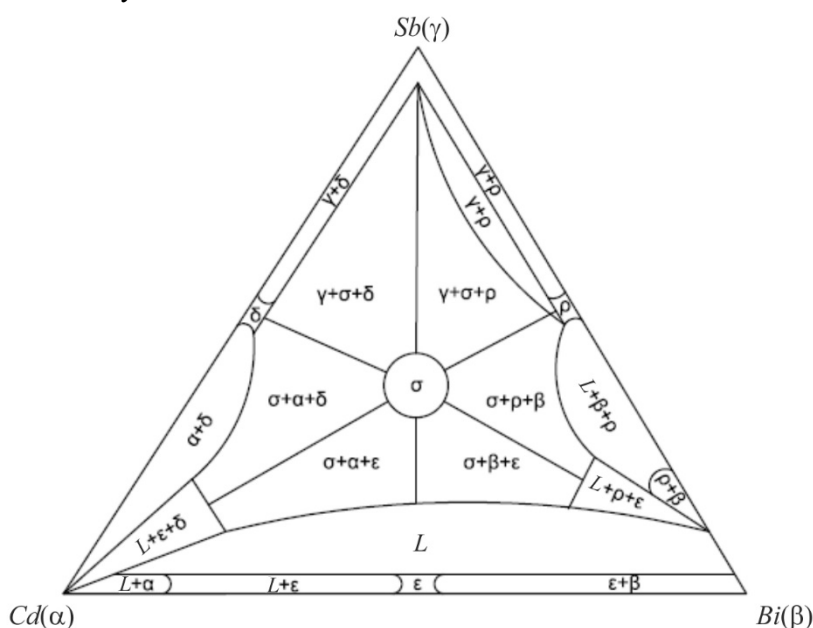


Рис. 3. Ізотермічний переріз $Cd-Bi-Sb$ при $t = 300\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка є вищою за температуру плавлення вісмуту і нижчою від температури плавлення кадмію та сурми. В цьому випадку більшу частину перерізу $Cd-Bi$ займає рідина L , а на зміну рівноважним фазам з конодними трикутниками $(L + \varepsilon + \alpha)$ і $(L + \beta + \varepsilon)$ приходять фази з конодними трикутниками $(L + \varepsilon + \delta)$ і $(L + \varepsilon + \rho)$, а це вже дає можливість досліджувати тонку структуру охолодження і нагріву з використанням діаграм стану бінарних сплавів.

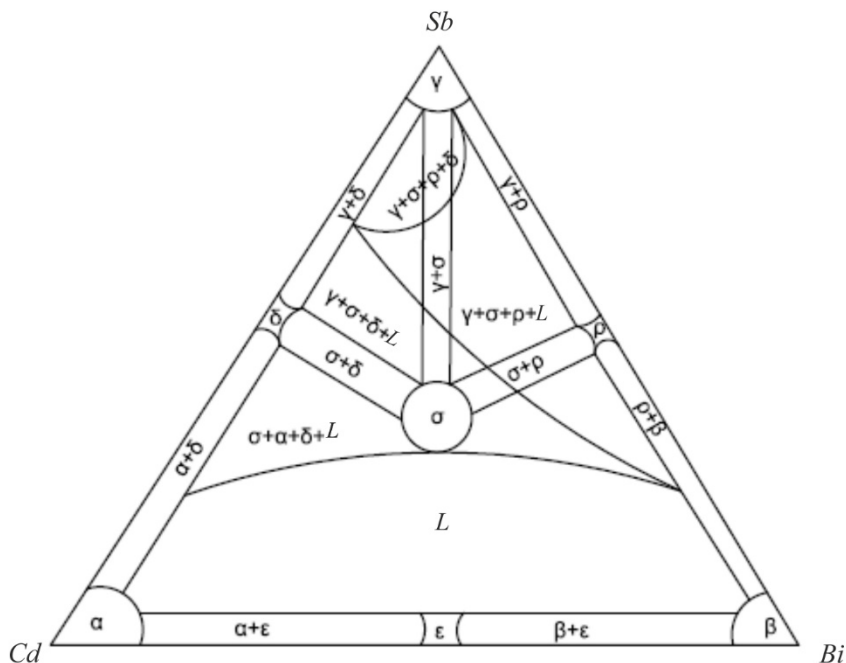


Рис. 4. Ізотермічний переріз $Cd-Bi-Sb$ при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка є вищою за температуру плавлення вихідних компонентів кадмію та вісмуту і дає можливість досліджувати процеси охолодження і нагріву потрійних сполук твердих розчинів в залежності від складу, хімічного зв'язку, технологічних параметрів.

Таким чином, приведені ізотермічні зрізи дають можливість:

1. Зробити поділ потрійної системи $Cd-Bi-Sb$ на шість впорядкованих підсистем і розглядати питання міжатоної взаємодії з позицій діаграм стану та хімічного зв'язку.
2. Встановити взаємозв'язок між рівновагою фаз в областях рідина-кристал та перетвореннями в твердому стані.
3. Розмежувати діаграми стану евтектичного та перитектичного типу.

При цьому слід відзначити, що лише самі ізотермічні зрізи ще не вказують чисельних значень температур фазових переходів в багатокомпонентних системах. В таких випадках додатково застосовують методи розрахунку міжатоної взаємодії з позицій хімічного зв'язку.

Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядкованих сплавів $Cd-Bi-Sb$

Поєднання методів експериментального та теоретичного підходів в кількісному методі розрахунку параметрів електронної будови речовини пов'язане з переглядом системи поглядів на міжатоїну взаємодію, з появою якісно нових, нестандартних представлень, що не є результатом розвитку різних напрямків існуючих теорій, але й заперечують деякі з них. Шлях до розв'язку задачі пролягає лише через об'єктивний аналіз емпіричного матеріалу [6].

Основи такого аналізу були закладені Менделєєвим при відкритті періодичного закону. Однак отримати на сучасному етапі якісно нові висновки опираючись при узагальненні дослідних даних лише на систему нейтральних незбуджених атомів, неможливо. Потрібен подальший розвиток теорії періодичної системи з урахуванням квантової природи атомів, взаємозв'язку фізико-хімічних властивостей елементів таблиці Менделєєва з будовою їх електронних оболонок, з властивостями і електронною структурою утворених ними сполук в залежності від числа електронів n на орбіталях взаємодіючих атомів.

Аналіз різнобічної емпіричної інформації про властивості атомів та їх іонів показав, що зв'язати їх воедино і узагальнити можна, вивісивши представлення про ефективні іонні радіуси R_U . Системи рівнянь, що пов'язують величину R_U з електронною густиною на орбіталях атомів дозволяють розрахувати перерозподіл електронної густини на гібридних орбіталях і подолати труднощі сучасних теорій міжатомної взаємодії [7].

Найбільш корисним при пошуках форми графічного розв'язку задачі про зв'язок R_U з n виявився взаємозв'язок $tg\alpha = \frac{\Delta \log R_U}{\Delta n}$ і електронегативності, фіксуючи положення прямих в координатах $\log R_U = f(n)$.

Добре узгодження комплексу дослідних даних з величинами R_U та $tg\alpha$ дає постульована залежність:

$$\log R_{UA}^x = \log R_{UA}^0 - xtga, \quad (1)$$

де R_U^0 – радіус атомів в незбудженому стані; x – валентність.

Корисність таких рівнянь визначається тим, наскільки їх використання дозволяє отримати досить точний і фізично обґрунтований результат міжатомної взаємодії. Наявність мінімальної міжатомної відстані d_{min} при утворенні хімічного зв'язку і двох можливих значень Z_{ef} для міжатомних відстаней $d_i > d_{min}$ з позицій кристалохімічного підходу обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при зміні іонності та ковалентності.

Основним недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані між атомами А і В менші від значення d_{min} і розраховувати заряд іонів по діаграмах залежності ефективних зарядів Z_{ef} від міжатомних відстаней неможливо. Подолати труднощі можна, перевівши кристалохімічну систему на мову квантової хімії. Необхідно врахувати, що в зоні зв'язуючих локалізованих орбіталей сферична симетрія електронної густини порушена і для $d_i > d_{min}$ утворення зв'язків (А-В) супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії і цей зв'язок стає донором.

Таким чином при $d_i \neq d_{min}$ ефективні значення зарядів мають змінюватися. Вилучення $(+\Delta e)$ електронів чи їх локалізація $(-\Delta e)$ змінюють значення зарядів, які має дана пара при $d_i = d_{min}$, тобто $Z_{ef}A(B) = Z_{min}A(B) + \left(\frac{\Delta e}{Z}\right)$.

При такому підході система рівнянь типу (1) дозволяє узгодити теоретичну частину з експериментальною і була розв'язана при всіх можливих значеннях d_i в розглянутих сполуках. Таким чином, в результаті врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу, вираз для енергії дисоціації хімічних зв'язків D_i набуває виду:

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

де $R_{UA(B)}^0, R_{UB}^0$ – як і раніше радіуси атомів в незбудженому стані;

R_{UA}, R_{UB} – ефективні радіуси іонів атомів А, В;

d_i – міжатомна відстань i -зв'язку;

i – кількість нееквівалентних міжатомних відстаней в розглядуваних сполуках;

C_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії (вимірюється в електронвольтах);

C_2 – залежить від типу кристалічної структури (безрозмірний).

Враховуючи приведені зауваження, в даній роботі були проведені розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів, енергій дисоціації для хімічних зв'язків φ_i на різних міжатомних віддальах d_i , різних структурних модифікацій $Bi-Cd-Sb$. В приведених таблицях 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 $Bi-Bi$.

Параметри \ НГО $Bi-Bi$	$Bi-Bi$					
	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
$R_{ij}^{Bi}(\text{Å})$	1.40	1.45	1.50	1.55	1.60	1.65
$\Delta q_i(\varphi_i)$	+ 0.85	+ 0.7	+ 0.5	+ 0.3	+ 0.1	- 0.1
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	2.854	2.755	2.663	2.577	2.497	2.421

Таблиця 2

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
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	1.853	1.789	1.730	1.674	1.622	1.572

Таблиця 3

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
$D(\varphi_i) \text{ ev}$	2.232	2.252	2.177	2.107	2.041	1.980

Таблиця 4

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

Параметри \ НГО Cd-Bi	Cd-Bi					
	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
$R_U^{Cd}(\text{Å})$	1.32	1.37	1.43	1.49	1.54	1.60
$R_U^{Bi}(\text{Å})$	1.48	1.53	1.57	1.61	1.66	1.70
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.62	0.42	0.25	0.07	-0.1	-0.2
$D(\varphi_i) \text{ eV}$	2.256	2.179	2.108	2.042	1.979	1.920

Таблиця 5

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

Параметри \ НГО Bi-Sb	Bi-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
$R_U^{Bi}(\text{Å})$	1.49	1.54	1.58	1.64	1.69	1.74
$R_U^{Sb}(\text{Å})$	1.31	1.36	1.42	1.46	1.51	1.56
$\Delta q_i(\varphi_i)$	0.57	0.35	0.2	-0.05	-0.25	-0.45
$D(\varphi_i) \text{ eV}$	2.568	2.480	2.396	2.322	2.250	2.182

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
$R_U^{Cd}(\text{Å})$	1.42	1.48	1.53	1.6	1.65	1.71
$R_U^{Sb}(\text{Å})$	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
$D(\varphi_i) \text{ eV}$	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 інтервалі міжатомних відстаней $3 \leq d_i \leq 3.1$ в структурних різновидах Bi-Sb міняє знак. Аналогічно ведуть себе і структурні різновиди Bi-Cd, але вже в інших інтервалах $3.1 \leq d_i \leq 3.2$.

Це означає, що хімічні зв'язки можуть за певних умов бути як донорними так і акцепторними. Це підтверджує експериментально встановлений факт [3], що в сполуках вісмут має різні ступені окиснення від -3 до +5.

Використання отриманих результатів досліджень дають можливість прогнозувати форму ліквідусу, а значить і тип плавлення та перегрупування атомів в розплавах [8] отриманого матеріалу.

Висновки

1. Побудована схема розподілу фазових областей *Bi-Cd-Sb*.
2. Досліджено ізотермічні перерізи *Bi-Cd-Sb* при різних температурах, що дозволили зробити поділ потрійної системи *Cd-Bi-Sb* на шість впорядкованих підсистем і розглядати міжатомну взаємодію з позицій діаграм стану та хімічного зв'язку.
3. Проведені розрахунки параметрів хімічного зв'язку в потрійних системах *Bi-Cd-Sb* в залежності від міжатомних відстаней для різних структурних модифікацій.
4. Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів нових матеріалів на основі *Bi-Cd-Sb*.

Література

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
2. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Marenkin S.F. (2003). Cadmium Antimonide: chemical Bonding and Technology. *Inorganic Materials*, 39 (2), 59 – 67.
3. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Моделі хімічного зв'язку Bi_2Te_3 . // Термоелектрика. – 2017. – №3. – С. 13 – 22.
4. Hansen M., Anderko K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed. New York: McGraw-Hill, p. 118.
5. Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Різак В. М., Худолій В. О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211 с.
6. Маник О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві // Україна, Чернівці: Прут. – 1999. – 432 с.
7. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію // Термоелектрика. – 2018. – №4. – С. 14 – 28.
8. Єрмоєнко О.І., Маник О.М., Раранський М.Д. Дослідження особливостей хімічного зв'язку в кристалах твердих розчинів системи *CdSb-ZnSb*. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. 2005. Випуск 268. С. 109 – 112.

Надійшла до редакції: 26.04.2023.

Manyk O.M., Cand.Sc (Phys-Math)¹

Manyk T.O., Cand.Sc. (Phys-Math)²

Bilynskyi-Slotylo V.R., Cand.Sc. (Phys-Math)¹

¹ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine;

e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua, slotulo@gmail.com

² Military 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.

4. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *Bi-Cd-Sb*

A comprehensive approach has been developed for the construction of theoretical models of ordered alloys of ternary systems based on Bi-Cd-Sb. A diagram of distribution of phase regions and isothermal sections based on intermediate binary compounds Bi-Cd, Bi-Sb, Cd-Sb in the Bi-Cd-Sb system have been constructed. Calculations of effective radii, redistribution of electron density and dissociation energy of non-equivalent chemical bonds depending on interatomic distances in the Bi-Cd-Sb ternary system are presented.

Key words: theoretical models, chemical bond, effective radii, dissociation energy, state diagrams, non-equivalent hybrid orbitals (NHO).

References

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
2. Ashcheulov A.A., Manik O.N., Marenkin S.F. (2003). Cadmium Antimonide: chemical Bonding and Technology. *Inorganic Materials*, 39 (2), 59 – 67.
3. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2017). Models of Bi_2Te_3 chemical bond. *J. Thermoelectricity*, 3, 13 – 22.
4. Hansen M., Anderko K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed. New York: McGraw-Hill, p. 118.
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. (1999). *Bahatofactoryni pidhid v teortetychnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach in theoretical materials science]*. Chernivtsi: Prut [in Ukrainian].
7. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2018). Theoretical models of ordered alloys of cadmium antimonide. *J. Thermoelectricity*, 4, 4 – 30.
8. Yeryomenko O.I., Manyk O.M., Raranskyi M.D. (2005). Study of chemical bonding features in solid solution crystals of the $CdSb-ZnSb$ system. *Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics. Electronics*, 268, 109 – 112.

Submitted: 26.04.2023.

Рибчаков Д.Є.

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



Рибчаков Д.Є.

ВИКОРИСТАННЯ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ОПТИМІЗАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *Bi-Te* ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ

У статті наводяться основні типи комп'ютерних моделей, які застосовуються для дослідження термоелектричних матеріалів. Наводиться опис фізичної та математичної моделей вирощування кристалів, та метод застосування моделей вирощування кристалів для оптимізації технології виготовлення термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*, та термоелектричні параметри виготовлених термоелектричних матеріалів. Бібл. 5. Рис. 4.

Ключові слова: вертикальна зонна плавка, термоелектричний матеріал, комп'ютерна модель.

Вступ

У добу технологічного прогресу та високих вимог до ефективності виробництва, комп'ютерне моделювання стає незамінним інструментом для розробки та вдосконалення нових матеріалів і технологій. Однією з областей, де це особливо актуально, є виробництво термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки, оскільки вказаний метод є основним в масовому виробництві термоелектричної продукції [1–2]. Переваги використання комп'ютерного моделювання в цьому контексті є очевидними і відчутними на кожному етапі процесу.

Актуальність роботи – полягає в впровадженні комп'ютерних методів в технологічні режими виготовлення термоелектричних матеріалів, що забезпечить скорочення матеріальних затрат та часу на процес покращення матеріалу.

Мета роботи – розробка комп'ютерного підходу для оптимізації технологічних режимів виготовлення термоелектричних матеріалів

Комп'ютерні моделі в термоелектриці

Основними типами моделей, які використовуються у дослідженнях термоелектричних матеріалів є:

- Кінетичні моделі: Ці моделі описують динаміку росту кристалів відповідно до законів фізичної хімії та теплопередачі. Вони враховують дифузійні процеси, масоперенос, теплопередачу тощо.

- Моделі флюксу: Ці моделі досліджують переміщення та взаємодію атомів або молекул у фазі розплаву, зокрема враховують флюкс реагентів та продуктів.
- Молекулярна динаміка: В цих моделях атоми чи молекули розглядаються окремо, і їхні рухи моделюються з використанням фізичних законів.
- Комп'ютерне моделювання переносу маси та тепла: Ці моделі описують взаємодію реагентів з поверхнею кристалу, дифузійні процеси, теплові потоки тощо.
- Моделі вирощування кристалів: Ці моделі вивчають ріст кристалів, враховуючи різні параметри процесу, такі як температура, швидкість росту, концентрація реагентів.

Опис комп'ютерної моделі

Використання комп'ютерних моделей вирощування кристалів є найбільш перспективним рішенням для оптимізації технологічного режиму вирощування термоелектричного матеріалу. Ці моделі враховують різні параметри та умови вирощування кристалу, такі як температура, швидкість росту, концентрація реагентів тощо. Вони базуються на фізичних принципах дифузії, теплопередачі та інших процесах, які відбуваються під час зонної плавки. Дані моделі можуть надати інформацію про те, як рухається фронт кристалізації, які фактори впливають на його форму та швидкість формування. Форма фронту кристалізації є одним з ключових параметрів, який впливає на якість отриманого термоелектричного матеріалу. Найбільш сприятливим для вирощування монокристалів з малою кількістю структурних дефектів є плоский фронт кристалізації, оскільки на опуклому у розплав або увігнутому у кристал фронті кристалізації випадкові кристалічні зародки (домішкові зародки) будуть рости сумісно з основним, а на плоскому фронті кристалізації формується рівномірний та стабільний ріст кристалів з мінімальною кількістю дефектів[3 – 5].

На основі фізичної моделі вертикальної зонної плавки була створена комп'ютерна модель для дослідження формування форми фронту кристалізації для знаходження оптимальних розмірів нагрівника під конкретний термоелектричний матеріал на основі *Bi-Te*. Фізична модель вертикальної зонної плавки представлена на рис. 1.

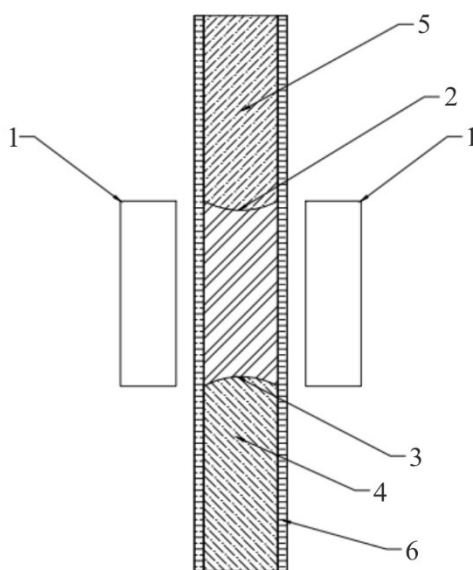


Рис. 1. Фізична модель: 1 – нагрівники, 2 – границя фронту розплаву, 3 – границя фронту кристалізації, 4 – матеріал в твердій фазі(монокристал), 5 – матеріал в твердій фазі(полікристал), 6 – кварцова ампула.

Комп'ютерна модель створена за допомогою програмного забезпечення Comsol Multiphysics. Вона являє собою класичну систему диференціальних рівнянь теплопровідності доповнену залежностями фізичних властивостей досліджуваного матеріалу. Побудована комп'ютерна модель дозволяє змінювати геометричні, температурні параметри і відстежувати формування фронту кристалізації. Результати моделювання залежності форми фронту кристалізації, термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*, від висоти нагрівника циліндричної форми приведено на рис. 2. Це дозволило визначити що плоский фронт є повністю сформованим при співвідношенні $h = 2.25 d$ для даного складу термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*. Для визначення впливу форми фронту кристалізації на параметри даного термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te* були виготовлені два злитка перший при співвідношенні $h = 2.25 d$, а другий $h = 1.5 d$. Термоелектричні параметри виготовленого матеріалу представлені на рис. 3, 4.

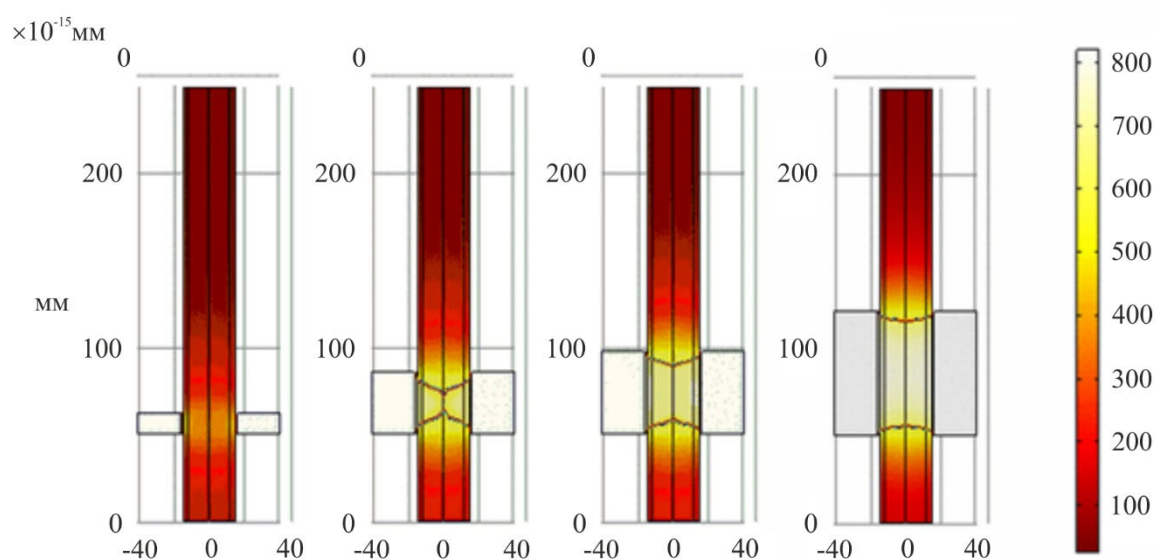
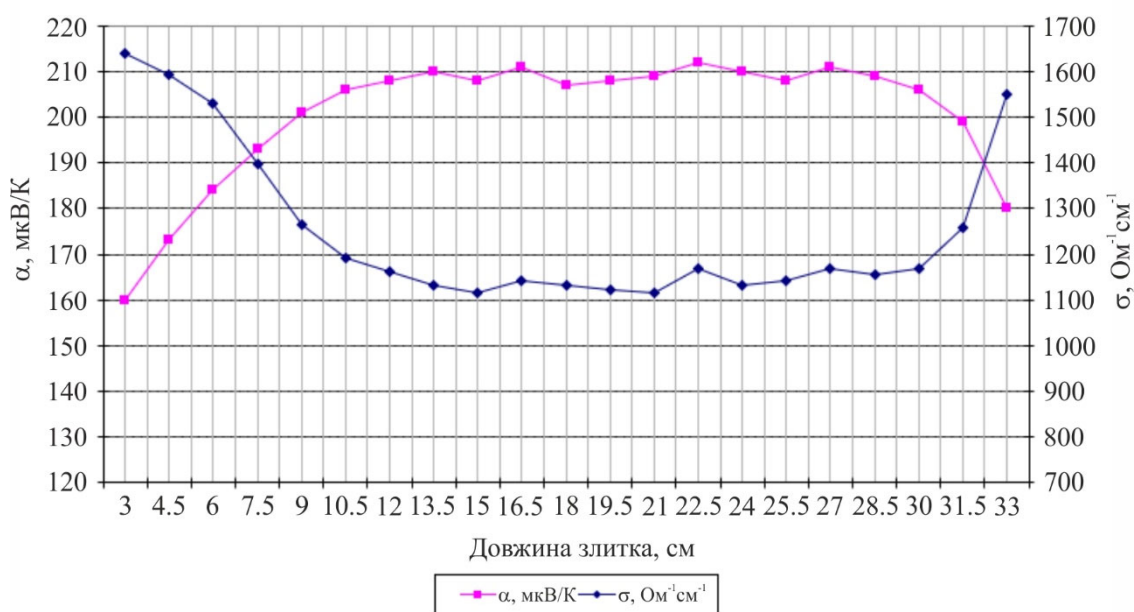
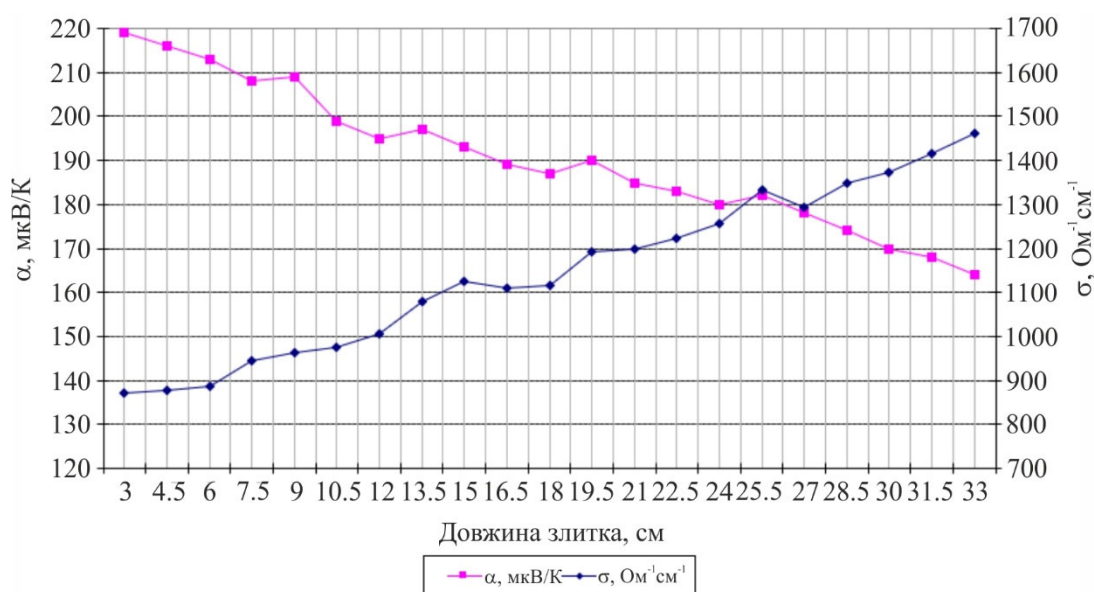


Рис. 2. Комп'ютерна модель зміни форми фронту кристалізації.

Рис. 3. Термоелектричні параметри, де $h = 2.25 d$.

Рис. 4. Термоелектричні параметри, де $h = 1.5 d$.

Як можна побачити з графіків плоский фронт кристалізації та відносно великий об'єм рідкої фази ($h = 2.25 d$) створюють однорідний матеріал з малою кількістю структурних дефектів по довжині всього злитку, в той час як матеріал отриманий при співвідношенні $h = 1.5 d$, характеризується неоднорідністю термоелектричних параметрів по довжині злитку. Оскільки в наш час є тенденція до збільшення об'ємів виробництва матеріалу шляхом збільшення діаметру ампул, відомі співвідношення вираховані в інших роботах не завжди зберігають свою актуальність. Саме тому доцільним є дослідження умов формування плоского фронту кристалізації, для кожного складу компонентів термоелектричного матеріалу, як підготовчий етап технологічного процесу, особливо це актуально при масовому виробництві термоелектричних матеріалів на підприємствах.

Слід зазначити, що залежно від складу компонентів, або при зміні технологічного устаткування може змінюватися і період формування плоского фронту кристалізації, що вимагатиме проведення додаткових досліджень для оптимізації нової технології та максимізації якості виготовленого термоелектричного матеріалу. Подібні дослідження зазвичай призводять до значних затрат часу та коштів на проведення експериментів, тому застосування подібних комп'ютерних моделей для оптимізації даного процесу дозволяє значно скоротити матеріальні затрати та час необхідні для оптимізації технології виготовлення.

Висновки

Використання комп'ютерного моделювання в виробництві термоелектричних матеріалів отриманих методом вертикальної зонної плавки дозволяє забезпечити більш швидкий, ефективний та інноваційний процес розробки та виготовлення. Це значно скорочую час та матеріальні затрати на експерименти та відкриває нові можливості для створення високоефективних матеріалів, які можуть знайти широке застосування у виробництві термоелектричних пристроїв та систем, що використовують відновлювальні джерела енергії та теплові потоки.

Автор виражає подяку академіку НАНУ Анатичуку Л.І. за надану тему досліджень.

Література

1. Enrique Maciá “Thermoelectric Materials: Advances and Applications”, CRC Press 05/2015, ISBN 9789814463522.
2. D.K.C. MacDonald, “Thermoelectricity: An Introduction to the Principles”, Dover Publications [Dover books on Physics], 2006, ISBN: 978-0486453040
3. Neubert M, Rudolph P. Progress in crystal growth and characterisation; 2001. p. 119 – 185.
4. Ніцович О.В. Дослідження умов формування плоского фронту кристалізації при вирощуванні термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки // Термоелектрика. – 2018. – №3. – С. 76 - 82.
5. Ніцович О.В. Комп'ютерне моделювання процесу кристалізації Bi_2Te_3 при наявності електричного струму // Термоелектрика. – 2018. – №5. – С. 12 - 21.

Надійшла до редакції: 27.02.2023.

Rybchakov D.E.

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

USE OF COMPUTER SIMULATION FOR OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL MODES OF MANUFACTURING THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON *Bi-Te* OBTAINED BY VERTICAL ZONE MELTING METHOD

The article presents the main types of computer models used for the study of thermoelectric materials. A description of physical and mathematical models of crystal growth, and a method of using crystal growth models to optimize the technology of manufacturing thermoelectric material based on Bi-Te, and thermoelectric parameters of manufactured thermoelectric materials are given. Bibl. 5. Fig. 4.

Key words: vertical zone melting, thermoelectric material, computer model.

References

1. Enrique Maciá “Thermoelectric Materials: Advances and Applications”, CRC Press 05/2015, ISBN 9789814463522.
2. D.K.C. MacDonald, “Thermoelectricity: An Introduction to the Principles”, Dover Publications [Dover books on Physics], 2006, ISBN: 978-0486453040
3. Neubert M, Rudolph P. Progress in crystal growth and characterisation; 2001. p. 119 – 185.
4. Nitsovich O.V. (2018). Research on the conditions of forming a flat crystallization front when growing Bi_2Te_3 based thermoelectric material by vertical zone melting method. *J. Thermoelectricity*, 3, 76 – 82.
5. Nitsovich O.V. (2018). Computer simulation of Bi_2Te_3 crystallization process in the presence of electrical current. *J. Thermoelectricity*, 5, 12 – 21.

Submitted: 27.02.2023.

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}

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: anatykh@gmail.com

КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЄКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО КОНДЕНСАТОРА ЛЕГЕНЕВОГО ПОВІТРЯ З ТЕРМОСТАТУВАННЯМ ЗІБРАНОГО КОНДЕНСАТУ

Запропоновано нову конструкцію термоелектричного конденсатора легеневого повітря, у якій використано додаткову термостатовану камеру для збирання конденсованої вологи. Це дозволяє підтримувати температуру зібраного конденсату на заданому допустимому рівні для запобігання його переохолодженню і стандартизації умов зберігання. Наведено фізичну модель та комп'ютерну моделі приладу, визначено розподіли температури та швидкості руху повітря у пробірці для збирання конденсату в залежності від температур робочої та додаткової камер, а також вологості, температури та об'єму видихуваного повітря. Наведено результати розрахунків холодопродуктивності термоелектричних модулів, необхідної для забезпечення заданих режимів роботи приладу. Бібл. 7, рис. 9.

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

Вступ

Вирішальну роль у подоланні пандемії коронавірусної хвороби COVID-19, спричиненої важким гострим респіраторним синдромом коронавірусу SARS-CoV-2, 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 – 3]. Зазвичай, для збору конденсату використовуються спеціальні пристрої – конденсатори, у яких пари з повітря, що видихається людиною, конденсуються при температурі від 0 до – 70 °С та збирається у ємність для подальших досліджень методом RT-PCR [4]. 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, дорогавартісними, з недостатнім регулюванням і підтримкою робочої температури, а також наявністю небезпечних холодоагентів. 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. У роботі [5] наведено результати комп'ютерного проектування термоелектричного приладу для збирання конденсату видихуваного повітря з точно регульованими температурами конденсації, нижчими від $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і близькими до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ без використання сухого льоду.

Однак, у деяких випадках важливим є також, щоб зібраний конденсат не замерзав та не переохолоджувався, тому що це може негативно впливати на результати досліджень [6]. Для такого випадку може бути використана схема приладу з окремою термостатованою камерою, у якій збирається конденсована волога.

Метою цієї роботи є комп'ютерне проектування та розробка конструкції термоелектричного конденсатора легеневого повітря з термостатуванням зібраного конденсату.

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

Фізична модель блоку охолодження термоелектричного конденсатора легеневого повітря з окремою термостатованою камерою, у якій збирається конденсована волога, наведена на рис. 1.

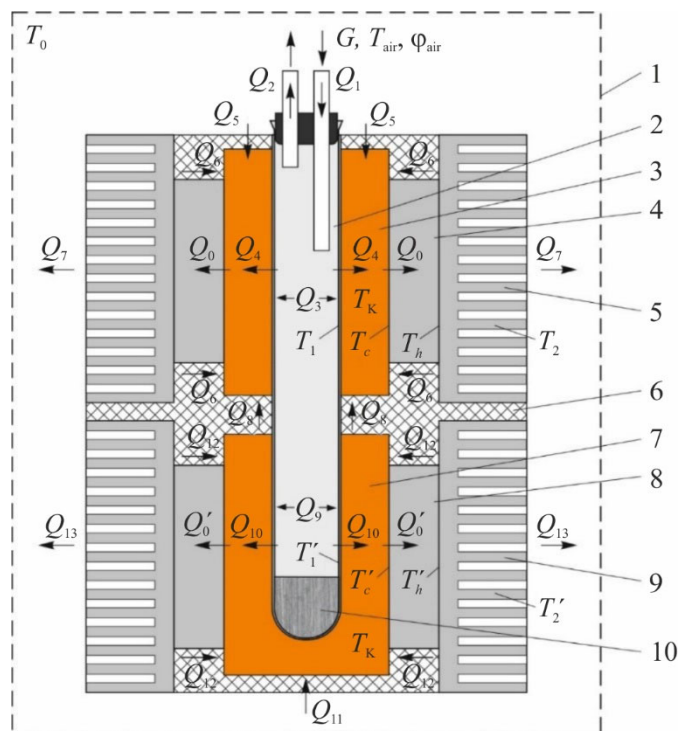


Рис. 1. Фізична модель блоку охолодження термоелектричного приладу для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною: 1 – термостат (корпус приладу); 2 – пробірка для збирання конденсату; 3 – робоча камера; 4, 8 – термоелектричні модулі; 5, 9 – повітряні теплообмінники; 6 – теплова ізоляція; 7 – додаткова камера охолодження; 10 – зібрана волога.

На рис. 1:

$G, T_{\text{air}}, \varphi_{\text{air}}$ – витрата, температура та відносна вологість повітря, що видихається пацієнтом;

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, Q_9 – теплота, що виділяється у пробірці при конденсації парів видихуваного повітря;

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

Q_5 – натікання тепла до робочої камери охолодження з оточуючого середовища через теплову ізоляцію;

Q_6 – натікання тепла до робочої камери охолодження з повітряних теплообмінників через теплову ізоляцію;

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

Q_8 – натікання тепла від додаткової камери охолодження до робочої камери через теплову ізоляцію;

Q_{10} – тепловий потік, що передається від стінок пробірки до додаткової камери охолодження;

Q_{11} – натікання тепла до додаткової камери охолодження з оточуючого середовища через теплову ізоляцію;

Q_{12} – натікання тепла до додаткової камери охолодження з повітряних теплообмінників через теплову ізоляцію;

Q_{13} – тепловий потік, що відводиться з повітряних теплообмінників додаткової камери охолодження у оточуюче середовище;

Q_0, Q'_0 – холодопродуктивність термоелектричних модулів робочої та додаткової камер охолодження;

T_1, T'_1 – температури стінок пробірки у робочій та додатковій камерах охолодження;

T_c, T'_c – температура холодної сторони термоелектричних модулів робочої та додаткової камер охолодження;

T_h, T'_h – температура гарячої сторони термоелектричних модулів робочої та додаткової камер охолодження;

T_2, T'_2 – температура повітряних теплообмінників робочої та додаткової камер охолодження;

T_0 – температура оточуючого середовища (корпусу приладу).

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: кг/м³);
- C_p – питома теплоємність при постійному тиску (одиниця СІ: Дж/(кг·К));
- T – абсолютна температура (одиниця СІ: К);
- $\mathbf{u}_{\text{trans}}$ – вектор швидкості поступального руху (одиниця СІ: м/с);
- \mathbf{q} – тепловий потік теплопровідністю (одиниця СІ: Вт/м²);
- \mathbf{q}_r – тепловий потік випромінюванням (одиниця СІ: Вт/м²);
- 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 змодельовати 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 вологи, тоді як температура використовується для визначення умов насичення для концентрації пари. Цей модуль синхронізує функції інтерфейсів теплопередачі та транспортування вологи:

- 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 вологи;
- обчислює джерело прихованого тепла через потоки випаровування та конденсації на поверхнях і додає його в рівняння теплопередачі.

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 [7] 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. 2 показано типовий розподіл температури у пробірці для збирання конденсату. Для наведеного випадку було використано наступні вхідні параметри: температура робочої камери – 223.15 К; температура додаткової камери – 273.15 К; температура повітря, що видихається людиною – 306.65 К; вологість видихуваного повітря – 90 %; середня швидкість повітря на вході до пробірки – еквівалента 18 видихам за хвилину з об'ємом повітря 0.5 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.

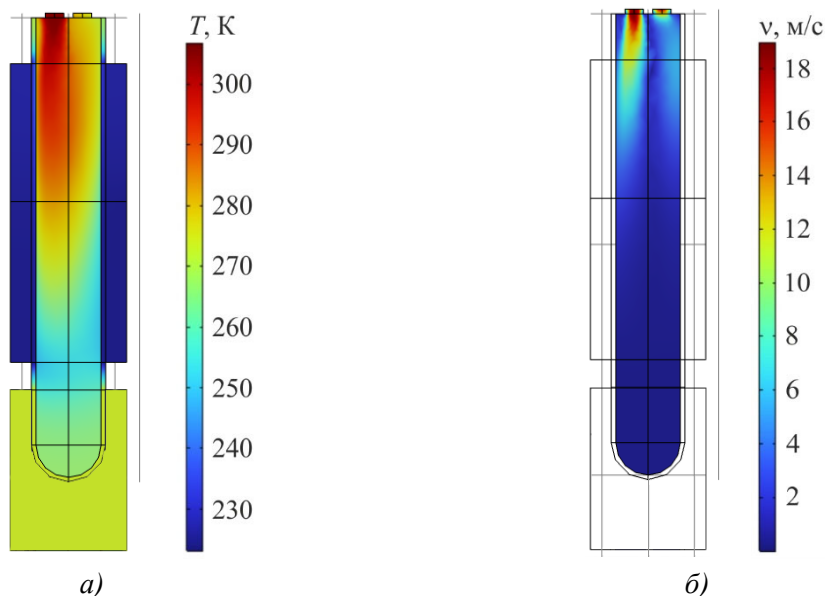


Рис. 2. Типові розподіли температури (а) та швидкості руху повітря (б) в пробіріці для збирання конденсату видихуваного повітря.

На рис. 3, 4 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.

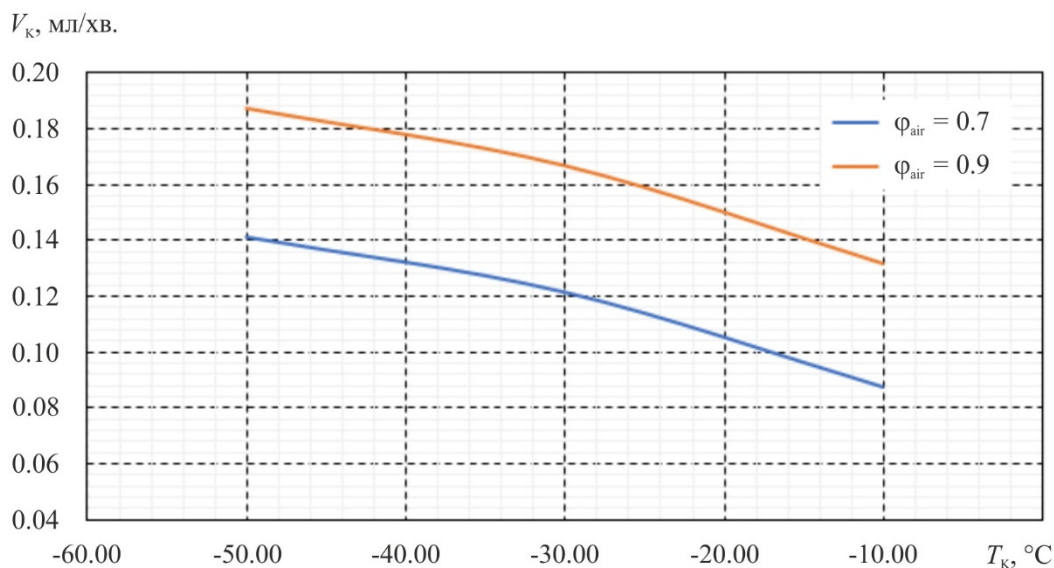


Рис. 3. Залежності швидкості збирання конденсату V_K від температури у робочій камері T_K для різних значень відносної вологості повітря, що видихається (температура додаткової камери охолодження – 0 °С; температура видихуваного повітря – 33.5 °С; витрата повітря – еквівалентна 18 видихам за хв. при об'ємі видиху 0.5 л).

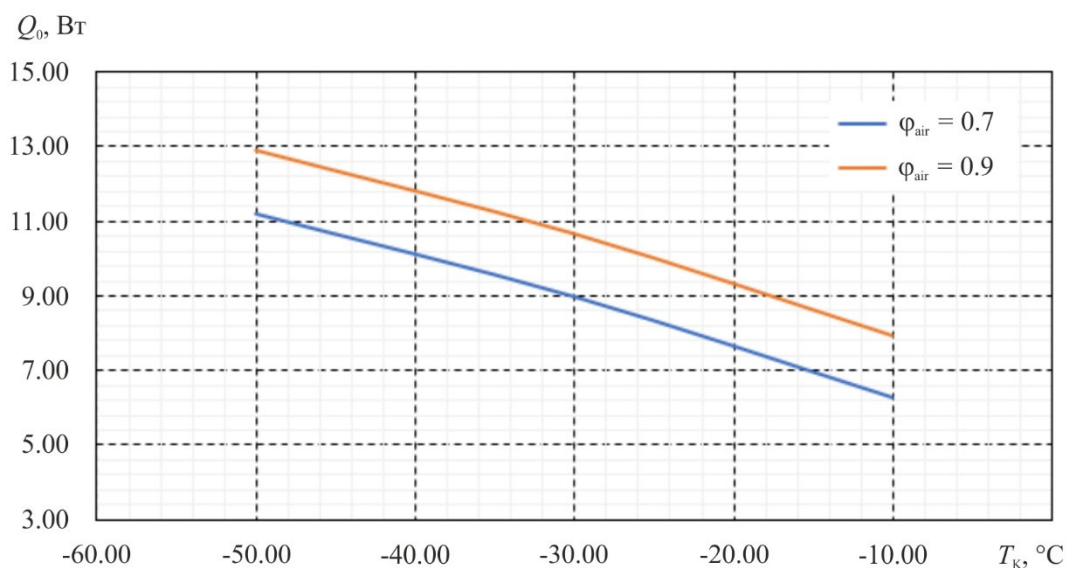


Рис. 4. Залежності теплової потужності Q_0 , яку необхідно відвести від робочої камери, від температури у робочій камері T_k для різних значень відносної вологості повітря, що видихається (температура додаткової камери охолодження -0°C ; температура видихуваного повітря -33.5°C ; витрата повітря – еквівалентна 18 видихам за хвилину при об'ємі видиху 0.5 л).

На рис. 5 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%), а на рис. 6 – відповідну залежність теплової потужності Q_0 , яку необхідно відвести від робочої камери для забезпечення таких робочих режимів.

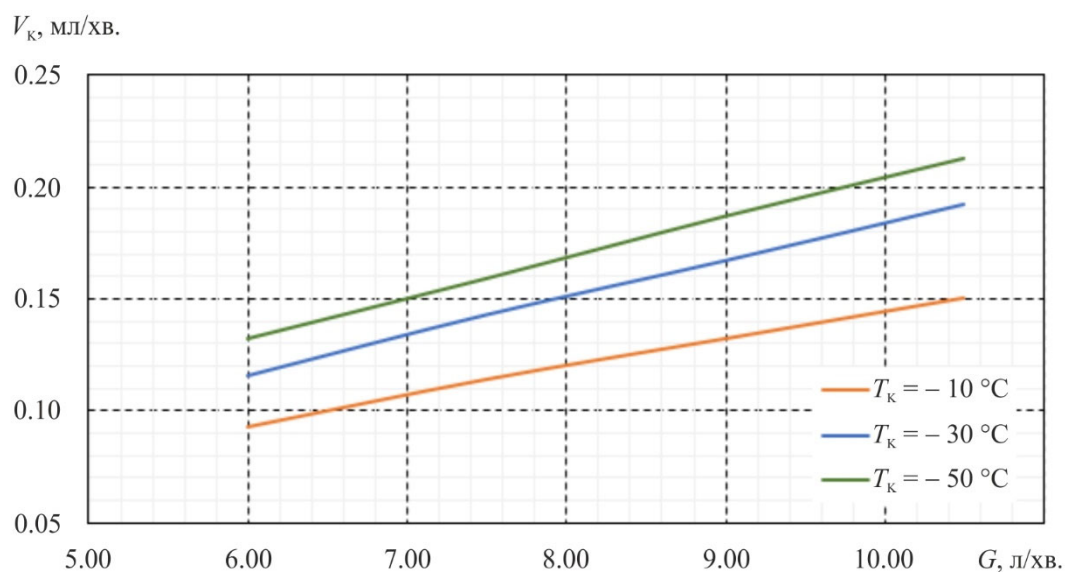


Рис. 5. Залежності швидкості збирання конденсату V_k від витрати видихуваного повітря G для різних значень температури робочої камери T_k (при температурі видихуваного повітря 33.5°C , його відносній вологості 90% та температурі додаткової камери охолодження -0°C).

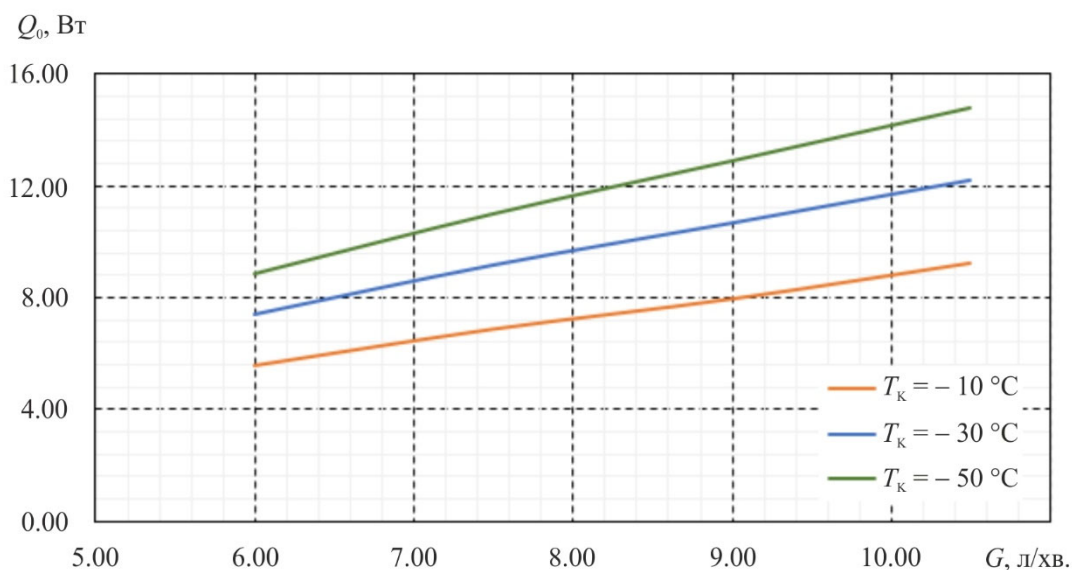


Рис. 6. Залежності теплової потужності Q_0 , яку необхідно відвести від робочої камери, від витрати видихуваного повітря G для різних значень температури робочої камери T_K (при температурі видихуваного повітря $33.5\text{ }^\circ\text{C}$, його відносній вологості 90% та температурі додаткової камери охолодження $-0\text{ }^\circ\text{C}$).

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.

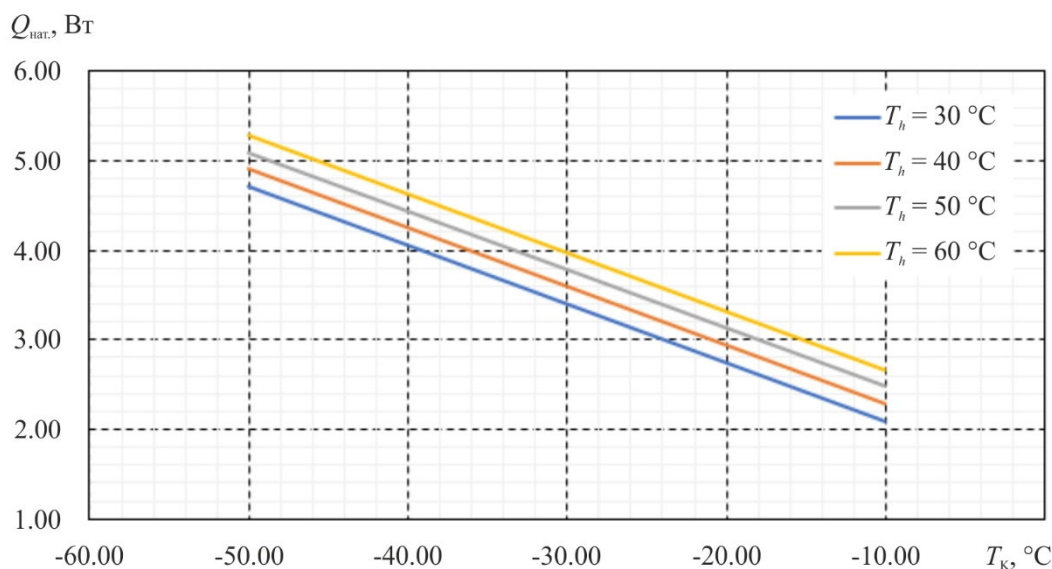


Рис. 7. Залежності натікань тепла з оточуючого середовища до робочої камери $Q_{\text{нат.}}$ від температури робочої камери T_K для різних значень температури гарячої сторони термоелектричного модуля (температура додаткової камери $-0\text{ }^\circ\text{C}$).

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 теплот: Q_5 – натікання тепла до робочої камери з оточуючого середовища через теплову ізоляцію, Q_6 – натікання тепла до робочої камери з повітряних теплообмінників через теплову ізоляцію та Q_8 – натікання тепла від додаткової камери охолодження до робочої камери через теплову ізоляцію. Результати розрахунків наведено на рис. 7.

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 робочої камери $Q_{0\text{заг.}}$. Від її температури для різних значень температури гарячої сторони модуля (рис. 8).

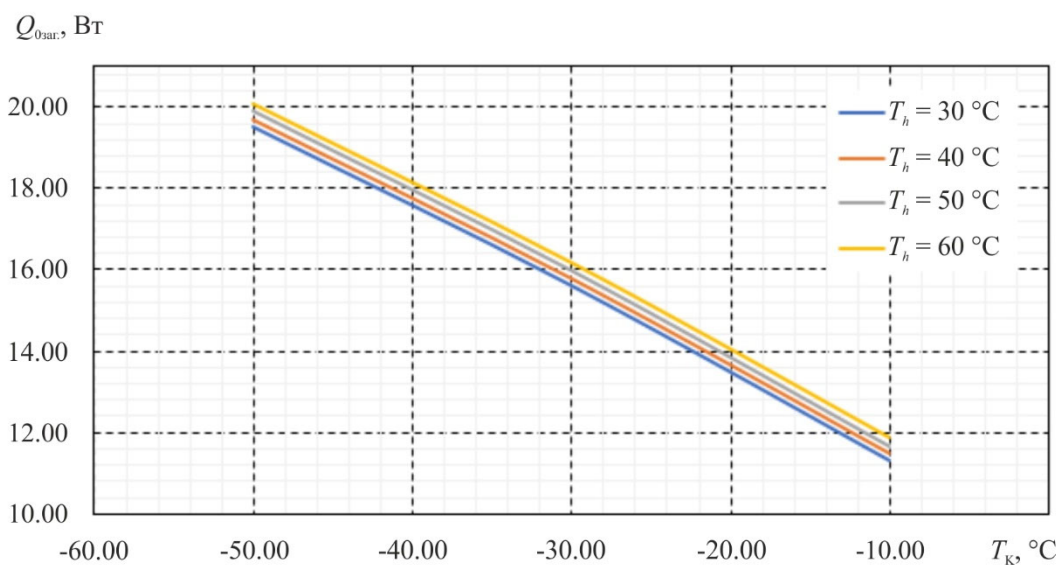


Рис. 8. Залежності холодопродуктивності термоелектричного модуля робочої камери $Q_{0\text{заг.}}$ від її температури T_K для різних значень температури гарячої сторони термоелектричного модуля (температура додаткової камери -0 °C).

Таким чином, для забезпечення необхідних режимів робочої камери приладу (температур нижче -20 °C) при споживаній потужності термоелектричного модуля Алтек-2 близько 145 Вт та холодопродуктивності до 20 Вт необхідна система теплообміну, що відводить близько 165 Вт тепла з перепадом температури відносно оточуючого середовища не вище 15 °C. При цьому термостатування додаткової камери не вимагає таких низьких температур і може бути виконане за допомогою стандартних термоелектричних модулів охолодження.

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 конденсатора легеневого повітря, у якому використано додаткову термостатовану камеру для збирання конденсованої вологи, яка дозволяє підтримувати температуру зібраного конденсату на заданому рівні, відмінному від температури у робочій камері охолодження.

2. Розраховано залежності розподілів температури та швидкості руху повітря у пробірці для збирання конденсату від температур робочої та додаткової камер, а також вологості, температури та об'єму видихуваного повітря, величин натікань тепла з оточуючого середовища.
3. Встановлено, що зниження температури робочої камери до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при температурі додаткової камери $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) дозволяє досягнути швидкості збирання конденсату $0.13 - 0.21\text{ мл/хв}$. При цьому для забезпечення необхідного робочого режиму холодопродуктивність термоелектричних модулів робочої камери повинна складати $19 - 20\text{ Вт}$.

Література

1. Hunt John (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. Konstantinidi Efstathia M., Lappas Andreas S, Tzortzi Anna S. and Behrakis Panagiotis K.(2015). Exhaled breath condensate: technical and diagnostic aspects.*Scientific World Journal*, V. 2015, Article ID 435160, 25 pages.
5. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Lysko V.V. (2022). Computer design of a thermoelectric pulmonary air condenser for diagnostics of coronavirus and other diseases. *J. Thermoelectricity*, 1, 65 – 72.
6. Zamuruyev K.O., Borrás E., Pettit D.R., Aksenov A.A., Simmons J.D., Weimer B.C., Schivo M., Kenyon N.J., Delplanque J.P., Davis C.E. (2018). Effect of temperature control on the metabolite content in exhaled breath condensate. *Anal Chim Acta*. May2; 1006:49-60. doi: 10.1016/j.aca.2017.12.025.
7. 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: 29.03.2023.

Anatyshuk 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;

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

COMPUTER DESIGN OF A THERMOELECTRIC PULMONARY AIR CONDENSER WITH THERMOSTATING OF COLLECTED CONDENSATE

A new design of a thermoelectric pulmonary air condenser is proposed, in which an additional thermostated chamber is used to collect condensed moisture. This allows maintaining the temperature of the collected condensate at a given permissible level to prevent its hypothermia and standardize the storage conditions. The physical model and computer model of the device are presented, the distribution of temperature and velocity of air movement in the condensate collection tube is determined depending on the temperatures of the working and additional chambers, 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. Hunt John (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. Konstantinidi Efstathia M., Lappas Andreas S, Tzortzi Anna S. and Behrakis Panagiotis K. (2015). Exhaled breath condensate: technical and diagnostic aspects. *Scientific World Journal*, V. 2015, Article ID 435160, 25 pages.
5. Anatyhuk L.I., Kobylianskyi R.R., Lysko V.V. (2022). Computer design of a thermoelectric pulmonary air condenser for diagnostics of coronavirus and other diseases. *J. Thermoelectricity*, 1, 65 – 72.
6. Zamuruyev K.O., Borrás E., Pettit D.R., Aksenov A.A., Simmons J.D., Weimer B.C., Schivo M., Kenyon N.J., Delplanque J.P., Davis C.E. (2018). Effect of temperature control on the metabolite content in exhaled breath condensate. *Anal Chim Acta*. May 2; 1006: 49 – 60. doi: 10.1016/j.aca.2017.12.025.
7. 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: 29.03.2023.

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

До рукопису додається:

1. Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.
2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – [Договір.pdf](#)). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згодні з умовами договору.

3. Відомості про кожного з авторів – прізвище, ім'я, по-батькові повністю, посада, місце роботи, вчене звання, вчена ступінь, контактна інформація (телефон, адреса електронної пошти), код ORCID (за наявності). Відомості про авторів подаються:

авторами з України трьома мовами – українською, російською та англійською;

авторами з країн СНД двома мовами – російською та англійською;

авторами з далекого зарубіжжя – англійською мовою.

4. Носій інформації з текстом статті, рисунками, таблицями, відомостями про авторів в електронному вигляді.

5. Кольорова фотографія автора(ів). Чорно-білі фотографії редакція журналу не приймає. При

числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться.

Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

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

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

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

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЛІТЕРАТУРА – джерела мовою оригіналу, оформлені відповідно до українського стандарту бібліографічного опису ДСТУ 8302:2015. За допомогою VAK.in.ua (<http://vak.in.ua>) Ви можете автоматично, швидко і легко оформити Ваш «Список використаних джерел» відповідно до вимог Державної атестаційної комісії (ДАК) України та оформити посилання на наукові джерела в Україні зрозуміло та уніфіковано. У цьому порталі полегшено процедури оформлення наукових джерел при написанні Ваших публікацій, дисертацій та інших наукових робіт.

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

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

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

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

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

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

○ 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*. Материали XVII Международного форума по термоэлектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновцы, 2017. 64 с.

Автореферати дисертацій

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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

