

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 3

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: 24.09.2023 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

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

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2023

ЗМІСТ

Теорія

- Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р.* Теоретичні моделі впорядкованих сплавів потрібних систем термоелектричних матеріалів. 5. Хімічний зв'язок та діаграми стану *Cd-Sb-Te* 5

Матеріалознавство

- Лисько В.В., Ніцович О.В.* Комп'ютерне моделювання процесу виготовлення плоских злитків термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки 18
- Через Р.Г. Порубаний О.М., Жукова А.С., Дубінін М.О., Панасюк Н.В.* Комп'ютерне проектування проникних функціонально-градієнтних матеріалів для термоелементів в режимі генерації електричної енергії 26

Метрологія і стандартизація

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Лисько В.В., Прибила А.В., Константинович І.А., Кобилянська А.К., Гаврилюк М.В., Бойчук В.В.* Методика калібрування термоелектричних сенсорів медичного призначення 36

Термоелектричне приладобудування

- Анатичук Л.І., Панасюк О.Л., Дьяченко П.А., Заремба А.В., Гаврилюк М.В., Кобилянський Р.Р., Лисько В.В.* Термоелектричний прилад для збирання конденсату видихуваного повітря 50
- Кобилянський Р.Р., Розвер Ю.Ю., Прибила А.В., Кобилянська А.К., Іваночко М.М.* Про медичні обмеження до режимів охолодження термоелектричних кондиціонерів 59

УДК 537.32

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук ¹

Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук ²

Білінський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук ¹

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

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

² Військово-технічний університет ім. Ярослава Домбровського,
вул. ген. Сільвестра Каліського, 2, Варшава 46, 00-908, Польща

e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ВПОРЯДКОВУВАНИХ СПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ.

5. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *Cd-Sb-Te*

Розроблено теоретичні моделі впорядкованих сплавів перспективних термоелектричних матеріалів потрійних систем на основі Cd-Sb-Te. Методами оберненої триангуляції побудовано ізотермічні перерізи та схеми розподілу фазових областей в потрійних системах з використанням бінарних діаграм стану вихідних компонентів (Cd-Sb; Cd-Te; Sb-Te). Представлено розрахунки ефективних радіусів міжатомної взаємодії, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації відповідних хімічних зв'язків, що формують кристалічну структуру Cd-Sb-Te в залежності від міжатомних віддалей.

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

Вступ

Потрійні системи телуридів та антимонідів все більше привертають увагу термоелектриків [1]. Це зумовлено наявністю ряду концентраційних та структурних особливостей в таких системах. Зі зміною концентрації вихідних елементів утворюються тверді фази змінного складу з кристалічною структурою від щільно упакованих кристалічних ґраток до шаруватих структур. Хімічний зв'язок в таких системах змінюється від металевого (у вихідних компонентів) до ковалентного (в сполуках) та проміжного (в твердих розчинах). Це приводить до фазових перетворень, процесів упорядкування в розплавах і сплавах, що формують фізико-хімічні властивості отримуваних матеріалів [2], [3]. При цьому всі технологічні питання синтезу нових матеріалів на основі потрійних систем доводиться розв'язувати експериментально. Причиною є те, що потрійні системи складні, нелінійні, а відомі розроблені теоретичні підходи для задач фазових перетворень простих систем уже не виявляють умов появи потрійних властивостей з перспективою їх зміни в потрібному напрямку. Послідовної теорії фазових перетворень з позицій хімічного зв'язку ще немає.

Саме тому для вирішення технологічних питань в потрійних системах необхідні нові підходи для вирішення задач комплексного, багатofакторного характеру. Їх розв'язок не під

силу окремим дисциплінам. Багатомірне осмислення цієї обставини вимагає нетрадиційного розуміння теорії і способів її застосування в цьому аналізі.

Особливої актуальності набуває питання яким чином загальні принципи можна плідно використати для аналізу реальних систем, для розв'язання конкретних, багатофакторних задач [4], [5].

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

Особливістю такого підходу є те, що ряд розглядуваних факторів пов'язані між собою і їх вплив на властивості досліджуваних матеріалів виявляється опосередковано через параметри теоретичних моделей. В цьому випадку розглядуваний підхід дозволяє розв'язувати обернену задачу як на кожному етапі зокрема, так і в цілому. При цьому в якості початкових умов вибирають значення параметрів фізичних величин, які мають мати отримувані матеріали, а результатом досліджень мають бути технологічні параметри режимів отримання цих матеріалів. Наявність такої інформації дає можливість описати теоретично процеси плавлення та кристалізації в потрійних системах *Cd-Sb-Te* та оптимізувати синтез нових матеріалів на їх основі.

Теоретичні моделі діаграм стану

При побудові теоретичної моделі *Cd-Sb-Te* необхідно було узагальнити результати досліджень фізико-хімічних властивостей та квантових закономірностей вихідних компонентів [6 – 8]. Наступний етап досліджень присвячений встановленню динаміки формування хімічного зв'язку шляхом аналізу міжатомної взаємодії у вихідних компонентах, бінарних системах вихідних компонентів (*Cd-Sb*; *Cd-Te*; *Sb-Te*) та ізотермічних перерізах потрійних систем *Cd-Sb-Te* при різних температурах.

Результати теоретичних досліджень особливостей хімічного зв'язку кадмію приведені в роботі [6]. Аналіз різнобічної інформації про кристалічну структуру, термодинамічні та квантові закономірності кадмію дав можливість встановити теоретичну модель хімічного зв'язку, визначити силові постійні мікроскопічної теорії, характеристичні температури, що необхідно враховувати при виборі технологічних рішень для отримання нових термоелектричних матеріалів на основі кадмію.

Наступний складовий елемент потрійної системи *Cd-Sb-Te* – сурма. Цей елемент може бути як складовим компонентом багатьох бінарних напівпровідникових сполук, так і широко використовуватись в якості легуючої добавки. Підвищена цікавість до цього елемента зумовлена наявністю в ньому поліморфних перетворень – його здатність співіснувати в декількох структурних формах при одному хімічному складі. Розв'язання проблеми поліморфних перетворень з позицій хімічного зв'язку веде до появи нових технологічних підходів отримання високоякісних матеріалів. У зв'язку з цим в роботі [7] були проведені дослідження особливостей хімічного зв'язку та можливостей застосування сурми в подальших технологічних розробках нових термоелектричних матеріалів. Аналіз кристалічної структури приведений в [7], показав, що в сполуках сурма проявляє ступінь окиснення – 3, + 3, + 5. Сурма також відома в чотирьох металічних алотропних (існуючих при різних тисках), та в трьох аморфних модифікаціях. При звичайних умовах стійкою є лише кристалічна ромбоєдрична структура. Існує також гексагональна модифікація сурми. Фізична природа їх виникнення ще не визначена.

Високочисті монокристали сурми пластичні при 293 К та крихкі при 233 К. В залежності від технології виготовлення ці матеріали характеризуються різними значеннями фізико-хімічних параметрів. Дослідження особливостей хімічного зв'язку і поліморфних модифікацій сурми [7] показали, що в інтервалі 200 – 1000 К розглянуті модифікації характеризуються наявністю тонкої структури хімічного зв'язку з нееквівалентними міжатомними відстанями. При цьому температура формування першої складової хімічного зв'язку гексагональної модифікації $T_{\text{гекс}}^{(1)}$ і температура плавлення $T_{\text{пл}}$ співпадають ($T_{\text{пл}} = T_{\text{гекс}}^{(1)} = 903 \text{ К}$). У випадку ромбоїдричної модифікації температура $T_{\text{ромб}}^{(1)}$ перевищує $T_{\text{пл}}$ і перша складова хімічного зв'язку формується в рідкій фазі з перегрівом. Це означає, що синтез нових матеріалів на основі сурми необхідно проводити з урахуванням тонкої структури хімічного зв'язку.

Завершує розгляд вихідних компонент досліджуваної потрійної системи – телур. Різнібічні дослідження телуру проведені в роботі [8], де приведено огляд експериментальних та теоретичних робіт, розглянуто кристалічну структуру, силові та енергетичні параметри телуру з позицій хімічного зв'язку. Відзначено, що телур – типічний розсіяний елемент. Має вісім стабільних і біля двадцяти нестійких штучно отриманих ізотопів. Телур знаходиться в VI групі і V періоді між селеном і полонієм, з якими подібний, хоча селен являється металоїдом, а полоній – металом. По періоду телур розміщений між сурмою та йодом, з яких сурма – метал, а йод – металоїд.

Телур відноситься до напівпровідникових речовин і кристалізується в гексагональній системі, утворюючи спіральні ланцюжки. Атоми телуру в ланцюжках мають ковалентний зв'язок, а між собою ланцюжки зв'язані силами металевого характеру. Таке якісне описання хімічного зв'язку дає можливість пояснити деякі фізичні властивості телуру. Однак, для отримання матеріалів з заданими властивостями необхідні розрахунки технологічних параметрів з позицій хімічного зв'язку. Тому в [8] були проведені комплексні дослідження динаміки формування хімічного зв'язку з використанням методів теорії коливань, теорії пружності та молекулярних моделей.

Таким чином проведені в [8] дослідження показали, що телур володіє складною гексагональною кристалічною структурою, характеризується п'ятьма різними міжатомними відстанями та послідовною структурою плавлення та кристалізації. Встановлено, що ріст відношення параметрів гексагональної структури c/a викликає перерозподіл електронної густини таким чином, що d -оболонки починають приймати участь у формуванні хімічного зв'язку процесів кристалізації і плавлення шляхом утворення «нових» та знищення «старих» хімічних зв'язків телуру. Крім того, встановлено, що вибір конкретних значень характеристичних частот і відповідних їм температур дають можливість не лише управляти динамікою формування хімічного зв'язку телуру, а й якістю отримуваних матеріалів на основі телуру, за рахунок вибору складу та структури вихідних компонентів.

Наступний етап досліджень присвячений встановленню динаміки формування хімічного зв'язку вихідних компонентів при переході до структур подвійних сплавів [9] та гетерогенних рівноваг [10] потрійних систем.

Для опису залежності температур первинної кристалізації від складу подвійних систем використовувались діаграми стану $Cd-Sb$, $Cd-Te$, $Sb-Te$ [9] приведені на рис. 1.

При побудові схеми розподілу фазових областей $Cd-Sb-Te$ використовувались методи триангуляції [10] та розрахунки параметрів хімічного зв'язку квантово-хімічними методами [4, 5].

Із аналізу приведених на рис. 1 діаграм стану слідує, що сурма в сполуках з кадмієм та телуrom веде себе подібно, має подвійну евтектику, а сполука $Cd-Te$ плавиться конгурентно при $1098 \text{ }^\circ\text{C}$ і утворює вироджені евтектики зі своїми компонентами.

Залежність температури плавлення від тиску свідчить, що з підвищенням тиску температура плавлення знижується до 996 °С, а в потрійній точці відбувається перехід структури сфалериту в структуру типу $NaCl$. В подальшому з підвищенням тиску температура плавлення починає зростати [2, 3]. Причина такої поведінки в системі $Cd-Te$ не встановлена.

Аналізуючи діаграму стану $Sb-Te$ слід відмітити наявність неперервних твердих розчинів між сурмою і Sb_2Te_3 при повільному охолодженні. При швидкому охолодженні розплаву перитектичні реакції з утворенням твердих розчинів не встигають пройти, із розплаву кристалізується нерівноважна евтектика – неперервні тверді розчини $Sb-Sb_2Te_3$ відсутні.

З усіх складових найбільш вивченим вважається антимонід кадмію. В роботах [2, 3] систематизовані і узагальнені публікації по властивостях $Cd-Sb$, приведені діаграми стану, відомості про фазові перетворення; фізико-хімічні взаємодії компонентів в рідкому і твердому станах. При дослідженні властивостей $Cd-Sb$ біля температури плавлення на термограмах виявлено крім теплового ефекту при 456 °С, що відповідає плавленню $Cd-Sb$, ще один при 464 °С, який супроводжується різким ростом електропровідності і зумовлений змінами в ближньому порядку і переходом його з напівпровідникового в металевий стан. Причиною появи таких ефектів можуть бути особливості кристалічної будови $Cd-Sb$ і пересичення фази сурмою, що приводить до пониження температури плавлення. На основі даних про формування в системі $Cd-Sb$ поліморфних сполук було зроблено висновки, що в системі $Cd-Sb$ існує лише одна стабільна $Cd-Sb$ і дві нестабільних – Cd_4Sb_3 Cd_3Sb_2 сполуки, яким відповідають одна стабільна і дві метастабільні діаграми стану. Ближній порядок, що відповідає молекулам $CdSb$ існує лише до 500 °С. В рідких сплавах системи $Cd-Sb$ відбувається незворотній процес перебудови структури ближнього порядку в послідовності $CdSb \rightarrow Cd_4Sb_3 \rightarrow Cd_3Sb_2$, який залежить від термообробки. Ця інформація, як і приведені вище дані, отримані експериментально. В той же час, як будуть взаємодіяти вихідні компоненти в потрійних системах $Cd-Sb-Te$, якими будуть області екстремальних точок залежності температури первинної кристалізації від складу, якими будуть координати потрійних евтектик концентраційного трикутника – відповіді з позицій хімічного зв'язку ще нема. Дана робота є продовженням комплексних досліджень [3-8] і присвячена побудові теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем $Cd-Sb-Te$. Новим в дослідженні антимонідів та телуридів було використання методу заснованого на використанні геометричних властивостей трикутника [10]. Цей математичний підхід – метод триангуляції використовується в хімії при вивченні діаграм стану потрійних систем і дозволяє провести їх розподіл на більш прості бінарні з урахуванням хімічної взаємодії.

В даній роботі розв'язується обернена задача триангуляції: по експериментально встановлених і приведених в [9] діаграмах стану подвійних сплавів з урахуванням хімічної взаємодії (розчинності; заміщення; обміну; утворення сполук; утворення твердих розчинів та механічних сумішей) між елементами Cd , Sb , Te , що знаходяться у вершинах трикутника, побудовано схему розподілу фазових областей для різних ізотермічних перерізів в системі $Cd-Sb-Te$, а параметри фазових перетворень – розраховано теоретично методами квантової хімії [4, 5]. Далі було визначено кількісні співвідношення співіснуючих фаз та встановлено межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал. Отримані результати приведено на рис 1 – 4, де введено наступні позначення:

- α – тверда фаза на основі Cd ;
- β – тверда фаза на основі Te ;
- γ – тверда фаза на основі Sb ;
- ε – тверда фаза на основі $Cd-Te$;

- ρ_1 – тверда фаза на основі $Sb_{0.7}Te_{0.3}$;
- ρ_2 – тверда фаза на основі $Sb_{0.4}Te_{0.6}$;
- ρ_3 – тверда фаза на основі $Sb_{0.1}Te_{0.9}$;
- δ – тверда фаза на основі $Cd-Sb$;
- δ_1 – тверда фаза на основі $Cd_{0.9}Sb_{0.1}$;
- δ_2 – тверда фаза на основі $Cd_{0.42}Sb_{0.58}$;
- σ – тверда фаза на основі проміжної потрійної сполуки $Cd-Sb-Te$;
- L – рідина.

На рис. 1 приведено схему розподілу фазових областей $Cd-Sb-Te$ у твердому стані. Прослідковується поділ потрійної системи $Cd-Sb-Te$ на десять впорядкованих потрійних підсистем. Це дає можливість розглядати питання міжатомної взаємодії як з позицій стабільних та метастабільних фаз діаграм стану, так і хімічного зв'язку і температури.

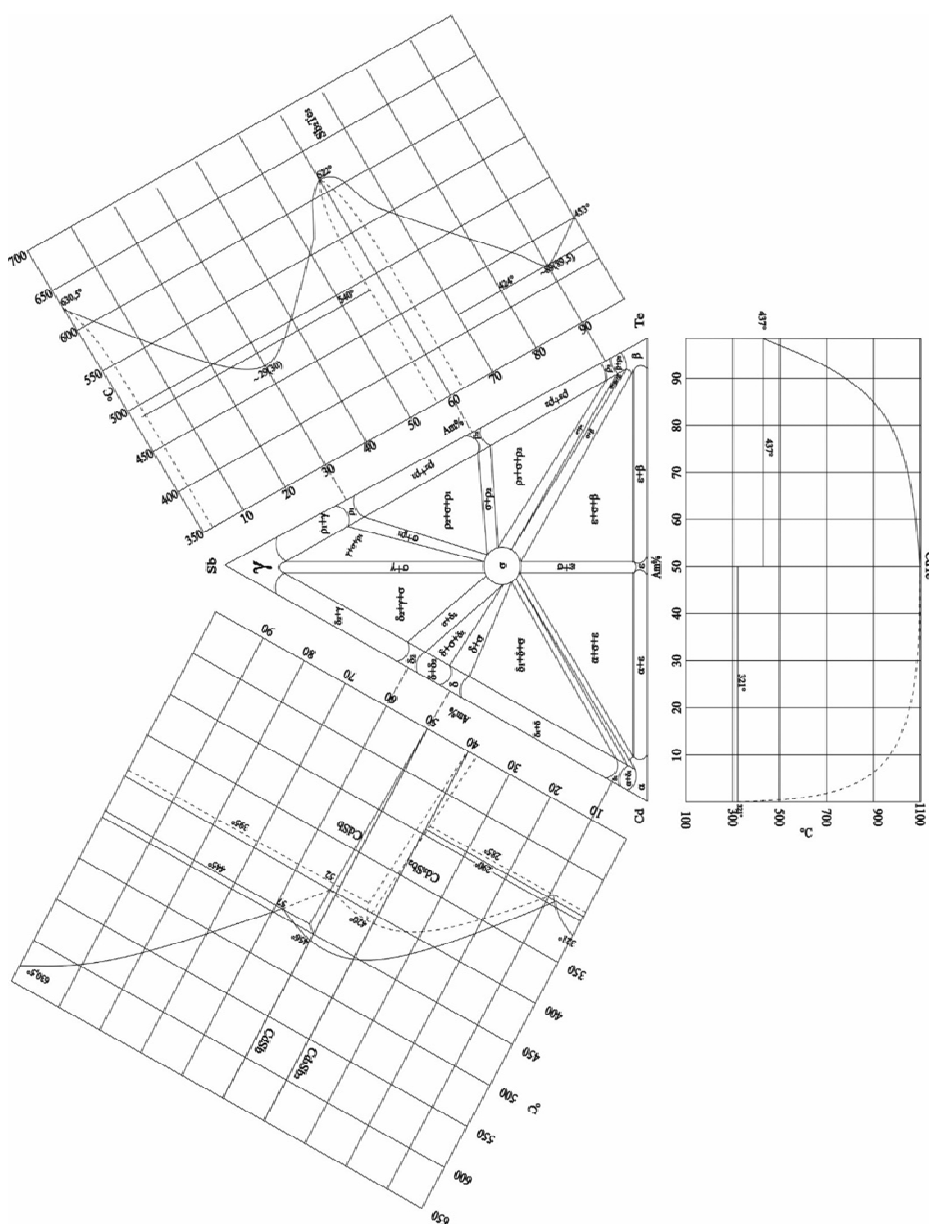


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані $Cd-Sb-Te$.

На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 300\text{ }^\circ\text{C}$, яка є нижчою за температуру плавлення компонентів Cd , Sb , Te , і в той же час вищою, за температуру першої евтектики системи $Cd-Sb$. На відміну від попереднього випадку на перерізі присутні конодні трикутники з рівноважними фазами $(L + \alpha + \sigma)$ та $(L + \delta_1 + \sigma)$, які здійснюється первинними кристалами α , а також σ та δ_1 кристалами і рідиною.

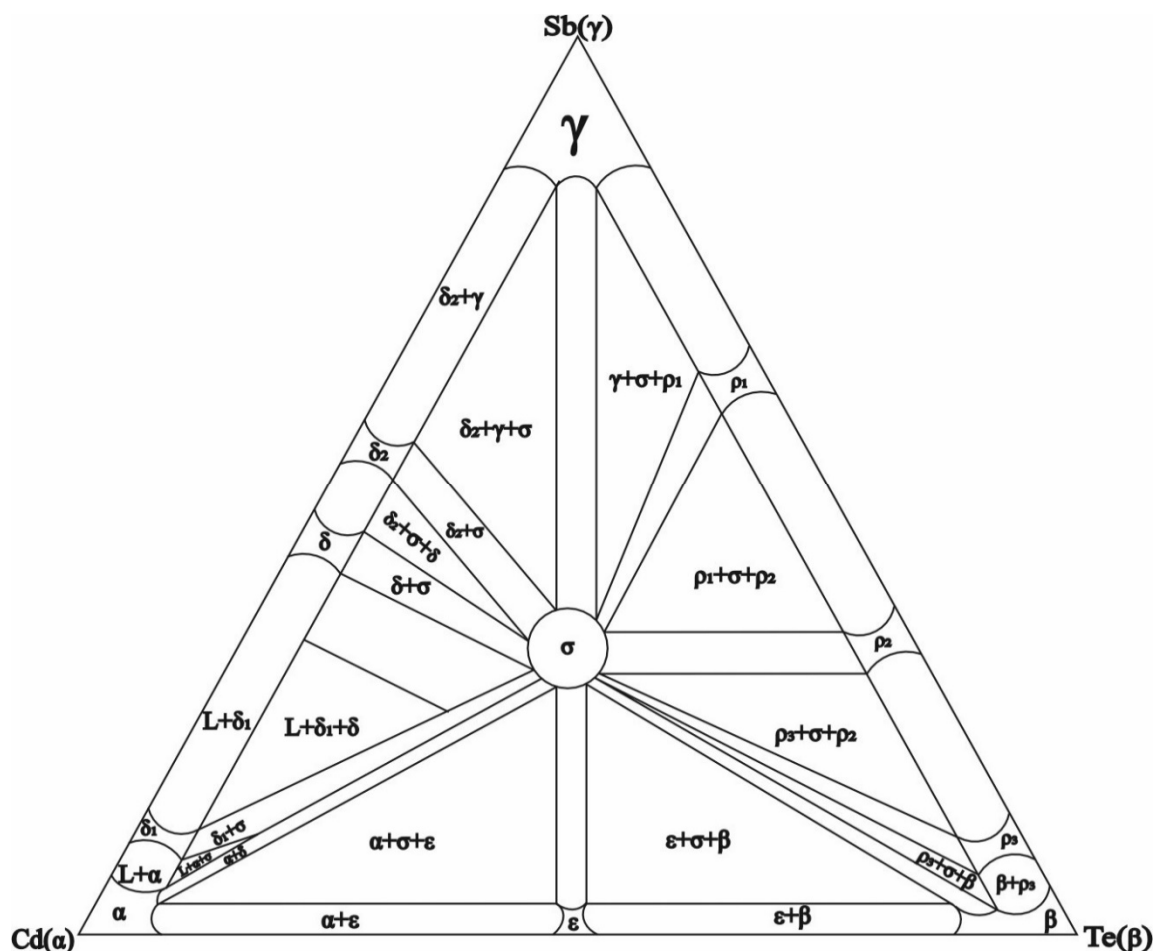


Рис. 2. Ізотермічний переріз $Cd-Sb-Te$ при $t = 300\text{ }^\circ\text{C}$.

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.

На рис. 3 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$, яка вища від температури плавлення кадмію, але нижча за температуру плавлення телуру та сурми. На діаграмах $Cd-Sb$ трифазні рівноваги представлені конодними трикутниками із фазами $(L + \alpha + \sigma)$, $(L + \delta_1 + \sigma)$ та $(L + \delta + \sigma)$. Сплави трикутника $(\epsilon, \gamma, \beta)$ при даній температурі знаходяться у твердому стані.

На рис. 4 приведено ізотермічний переріз при $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, яка вища від температури плавлення кадмію та телуру, але нижча за температуру плавлення сурми. Більшу частину перерізу $Cd-Sb$ займає рідина, а на діаграмах $Cd-Te$, $Sb-Te$ трифазні рівноваги представлені конодними трикутниками із фазами $(L + \rho_2 + \gamma)$, $(L + \rho_2 + \sigma)$ та $(L + \sigma + \rho_3)$, $(L + \beta + \sigma)$, $(L + \beta + \epsilon)$, $(L + \alpha + \beta)$, $(L + \alpha + \epsilon)$.

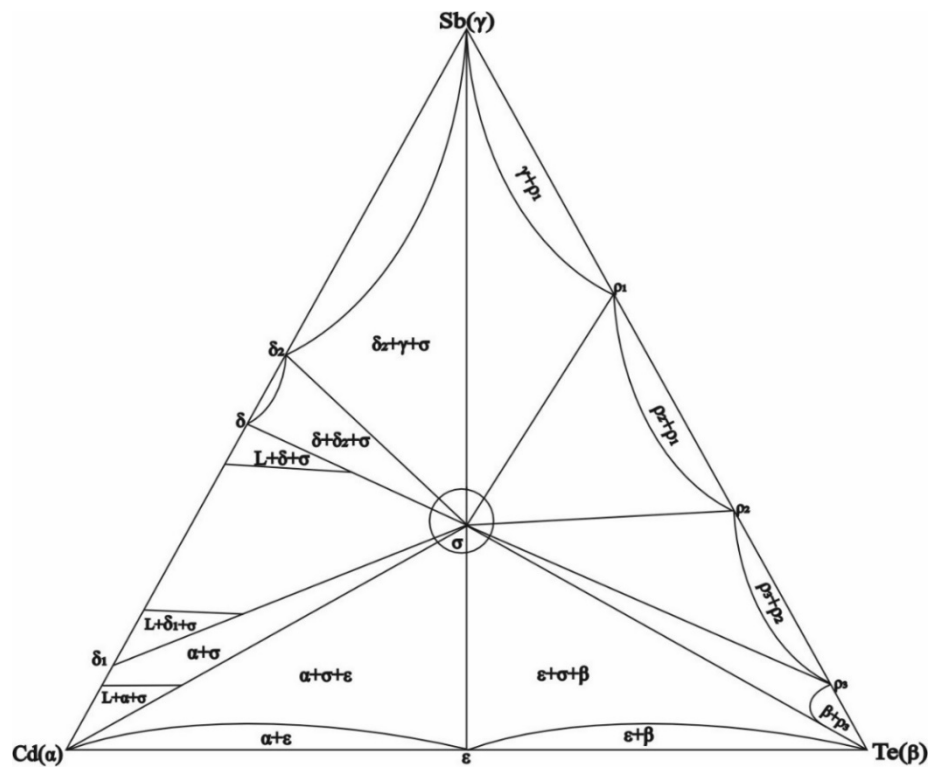


Рис. 3. Ізотермічний переріз Cd-Sb-Te при $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

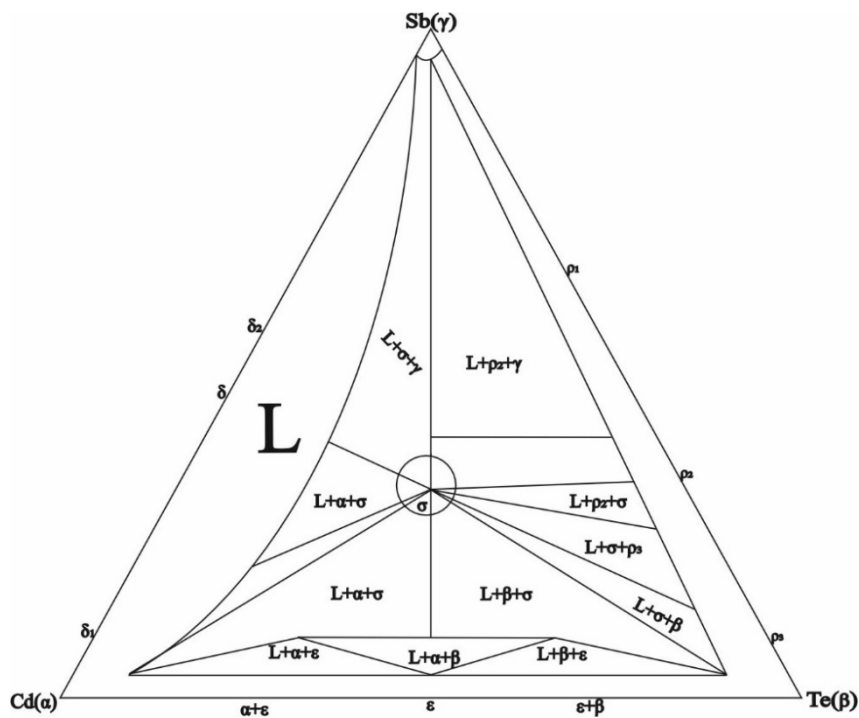


Рис. 4. Ізотермічний переріз Cd-Sb-Te при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, приведені ізотермічні перерізи дають можливість відділити межі рівноваги фаз для діаграм евтектичного та перитектичного типу та оптимізувати технологічні режими отримання нових матеріалів на основі *Cd-Sb-Te*.

Однак самі лише ізотермічні перерізи ще не вказують температур фазових переходів багатокомпонентних систем. Потрібні теоретичні моделі, що поєднують узагальнені

експериментальні дані з розрахунками міжатомної взаємодії компонентів в обох фазах в залежності від міжатомних відстаней і підвищують роль теоретичних розрахунків при побудові діаграм стану багатокомпонентних систем.

Теоретичні моделі хімічного зв'язку упорядкованих сплавів Cd-Sb-Te

Теоретичний аналіз процесів кристалізації термоелектричних матеріалів вимагає перегляду основ теорії міжатомної взаємодії. Причиною цього є те, що наявні теоретичні підходи, що відображають закономірності процесів упорядкування в кристалах протирічать утворенню хімічного зв'язку, що супроводжується перебудовою валентних електронних оболонок взаємодіючих атомів та перерозподілом електронної густини вздовж хімічних зв'язків [5].

З іншого боку врахування статистичних закономірностей дозволило отримати залежність n електронів на зовнішній оболонці атома від радіуса Фермі r_F , що можна вважати початком кількісної теорії хімічного зв'язку [11].

Аналіз емпіричної інформації про властивості атомів на основі кристалохімічного підходу дозволив узагальнити поняття радіуса Фермі на випадок електронних конфігурацій взаємодіючих атомів в залежності від довжини і числа утворюваних ними зв'язків і ввести ефективні іонні радіуси R_U . Найбільш корисним при пошуках зв'язку R_U з n виявився взаємозв'язок $tga = \frac{\Delta \log R_U}{\Delta n}$ з властивостями атомів в координатах $\log R_U = f(n)$. Добре узгодження дослідних даних про властивості атомів та їх іонів з величинами R_U та tga 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.

Можливість використання системи іонних радіусів для описання хімічного зв'язку слідує із положень квантової механіки. Оскільки рівняння системи іонних радіусів описують зміну R_U атомів A і B при зміні числа електронів на орбіталях кожного, то залежність (1) приймає вигляд системи рівнянь [11]:

$$\log R_{UA}^{+x} = \log R_{UA}^0 - xtga_A, \quad (2)$$

$$\log R_{UB}^{-x} = \log R_{UB}^0 + xtga_B, \quad (3)$$

$$d_1 = R_{UA}^{+x} + R_{UB}^{-x}, \quad (4)$$

Наявність мінімальної міжатомної віддалі d_{min} з позицій кристалохімічного підходу обґрунтовується збільшенням між'ядерної відстані при зміні іонності між одними і тими ж партнерами. Недоліком такого підходу є те, що в багатьох випадках між'ядерні відстані $A-B$ в сполуках і сплавах менші від d_{min} і розраховувати заряд іонів по діаграмах $Z_{ef} = f(d)$ неможливо. Подолати труднощі можна лише відмовившись від спроби трактувати розв'язок системи (2)–(4) з позицій кристалохімічного підходу. Необхідні додаткові умови, що дозволяють кристалохімічну систему (2)–(4) перевести на мову квантової хімії. Необхідно врахувати, що при утворенні зв'язків $A-B$ сферична симетрія електронної густини атомів A і B порушується і супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії.

Розраховані таким чином ефективні заряди та ефективні радіуси характеризують для довільного d_1 умови збереження неперервності хвильової функції в зоні взаємодіючих атомів. Ця умова виконується, якщо вилучення ($+De$) електронів чи їх локалізація ($-De$) змінюють значення зарядів, які має дана пара при $d_1 = d_{min}$, тобто $Z_{ef}A(B) = Z_{min}A(B) + \left(\frac{De}{2}\right)$ і описуються системою рівнянь:

$$d_1 = R_{UA}^{ZA} + R_{UB}^{ZB}, \quad (5)$$

$$\log R_{UA}^{ZA} = \log R_{UA}^0 - (Z_{minA} + \frac{\Delta e}{2}) \text{tg} \alpha_A, \quad (6)$$

$$\log R_{UB}^{ZB} = \log R_{UB}^0 - (Z_{minB} + \frac{\Delta e}{2}) \text{tg} \alpha_B, \quad (7)$$

Заміна x в системі рівнянь (2) – (4) на $(Z_{min} + \frac{\Delta e}{2})$ в (5) – (7) змінює фізичний зміст цих рівнянь. Функція $d_1 = f(Z_{eф})$ розрахована з позицій кристалохімічного підходу, $(Z_A = -Z_B)$ коректна з квантовомолекулярної точки зору лише при $d_1 = d_{min}$, але цього достатньо, щоб система (5) – (7) розв’язувалась при відомому d_1 і були знайдені ефективні радіуси та перерозподіл електронної густини. При такому підході система (5) – (7) дозволяє узгодити теоретичну частину з експериментальною при всіх можливих значеннях d_1 в розглянутих сполуках. Таким чином врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу дало можливість отримати вираз для енергії хімічних зв’язків у вигляді:

$$D_{A-B}^{(i)} = \left(\frac{C_1(R_{UA}^0 + R_{UB}^0)}{\text{tg} \alpha_A + \text{tg} \alpha_B} \right) \left(\frac{C_2 d_i}{d_i^2 - R_{UA} R_{UB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (8)$$

де $R_{UA(B)}^0$, $\text{tg} \alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2) – (4) для атомів A і B , а R_{UA} , R_{UB} – ефективні радіуси їх іонів в зв’язках $A-B$ довжиною d_i , 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 – коефіцієнт, залежний від типу кристалічної структури та хімічного зв’язку і вибирається безрозмірним.

Приведені рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів і енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв’язків потрійних систем $Cd-Sb-Te$.

Результати розрахунків коефіцієнтів рівнянь (2) – (4) R_U^0 та $\text{tg} \alpha$ вихідних компонентів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь вихідних компонентів

Z	Елемент	R_U^0 (Å)	$\text{tg} \alpha$
48	Cd	1.51 Å	0.097
51	Sb	1.45 Å	0.074
52	Te	1.57 Å	0.076

Ефективні заряди Δq_i ефективні радіуси R_{Ui} і енергії дисоціації для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i ($1 \leq i \leq 6$) структурних модифікацій кадмію приведені в табл. 2. Результати розрахунків для сурми та телуру приведені в табл. 3 та 4.

Таблиця 2

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{Ui} і енергії дисоціації D_i хімічних зв’язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних віддальх d_i структурних модифікацій кадмію.

Параметри	φ_i					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
d_i (Å)	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
R_{Ucd} (Å)	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q(\varphi_i)$	+ 0.33	+ 0.18	+ 0.025	- 0.05	- 0.27	- 0.4
D_i (eV)	1.853	1.789	1.730	1.674	1.622	1.572

Таблиця 3

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{U_i} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних відстанях d_i структурних різновидів сурми.

Параметри \ φ_i	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
$R_{U_{Sb}}(\text{Å})$	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q(\varphi_i)$	0.2	0	-0.2	-0.39	-0.6	-0.75
$D_i(\text{eV})$	2.332	2.252	2.177	2.107	2.041	1.98

Таблиця 4

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{U_i} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на різних міжатомних відстанях d_i структурних різновидів телуру.

Параметри \ φ_i	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
$R_{U_{Te}}(\text{Å})$	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6	1.65
$\Delta q(\varphi_i)$	0.653	0.454	0.26	-0.0073	-0.108	-0.284
$D_i(\text{eV})$	2.46	2.374	2.295	2.221	2.147	2.087

Що стосується вказаних вище параметрів для сполук $Cd-Te$, $Sb-Te$ та $Cd-Sb$ то вони приведені в таблицях 5, 6, 7.

Таблиця 5

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{U_i} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних відстанях d_i структурних різновидів $Cd-Te$.

Параметри \ φ_i	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
$R_{U_{Cd}}(\text{Å})$	1.355	1.41	1.465	1.515	1.576	1.63
$R_{U_{Te}}(\text{Å})$	1.445	1.49	1.535	1.585	1.624	1.67
$\Delta q(\varphi_i)$	0.497	0.318	0.134	-0.022	-0.195	-0.34
$D_i(\text{eV})$	2.116	2.044	1.977	1.913	1.855	1.798

Таблиця 6

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{U_i} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних відстанях d_i структурних різновидів $Sb-Te$.

Параметри \ φ_i	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
$R_{U_{Sb}}(\text{Å})$	1.345	1.444	1.46	1.48	1.53	1.58
$R_{U_{Te}}(\text{Å})$	1.455	1.456	1.54	1.62	1.67	1.72
$\Delta q(\varphi_i)$	0.43	0.227	0.03	-0.159	-0.324	-0.521
$D_i(\text{eV})$	2.392	2.314	2.235	2.159	2.092	2.029

Таблиця 7

Ефективні заряди Δq_i , ефективні радіуси R_{U_i} і енергії дисоціації D_i хімічних зв'язків φ_i для найближчих сусідів на нееквівалентних міжатомних відстанях d_i структурних різновидів *Cd-Sb*.

Параметри φ_i	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
$R_{Ucd}(\text{Å})$	1.43	1.48	1.53	1.58	1.63	1.68
$R_{Usb}(\text{Å})$	1.37	1.42	1.47	1.52	1.57	1.62
$\Delta q(\varphi_i)$	0.287	0.106	-0.069	-0.239	-0.403	-0.562
$D_i(\text{eV})$	2.059	1.989	1.922	1.860	1.802	1.748

В приведених таблицях значення коефіцієнтів C_1 і C_2 при розрахунках в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Обговорення результатів та висновки

Як слідує з отриманих в роботі результатів, приведених в таблицях 1–7 та на рис. 1–4 застосування комплексного підходу до технологічних задач дало можливість побудувати теоретичні моделі для опису процесів упорядкування в сплавах потрійних систем на основі *Cd-Sb-Te*.

Такий підхід дозволив описати процеси формування міжатомної взаємодії на різних технологічних рівнях з позицій хімічного зв'язку. Це насамперед формування кристалічної структури на основі вихідних елементів (*Cd*, *Sb*, *Te*), де була врахована інформація про фізико-хімічні властивості та хімічний зв'язок вихідних елементів (таблиці 1–4), бінарних сполук на основі вихідних елементів (*Cd-Te*, *Sb-Te*, *Cd-Sb*) (таблиці 5–7). Новим було те, що в роботі проведено розрахунки залежності параметрів хімічного зв'язку від міжатомних відстаней (ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини на відповідних хімічних зв'язках та енергії дисоціації зв'язків, що формують кристалічну структуру).

Новим в дослідженні потрійних систем *Cd-Sb-Te* було те, що при побудові схеми розподілу фазових областей рівноваги застосовано метод оберненої триангуляції з використанням інформації бінарних сполук вихідних компонентів та їх діаграм стану. Це дало можливість визначити кількісні співвідношення фаз та встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал; відділити межі діаграм евтектичного та перитектичного типу для розв'язання технологічних задач стабільних та метастабільних фаз, передбачити випадки конгруентного та інконгруентного плавлення. Отримані результати можуть бути використані при розробці технологічних режимів отримання нових матеріалів на основі *Cd-Sb-Te*.

Література

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Thermoelectric power converters*. Institute of Thermoelectricity, Kyiv: Naukova Dumka.
2. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularities of cleavage manifestation in the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21–47.
3. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship of electronic properties and structures of melts

- to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts. *J. Thermoelectricity*, 2, 23 – 57.
4. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 1. Хімічний зв'язок та діаграми стану *In-Cd-Sb*. // Термоелектрика. – 2021. – №2. – С. 32 – 42.
 5. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 2. Хімічний зв'язок та діаграми стану *Bi-Pb-Te* // Термоелектрика. – 2022. – №1. – С. 5 – 15.
 6. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2011). Peculiarities of chemical bond in cadmium. *Neorganicheskie Materialy – Inorganic Materials*, 47 (9), 1052 – 1056.
 7. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2013). Peculiarities of chemical bond in antimony. *Neorganicheskie Materialy – Inorganic Materials*. 49 (8), 823 – 826.
 8. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2010). Molecular model and chemical bond in tellurium. *Tekhnologiya i Konstruirovaniie v Elektronnoi Apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 89 (5-6), 46 – 50.
 9. Hansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov [Structure of double alloys]*. Moscow: Metallurgizdat, v. 1, 2 [in Russian].
 10. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги // Україна, Ужгород: вид. Закарпаття. – 2003. – 211 с.
 11. Prikhodko E.V. (1973). *Sistema nepolarizovannykh ionnykh radiusov i eio ispolzovaniie dlia analiza elektronnoho stroieniia i svoistv veschestv [The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].

Надійшла до редакції: 21.06.2023.

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

¹ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskiyi 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. 5. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *Cd-Sb-Te*

Theoretical models of ordered alloys of promising thermoelectric materials of ternary systems based on Cd-Sb-Te have been developed. Using inverse triangulation methods, isothermal cross-sections and diagrams of the distribution of phase regions in ternary systems were constructed using binary

state diagrams of the initial components (Cd-Sb; Cd-Te; Sb-Te). Calculations of the effective radii of interatomic interaction, electron density redistribution, and dissociation energy of the corresponding chemical bonds forming the Cd-Sb-Te crystal structure depending on the interatomic distances 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). *Thermoelectric power converters*. Institute of Thermoelectricity, Kyiv: Naukova Dumka.
2. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. Regularities of cleavage manifestation in the state diagrams. *J. Thermoelectricity*, 1, 21 – 47.
3. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts. *J. Thermoelectricity*, 2, 23 – 57.
4. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2021). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 1. Chemical bond and state diagrams of *In-Cd-Sb*. *J. Thermoelectricity*, 2, 32 – 42.
5. Manyk O.M., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2022). Theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials. 2. Chemical bond and state diagrams of *Bi-Pb-Te*. *J. Thermoelectricity*, 1, 5 – 15.
6. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2011). Peculiarities of chemical bond in cadmium. *Neorganicheskie Materialy – Inorganic Materials*, 47 (9), 1052 – 1056.
7. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2013). Peculiarities of chemical bond in antimony. *Neorganicheskie Materialy – Inorganic Materials*, 49 (8), 823 – 826.
8. Ascheulov A.A., Manyk O.N., Manyk T.O., Bilynskiy-Slotylo V.R. (2010). Molecular model and chemical bond in tellurium. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 89 (5-6), 46 – 50.
9. Hansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov [Structure of double alloys]*. Moscow: Metallurgizdat, v. 1, 2 [in Russian].
10. Barchii I.E., Peresh E.Yu., Rizak V.M., Khudolii V.O. (2003). *Heterogenni rivnovahy [Heterogeneous equilibria]*. Uzhhorod, Zakarpattia Publ. [in Ukrainian].
11. Prikhodko E.V. (1973). *Sistema nepolarizovannykh ionnykh radiusov i eio ispolzovaniie dlia analiza elektronnoho stroieniia i svoistv veschestv [The system of unpolarized ionic radii and its use for the analysis of the electronic structure and properties of substances]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].

Submitted: 21.06.2023.

УДК 537.32

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

Ніцович О.В., канд. фіз.-мат. наук¹



Лисько В.В.



Ніцович О.В.

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

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ ПЛОСКИХ ЗЛИТКІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ

Представлено результати розробки комп'ютерної моделі для оптимізації процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки. Створена модель дозволяє досліджувати залежності форми фронту кристалізації від різних технологічних параметрів – геометричних розмірів нагрівника та холодильників, їх температур, швидкості руху тощо. Це дає можливість проводити багатофакторну оптимізацію технологічних режимів та конструкції обладнання, суттєво знизивши матеріальні витрати і час, що необхідні для проведення аналогічних експериментальних досліджень. Бібл. 19, рис. 3.

Ключові слова: моделювання, вертикальна зонна плавка, термоелектричний матеріал, телурид вісмуту.

Вступ

Практичне використання термоелектрики на сьогодні реалізується в трьох основних напрямках – приладах охолодження, термоелектричних генераторах та вимірювальній техніці. Для всіх цих напрямків основними термоелектричними матеріалами, що використовуються, є сплави на основі Bi_2Te_3 , оскільки саме тверді розчини на основі телуриду вісмуту мають найкращі термоелектричні властивості в інтервалі температур 200 – 600°K [1 – 6]. Вдосконаленню методів отримання таких матеріалів приділяється багато уваги [7 – 14].

Одним із найпоширеніших промислових методів вирощування полікристалічних термоелектричних матеріалів на основі $Bi-Te$ є метод вертикальної зонної плавки. На якість отриманого матеріалу впливають різні фактори, наприклад: коефіцієнт розподілу домішки; довжина розплавленої зони; швидкість руху зони; ступінь перемішування розплавленої зони; температура нагрівача тощо. Лише підбором оптимальних режимів вирощування можна отримати структурно однорідний кристал. Великий вплив на якість отриманого термоелектричного матеріалу має кривизна фронту кристалізації, яка є основною технологічною характеристикою росту. Форма фронту кристалізації може бути опуклою в рідку фазу, плоскою або увігнутою в тверду фазу. Найбільш сприятливим для вирощування монокристалів з низькою щільністю дефектів є плоский фронт кристалізації. Форму фронту кристалізації визначають величини радіального і осьового градієнтів температури в злитку при вирощуванні.

Комп'ютерне моделювання процесу вирощування термоелектричних матеріалів дозволяє досліджувати залежності форми фронту кристалізації від різноманітних технологічних параметрів, при цьому суттєво знизивши матеріальні витрати і час досліджень, необхідні для забезпечення вирощування кристалів необхідної якості.

У роботах [15, 16] наведено результати комп'ютерного моделювання процесу вертикальної зонної плавки термоелектричного матеріалу у вигляді стрижнів з круглим перерізом, зокрема, досліджено вплив температури та розмірів нагрівника, швидкості росту та інших технологічних параметрів на форму фронту кристалізації. У роботі [17] розглянуто можливість вирощування монокристалів термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки при наявності електричного струму, що проходить через злиток.

Цікавою можливістю покращення структури матеріалу та зменшення технологічного браку при розрізанні злитків на термоелементи є виготовлення злитків у вигляді плоских стрижнів. Створення технології виготовлення таких злитків вимагає проведення багатопараметричної оптимізації керованих параметрів процесу вирощування.

Тому метою цієї роботи є створення комп'ютерної моделі процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки.

1. Фізична модель процесу вертикальної зонної плавки

Фізичну модель вирощування плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки наведено на рис. 1.

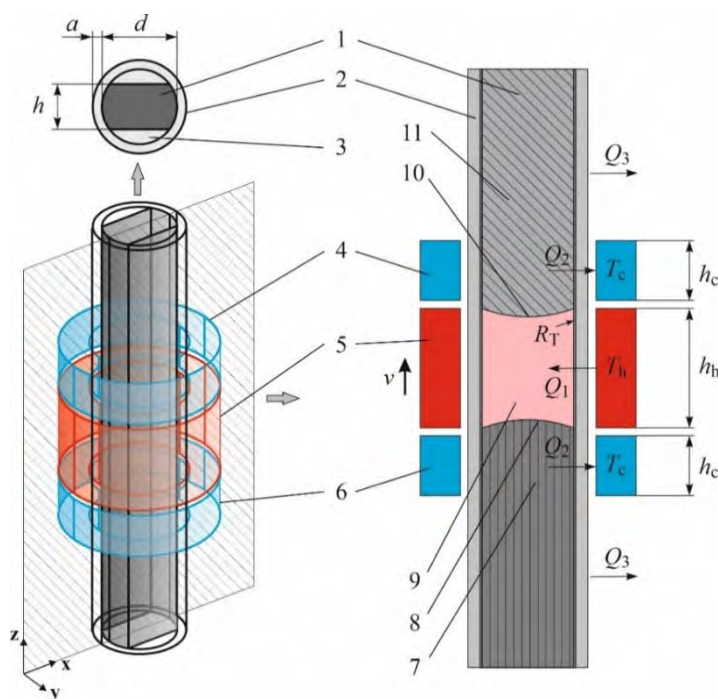


Рис. 1. Фізична модель вирощування термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки: 1 – термоелектричний матеріал; 2 – контейнер; 3 – кварцові вставки; 4, 6 – охолоджувачі; 5 – нагрівник; 7 – матеріал в твердій фазі (структурно орієнтований кристал); 8 – фронт кристалізації; 9 – зона розплаву; 10 – фронт розплаву; 11 – матеріал в твердій фазі (полікристал).

На рисунку зображено фрагмент злитка, що включає полікристалічний матеріал 11, розплавлену зону 9 та монокристал 7. Злиток поміщено в контейнер 2. За допомогою нагрівника

5 та системи охолоджувачів 4 та 6, формується розплавлена зона 9, яка, переміщуючись разом із нагрівником вздовж злитку, забезпечує плавлення полікристалу та кристалізацію розплаву нижче границі 8, яку називають фронтом кристалізації.

На рис. 1: T_h – температура нагрівника; T_c – температура охолоджувачів; Q_1 – тепловий потік, що передається від нагрівника до контейнера; Q_2 – тепловий потік, що передається від контейнера до охолоджувачів; Q_3 – тепловий потік, що передається від контейнера у оточуюче середовище; R_T – контактний тепловий опір між стінками контейнера та термоелектричним матеріалом; v – швидкість руху теплового вузла; d – діаметр злитку; a – товщина стінки контейнеру. Для покращення структури матеріалу запропоновано додати у контейнер спеціальні кварцові вставки, що формуватимуть плоский стрижень термоелектричного матеріалу товщиною h .

2. Математична та комп'ютерна моделі процесу вертикальної зонної плавки

Для комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричного матеріалу Bi_2Te_3 використовувався пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics [18], що дозволяє моделювати практично всі фізичні процеси, які описуються алгебраїчними та диференціальними рівняннями в часткових похідних. Для цього достатнім є використання уже готових модулів відповідного фізичного явища. У разі необхідності дослідник може змінити вбудоване у модуль COMSOL рівняння, або задати своє. Чисельний розрахунок проводиться методом кінцевих елементів [19].

Моделювання руху нагрівника та охолоджувачів в системі COMSOL Multiphysics здійснювалося шляхом використання модуля Moving Mesh (Рухома сітка), який дозволяє змінювати сітку під час розрахунків нестационарних процесів.

Розподіл температури в досліджуваному зразку знаходився із вирішення диференціального рівняння теплопровідності, доповненого залежностями фізичних властивостей досліджуваного матеріалу, як функції від фазового стану в даній точці при заданій температурі:

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

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

$$\rho = \theta \rho_{phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2}, \quad (3)$$

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

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

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

де ρ – густина, C_p – теплоємність матеріалу, κ – теплопровідність, u – швидкість руху середовища, яка в досліджуваній задачі рівна нулю, T – температура, θ – співвідношення фаз при даній температурі, α_m – масове відношення між фазами, L – прихована теплота фазового переходу, Q – зовнішній тепловий потік. Індокси $phase1$ та $phase2$ вказують до якої фази відносяться властивості, тверда фаза чи рідка, відповідно.

Для врахування передачі тепла через випромінювання до фізичного інтерфейсу Heat Transfer in Solids (Теплопередача в твердих тілах) в системі COMSOL Multiphysics додається

гранична умова Surface-to-Surface Radiation (Випромінювання між поверхнями), вибираючи зовнішні границі контейнера та теплового вузла:

$$-n(-\kappa \nabla T) = \varepsilon \sigma_b (T_{ext}^4 - T^4), \quad (7)$$

де T_{ext} – температура стінки теплового вузла; T – температура стінки контейнера, n – вектор напрямлений по нормалі до поверхні циліндра (контейнера); $\varepsilon = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)^{-1}$ – приведений коефіцієнт випромінювання системи, ε_1 – коефіцієнт випромінювання теплового вузла, ε_2 – коефіцієнт випромінювання контейнера; σ_b – стала Стефана-Больцмана.

Конвекція та перенесення маси розплавленого Bi_2Te_3 не враховуються.

Для проведення розрахунків у створеній комп'ютерній моделі задаються геометричні розміри елементів системи, початкові температури нагрівника та охолоджувачів, температури ліквідусу та солідусу термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 , а також температурні залежності властивостей виробуваного матеріалу.

3. Результати комп'ютерного моделювання

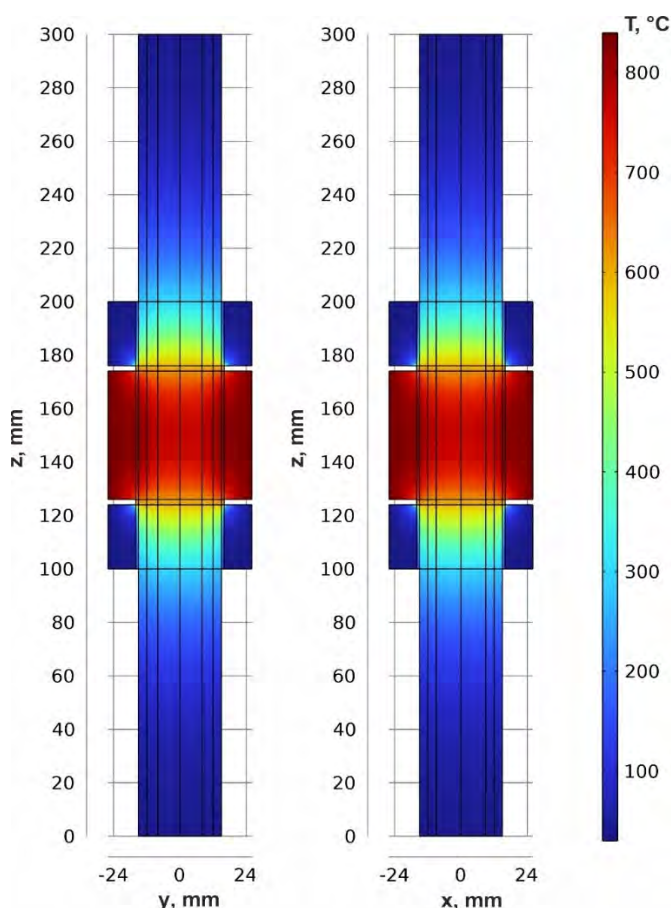


Рис. 2. Типовий розподіл температури в установці виробування термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки ($h = 16$ мм; $d = 24$ мм; $a = 3$ мм; $h_h = 2d$; $h_c = 1d$; $T_h = 840$ °C; $T_c = 30$ °C; $v = 0.5$ см/год).

Приклад розподілу температури у перерізах YZ ($x = 0$) та XZ ($y = 0$) для заданих умов вирощування та геометричних розмірів ($h = 16$ мм; $d = 24$ мм; $a = 3$ мм; $h_h = 2d$; $h_c = 1d$; $T_h = 840$ °C; $T_c = 30$ °C; $v = 0.5$ см/год) наведено на рис. 2, приклад форми фронту кристалізації у цих перерізах при різних температурах нагрівника ($h = 16$ мм; $d = 24$ мм; $a = 3$ мм; $h_h = 2d$; $h_c = 1d$; $T_c = 30$ °C; $v = 0.5$ см/год) – на рис. 3.

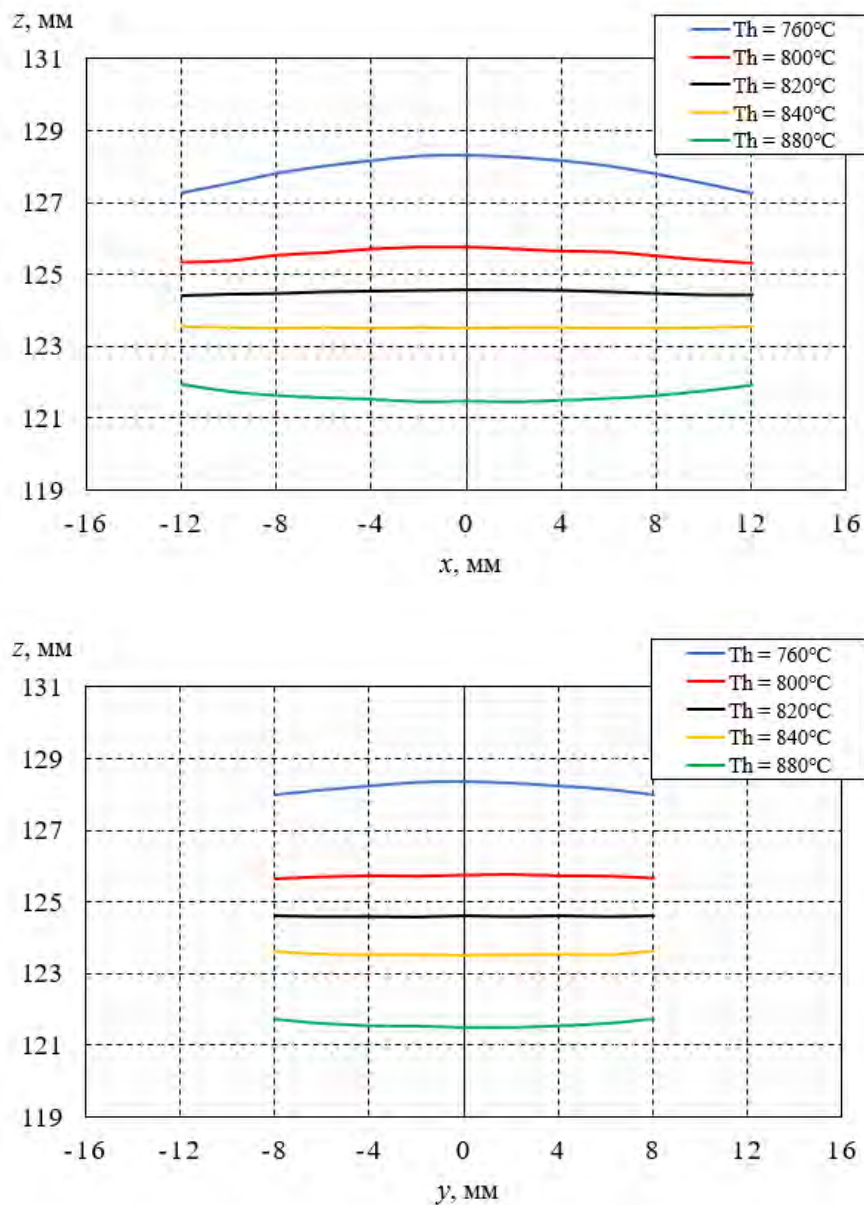


Рис. 3. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h ($h = 16$ мм; $d = 24$ мм; $a = 3$ мм; $h_h = 2d$; $h_c = 1d$; $T_c = 30$ °C; $v = 0.5$ см/год).

Створена комп'ютерна модель дозволяє визначити оптимальні геометрію контейнера, розміри нагрівача і холодильників, їх температури, швидкість руху теплового вузла та інші технологічні параметри та відпрацювати таким чином технологію вирощування плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 без суттєвих витрат на виготовлення великої кількості деталей різної геометрії та експериментальні дослідження.

Висновки

1. Розроблено комп'ютерну модель для оптимізації процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки.
2. Створена комп'ютерна модель дозволяє досліджувати залежності форми фронту кристалізації від різних технологічних параметрів (геометричних розмірів нагрівника та холодильників, їх температур, швидкості руху тощо) і проводити таким чином багатофакторну оптимізацію технологічних режимів та конструкції обладнання, суттєво знизивши матеріальні витрати і час, що необхідні для проведення аналогічних експериментальних досліджень.

Література

1. Cao T., Shi X.L., Li M., Hu B., Chen W., Liu W.Di, W. Lyu, MacLeod J., Chen Z.G. (2023). Advances in bismuth-telluride-based thermoelectric devices: progress and challenges. *EScience*, 3 (3), Article 100122. <https://doi.org/0.1016/j.esci.2023.100122>.
2. Goldsmid H.J. (2014). Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*, 7, 2577-2592. <https://doi.org/10.3390/ma7042577>.
3. Kuo Chia-Hung, Hwang Chii-Shyang, Jeng Ming-Shan, Su Wei-Sheng, Chou Ya-Wen, Ku Jie-Ren (2010). Thermoelectric transport properties of bismuth telluride bulk materials fabricated by ball milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (1 – 2), 687 – 690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.171>.
4. Anatyshuk L.I., Hwang Jenn-Dong, Lysko V.V., Prybyla A.V. (2013). Thermoelectric heat recuperators for cement kilns. *J. Thermoelectricity*, 5, 36 – 42.
5. Anatyshuk L.I., Lysko V.V., Kravtsov S.O. (2019). Design of thermoelectric generator for transport high-power starting preheater. *J. Thermoelectricity*, 5, 17 – 36.
6. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2021). Computer design of a thermoelectric generator for heat and electricity supply to heavy-duty vehicles. *J. Thermoelectricity*, 2, 79 – 88.
7. Tritt T. (2000). *Recent trends in thermoelectric materials research, Part Two* (Semiconductors and semimetals, Vol. 70). Academic Press, 2000. 320 p. ISBN-13: 978-0127521794.
8. Zhai R.S., Zhu T.J. (2022). Improved thermoelectric properties of zone-melted *p*-type bismuth-telluride-based alloys for power generation. *Rare Met.* 41, 1490 – 1495. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01901-2>.
9. Saberi Y., Sajjadi S.A. (2022). A comprehensive review on the effects of doping process on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 904, Article 163918. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163918>.
10. Saleemi M., Toprak M.S., Li S., Johnsson M., Muhammed M. (2012). Synthesis, processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride (Bi_2Te_3). *J. Mater. Chem.* 2, 725 – 730. <https://doi.org/10.1039/C1JM13880D>.
11. Lysko V.V., Tudoroi P.F. (2019). Computer simulation of extrusion process of Bi_2Te_3 based tape thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 2, 58 – 65.
12. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of thermoelectric materials*. Chernivtsi: Bukrek ISBN 978-617-7770-40-3.
13. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 43 (10), 3863–3869. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3300-5>.
14. Anatyshuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. (2012). Methods and equipment for quality control of

- thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 41 (6), 1680 – 1685. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1973-1>.
15. 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.
 16. Anatyshuk L.I., Nitsovich O.V. (2018). Simulation of the effect of thermal unit velocity on the process of growing Bi_2Te_3 based materials by vertical zone melting method. *J. Thermoelectricity*, 3, 76 – 82.
 17. Nitsovich O.V. (2018). Computer simulation of Bi_2Te_3 crystallization process in the presence of electrical current. *J. Thermoelectricity*, 5, 12 – 21.
 18. COMSOL Multiphysics, v. 6.0. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden. 2021.
 19. Reddy J.N. (2006). *An introduction to the finite element method* (Third ed.). McGraw-Hill. ISBN 9780071267618.

Надійшла до редакції: 14.06.2023.

Lysko V.V., *Cand. Sc (Phys & Math)*^{1,2}

Nitsovich O.V., *Cand.Sc. (Phys-Math)*¹

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: anatysh@gmail.com

COMPUTER SIMULATION OF THE PROCESS OF MANUFACTURING FLAT INGOTS OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON Bi_2Te_3 BY VERTICAL ZONE MELTING METHOD

The results of the development of a computer model for optimizing the process of manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 using the vertical zone melting method are presented. The created model allows one to study the dependence of the crystallization front shape on various technological parameters – the geometric dimensions of the heater and coolers, their temperatures, speed of movement, etc. This makes it possible to carry out multifactorial optimization of technological modes and equipment design, significantly reducing the material costs and time required for conducting similar experimental studies. Bibl. 19, Figs. 3.

Key words: simulation, vertical zone melting, thermoelectric material, bismuth telluride.

References

1. Cao T., Shi X.L., Li M., Hu B., Chen W., Liu W., Di W., Lyu, MacLeod J., Chen Z.G. (2023). Advances in bismuth-telluride-based thermoelectric devices: progress and challenges. *EScience*, 3 (3), Article 100122. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2023.100122>.
2. Goldsmid H.J. (2014). Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*, 7, 2577-2592. <https://doi.org/10.3390/ma7042577>.
3. Kuo Chia-Hung, Hwang Chii-Shyang, Jeng Ming-Shan, Su Wei-Sheng, Chou Ya-Wen, Ku Jie-Ren (2010). Thermoelectric transport properties of bismuth telluride bulk materials fabricated by ball

- milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (1 – 2), 687 – 690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.171>.
4. Anatyshuk L.I., Hwang Jenn-Dong, Lysko V.V., Prybyla A.V. (2013). Thermoelectric heat recuperators for cement kilns. *J. Thermoelectricity*, 5, 36 – 42.
 5. Anatyshuk L.I., Lysko V.V., Kravtsov S.O. (2019). Design of thermoelectric generator for transport high-power starting preheater. *J. Thermoelectricity*, 5, 17 – 36.
 6. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2021). Computer design of a thermoelectric generator for heat and electricity supply to heavy-duty vehicles. *J. Thermoelectricity*, 2, 79 – 88.
 7. Tritt T. (2000). *Recent trends in thermoelectric materials research, Part Two* (Semiconductors and semimetals, Vol. 70). Academic Press, 2000. 320 p. ISBN-13: 978-0127521794.
 8. Zhai R.S., Zhu T.J. (2022). Improved thermoelectric properties of zone-melted *p*-type bismuth-telluride-based alloys for power generation. *Rare Met.* 41, 1490 – 1495. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01901-2>.
 9. Saberi Y., Sajjadi S.A. (2022). A comprehensive review on the effects of doping process on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 904, Article 163918. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163918>.
 10. Saleemi M., Toprak M.S., Li S., Johnsson M., Muhammed M. (2012). Synthesis, processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride (Bi_2Te_3). *J. Mater. Chem.* 2, 725 – 730. <https://doi.org/10.1039/C1JM13880D>.
 11. Lysko V.V., Tudoroi P.F. (2019). Computer simulation of extrusion process of Bi_2Te_3 based tape thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 2, 58 – 65.
 12. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of thermoelectric materials*. Chernivtsi: Bukrek ISBN 978-617-7770-40-3.
 13. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 43 (10), 3863–3869. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3300-5>.
 14. Anatyshuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. (2012). Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 41(6), 1680 – 1685. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1973-1>.
 15. 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.
 16. Anatyshuk L.I., Nitsovich O.V. (2018). Simulation of the effect of thermal unit velocity on the process of growing Bi_2Te_3 based materials by vertical zone melting method. *J. Thermoelectricity*, 3, 76 – 82.
 17. Nitsovich O.V. (2018). Computer simulation of Bi_2Te_3 crystallization process in the presence of electrical current. *J. Thermoelectricity*, 5, 12 – 21.
 18. COMSOL Multiphysics, v. 6.0. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden. 2021.
 19. Reddy J.N. (2006). *An introduction to the finite element method* (Third ed.). McGraw-Hill. ISBN 9780071267618.

Submitted: 14.06.2023.

Черкез Р.Г., доктор фіз.-мат. наук ^{1,2}

Порубаний О.М., аспірант ²

Жукова А.С., студент ²

Дубінін М.О., студент ³

Панасюк Н.В., студент 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;

³ Подільський державний університет, вул. Шевченка, 13,

Кам'янець-Подільський, 32316, Україна

e-mail: anatysh@gmail.com

КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ПРОНИКНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНО-ГРАДІЄНТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ В РЕЖИМІ ГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

На основі принципу максимуму Л.С. Понтрягіна теорії оптимального керування представлено методу проектування оптимальних функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ) для проникних термоелектричних елементів. Створено алгоритм та комп'ютерну програму, яку апробовано для знаходження оптимального ФГМ для віток n- та p- типів провідності на основі Bi-Te-Se-Sb. Показано, що в оптимальних умовах, досягається підвищення ККД при використанні проникних генераторних термоелементів із ФГМ у 1.3 – 1.7 раз порівняно з традиційними термоелементами із однорідних віток.

Ключові слова: комп'ютерне проектування, проникні структури.

Вступ

Можливості широкого практичного застосування термоелектрики для створення джерел електричної енергії в першу чергу залежать від їх коефіцієнта корисної дії (ККД). Основними шляхами підвищення ККД прийнято вважати перш за все покращення добротності термоелектричних матеріалів $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ (α – термоЕРС, σ – електропровідність, κ – теплопровідність) і зниження втрат в системах підводу та відводу тепла.

Аналіз літератури. Основні методи підвищення добротності термоелектричних матеріалів були сформульовані ще А.Ф. Іоффе в середині минулого століття [1]. Вони зводяться до оптимізації термоелектричного матеріалу шляхом відповідного легування активними домішками для досягнення максимальних значень $\alpha^2 \sigma$ і легуванням матеріалу ізвалентними домішками заміщення для зниження теплопровідності. Такі методи застосовувались до ряду матеріалів, що привело до зростання добротності і, відповідно, сприяло широкому застосуванню термоелектрики.

Однак в останнє десятиліття, незважаючи на численні дослідження, подальший ріст добротності термоелектричних матеріалів є незначним. Стає очевидним, що наведені вище методи себе вичерпали. Виникла необхідність пошуку нових шляхів підвищення ефективності. Тому все більше уваги приділяється дослідженням одномірних і нитковидних структур, плівкових матеріалів і композитів із квантовими ямами. На жаль, до сьогодні ці методи ще не дали вагомих практичних результатів в термоелектриці. Досліджуються також термоелектричні матеріали з програмованою функціональною неоднорідністю (ФГМ), якими досягається підвищення ККД за рахунок застосування об'ємних термоелектричних ефектів і правильного врахування температурної залежності властивостей матеріалів [2, 3]. Такий метод, на сьогодні, розглядається як найбільш реалістичний для підвищення ККД термоелектричного перетворення енергії.

Покращення системи теплообміну полягає в інтенсифікації теплообміну, яке можна реалізувати у випадку коли тепло підводиться або відводиться не тільки через поверхні гарячих і холодних спаїв, а і задіявши об'єм віток термоелементів. Такі термоелементи роблять проникними для теплоносіїв, завдяки чому їх прийнято називати проникними [6 – 8].

Одним з перших на можливість підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії шляхом застосування проникних термоелементів вказав у своїх авторських свідоцтвах І.В. Зорін. Послідовне дослідження можливостей термоелементів із проникними вітками проведено в Україні. У роботі [9] наведено класифікацію варіантів фізичних моделей таких термоелементів. Дослідження екстремальних енергетичних характеристик генераторного термоелемента з проникних віток при пропусканні теплоносія від гарячих спаїв до холодних підтвердили можливості істотного підвищення ККД [10], де такі задачі розв'язувалися для однорідного матеріалу віток термоелемента без урахування температурних залежностей його параметрів.

Оскільки збільшення ККД досягається як шляхом використання проникних для теплоносія віток термоелементів, так і при використанні неоднорідних матеріалів, то перспективними є дослідження можливостей сумісного впливу цих двох чинників на ефективність перетворення енергії. Виникає нова оптимізаційна задача, яка полягає в тому, що необхідно знайти такі оптимальні параметри (витрата теплоносія, густина електричного струму, тощо) які узгоджені з оптимальною функцією розподілу неоднорідності термоелектричних матеріалів віток (ФГМ), при яких досягається найбільше значення ККД генераторного термоелемента.

Модель проникного ФГМ термоелемента, математичний опис та метод розв'язку задачі

Фізична модель проникного термоелемента з ФГМ, що працює в режимі генерації електричної енергії представлено на рис.1. Вона містить вітки n - і p -типів провідності, властивості яких змінюються з координатою x внаслідок їх залежності від температури $T(x)$ і концентрації носіїв струму $\xi(x)$. Температура теплоносія, що підводиться до термоелемента – T_m , температура холодних спаїв термоелемента T_c . Враховується наявність контактних опорів r_0 у місцях з'єднання комутаційних пластин з вітками термоелемента. Бічні поверхні віток ізольовані. Теплоносій прокачується крізь термоелемент. Тепло від теплоносія, через теплообмін з внутрішньою поверхнею каналів віток, передається матеріалу та створює розподіл температур в матеріалі віток. Дія термоелектричних ефектів приводить до виникнення термоЕРС.

Стационарний розподіл температур $T(x)$ і теплових потоків $q(x)$, теплоносіїв $t(x)$ у вітках знайдемо з розв'язку системи диференціальних рівнянь

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha j}{\kappa} T - \frac{j}{\kappa} q, \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha^2 j}{\kappa} T + \frac{\alpha j}{\kappa} q + j\rho + \frac{\alpha_e l}{(S - S_K) j} (t - T), \\ \frac{dt}{dx} &= \frac{\alpha_e}{G c_p} (t - T), \end{aligned} \right\}_{n,p} \quad (1)$$

де $\alpha_{n,p} = \alpha_{n,p}(T(x), \xi_{n,p}(x))$, $\kappa_{n,p} = \kappa_{n,p}(T(x), \xi_{n,p}(x))$, $\rho_{n,p} = \rho_{n,p}(T(x), \xi_{n,p}(x))$ – коефіцієнти термоЕРС, теплопровідності та питомий електричний опір матеріалу віток n - і p -типів провідності, що залежать від концентрації носіїв струму $\xi_{n,p}(x)$ і температури $T(x)$; $x = \frac{x}{l}$ – безрозмірна координата; $\alpha_e = \alpha_T \Pi_K^1 N_K l$ – ефективний коефіцієнт тепловіддачі, α_T – коефіцієнт тепловіддачі теплоносія в каналах, Π_K^1 – периметр одного каналу, N_K – число каналів у вітці, l – висота віток термоелемента; t – температура теплоносія в точці x ; T – температура вітки в точці x ; $j = il$; i – густина струму ($i = \frac{I}{S - S_K}$); S – площа поперечного перерізу вітки разом з каналами; S_K – площа поперечного перерізу всіх каналів вітки; G – масова витрата теплоносія; c_p – теплоємність теплоносія.

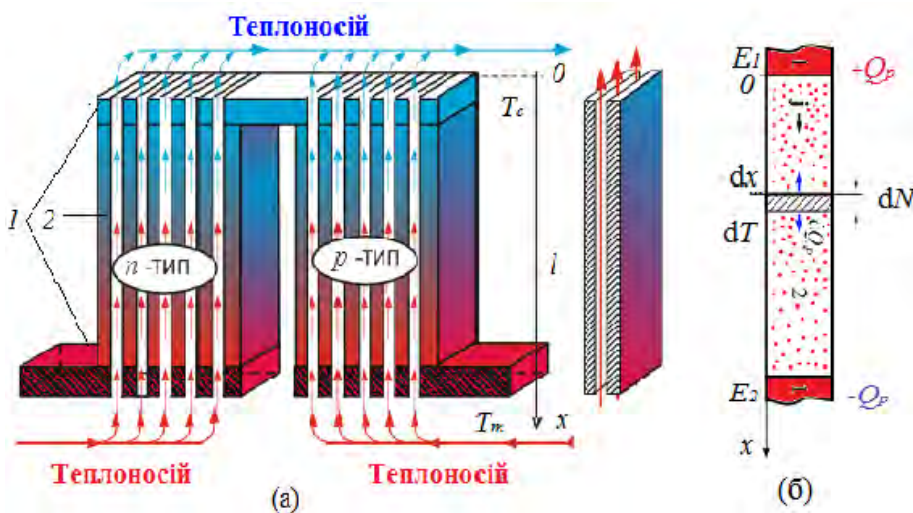


Рис. 1. Модель проникного генераторного термоелемента (а): 1 – комутаційні пластини, 2 – вітки n і p типу провідності; (б) – об'ємні ефекти у вітках неоднорідного термоелемента: 1 – електричний контакт, 2 – термоелектричний матеріал.

Основна задача полягає у знаходженні взаємоузгоджених оптимальних розподілів концентрацій носіїв струму в матеріалі віток $\xi_{n,p}(x)$, витрати теплоносія G і густини електричного струму j , при яких досягається максимальний коефіцієнт корисної дії для заданих температур

холодних спаїв T_c , теплоносія T_m та за умови теплової ізоляції гарячих спаїв. Тому, граничні умови для системи диференціальних рівнянь (1), наступні:

$$t_{n,p}(1) = T_m, \quad q_n(1) + q_p(1) = 0, \quad T_n(1) = T_p \quad (1)$$

$$T_{n,p}(0) = T_c, \quad (2)$$

Задачу досягнення максимуму ККД:

$$\eta = \frac{W}{Q_p} \quad (3)$$

де $W = \sum_{n,p} \left\{ G_{c_p} (T_m - t(0)) + \left(q(0) + j \frac{r_0}{l} \right) \frac{j(S - S_K)}{l} \right\}$ – електрична потужність, яка генерується термоелементом; $Q_p = \sum_{n,p} G_{c_p} (T_m - T_c)$ – тепла енергія теплоносія; r_0 – контактний опір, зручно звести до задачі досягнення мінімуму функціонала:

$$J = \ln \left[\sum_{n,p} \left\{ G_{c_p} (T_m - T_c) \right\} \right] - \ln \left[\sum_{n,p} \left\{ G_{c_p} (T_m - t(0)) + \left(q(0) + j \frac{r_0}{l} \right) \frac{jS}{l} \right\} \right] \quad (4)$$

На мові теорії оптимального керування завдання оптимізації полягає в тому, щоб визначити витрати теплоносія G , густину генеруючого струму j і функції концентрації носіїв у матеріалі віток $\xi_{n,p}(x)$ (або значення концентрації $\xi_{n,p}$, для випадку пошуку оптимально однорідного матеріалу віток), які при обмеженнях, що накладаються системою, (1), (2) надають функціоналу J найменшого значення.

Для розв'язку такої оптимізаційної задачі використано принцип максимуму Л.С. Понтрягіна [10] математичної теорії оптимального керування. Для мінімуму J необхідно, щоб виконувались наступні умови:

1. Густина струму має задовольняти рівнянню:

$$-\frac{\partial J}{\partial j} + \sum_{n,p} \int_0^1 \frac{\partial H(\psi, T, q, t, j, G)}{\partial j} dx = 0 \quad (5)$$

2. Витрата теплоносія в каналах має задовольняти рівнянню:

$$-\frac{\partial J}{\partial G} + \sum_{n,p} \int_0^1 \frac{\partial H(\psi, T, q, t, j, G)}{\partial G} dx = 0 \quad (6)$$

3. Функції неоднорідності матеріалів віток $\xi_{n,p}(x)$ визначаються з умови:

$$H_{n,p}^*(T(x), q(x), t(x), \psi(x), \xi(x), j, G) = \max_{\xi_{n,p} \in U_\xi} H_{n,p}(T(x), q(x), t(x), \psi(x), \xi, j, G) \quad (7)$$

У випадку пошуку оптимально однорідних матеріалів, замість (7) для знаходження оптимальних значень концентрації носіїв струму в вітках $\xi_{n,p}$, необхідно використати співвідношення

$$\begin{aligned} -\frac{\partial J}{\partial \xi_n} + \int_0^1 \frac{\partial H_n(\psi, T, q, t, j, G)}{\partial \xi_n} dx &= 0, \\ -\frac{\partial J}{\partial \xi_p} + \int_0^1 \frac{\partial H_p(\psi, T, q, t, j, G)}{\partial \xi_p} dx &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Тут H – функція Гамільтона-Понтрягіна

$$H_{n,p} = (\psi_1 f_1 + \psi_2 f_2 + \psi_3 f_3)_{n,p}, \quad (9)$$

де $(f_1, f_2, f_3)_{n,p}$ – праві частини системи диференціальних рівнянь (1), $\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3)_{n,p}$ – вектор імпульсів, що визначається з розв'язку допоміжної системи диференціальних рівнянь, канонічно спряжених системі (1)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_1}{dx} &= \frac{\alpha j}{\kappa} R_1 \psi_1 - \left(\frac{\alpha j}{\kappa} R_2 - \frac{\alpha_e l}{(S - S_K) j} \right) \psi_2 + \frac{\alpha_e}{Gc_p} \psi_3, \\ \frac{d\psi_2}{dx} &= \frac{j}{\kappa} \psi_1 - \frac{\alpha j}{\kappa} \psi_2, \\ \frac{dt}{dx} &= -\frac{\alpha_e l}{(S - S_K) j} \psi_2 - \frac{\alpha_e}{Gc_p} \psi_3, \end{aligned} \right\}_{n,p} \quad (10)$$

де

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= 1 + \frac{d \ln \alpha}{dT} T - \frac{d \ln \kappa}{dT} \left(T + \frac{q}{\alpha} \right), \\ R_2 &= R_1 + \frac{1}{Z_K} \frac{d \ln \sigma}{dT} + \frac{d \ln \kappa}{dT} \left(T + \frac{q}{\alpha} \right) \end{aligned} \right\}_{n,p}$$

з граничними умовами

$$\begin{aligned} \psi_1^n(1) + \psi_1^p(1) &= 0, & \psi_2^n(1) &= \psi_2^p(1), \\ \psi_2^{n,p}(0) &= -\frac{j(S - S_K)}{l \sum_{n,p} \left\{ Gc_p (T_m - t(0)) + \left(q(0) + j \frac{r_0}{l} \right) \frac{j(S - S_K)}{l} \right\}}, \\ \psi_3^{n,p}(0) &= -\frac{Gc_p}{\sum_{n,p} \left\{ Gc_p (T_m - t(0)) + \left(q(0) + j \frac{r_0}{l} \right) \frac{j(S - S_K)}{l} \right\}}. \end{aligned} \quad (11)$$

На основі системи рівнянь (1), (2), (5) – (11) розроблено комп'ютерну програму яка дозволяє визначити оптимальний розподіл концентрації носіїв струму $\xi_{n,p}(x)$, витрату теплоносія G та густину електричного струму j , при яких коефіцієнт корисної дії (3) проникного термоелемента буде максимальним.

Результати розрахунків проникного термоелемента з матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*

Розглянемо застосування описаного методу для розрахунку проникного термоелемента з висотою віток 1 см, площею поперечного перерізу $S - S_K = 1 \text{ см}^2$, температура холодних спаїв складала $T_C = 300 \text{ К}$; матеріали віток – тверді розчини $Bi_2(TeSe)_3$ n -типу провідності і $(BiSb)_2Te_3$ для вітки p -типу провідності. На рис. 3 наведено температурні та концентраційні залежності таких матеріалів, отримані апроксимацією експериментальних даних з літературних джерел [10].

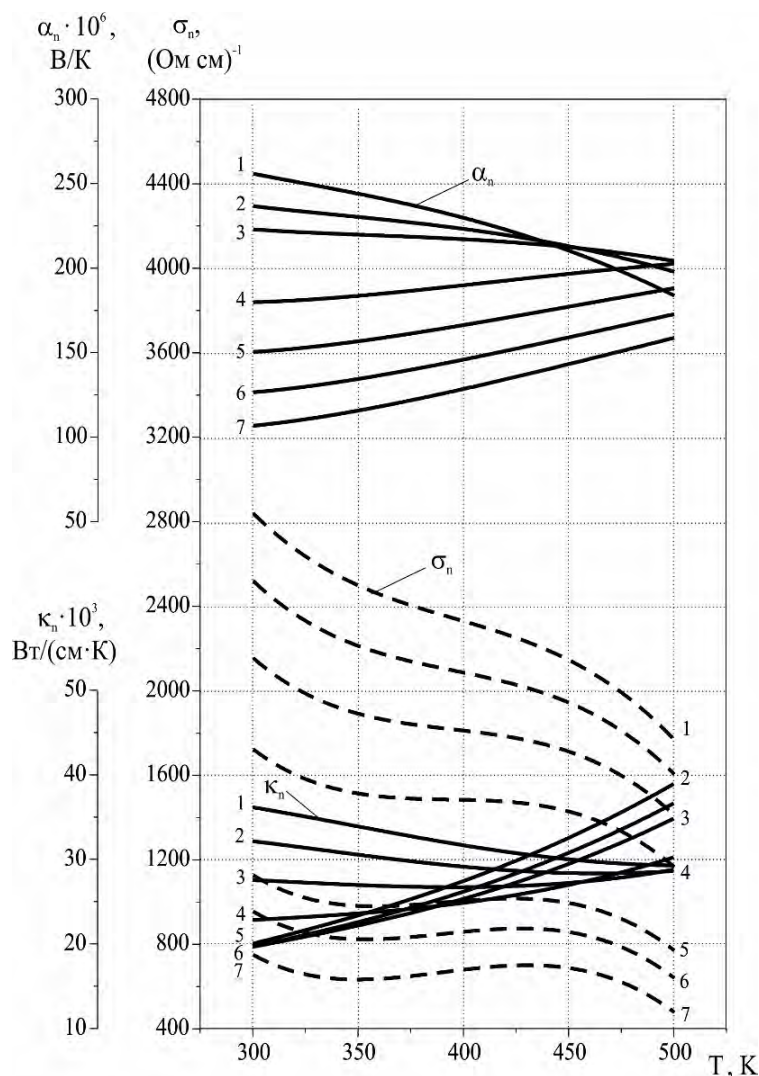


Рис. 2. Температурні залежності параметрів матеріалу для різних концентрацій носіїв струму: 1 – $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 – $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 3 – $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 4 – $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 5 – $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 6 – $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 7 – $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Данні матеріали найбільш широко використовуються для створення термоелектричних елементів та модулів на їх основі, що працюють в діапазоні температур 300 – 500К. Наведені

залежності використовувались як обмеження, що накладаються на властивості матеріалів віток при комп'ютерних розрахунках.

Приклад оптимального розподілу ФГМ для матеріалу віток n - і p -типів провідності наведений на рис. 4. При такому розподілі найкращим чином реалізуються об'ємні термоелектричні ефекти, що надає максимального значення ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Були проведені розрахунки ККД проникних термоелементів при використанні функціонально-градієнтних матеріалів та порівняння отриманих результатів із ККД проникного термоелемента, виготовленого з однорідного матеріалу. Розроблені методи комп'ютерного проектування дозволяють як нульове наближення одержати значення ККД для проникного термоелемента з однорідного матеріалу, враховуючи температурну залежність властивостей матеріалу і вибір такої величини концентрації носіїв струму для електронів і дірок, при яких досягається найкраще значення ККД у заданому інтервалі температур.

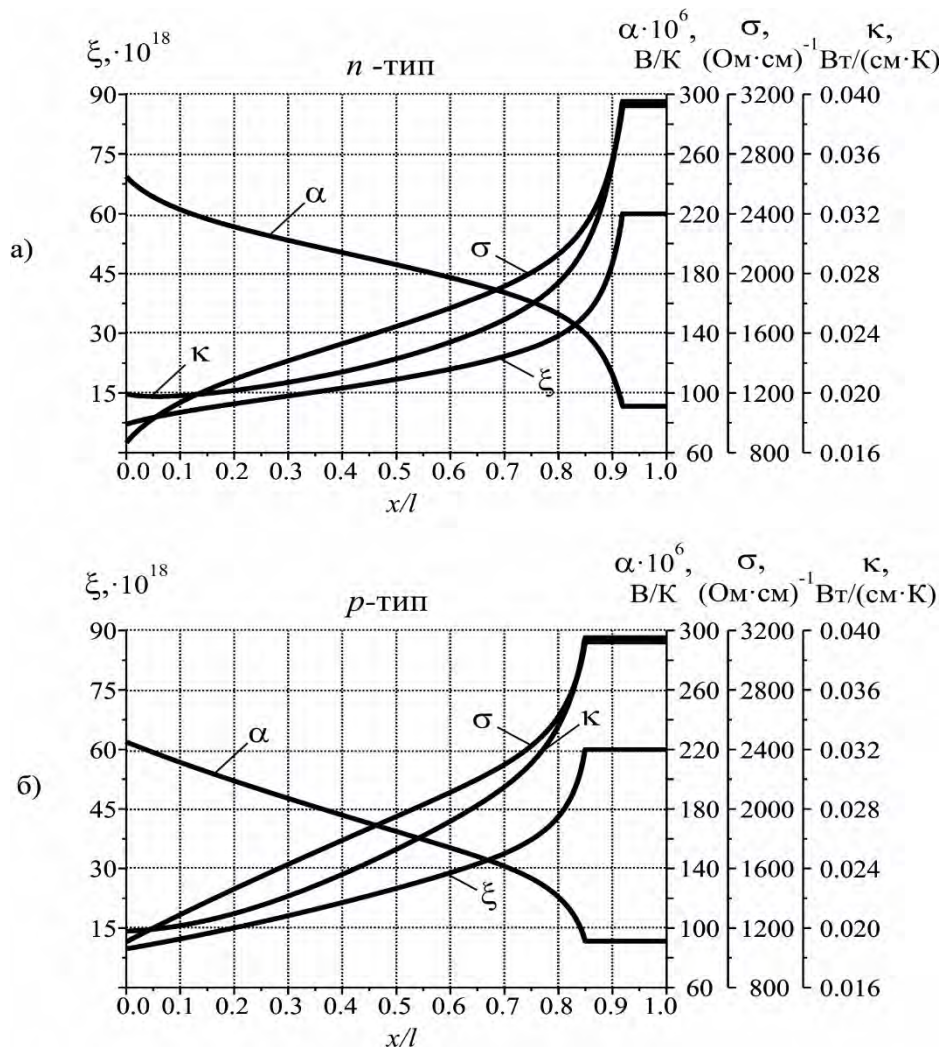


Рис. 3. Оптимальний розподіл параметрів α , σ , κ проникного термоелемента вздовж довжини вітки l :
а) для твердих розчинів $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ n -типу провідності; б) для твердих розчинів $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ p -типу провідності; ξ – оптимальна концентрація носіїв струму; α , σ , κ – оптимальні коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності; температура теплоносія на вході в термоелемент – 600 К; температура холодних спайів термоелемента – 300 К; ефективний коефіцієнт теплообміну – 0.1 Вт/К.

Проведені комп'ютерні дослідження максимальних значень енергетичних характеристик (ККД та потужності) які реалізуються при оптимальних ФГМ, густині електричного струму та швидкості прокачки теплоносія. Результати отриманих значень ККД та їх порівняння приведено на рис. 4.

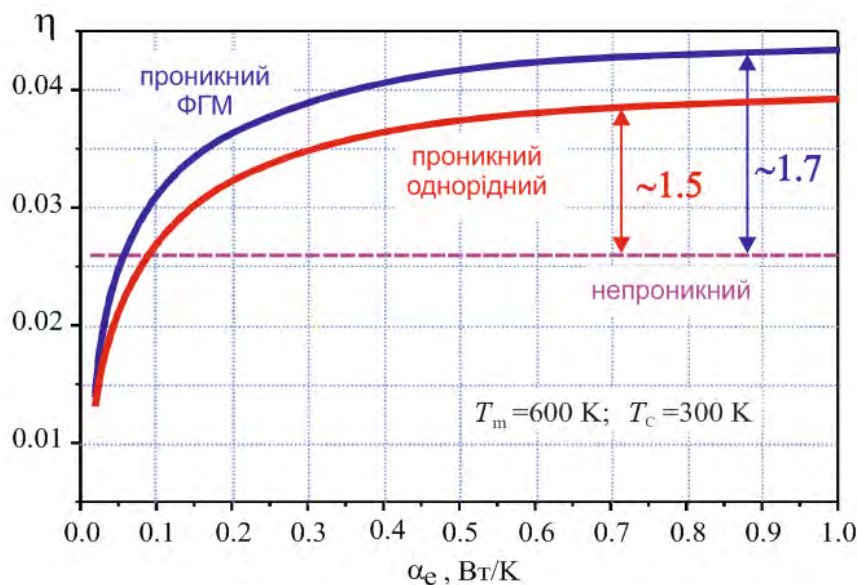


Рис. 4. Залежності максимального ККД проникного генераторного термоелемента від ефективного коефіцієнта теплообміну α_e .

Видно, що досягається підвищення ККД при використанні проникних однорідних термоелементів в порівнянні з непроникними в 1.4 раз, а при використанні проникних з функціонально-градієнтних матеріалів – 1.7 раз.

Висновки

1. На основі принципу максимуму Понтрягіна теорії оптимального керування розроблено метод комп'ютерного проектування оптимальних функцій неоднорідності термоелектричного матеріалу для проникних термоелементів максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.
2. Метод апробований на моделі термопарного генераторного термоелемента з проникними вітками для матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*. Комп'ютерними методами знайдено оптимальні функції розподілу неоднорідності електропровідності, термоЕРС і теплопровідності для матеріалів *n*- і *p*-типів провідності.
3. Показано, що проникні термоелементи з ФГМ на основі *Bi-Te-Se-Sb* при температурі теплоносія 600 К дають збільшення ККД у 1.4 раз, а при використанні проникних термоелементів з функціонально-градієнтних матеріалів – у 1.7 раз в порівнянні з традиційними термоелементами.
4. Отримані результати свідчать про перспективність використання методів теорії оптимального керування для проектування проникних термоелементів з ФГМ.

Література

1. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (1996). Computer design of thermoelectric functionally graded materials. *Proceedings of the Fourth International Symposium on FGM, Tsukuba, Japan, Oct. 21 – 24, 1996.*
2. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Cherkez R.G. (1997). Computer simulation of functionally graded materials for thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 3, 43 – 61.
3. *Patent 6673996 B2 USA InCl H 01 L 35/34* Thermoelectric uncouple used for power generation. Caillat T., Zoltan A., Zoltan, L., Snyder J. (USA); California Institute of Technology. N 10/138040; Filed 01.05.2002; Publ. 06.01.2004. – 7 p.
4. *Patent 6673996 B2 USA InCl H 01 L 35/34* Thermoelectric uncouple used for power generation. Caillat T., Zoltan A., Zoltan, L., Snyder J. (USA); California Institute of Technology. N 10/138040; Filed 01.05.2002; Publ. 06.01.2004. – 7 p.
5. Caillat T., Fleurial J.-P., Snyder G.J., Zoltan A., Zoltan D. (1999). *Proc. of the XVIIIth International Conf. on Thermoelectrics (USA, 1999)*, p. 473.
6. El-Genk Mohamed S. and Saber Hamed H. (2003). *Energy Conversion and Management*, 44 (7), 1069 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00109-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00109-7).
7. Method for improvement of thermoelectric generator efficiency. USSR Certificate of Authorship №162578 / I.V. Zorin, Filed 02.05.1968.
8. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. (2003). Permeable thermoelement in generation electric energy mode. *J. Thermoelectricity*, 2, 36.
9. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Mikhailovsky V.Ya. (2005). Thermoelectric generators for automobiles. *J. Thermoelectricity* 4, 21.
10. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. (2010). Permeable segmented thermoelement in generation mode. *J. Thermoelectricity*, 3, 5.
11. Pontryagin L.S., Boltyansky V.G., Gamkrelidze R.V., Mischenko E.F. (1976). *Matematicheskaya Teoriya Optimalnykh Protsessov [Mathematical Theory of Optimal Processes]*. Moscow: Nauka.
12. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (2009). *Energy Conversion and Management*, 50 (9), 2366. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.020>.

Надійшла до редакції: 27.06.2023.

Cherkez R.G., DSc (Phys-Math)^{1,2}

Porubanyi O.M., graduate student²

Zhukova A.S., student²

Dubin M.O., student³

Panasiuk N.V., student²

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;

³Podilskyi State University, 13 Shevchenko str., Kamianets-Podilskyi, 32316, Ukraine
e-mail: anatysh@gmail.com

COMPUTER DESIGN OF PERMEABLE FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS FOR THERMOELEMENTS IN ELECTRIC ENERGY GENERATION MODE

Based on the Pontryagin maximum principle of optimal control theory, a methodology for designing optimal functionally graded materials (FGM) for permeable thermoelectric elements is presented. An algorithm and a computer program have been created, which have been tested for finding the optimal FGM for n- and p-type legs based on Bi-Te-Se-Sb. It has been shown that under optimal conditions, 1.3 – 1.7 fold efficiency increase is achieved when using permeable generator thermoelements with FGM compared to traditional thermoelements with homogeneous legs.

Key words: computer design, permeable structures.

References

1. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (1996). Computer design of thermoelectric functionally graded materials. *Proceedings of the Fourth International Symposium on FGM, Tsukuba, Japan, Oct. 21 – 24, 1996.*
2. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Cherkez R.G. (1997). Computer simulation of functionally graded materials for thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 3, 43 – 61.
3. *Patent 6673996 B2 USA InCl H 01 L 35/34* Thermoelectric unicouple used for power generation. Caillat T., Zoltan A., Zoltan, L., Snyder J. (USA); California Institute of Technology. N 10/138040; Filed 01.05.2002; Publ. 06.01.2004. – 7 p.
4. *Patent 6673996 B2 USA InCl H 01 L 35/34* Thermoelectric unicouple used for power generation. Caillat T., Zoltan A., Zoltan, L., Snyder J. (USA); California Institute of Technology. N 10/138040; Filed 01.05.2002; Publ. 06.01.2004. – 7 p.
5. Caillat T., Fleurial J.-P., Snyder G.J., Zoltan A., Zoltan D. (1999). *Proc. of the XVIIIth International Conf. on Thermoelectrics (USA, 1999)*, p. 473.
6. El-Genk Mohamed S. and Saber Hamed H. (2003). *Energy Conversion and Management*, 44 (7), 1069 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00109-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00109-7).
7. Method for improvement of thermoelectric generator efficiency. USSR Certificate of Authorship №162578 / I.V. Zorin, Filed 02.05.1968.
8. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. (2003). Permeable thermoelement in generation electric energy mode. *J. Thermoelectricity*, 2, 36.
9. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Mikhailovsky V.Ya. (2005). Thermoelectric generators for automobiles. *J. Thermoelectricity* 4, 21.
10. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. (2010). Permeable segmented thermoelement in generation mode. *J. Thermoelectricity*, 3, 5.
11. Pontryagin L.S., Boltyansky V.G., Gamkrelidze R.V., Mischenko E.F. (1976). *Matematicheskaya Teoriya Optimalnykh Protsesov [Mathematical Theory of Optimal Processes]*. Moscow: Nauka [in Russian].
12. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (2009). *Energy Conversion and Management*, 50 (9), 2366. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.020>.

Submitted: 27.06.2023.

УДК 537.32

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}
Прибила А.В., *канд. фіз.-мат. наук*^{1,2}
Константинович І.А., *канд. фіз.-мат. наук*^{1,2}
Кобилянська А.К., *канд. фіз.-мат. наук*¹
Гаврилюк М.В.^{1,2}
Бойчук В.В.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

МЕТОДИКА КАЛІБРУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ СЕНСОРІВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

У даній роботі представлено результати створення експериментального стенду для калібрування термоелектричних датчиків теплового потоку та аналізу їхніх метрологічних властивостей. Розроблені процедури калібрування як для одного, так і для двох датчиків одночасно. Також було створено та випробувано новий тип термоелектричних датчиків, які здатні одночасно вимірювати температуру та тепловий потік на поверхні тіла людини.

Ключові слова: калібрувальний стенд, термоелектричний датчик, тепловий потік, вольтватна чутливість.

Вступ

Для оцінки локального теплового випромінювання на поверхні тіла людини використання термоелектричних датчиків є дуже перспективним [1 – 4]. Сучасні термоелектричні датчики теплового потоку, створені на базі високоефективних напівпровідникових матеріалів, відрізняються високою чутливістю, швидкою реакцією, технологічністю, оптимальними масогабаритними характеристиками, високою надійністю та низькою вартістю [5 – 16]. Ці датчики легкі у обслуговуванні та здатні проводити безперервний моніторинг теплового випромінювання організму людини [17 – 31], а також виявляти втрати тепла на віддалених теплових магістралях.

Питання калібрування термоелектричних датчиків теплового потоку, які застосовуються в пристроях для вимірювання інтегральних теплових потоків біологічних об'єктів, втрат через будівельні елементи, теплозахисні матеріали та на ділянках теплових мереж, залишається актуальним. Зазвичай калібрування цих датчиків виконується за абсолютним методом, що включає використання запірного нагрівача та диференційних термопар як індикаторів нульового перепаду температур [32, 33]. Однак, таке калібрування вимагає підвищення точності вимірювань, оскільки ці датчики є засобами вимірювальної техніки. Підвищення точності

можливе за рахунок використання додаткового високочутливого термоелектричного датчика теплового потоку [34 – 40].

Отже, основною метою роботи є створення експериментального стенду для калібрування термоелектричних датчиків теплового потоку за вдосконаленою методикою, а також аналіз їх метрологічних властивостей.

1. Структура експериментального стенду для калібрування термоелектричних датчиків теплового потоку (ДТП)

Для аналізу метрологічних параметрів та калібрування термоелектричних датчиків теплового потоку (ДТП) у температурному діапазоні від $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+130\text{ }^{\circ}\text{C}$ була створена конструкція стенду, представлена на рис. 1.

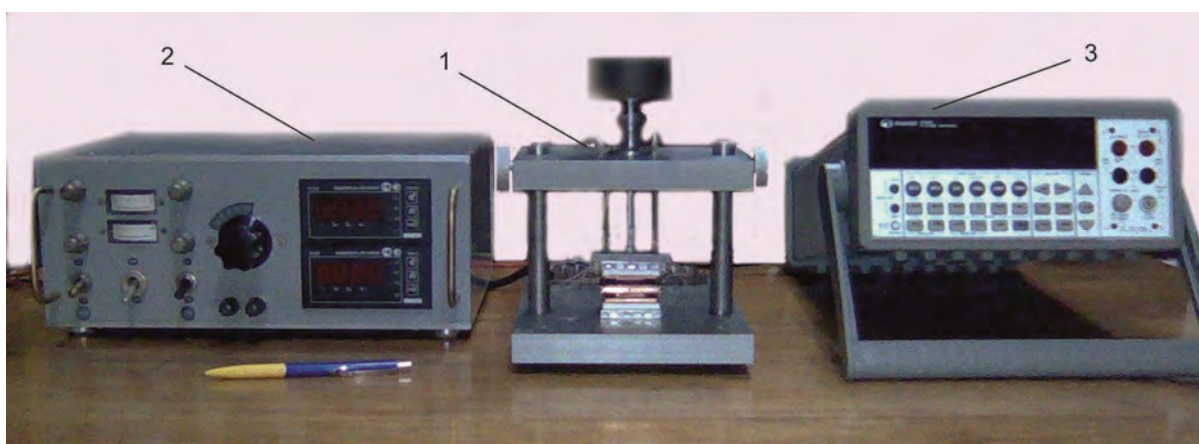


Рис. 1. Візуальний огляд стенду для аналізу метрологічних властивостей та калібрування термоелектричних датчиків теплового потоку (ДТП).

Стенд включає в себе вимірювальний блок 1, блок управління 2 та вимірювальний інструмент 3 (високоточний цифровий мультиметр). Вимірювальний блок 1 оснащений алюмінієвою платформою, на якій встановлені рідинні теплообмінники, пристрій для притискування та комутаційна колодка. Між гарячим та холодним теплообмінниками можуть бути розміщені один або два ДТП, що досліджуються.

Схематичне зображення вимірювального блоку 1 представлено на рис. 2.

Як можна побачити на рисунках 1 та 2, на нижній базі алюмінієвої платформи та на підвісці верхньої бази вимірювального блоку 1 встановлені два ідентичні теплообмінні модулі, призначені для відведення тепла – холодні теплообмінники. Ці теплообмінники є реверсивними, оскільки засновані на термоелектричних охолоджувачах (ТЕО) з рідинним відведенням тепла, і можуть функціонувати як у режимі охолодження, так і у режимі нагрівання залежно від напрямку протікання електричного струму. На робочій стороні ТЕО закріплені мідні пластини для вирівнювання тепла з вбудованими датчиками температури – платиновими термометрами опору. Ці пластини мають відшліфовану з високим ступенем чистоти плоску поверхню – робочу площадку, на якій розміщується досліджуваний ДТП. Протилежна сторона ДТП контактує з гарячим теплообмінником – плоским нагрівником, який має дві відшліфовані робочі поверхні (верхню та нижню). Плоский нагрівник виготовлений достатньо тонким, щоб мінімізувати площу його бічної поверхні та забезпечити рівномірний прогрів по всьому об'єму. У корпусі цього нагрівника також вмонтовано датчик температури – платиновий термометр опору.

Використання платинових датчиків температури дозволяє точно вимірювати та контролювати температуру робочих площадок теплообмінників за допомогою терморегуляторів з точністю до ± 0.1 °С у температурному діапазоні від -30 до $+130$ °С.

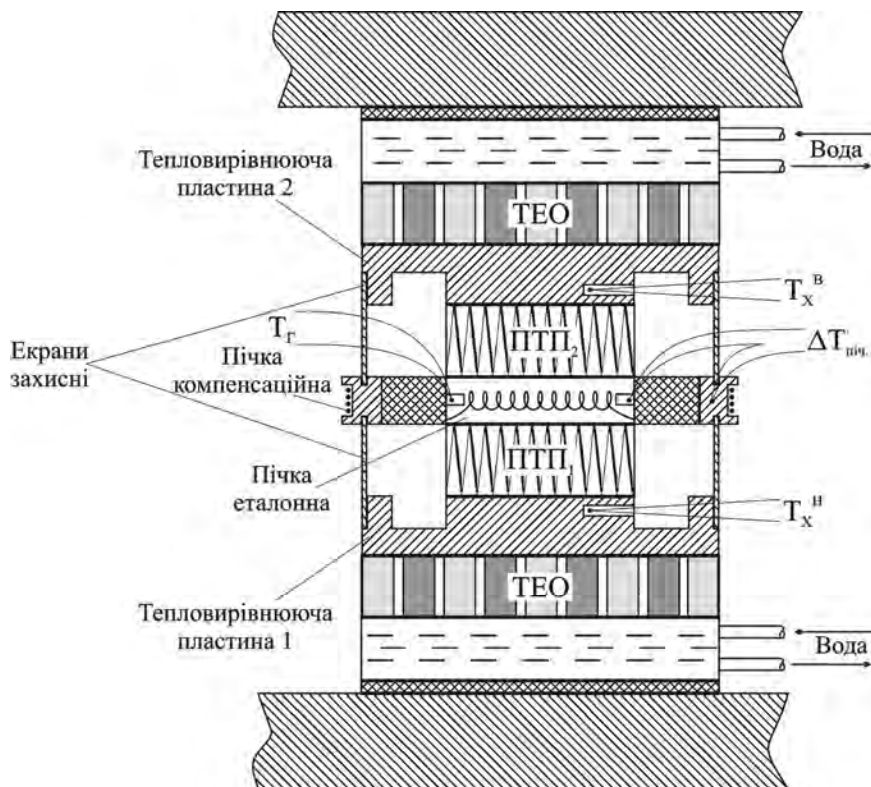


Рис. 2. Схематичне зображення вимірювального блоку стенду для калібрування термоелектричних датчиків теплового потоку (ДТП).

Так як бічна поверхня гарячого теплообмінника не включена в процеси теплообміну з ДТП і може бути джерелом теплових втрат, було встановлено кільцевий захисний нагрівник для мінімізації цих втрат. Основне завдання цього нагрівника полягає у підтриманні температури, яка відповідає температурі гарячого теплообмінника. Регулювання температури здійснюється за допомогою диференційної термопари, яка підключена до вільного каналу терморегулятора. Терморегулятор налаштований таким чином, що відповідне регулювання напруги живлення на нагрівник кільцевої захисної пічки забезпечує нульовий сигнал термопари, що сприяє адіабатичній ізоляції бічної поверхні гарячого теплообмінника.

Кільцевий захисний нагрівник також відіграє важливу роль у передачі своєї температури захисному екрану, розташованому навпроти бічної поверхні досліджуваного ДТП. На нижній та верхній поверхнях кільцевого захисного нагрівника виконані профрезеровані шанці, в які вставляються "гарячі" кінці захисних екранів. "Холодні" кінці цих екранів знаходяться у тепловому контакті з робочими площадками холодних теплообмінників. Це створює градієнт температури на поверхнях захисних екранів у вертикальному напрямку, що відповідає температурі на бічній поверхні ДТП, забезпечуючи таким чином, що під час калібрування ДТП тепло не розсіюється в навколишнє середовище.

У стенді використовуються два холодні теплообмінники, що дозволяє одночасно проводити парне порівняльне градування двох ДТП. Коли градується лише один ДТП, другий холодний теплообмінник функціонує як додатковий захисний нагрівник. На ньому за допомогою

терморегулятора встановлюється температура, аналогічна температурі гарячого теплообмінника, що забезпечує адіабатичний захист від теплових втрат з незадіяної поверхні гарячого теплообмінника. Управління процесом термостатування всіх теплообмінників здійснює блок керування 2, який включає в себе регульовані блоки живлення для ТЕО та нагрівників, два двоканальні мікропроцесорні терморегулятори РЕ-202, комутаційні елементи та контрольні клеми для вимірювань.

Всі електричні з'єднання з вимірювального блоку 1 збираються на клемній колодці і через кабелі підключаються до блоку керування 2. До цього блоку також підключений вимірювальний прилад – високоточний цифровий мультиметр М3500, який має можливість передавати результати вимірювань на персональний комп'ютер у реальному часі. Така конфігурація стенду дозволяє ефективно проводити градування термоелектричних ДТП та досліджувати їх метрологічні характеристики в динаміці.

2. Процедура калібрування одного термоелектричного датчика теплового потоку (ДТП)

Використовуючи спеціалізований стенд, зображений на рис 1, калібрування одного термоелектричного датчика теплового потоку (ДТП) проводиться за такою процедурою:

- З'єднати вимірювальний блок 1 з блоком керування 2;
- Підключити вхідний кабель вимірювального приладу 3 до відповідних клем на блоку керування 2;
- Приєднати шланги системи рідинного охолодження ТЕО до водопровідної магістралі, відкрити водопостачання та активувати систему охолодження;
- Підняти та зафіксувати у верхньому положенні верхній холодний теплообмінник;
- Розмістити досліджуваний ДТП на робочій поверхні нижнього холодного теплообмінника;
- Підключити виводи досліджуваного ДТП до відповідних клем на комутаційній колодці;
- Встановити нижній захисний екран;
- Розмістити гарячий теплообмінник з кільцевим захисним нагрівачем на ДТП та на верхній край захисного екрану;
- Встановити верхній захисний екран;
- Опустити верхній холодний теплообмінник так, щоб його тепловирівнююча пластина торкалася верхнього захисного екрану, при цьому сила притиску регулюється за допомогою наважок;
- На терморегуляторах блоку керування 2 налаштувати температуру нижнього холодного теплообмінника.
- На блоку керування 2 встановити перемикач вимірювань у положення "Напруга нагрівника". Включіть вимірювальний прилад 3 та переключіть його в режим "Напруга постійного струму" з автоматичним вибором діапазону. Використовуючи формулу

$$W = U^2 \cdot R$$

(де R – опір нагрівника), визначте напругу, яка має бути встановлена на нагрівнику гарячого теплообмінника для досягнення необхідної електричної потужності в діапазоні від 10 мВт до 1 Вт.

● Слідкуючи за індикатором "температура гарячого теплообмінника" на відповідному каналі терморегулятора, який функціонує у режимі температурного датчика, і чекаючи на стабілізацію цієї температури, встановіть ідентичне значення температури на верхньому холодному теплообміннику. Температура кільцевого нагрівника при цьому автоматично регулюється;

- Встановіть перемикач на блоку керування 2 у положення "термоЕРС ДТП";
- Після того, як температури на стаціонарних теплообмінниках досягнуть заданих значень, виміряйте величину термоЕРС термоелектричного ДТП;
- Послідовно переключайте перемикач вимірювань у положення "Напряга нагрівника гарячого теплообмінника" та "Струм нагрівника гарячого теплообмінника", щоб точно визначити відповідні електричні параметри.
- Обчислити потужність нагрівника, використовуючи наступну формулу:

$$W = U \cdot I. \quad (2)$$

● Обрахувати вольт-ватну чутливість термоелектричного ДТП, використовуючи задану математичну формулу:

$$v = \frac{E}{W}. \quad (3)$$

3. Процедура калібрування двох термоелектричних датчиків теплового потоку (ДТП)

Парне калібрування двох термоелектричних датчиків теплового потоку (ДТП) одночасно виконується тільки для однакових зразків. Цей процес відрізняється від калібрування одного ДТП тим, що на гарячому теплообміннику розміщується другий ДТП зверху. Виводи цього другого ДТП підключаються до відповідних клем на вимірювальному блоці 1, а вимірювання сигналу термо-ЕРС ДТП проводиться з використанням відповідного положення перемикача вимірювань на блоку керування 2.

На верхньому холодному теплообміннику встановлюється така ж температура, як і на нижньому, за допомогою терморегулятора. Електрична потужність, що виділяється на гарячому теплообміннику, розподіляється порівну між двома ДТП і розсіюється через два холодних теплообмінники. Оскільки температури гарячих сторін обох ДТП є спільними, а температури холодних сторін однакові та контролюються терморегулятором, вольт-ватні чутливості кожного з ДТП можуть бути обчислені за допомогою наступних формул:

$$v_1 = \frac{2 \cdot E_1}{W}, \quad (4)$$

$$v_2 = \frac{2 \cdot E_2}{W}. \quad (5)$$

де E_1 та E_2 – це значення термо-ЕРС для першого та другого досліджуваних ДТП відповідно. Число "2" у чисельнику формули виникає через те, що загальна потужність, що виділяється на гарячому теплообміннику, розділяється порівну між двома ДТП, тому для кожного з них використовується половинне значення потужності. Таким чином, вольт-ватні чутливості кожного з ДТП можуть бути обчислені за допомогою наступного виразу:

$$W_1 = W_2 = \frac{W}{2}. \quad (6)$$

4. Результати вимірювань параметрів ДТП

У результаті модифікації геометричних параметрів напівелементів у складі термоелектричних мікробатарей, було створено прототипи первинних перетворювачів ДТП з розмірами $22 \times 22 \times 4$ мм. Ці прототипи характеризуються вдосконаленою конструкцією, що забезпечує збільшену чутливість та прискорену реакцію на зміни (див. рис. 3). Метрологічні параметри цих перетворювачів, такі як вольт-ватна чутливість та часова стала, були аналізовані за допомогою спеціально розробленого стенду для калібрування ДТП, відповідно до описаної методики.

Візуальний огляд зазначених прототипів ДТП представлено на рис. 3.

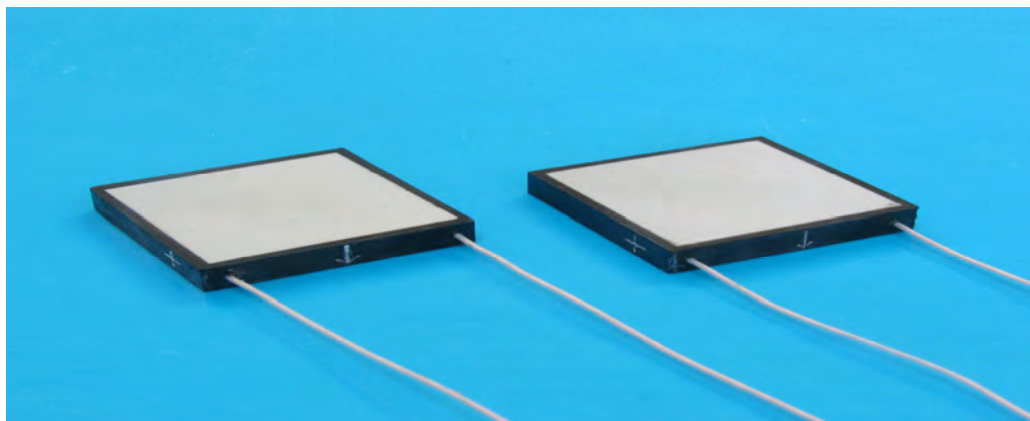


Рис. 3. Візуалізація експериментальних моделей ДТП з габаритами $22 \times 22 \times 4$ мм.

Таблиця 1 представляє дані, отримані в результаті вимірювань характеристик двох прототипів ДТП з розмірами $22 \times 22 \times 4$ мм.

Таблиця 1

Дані вимірювань характеристик термоелектричних датчиків теплового потоку з розмірами $22 \times 22 \times 4$ мм

№	Назва параметра	ДТП	
		№1	№2
1.	Інтервал теплових потоків, Вт/м ²	$10^{-2} \div 10^3$	$10^{-2} \div 10^3$
2.	Чутливість, В/Вт	1.48	1.51
3.	Постійна часу, с	12	12
4.	Робочий діапазон температур, °С	$-30 \div +130$	$-30 \div +130$
5.	Габаритні розміри ТЕБ, мм	$22 \times 22 \times 4$	$22 \times 22 \times 4$

Була створена нова конструкція термоелектричних перетворювачів, яка дозволяє одночасно фіксувати температуру та тепловий потік на поверхні тіла людини. Візуальний огляд експериментальних прототипів цих ДТП з розмірами $16 \times 16 \times 3$ мм представлено на рис. 4.

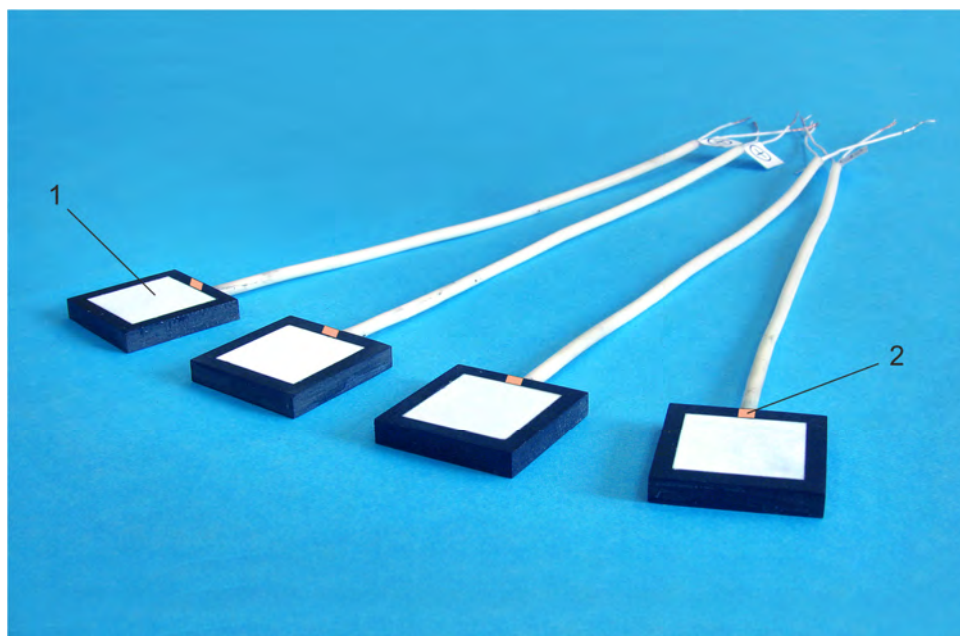


Рис. 4. Візуалізація експериментальних моделей ДТП з габаритами $16 \times 16 \times 3$ мм:
 1 – термоелектричний датчик теплового потоку, 2 – сенсор температури.

Таблиця 2 представляє результати вимірювань основних характеристик чотирьох прототипів ДТП з розмірами $16 \times 16 \times 3$ мм.

Таблиця 2

Дані вимірювань характеристик термоелектричних датчиків теплового потоку з розмірами $16 \times 16 \times 3$ мм

№	Назва параметра	ДТП			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1.	Інтервал теплових потоків, Вт/м ²	$10^{-2} \div 10^3$	$10^{-2} \div 10^3$	$10^{-2} \div 10^3$	$10^{-2} \div 10^3$
2.	Чутливість, В/Вт	3.2	3.32	3.1	3.25
3.	Постійна часу, с	10	11	11	10
4.	Габаритні розміри ТЕБ, мм	$16 \times 16 \times 3$	$16 \times 16 \times 3$	$16 \times 16 \times 3$	$16 \times 16 \times 3$

Часові параметри зазначених термоелектричних ДТП представлені на рисунку 5.

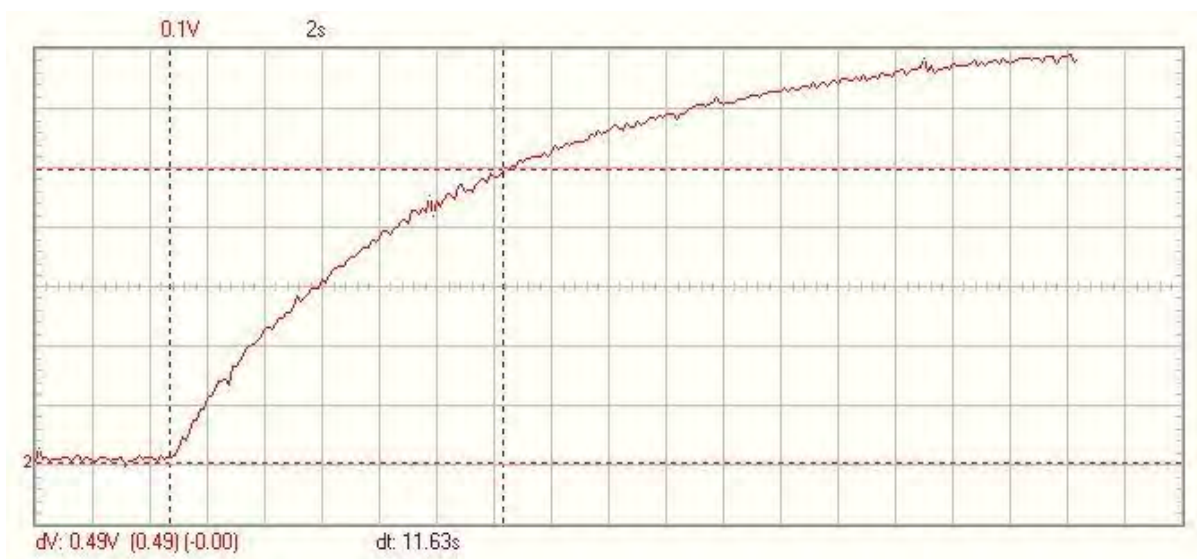


Рис. 5. Графік часової характеристики термоелектричних ДТП з розмірами $16 \times 16 \times 3$ мм, оснащених керамічною приймальною поверхнею.

Отже, спеціалізований стенд для калібрування термоелектричних ДТП забезпечує можливість аналізувати характеристики цих перетворювачів та ефективно передавати дані вимірювань на персональний комп'ютер у режимі реального часу. Водночас, розроблені термоелектричні ДТП, які одночасно вимірюють температуру та тепловий потік, дозволяють проводити неперервний моніторинг температурного та теплового стану людини, що є важливим для різних застосувань у медицині та інших галузях.

Висновки

1. Створено і впроваджено в експлуатацію стенд для калібрування термоелектричних датчиків теплового потоку, який забезпечує можливість аналізу їх метрологічних параметрів та передачу даних вимірювань на персональний комп'ютер в режимі реального часу. Розроблено методику для калібрування як одного, так і двох перетворювачів одночасно.
2. Створено інноваційний тип термоелектричних перетворювачів, що дозволяють одночасно вимірювати температуру та тепловий потік, що відкриває можливості для постійного моніторингу температурного та теплового стану людини в реальному часі.
3. Впроваджено удосконалений метод калібрування термоелектричних сенсорів за допомогою використання додаткового високочутливого перетворювача теплового потоку, що сприяє підвищенню точності визначення вольт-ватної чутливості цих пристроїв.

Література

1. Анатичук Л.І. Термоелектрика. Т.2. Термоелектричні перетворювачі енергії. Київ, Чернівці: Інститут термоелектрики, 2003. – 376 с.
2. Anatyshuk L.I. (1998). *Thermoelectricity. Vol.1. Physics of thermoelectricity*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
3. Анатичук Л.І. Сучасний стан і деякі перспективи термоелектрики // Термоелектрика. – 2007. – № 2. – С. 7 – 20.
4. Демчук Б.М., Кушнерик Л.Я., Рубленік І.М. Термоелектричні датчики для ортопедії.// Термоелектрика. – 2002. – №4. – С. 80 – 85.

5. Патент України 53104 А. Датчик для попередньої діагностики запальних процесів молочних залоз // А.А.Ащеулов, А.В.Клепіковський, Л.Я. Кушнерик та ін. – 2003.
6. Ащеулов А.А., Кушнерик Л.Я. Термоелектричний прилад для медико-біологічної експрес-діагностики // Технологія та конструювання в електронній апаратурі. – №4. – 2004. – С. 38 – 39.
7. Пат. 71619 Україна, МПК Н01L 35/00. Термоелектричний медичний тепломір / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.; Інститут термоелектрики. – № у 2011 14007; заявл. 28.11.11; опубл. 25.07.12, Бюл. № 14.
8. Пат. 72032 Україна, МПК Н01L 35/00. Термоелектричний сенсор для вимірювання температури і теплового потоку / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.; Інститут термоелектрики. – № у 2011 14005; заявл. 28.11.11; опубл. 10.08.12, Бюл. № 15.
9. Пат. 73037 Україна, МПК Н01L 35/02. Термоелектричний медичний пристрій / Микитюк П.Д., Кобилянський Р.Р., Слепенюк Т.В.; Інститут термоелектрики. – № у 2012 01922; заявл. 20.02.12; опубл. 10.09.12, Бюл. № 17.
10. Пат. 78619 Україна, МПК Н01L 35/00. Метод визначення густини теплового потоку / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.; Інститут термоелектрики. – № у 2012 11018; заявл. 21.09.12; опубл. 25.03.13, Бюл. № 6.
11. Пат. 79929 Україна, МПК Н01L 35/00. Термоелектричний перетворювач теплового потоку для градієнтних тепломірів / Анатичук Л.І.; Інститут термоелектрики. – № у 2012 11857; заявл. 15.10.12; опубл. 13.05.13, Бюл. № 9.
12. Гищук В.С. Електронний реєстратор сигналів сенсорів теплового потоку людини // Термоелектрика. – № 4. – 2012. – С. 105 – 108.
13. Гищук В.С. Електронний реєстратор з обробкою сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку // Термоелектрика. – № 1. – 2013. – С. 82 – 86.
14. Гищук В.С. Модернізований прилад для вимірювання теплових потоків людини // Термоелектрика. – №2. – 2013. – С. 91 – 95.
15. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Дослідження впливу термоелектричного тепломіра на визначення тепловиділення людини // Термоелектрика. – № 4. – 2012. – С. 60 – 66.
16. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. 3D-модель для визначення впливу термоелектричного тепломіра на точність вимірювання тепловиділення людини // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 2, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2012. – С. 15 – 20.
17. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації // Термоелектрика. – № 1. – 2013. – С. 53 – 60.
18. Анатичук Л.І., Гіба Р.Г., Кобилянський Р.Р. Про деякі особливості використання медичних тепломірів при дослідженні локальних тепловиділень людини // Термоелектрика. – № 2. – 2013. – С. 67 – 73.
19. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Про вплив термоелектричного джерела живлення на точність вимірювання температури і теплового потоку // Термоелектрика. – № 6. – 2013. – С. 53 – 61.
20. Івашук О.І., Морар І.К., Кобилянський Р.Р., Непеляк Л.В., Делей В.Д. Роль теплового потоку черевної порожнини в моніторингу гострого деструктивного панкреатиту // Збірник тез науково-практичної конференції "Актуальні питання хірургії", м. Чернівці, Україна. – 2013. – С. 254 – 259.

21. Кобилянський Р.Р. Про вплив теплової ізоляції на покази термоелектричного сенсора медичного призначення // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 5, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. – С. 45 – 49.
22. Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного сенсора медичного призначення // Термоелектрика. – № 4. – 2016. – С. 69 – 77.
23. Гищук В.С., Кобилянський Р.Р., Черкез Р.Г. Багатоканальний прилад для вимірювання температури і густини теплових потоків // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 3, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2014. – С. 96 – 100.
24. Кобилянський Р.Р., Бойчук В.В. Використання термоелектричних тепломірів у медичній діагностиці // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 4, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2015. – С. 90 – 96.
25. Анатичук Л.І., Іващук О.І., Кобилянський Р.Р., Постевка І.Д., Бодяка В.Ю., Гушул І.Я. Термоелектричний прилад для вимірювання температури і густини теплового потоку "АЛТЕК-10008" // Термоелектрика. – № 1. – 2016. – С. 76 – 84.
26. Анатичук Л.І., Юрик О.Є., Кобилянський Р.Р., Рой І.В., Фіщенко Я.В., Слободянюк Н.П., Юрик Н.Є., Дуда Б.С. Термоелектричний прилад для діагностики запальних процесів та неврологічних проявів остеохондрозу хребта людини // Термоелектрика. – № 3. – 2017. – С. 54 – 67.
27. Юрик О.Є., Анатичук Л.І., Рой І.В., Кобилянський Р.Р., Фіщенко Я.В., Слободянюк Н.П., Юрик Н.Є., Дуда Б.С. Особливості теплового обміну у пацієнтів з неврологічними проявами остеохондрозу в попереково-крижовому відділі хребта // Травма. – Т.18. – № 6. – 2017.
28. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Кобилянський Р.Р. Інформаційно-енергетична теорія термоелектричних сенсорів температури і теплового потоку медичного призначення // Термоелектрика. – № 4. – 2017. – С. 5 – 20.
29. Anatychuk L.I., Kobylanskyi R.R., Cherkez R.G., Konstantynovych I.A., Hoshovskyi V.I., Tiumentsev V.A. (2017). Thermoelectric device with electronic control unit for diagnostics of inflammatory processes in the human organism. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 6, 44 – 48.
30. Анатичук Л.І., Іващук О.І., Кобилянський Р.Р., Постевка І.Д., Бодяка В.Ю., Гушул І.Я., Чупровська Ю.Я. Про вплив температури навколишнього середовища на покази термоелектричних сенсорів медичного призначення // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – Т. 15. – № 1. – 2018. – С. 17 – 29.
31. Анатичук Л.І., Пасечнікова Н.В., Науменко В.О., Задорожний О.С., Гаврилюк М.В., Кобилянський Р.Р. Термоелектричний прилад для визначення теплового потоку з поверхні очей // Термоелектрика. – № 5. – 2018. – С. 52 – 67.
32. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Градування термоелектричних сенсорів теплового потоку // Труды XV Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та електронні технології» 26-30 травня 2014 року. – Т. 2. – Одеса, Україна. – 2014. – С. 30 – 31.
33. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А., Лисько В.В., Пуганцева О.В., Розвер Ю.Ю., Тюменцев В.А. Стенд для градування термоелектричних перетворювачів теплового потоку // Термоелектрика. – № 5. – 2016. – С. 71 – 79.

34. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А., Кузь Р.В., Маник О.М., Ніщович О.В., Черкез Р.Г. Технологія виготовлення термоелектричних мікробатарей // Термоелектрика. – № 6. – 2016. – С. 49 – 54.
35. Анатичук Л.І., Разінков В.В., Бухарасва Н.Р., Кобилянський Р.Р. Термоелектричний браслет // Термоелектрика. – № 2. – 2017. – С. 58 – 72.
36. Анатичук Л.І., Тодуров Б.М., Кобилянський Р.Р., Джал С.А. Про використання термоелектричних мікрогенераторів для живлення електрокардіостимуляторів // Термоелектрика. – № 5. – 2019. – С. 63 – 88.
37. Анатичук Л.І., Юрик О.Є., Страфун С.С., Сташкевич А.Т., Кобилянський Р.Р., Чев'юк А.Д., Юрик Н.Є., Дуда Б.С. Теплометричні показники у пацієнтів з хронічним болем у попереку // Термоелектрика. – № 1. – 2021. – С. 52 – 66.
38. Chunzhi Wang, Hongzhe Jiao, Lukyan Anatychuk, Nataliya Pasyechnikova, Volodymyr Naumenko, Oleg Zadorozhnyy, Lyudmyla Vikhor, Roman Kobylanskyi, Roman Fedoriv, Orest Kochan (2022). Development of a temperature and heat flux measurement system based on microcontroller and its application in ophthalmology. *Measurement Science Review*, 22 (2), 73 – 79.
39. Кобилянський Р.Р., Прибила А.В., Константинович І.А., Бойчук В.В. Результати експериментальних досліджень термоелектричних медичних сенсорів теплового потоку // Термоелектрика. – №3-4. – 2022. – 70 – 83.
40. Yuryk O., Anatychuk L., Kobylanskyi R., Yuryk N. (2023). *Measurement of heat flux density as a new method of diagnosing neurological diseases*. Kharkiv: PC Technology Center, 31 – 68.

Надійшла до редакції: 11.07.2023.

Anatychuk L.I., *Acad. NAS Ukraine*^{1,2}
Kobylanskyi R.R., *Cand.Sc.(Phys-Math)*^{1,2}
Lysko V.V., *Cand. Sc (Phys &Math)*^{1,2}
Prybyla A.V., *Cand. Sc (Phys &Math)*^{1,2}
Konstantynovych I.A., *Cand. Sc. (Phys and Math)*^{1,2}
Kobylanska A.K., *Cand. Sc (Phys &Math)*¹
Havryliuk M.V.^{1,2}
Boychuk V.V.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: anatych@gmail.com

METHOD OF CALIBRATION OF THERMOELECTRIC SENSORS FOR MEDICAL PURPOSES

This paper presents the results of creating an experimental bench for calibrating thermoelectric heat flux sensors and analyzing their metrological properties. Calibration procedures have been developed for both one and two sensors simultaneously. A new type of thermoelectric sensors capable of simultaneously measuring temperature and heat flux on the surface of the human body has also been created and tested.

Key words: calibration bench, thermoelectric sensor, heat flux, volt-watt sensitivity.

References

1. Anatyshuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
2. Anatyshuk L.I. (1998). *Thermoelectricity. Vol.1. Physics of thermoelectricity*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
3. Anatyshuk L.I. (2007). Current status and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7 – 20.
4. Demchuk B.M., Kushneryk L.Ya., Rublenyk I.M. (2002). Thermoelectric sensors for orthopaedics. *J. Thermoelectricity*, 4, 80 – 85.
5. *Patent of Ukraine 53104 A* (2003). Sensor for preliminary diagnosis of inflammatory processes of the mammary glands. A.A. Ashcheulov, A.V. Klepikovskiy, L.Ya. Kushneryk, et al.
6. Ashcheulov A.A., Kushneryk L.Ya. (2004). Thermoelectric device for medico-biological express diagnostics. *Technology and Design in Electronic Equipment*, 4, 38 – 39.
7. *Patent of Ukraine 71619* (2012). L.I. Anatyshuk, R.R. Kobylianskyi. Thermoelectric medical heat meter. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).
8. *Patent of Ukraine 72032* (2012). L.I. Anatyshuk, R.R. Kobylianskyi. Thermoelectric sensor for temperature and heat flux measurement. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).
9. *Patent of Ukraine 73037* (2012). P.D. Mykytiuk, R.R. Kobylianskyi, T.V. Slepniuk. Thermoelectric medical device. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).
10. *Patent of Ukraine 78619* (2013). L.I. Anatyshuk, R.R. Kobylianskyi. Method for determination of heat flux density. Institute of Thermoelectricity. (In Ukrainian).
11. *Patent of Ukraine 79929* (2013). L.I. Anatyshuk. Thermoelectric converter of heat flux for gradient heat meters. Institute of Thermoelectricity (In Ukrainian).
12. Gischuk V.S. (2012). Electronic recorder of human heat flux sensor signals. *J. Thermoelectricity*, 4, 105 – 108.
13. Gischuk V.S. (2013). Electronic recorder with signal processing of thermoelectric heat flux sensor. *J. Thermoelectricity*, 1, 82 – 86.
14. Gischuk V.S. (2013). Modernized device for measuring human heat fluxes. *J. Thermoelectricity*, 2, 91 – 95.
15. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R. (2012). Study of the influence of thermoelectric heat meter on determination of human heat release. *J. Thermoelectricity*, 4, 60 – 66.
16. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R. (2012). 3D-model for determination of the influence of thermoelectric heat meter on the accuracy of measuring human heat release. *Scientific Herald of Chernivtsi University: Collected papers. Physics. Electronics. Vol. 2, Issue 1*. Chernivtsi: Chernivtsi National University, 15 – 20.
17. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R. (2013). Computer simulation of thermoelectric heat meter readings in real-world operating conditions. *J. Thermoelectricity*, 1, 53 – 60.

18. Anatyshuk L.I., Giba R.G., Kobylianskyi R.R. On some features of the use of medical heat meters in the study of local human heat release. *J. Thermoelectricity*, 2, 67 – 73.
19. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovich I.A. (2013). On the influence of a thermoelectric power source on the accuracy of temperature and heat flux measurement. *J. Thermoelectricity*, 6, 53 – 61.
20. Ivashchuk O.I., Morar I.K., Kobylianskyi R.R., Nepelyak L.V., Deley V.D. (2013). The role of abdominal heat flow in monitoring acute destructive pancreatitis. *Abstracts of scientific and practical conference "Current issues in surgery"*, Chernivtsi, Ukraine, 254 – 259.
21. Kobylianskyi R.R. (2016). The influence of thermal insulation on the readings of thermoelectric medical sensor. *Scientific Herald of Chernivtsi University: Collected papers. Physics. Electronics. Vol. 5, Issue 1*. Chernivtsi: Chernivtsi National University, 45 – 49.
22. Kobylianskyi R.R. (2016). Computer simulation of readings of a medical thermoelectric sensor. *J. Thermoelectricity*, 4, 69 – 77.
23. Gishchuk V.S., Kobylianskyi R.R., Cherkez R.G. (2014). Multichannel device for measuring the temperature and density of heat fluxes. *Scientific Herald of Chernivtsi University: Collected papers. Physics. Electronics. Vol. 3, Issue. 1*. Chernivtsi: Chernivtsi National University, 96 – 100.
24. Kobylianskyi R.R., Boychuk V.V. (2015). The use of thermoelectric heat meters in medical diagnostics. *Scientific Herald of Chernivtsi University: Collected papers. Physics. Electronics. Vol. 4, Issue 1*. Chernivtsi: Chernivtsi National University, 90 – 96.
25. Anatyshuk L.I., Ivashchuk O.I., Kobylianskyi R.R., Postevka I.D., Bodiaka V.Yu., Gushul I.Ya. (2016). Thermoelectric device for measuring the temperature and density of heat flux "ALTEC-10008". *J. Thermoelectricity*, 1, 76 – 84.
26. Anatyshuk L.I., Yuryk O.E., Kobylianskyi R.R., Roy I.V., Fishchenko Ya.V., Slobodianiuk N.P., Yuryk N.E., Duda B.S. (2017). Thermoelectric device for diagnosing inflammatory processes and neurological manifestations of osteochondrosis of the human spine. *J. Thermoelectricity*, 3, 54 – 67.
27. Yuryk O.E., Anatyshuk L.I., Roy I.V., Kobylianskyi R.R., Fishchenko Ya.V., Slobodianuk N.P., Yuryk N.E., Duda B.S. (2017). Peculiarities of heat exchange in patients with neurological manifestations of osteochondrosis in the lumbosacral spine. *Trauma*, 18(6).
28. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Kobylianskyi R.R. (2017). Information and energy theory of thermoelectric temperature and heat flux sensors for medical purposes. *J. Thermoelectricity*, 4, 5 – 20.
29. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Cherkez R.G., Konstantynovych I.A., Hoshovskyi V.I., Tiumentsev V.A. (2017). Thermoelectric device with electronic control unit for diagnostics of inflammatory processes in the human organism. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature – Technology and Design in Electronic Equipment*, 6, 44 – 48.
30. Anatyshuk L.I., Ivashchuk O.I., Kobylianskyi R.R., Postevka I.D., Bodiaka V.Yu., Gushul I.Ya., Chuprovska Yu.Ya. (2018). On the influence of ambient temperature on the readings of thermoelectric medical sensors. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 15 (1), 17 – 29.
31. Anatyshuk L.I., Pasychnikova N.V., Naumenko V.O., Zadorozhnyi O.S., Havryliuk M.V., Kobylianskyi R.R. (2018). Thermoelectric device for determination of heat flux from the surface of eyes. *J. Thermoelectricity*, 5, 52 – 67.
32. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovich I.A. (2014). Calibration of thermoelectric heat flux sensors. *Proc. of XV International scientific and practical conference "Modern information and electronic technologies"* (Odesa, Ukraine, May 26-30, 2014.) Vol.2, 30 – 31.

33. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovich I.A., Lysko V.V., Pugantseva O.V., Rozver Yu.Yu., Tiumentsev V.A. (2016). Calibration bench for thermoelectric heat flux converters. *J. Thermoelectricity*, 5, 71 – 79.
34. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovich I.A., Kuz R.V., Manyk O.M., Nitsovich O.V., Cherkez R.G. (2016). Manufacturing technology of thermoelectric microthermopiles. *J. Thermoelectricity*, 6, 49 – 54.
35. Anatyshuk L.I., Razinkov V.V., Bukharayeva N.R., Kobylianskyi R.R. (2017). Thermoelectric bracelet. *J. Thermoelectricity*, 2, 58 – 72.
36. Anatyshuk L.I., Todurov B.M., Kobylianskyi R.R., Dzhali S.A. (2019). On the use of thermoelectric microgenerators to power pacemakers. *J. Thermoelectricity*, 5, 63 – 88.
37. Anatyshuk L.I., Yuryk O.E., Strafun S.S., Stashkevich A.T., Kobylianskyi R.R., Cheviuk A.D., Yuryk N.E., Duda B.S. (2021). Thermometric indicators in patients with chronic low back pain. *J. Thermoelectricity*, 1, 52 – 66.
38. Chunzhi Wang, Hongzhe Jiao, Lukyan Anatyshuk, Nataliya Pasyechnikova, Volodymyr Naumenko, Oleg Zadorozhnyy, Lyudmyla Vikhor, Roman Kobylianskyi, Roman Fedoriv, Orest Kochan (2022). Development of a temperature and heat flux measurement system based on microcontroller and its application in ophthalmology. *Measurement Science Review*, 22 (2), 73 – 79.
39. Kobylianskyi R.R., Prybyla A.V., Konstantynovich I.A., Boychuk V.V. (2022). Results of experimental investigations of thermoelectric medical heat flux sensors, *J. Thermoelectricity*, 3-4, 70 – 83.
40. Yuryk O., Anatyshuk L., Kobylianskyi R., Yuryk N. (2023). *Measurement of heat flux density as a new method of diagnosing neurological diseases*. Kharkiv: PC Technology Center, 31 – 68.

Submitted: 11.07.2023.

УДК 62-69

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

Панасюк О.Л., ³

Дьяченко П.А., ³

Заремба А.В., ³

Гаврилюк М.В., ¹

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;

³ ДУ "Інститут епідеміології та інфекційних хвороб ім. Л.В. Громашевського" НАМН України,
вул. М. Амосова, 5, Київ, 03038, Україна
e-mail: anatykh@gmail.com

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПРИЛАД ДЛЯ ЗБИРАННЯ КОНДЕНСАТУ ВИДИХУВАНОВОГО ПОВІТРЯ

Наведено результати розробки конструкції та опис виготовленого експериментального зразка нового високоефективного термоелектричного конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань з розширеним діапазоном температур конденсації, нижчими від $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та близькими до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Описано методику використання розробленого приладу у медичній діагностиці та результати його експериментальних досліджень. Бібл. 5, рис. 5.

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

Вступ

Конденсат повітря, що видихається є перспективним джерелом біомаркерів легневих захворювань. Його можна розглядати або як рідину організму, або як конденсат видихуваного газу. Є три основних складові у конденсаті повітря, що видихається. По-перше, це частинки чи краплі різного розміру, які аерозолізуються з рідини, що вистилає дихальні шляхи – такі частинки, ймовірно, відображають саму рідину. По-друге, це дистильована вода, яка конденсується з газової фази з майже насиченою водою видиху, істотно розбавляючи аерозолізовану рідину дихальних шляхів. По-третє, це розчинні у воді летючі речовини, які видихаються і всмоктуються в конденсуючий подих. Цікавість викликає як нелеткі складові, переважно отримані з частинок рідини, що вистилають дихальні шляхи, так і водорозчинні летючі складові, які містяться в значно вищих концентраціях і, отже, легше аналізуються, ніж нелеткі сполуки.

Вирішальну роль у подоланні пандемії коронавірусної хвороби COVID-19, спричиненої важким гострим респіраторним синдромом коронавірусу SARS-CoV-2, відіграє діагностичне тестування. 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 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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, дороговартісними, 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

Метою цієї роботи є розробка конструкції термоелектричного конденсатора легеневого повітря, його виготовлення та експериментальні.

1. Опис конструкції термоелектричного конденсатора легеневого повітря

Загальний вигляд конструкції розробленого приладу для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною, наведено на рис. 1. Прилад складається з двох блоків – блоку охолодження, у якому розміщують пробірку для збирання конденсату, та блоку управління приладом.

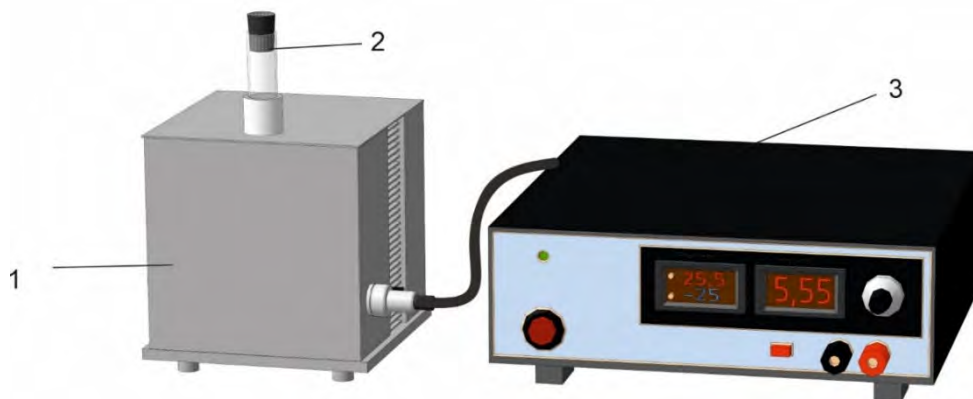


Рис. 1. Загальний вигляд конструкції термоелектричного приладу для збирання конденсату з повітря, що видихається людиною: 1 – блок охолодження; 2 – пробірка для збирання конденсату; 3 – блок управління приладом.

На рис. 2 показано розгорнуту конструкцію блоку охолодження термоелектричного конденсатора легеневого повітря.

Блок охолодження складається з корпусу 1, робочої камери охолодження 2, термоелектричного модуля 3 типу Алтек-2, а також системи відведення тепла від термоелектричного модуля у оточуюче середовище, що містить повітряний теплообмінник 4 та вентилятор 5.

Прилад для збирання конденсату видихуваного повітря працює наступним чином: при подачі блоком управління електричного струму на термоелектричний модуль, останній забезпечує задану температуру у робочій камері охолодження, де розміщена пробірка для збору конденсату. Повітря, що видихається пацієнтом потрапляє у пробірку, де охолоджується. Пари видихуваного повітря при цьому конденсуються і збираються у пробірці для подальших досліджень методом RT-PCR або іншими.

Блок управління охолоджувачем призначений для забезпечення електроживленням елементів теплообмінного блоку та вимірювання температури холодильної камери.

Схема блоку управління представлена на рис. 3. Блок складається з стандартного імпульсного блоку живлення – А1, з вихідною напругою 12 В постійного струму, величиною до 20 А. Така потужність обумовлена використанням в блоці охолодження високопотужного термоелектричного модуля.

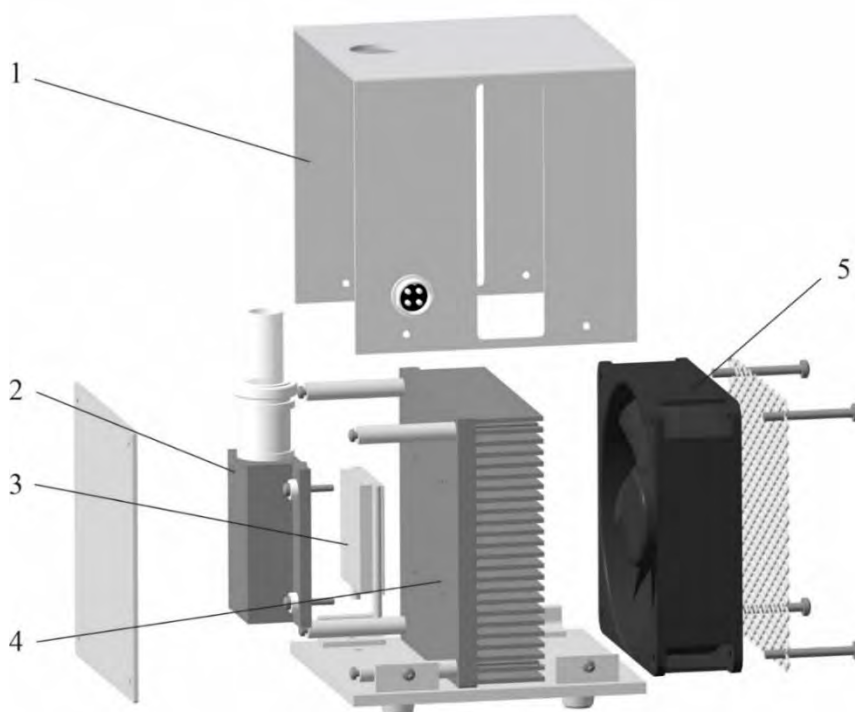


Рис. 2. Блок охолодження термоелектричного конденсатора легеневого повітря:
1 – корпус; 2 – робоча камера охолодження; 3 – термоелектричний модуль типу Алтек-2;
4 – повітряний теплообмінник; 5 – вентилятор.

Для тонкого регулювання швидкістю охолодження термоелектричним модулем робочої камери необхідно підібрати величину напруги (струму) його живлення. Для цього вихідна напруга імпульсного блоку живлення подається через понижуючий DC/DC перетворювач напруги А3 з можливістю її регулювання в широких межах. Для контролю напруги живлення модуля в блоці управління використаний панельний вольтметр постійного струму А2. Вихідна напруга з імпульсного блоку живлення подається також на вентилятор охолодження, в колі якого підключений реостат R3 – для регулювання швидкості обертання в невеликих межах. Напруга живлення на термоелектричний модуль і на вентилятор поступає в блок охолодження по силовому кабелю через роз'єм Х2.

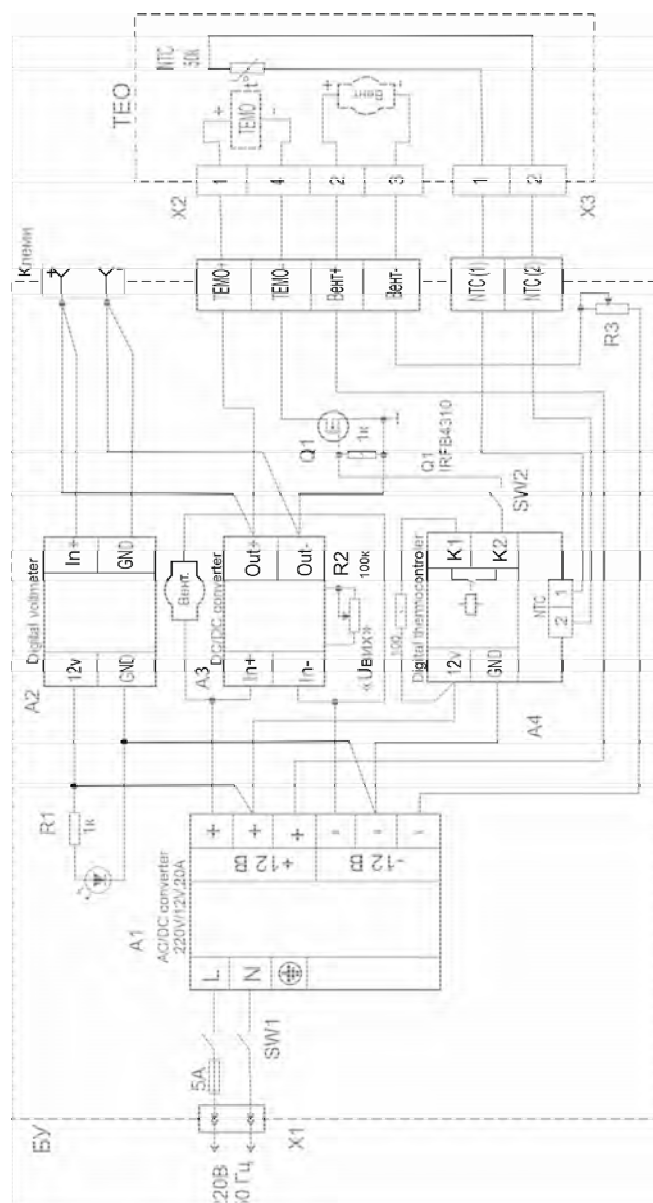


Рис. 3. Схема блоку управління термоелектричного конденсатора легеневого повітря.

Для обмеження величини максимального охолодження робочої камери в блоці управління використаний цифровий терморегулятор А4. Для відключення струму через термоелектричний модуль, при налаштуванні режиму роботи терморегулятора, в схемі блоку управління використаний додатковий вимикач SW2. Силовий ключ на польовому транзисторі Q1, який підключений до виходу терморегулятора, комутує струм через термоелектричний модуль і служить також для підвищення надійності блоку управління. Контроль температури в робочій камері здійснюється по NTC-датчику, який розміщений в корпусі робочої камери і з'єднаний з блоком управління окремим кабелем X3.

Дисплеї вольтметра А2 і терморегулятора А4, вимикачі SW1 та SW2, рукоятка регулятора величини напруги живлення R2 та контрольні клеми розміщені на передній панелі корпусу блоку управління. Ручка регулятора вентилятора R3 та кабелі живлення з роз'ємами X1, X2, X3 та запобіжник – на задній панелі корпусу блоку управління.

Зовнішній вигляд розробленого та виготовленого конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань «ІТЕ-ДПЛ» показано на рис. 4.

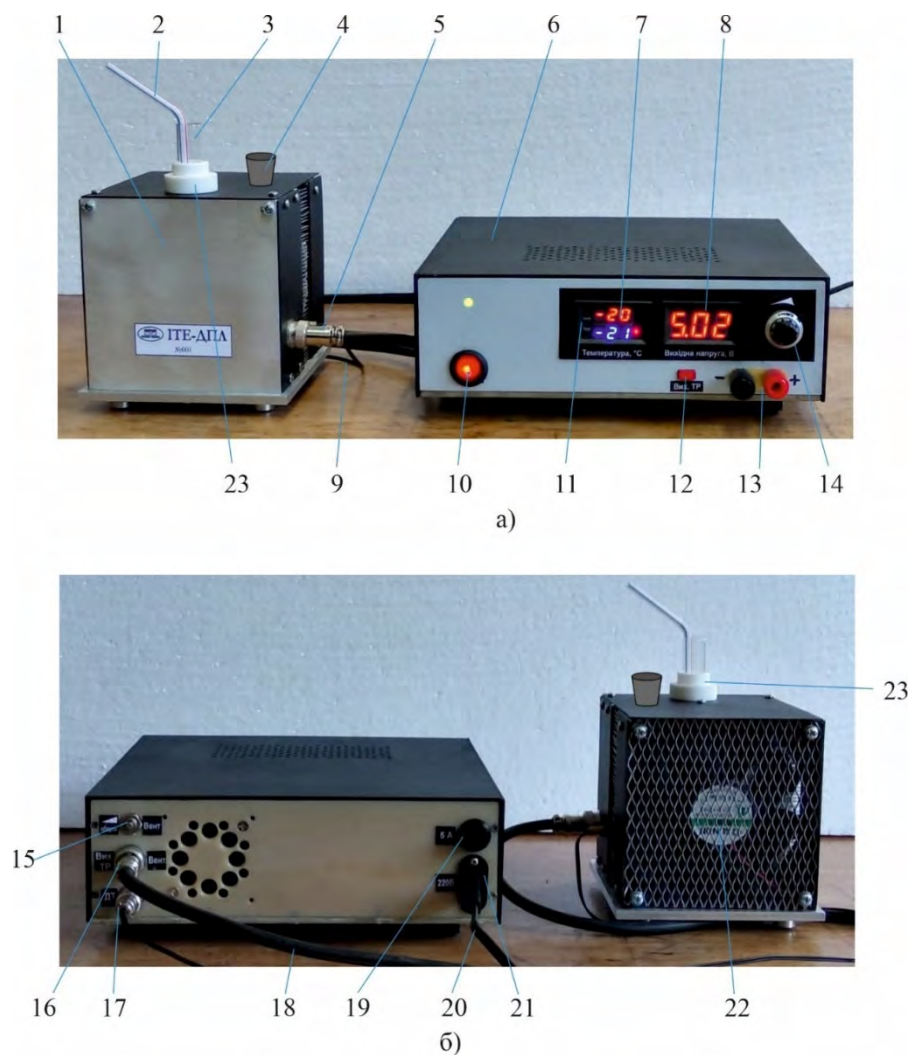


Рис. 4. Конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань:
а) – вид спереду; б) – вид ззаду.

На рис. 4: 1 – блок охолодження; 2 – пластикова трубка; 3 – пробірка, 4 – гумовий корок; 5 – розйом для міжблочного кабелю; 6 – блок управління приладом; 7 – панель терморегулятора, 8 – цифровий вольтметр вихідної напруги живлення охолоджувача; 9 – кабель датчика температури 10 – клавіша включення приладу до мережі 220 В; 11 – кнопки управління терморегулятором; 12 – кнопка «Вихід терморегулятора»; 13 – додаткові прямі вихідні клема джерела живлення; 14 – ручка регулятора вихідної напруги живлення т/е модуля; 15 – регулятор оборотів вентилятора охолодження; 16 – роз'єм для міжблочного кабелю; 17 – роз'єм для підключення датчика температури; 18 – міжблочний кабель; 19 – запобіжник мережі 220 В; 20 – кабель мережі 220 В; 21 розйом кабелю мережі 220 В; 22 – вентилятор блоку охолодження; 23 – фторопластовий циліндр.

В комплектацію приладу «ІТЕ-ДПЛ» входять: блок охолодження 1 з кабелем 9; блок управління приладом - 6; міжблочний кабель 18; кабель до мережі 20; пробірка 3 (комплектується – 10 штук); пластикова трубка 2 (комплектується – 20 штук); гумовий корок 4 (комплектується – 2 штуки).

Прилад у зібраному стані наведено на рис. 3.1. Процедура з'єднання частин приладу наступна:

- блок охолодження 1 і блок управління приладом 6 встановлюється на робочому столі. Відстань між блоками орієнтовно 20 – 40 см;
- до блоків приєднуються – міжблочний кабель 18 одним кінцем до розйому 5 і другим кінцем до розйому 16 та кабель датчика температури 9 до розйому 17;
- до розйому 21 приєднується кабель 20, який другим кінцем приєднується до мережі 220 В;
- в отвір фторопластового циліндра 23 пластиковою трубкою 2 вноситься 0.2 – 0.5 мл спиртового водного розчину 50 % х 50 % для запобігання примерзання пробірки 3 до блоку охолодження 1. Після цього пластикова трубка виводиться за межі блоку;
- в отвір фторопластового циліндра 23 вноситься пробірка 3. При цьому спиртовий розчин витісняється по висоті на 3 – 10 см у простір між пробіркою і отвором для покращення охолодження пробірки;
- в пробірку вкладається пластикова трубка 2. Після цього прилад стає підготовленим до роботи.

2. Методика використання термоелектричного конденсатора легеневого повітря та його експериментальні дослідження

Для отримання рідкого конденсату видихнутої з легень газової суміші необхідно зробити наступне:

- клавішею 10 прилад включається до мережі 220 В. Як наслідок, починають світитися панель терморегулятора 6 та панель індикації робочої напруги, в блоці управління починає крутитися вентилятор 22;
- регулятором 15 здійснюється регулювання інтенсивності роботи вентилятора. При температурі навколишнього середовища 20 – 30 °С режим роботи вентилятора мінімальний, що досягається поворотом регулятора в крайнє положення проти часової стрілки. При температурах оточуючого середовища більше 30 °С, вентилятор переводиться в інтенсивний режим роботи поворотом регулятора в крайнє положення за годинниковою стрілкою;
- ручкою 14 здійснюється регулювання напруги живлення охолоджувача приладу. При установці ручки в крайнє положення проти годинникової стрілки величина напруги мінімальна. При повороті ручки в крайнє положення за годинниковою стрілкою напруга живлення максимальна. Регулюванням напруги досягається можливість забезпечення живлення охолоджувача в залежності від температури охолодження пробірки. Величина напруги висвічується індикатором 8;
- кнопками 11, які розміщені на панелі терморегулятора 7 задається необхідна температура в пробірці. При цьому на його індикаторах надається інформація про задану температуру – нижній індикатор, і фактичну температуру – верхній індикатор. Щоб задати/змінити задану температуру охолодження слід коротко (до 2 с) натиснути верхню кнопку «SET», і коли нижній синій індикатор панелі терморегулятора почне мигати – відпустити верхню кнопку. Далі нижньою кнопкою «°C/F» зменшити, або верхньою тією ж кнопкою «SET» збільшити значення заданої температури до потрібної величини. Відпустити кнопки і через 2 – 3 секунди паузи виставлена величина заданої температури зафіксується;
- натиснути кнопку «Вихід терморегулятора» 12 на передній панелі блоку управління. Почнеться процес охолодження пробірки;
- після встановлення необхідних температур (орієнтовно 10 – 15 хвилин) в пробірку через

пластикову трубку 2 вводиться повітряна суміш з легенів, шляхом видиху її ротом. Конденсована рідина збирається на дні пробірки орієнтовно за 3 хвилини в об'ємі близько 0.5 мл і пропорційно наростає, при збільшенні часу видихання;

- після отримання рідини необхідного об'єму, пробірка виноситься за межі приладу для проведення відповідних аналізів конденсату,;
- отвір фторопластового циліндру 23 закривається гумовим корком 4.

Останнє важливо, оскільки попадання у отвір для пробірки різноманітних сторонніх частинок може привести в подальшому до заклинення пробірки і її руйнування.

При необхідності взяти ряд заборів конденсованої рідини можна скористатися вже встановленими температурними режимами. Таким чином один забір для аналізів може бути здійснено за 5 – 10 хвилин, тобто за одну годину можна отримати приблизно 8 – 10 проб.

За необхідності, можна отримати конденсат у вигляді льоду. Для цього рекомендується проводити забір при максимальних напругах живлення блоку 1 і нижчих температур охолодження ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче). Для запобігання приморожування пластикової трубки 2 слід її поступово піднімати, щоб її нижній кінець був над конденсованим льодом. Такий контроль легко досягається дотиком пластикової трубки до поверхні утвореного льоду.

Для виключення приладу віджати кнопку «Вихід терморегулятора» 12 на передній панелі блоку управління, а потім клавішею 10 вимкнути прилад від мережі 220 В.

Встановлені величини напруги живлення і заданої температури охолодження після вимкнення приладу зберігаються і при повторному включенні їх не потрібно знову вводити, якщо не треба спеціально змінювати режими на інші.

Такий прилад дозволяє проводити збирання конденсату видихуваного пацієнтом повітря з точно регульованими температурами нижчими від $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і близькими до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ без використання сухого льоду.

Розроблений прилад може також використовуватись і для пацієнтів, що знаходяться на штучній вентиляції легень. Для цього респіраторний контур через спеціальний адаптер для підключається до шлангів контуру видиху апарату ШВЛ. Це дозволяє проводити діагностику пацієнтів, для яких традиційний забір проб мазком носоглотки є неможливим, досліджувати реакцію організму на конкретний вид лікування і, таким чином, проводити моніторинг ефективності терапії. Прилад може бути застосований як для дорослих, так і для дітей будь-яких вікових груп.

Експериментальні дослідження розробленого термоелектричного конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань було проведено у Центрі інфекційних уражень нервової системи ДУ «Інститут епідеміології та інфекційних хворобі ім. Л.В. Громашевського НАМН України» (рис. 5).

За результатами досліджень сформовано рекомендації для подальшого вдосконалення термоелектричного конденсатора легеневого повітря, направлені в першу чергу на підвищення зручності його використання. Також заплановано наступні дослідження його ефективності, в тому числі і для виявлення інших респіраторних збудників (вірусів, рикетсій, мікоплазм, хламідій і т.д.), в тому числі за допомогою полімеразної ланцюгової реакції.



Рис. 5. Експериментальні дослідження розробленого термоелектричного конденсатора легеневого повітря.

Висновки

1. Розроблено конструкцію нового високоефективного термоелектричного конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань з розширеним діапазоном температур конденсації, нижчими від $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і близькими до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, без використання сухого льоду.
2. Виготовлено експериментальний зразок термоелектричного конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань, проведено його випробування. Розроблено методику використання термоелектричного конденсатора легеневого повітря в медичній діагностиці.
3. Проведено випробування розробленого приладу у ДУ «Інститут епідеміології та інфекційних хвороб ім. Л.В. Громашевського НАМН України». За результатами досліджень сформовано рекомендації для подальшого вдосконалення термоелектричного конденсатора легеневого повітря, направлені, в першу чергу, на підвищення зручності його використання.

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*, 2015, Article ID 435160, 25 pages.

5. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Лисько В.В. Комп'ютерне проектування термоелектричного конденсатора легеневого повітря для діагностики коронавірусних та інших захворювань // Термоелектрика. – 2022, № 1. – С. 65 – 72.

Надійшла до редакції: 19.07.2023.

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

Panasiuk O.L.,³

Diachenko P.A.,³

Zaremba A.V.,³

Havryliuk M.V.,¹

Kobylanskyi R.R., Cand. Sc (Phys & Math)^{1,2}

Lysko V.V., Cand. Sc (Phys & Math)^{1,2}

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

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

³SI “L.V. Gromashevsky Institute of Epidemiology and Infectious Diseases of the NAMS
of Ukraine”, 5 M.Amosova str., Kyiv, 03038, Ukraine

e-mail: anatych@gmail.com

THERMOELECTRIC DEVICE FOR COLLECTING EXHALED AIR CONDENSATE

The article presents the results of the design development and a description of the manufactured experimental sample of a new highly efficient thermoelectric condenser of pulmonary air for the diagnosis of coronavirus and other diseases with an extended range of condensation temperatures below – 20 °C and close to – 70 °C. The method of using the developed device in medical diagnostics and the results of its experimental studies are described. Bibl. 5, Figs. 5.

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*, 2015, Article ID 435160, 25 pages.
5. Anatychuk L.I., Kobylanskyi R.R., Lysko V.V. (2022). Computer design of a thermoelectric condenser of pulmonary air for the diagnosis of coronavirus and other diseases. *J. Thermoelectricity*, 1, 65 – 72.

Submitted: 19.07.2023.

Кобилянський Р.Р., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

Розвер Ю.Ю., науковий співробітник^{1,2}

Прибила А.В., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

Кобилянська А.К., канд. фіз.-мат. наук¹

Іваночко М.М., канд. фіз.-мат. наук²

¹ Інститут термoeлектрики 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

ПРО МЕДИЧНІ ОБМЕЖЕННЯ ДО РЕЖИМІВ ОХОЛОДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КОНДИЦІОНЕРІВ

У роботі проведено детальний опис температурних обмежень, що накладаються на кондиційоване середовище. Розглянуті медичні аспекти впливу різких перепадів температури на організм людини дають можливість створювати та експлуатувати кондиціонери, що будуть відповідати необхідним умовам їх безпечного використання. Визначено основні переваги та недоліки використання термоелектричних кондиціонерів у порівнянні із компресійними кондиціонерами з позиції медичних обмежень.

Ключові слова: термоелектричний кондиціонер, медичні обмеження, перепад температури, компресійний кондиціонер.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Використання кондиціонера на сьогоднішній день є найбільш поширеним методом зниження температури в офісі, квартирі чи транспортних засобах. В основному це пов'язано з тим, що кондиціонери дозволяють людям легше пережити літню спеку. Особливо це важливо для тих, хто страждає на серцево-судинні захворювання і ризикує від спеки та спричиненого нею надмірного навантаження на серце та судини, бути ураженим гіпертонічним кризом чи інфарктом.

Не зважаючи на явну користь при забезпеченні комфортних умов кондиціонери мають ряд вагомих недоліків. Наприклад, накопичення вуглекислого газу, вірусних та інфекційних мікроорганізмів при відсутності будь-якої вентиляції, які при звичайному провітрюванні швидко випаровуються. Також охолоджене пересушене повітря, яке шкідливе для шкірних покривів і слизових оболонок дихальних шляхів. Але основний і найбільш поширений недолік пов'язаний із різкою зміною температури між навколишнім та кондиційованим середовищем, що спричиняє ряд негативних наслідків на здоров'я людини. Ця проблема все частіше стає предметом різноманітних досліджень, але, на жаль, лише як складова більш широкої проблеми, що полягає у загальному дослідженні теплового комфорту людини.

Для створення ефективного кондиціонера необхідно врахувати та, по можливості, максимально мінімізувати усі його негативні наслідки на організм людини. Для цього потрібно

дослідити наявну у цьому напрямі інформацію та зробити необхідні висновки по медичних обмеженнях роботи кондиціонерів у режимі охолодження. Водночас особливий інтерес буде зосереджуватися на термоелектричних кондиціонерах, а їх порівняння із компресійними кондиціонерами із позиції медичних обмежень дозволить визначити раціональні шляхи їх безпечного та ефективного використання.

Мета даної роботи – визначення необхідних медичних обмежень до режимів охолодження термоелектричних кондиціонерів та їх порівняння із компресійними кондиціонерами.

Температурні вимоги до кондиціонування приміщень та транспортних засобів

Вимоги до кондиціонування приміщень.

Згідно ГОСТ 30494-2011 «Будівлі житлові та громадські. Параметри мікроклімату у приміщеннях» визначено наступні оптимальні та допустимі норми температури для житлових, громадських, адміністративних приміщень [1].

Таблиця 1

Оптимальні і допустимі параметри мікроклімату

Період року	Температура повітря, °С		Загальна температура, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
Теплий	22 – 25	20 – 28	22 – 24	18 – 27	30 – 60	65	0.2	0.3

В основному оптимальна для охолодження повітря температура кондиціонера становить 22 – 25 °С (таб. 1). Допустимою нормою комфортності вважається діапазон від 20 °С до 28 °С. Але це за умови, що різниця температури кондиційованого приміщення та вуличного середовища не більша за ~ 7 °С [1]. Інакше при зміні середовища різко зростає додаткове навантаження на людський організм. Для одних подібний перепад дорівнює незначному почуттю дискомфорту, а для інших – загрози захворіти. Найбільш детально негативні наслідки різкого перепаду температури були досліджені у роботі [2]. У вказаній роботі говориться про те, що при зміні температури повітря більше 5 °С уже можливі негативні наслідки для дихальної системи і для організму людини існує серйозний ризик загострення симптомів респіраторної хвороби (астма та хронічна обструктивна хвороба легень). Це відбувається тому, що дихальні шляхи вистелені тонким шаром рідини. Охоложене повітря призводить до більш швидкого випаровування цієї рідини, що у свою чергу призводить до її висихання [3, 4]. Але навіть і у людей без серйозних респіраторних захворювань охоложене повітря викликає зміну дихальних шляхів. Дія охоложеного повітря збільшує кількість гранулоцитів та макрофагів (їх роль полягає у фагоцитозі (охопленні та травленні) уламків клітин і патогенів, як стаціонарних, так і рухомих клітин, також як і стимуляції лімфоцитів та інших імунних клітин відповісти на

проникнення патогена) у нижніх дихальних шляхах [5]. Носове дихання охолодженим повітрям викликає нагнітання венозних синусів підслизової оболонки [6], що призводить до кашлю, закладеності та чхання як у здорових, так і у хворих на риніт [7]. Однак ці наслідки більші у суб'єктів з ринітом, ніж у здорових добровольців [8] і більше в суб'єктів з астмою та ринітом, ніж у суб'єктів лише із ринітом [9]. За короткий час охоложене повітря провокує звуження бронхів у хворих на астму [10], особливо у дітей та молодих людей. До довготривалих реакцій на вплив перепаду температури входять зміни дихальних шляхів, а також частково анатомічні, що включають збільшення в бронхоальвеолярному лаважі рідких гранулоцитів у здорових людей [5], втрату миготливого епітелію, підвищену концентрацію запальних клітин, гіперчутливість і непрохідність дихальних шляхів [11]. Але слід зазначити, що все перераховане в основному відноситься до різкого перепаду температури більше 5 °С. При поступовому спаді температури із певним кроком, рекомендований діапазон може бути вищим 5 °С.

Так, згідно [12] із метою запобігання можливих захворювань перепад температури може бути і вищим за 5 °С, в залежності від температури навколишнього середовища і досягати 13 °С (таб. 2).

Таблиця 2

Значення перепаду температури в залежності від температури зовнішнього середовища

Зовнішня температура повітря (°С)	Перепад температури (°С)
< 32	5
34	7
36	9
38	11
40	13

Система охолодження приміщення, встановлена для забезпечення комфорту, може спричинити різні нездужання. Респіраторна хвороба від кондиціонера, що охолоджує повітря, – поширене явище сучасності. Різкий перепад температури, наприклад від 32 °С до 18 °С стає стресом для організму. Виникає стан, що нагадує застуду осінньо-зимового періоду. У перші дні нездужання супроводжується ломотою у м'язах, головним болем, загальною слабкістю, невеликим підвищенням температури тіла, чханням. Якщо не почати лікування, ситуація ускладнюється запаленням горла, кашлем. У занедбаному стані недуга призводить до хронічних захворювань дихальної системи [13].

Вимоги до кондиціонування транспортних засобів.

Кліматична техніка не має строго встановленої температури для охолодженого повітря. Робити висновки про ефективність охолодження необхідно не по температурі повітря, а по різниці між зовнішнім і охолодженим повітрям. Прийнято, що кондиціонер працює ефективно, якщо йому вдається забезпечити різницю із зовнішньою температурою на 15 – 20 °С. Тобто температура струменя повітря, що виходить із дефлектора салону, повинна бути приблизно на 20 °С нижчою, ніж температура зовнішнього повітря.

Інженери-розробники автомобілів досліджують режими кондиціонування з метою створення систем, які б забезпечували максимальний комфорт для водія та пасажирів. Було з'ясовано, що для салону автомобіля оптимальною вважається температура 22 °С. Залежно від власних уподобань водії можуть регулювати її в межах 2 °С. Дослідження показали, що саме такий

мікроклімат дозволяє максимально сконцентруватися на дорозі [14]. При зниженні температури до 18 °С виникає ризик простудних захворювань. Якщо температура більша 24 °С, то це помітно позначається на стомлюваності водія, його хилить в сон, що особливо небезпечно при їзді вночі.

Якщо вмикається кондиціонер у гаражі, в якому термометр показує +25 °С, то температура повітря, що виходить з дефлектора, повинна бути не нижче +5 °С. За зовнішньої температури (+30 ÷ +32) °С охолодження повітря до (+12 ÷ +14) °С вважається цілком нормальним показником. При цьому температуру в салоні не рекомендується робити надто низькою, оптимальна величина – на 5 °С нижче, ніж зовні. Тобто, при температурі зовнішнього повітря +30 °С у салоні має бути близько +25 °С, щоб не спровокувати застуду, ангіну або запалення легень [2]. Але згідно [15] перепад у 5 °С стосується в основному короточасних поїздок. Тобто, коли водій чи пасажери часто покидають авто. При довготривалих поїздках (чи просто тривалому перебуванні в автомобілі) рекомендують поступове зниження температури. При цьому згідно [16] перепад температури може досягати 10 – 12 °С. Але крок переходу до більшого перепаду не повинен перевищувати 5 °С. Тобто, якщо потрібно охолодити салон автомобіля на 10 °С, наприклад від 35 °С до 25 °С, то це потрібно робити мінімум у два кроки: спочатку до 30 °С, і через деякий час до 25 °С. Також при використанні кондиціонера у транспортному засобі необхідно спрямовувати потік холодного повітря вгору, вбік чи вниз. Завдяки цьому можна також істотно знизити ймовірність виникнення різних захворювань.

Суттєвий недолік компресійних кондиціонерів – необхідність використання фреону. Фреон – холодоагент, який застосовується в більшості сучасних кондиціонерів. Фреон важчий за повітря, тому при його витокі він може витіснити повітря з приміщення. Деякі різновиди фреонів при розкладанні виділяють небезпечні токсини і можуть викликати отруєння.

Медичні аспекти впливу високих перепадів температури на організм людини

Коли температура повітря швидко знижується без будь-якої поступової адаптації, навіть при невеликих змінах до 2 – 3 °С, але особливо при змінах більше 5 °С, можливі негативні наслідки для організму людини. Так наприклад, такі перепади можуть спричинити ризик серйозного загострення симптомів обструктивної респіраторної хвороби (астма та ХОЗЛ) [2].

В основному негативний вплив зазначеного перепаду температури стосується дихальної системи. Згідно [17] дихальні шляхи вистелені війчастим епітелієм та секреторними клітинами. Війки взаємодіють із тонким шаром рідини, який вкриває зовнішню поверхню епітелію, що контактує з повітрям, – поверхневий захисний шар дихальних шляхів (airway surface layer, ASL). ASL включає навколівійковий шар (periciliary layer, PCL) із низькою в'язкістю, який змщує поверхні дихальних шляхів та сприяє роботі війок, а також додатковий шар слизу над ним. Об'єм, рН, вміст іонів і живильних речовин в ASL важливі для регулювання антимікробної активності і мукоциліарного транспорту. Антимікробні фактори, виявлені в ASL, приймають участь у вроджених і адаптивних захисних механізмах, які захищають дихальні шляхи від внутрішніх патогенів [18].

Іншими словами, поверхнева рідина дихальних шляхів (ASL) – це тонкий шар рідини, що покриває просвітну поверхню для нормальної фізіології дихальних шляхів. Вдихання охолодженого повітря може призвести до випаровування ASL швидше, ніж вона відновлюється, що призводить до висихання ASL та до ряду серйозних негативних наслідків для здоров'я.

Дослідження медиків підтверджують, що організму людини потрібен час, щоб акліматизуватися від спеки до холоду або від холоду до підвищеної температури [19].

Кровоносні судини взимку накопичують тепло, а влітку навпаки. Різка зміна температури впливає на їх функціонування і, як наслідок, на роботу серця. Щоразу, коли відбувається зміна температури повітря, послаблюється імунітет і організм стає більш сприятливим до зараження вірусними інфекціями. Раптова зміна температури може спричинити сильний дискомфорт у людей з респіраторними захворюваннями. Пацієнти з астмою, респіраторними недугами, проблемами з серцем можуть відчувати гострий стрес.

Оптимальні температурні умови термоелектричного кондиціонера в режимі охолодження

Використання термоелектричних кондиціонерів дозволяє забезпечувати точне та плавне регулювання температури в жилих приміщеннях і в транспортних засобах. На відміну від компресійних кондиціонерів термоелектричні не вимагають наявності рідинних теплоносіїв (наприклад фреон), що виключає можливість отруєння повітря при розгерметизації гідравлічних вузлів. Крім цього, термоелектричні кондиціонери мають цілий ряд переваг: нижчі масогабаритні показники, висока надійність, простота у обслуговуванні, незалежність від просторової орієнтації, можливість просторового розосередження відповідно до умов експлуатації, просте переведення з режиму охолодження у режим нагріву [20 – 23]. Слід також зауважити, що, на відміну від компресійних кондиціонерів, ефективність термоелектричних кондиціонерів зростає із зменшенням потужності, ростом температури повітря та зниженням перепаду температури зовні й всередині кондиційованого середовища, що також створює їм додаткові переваги (рис. 1).

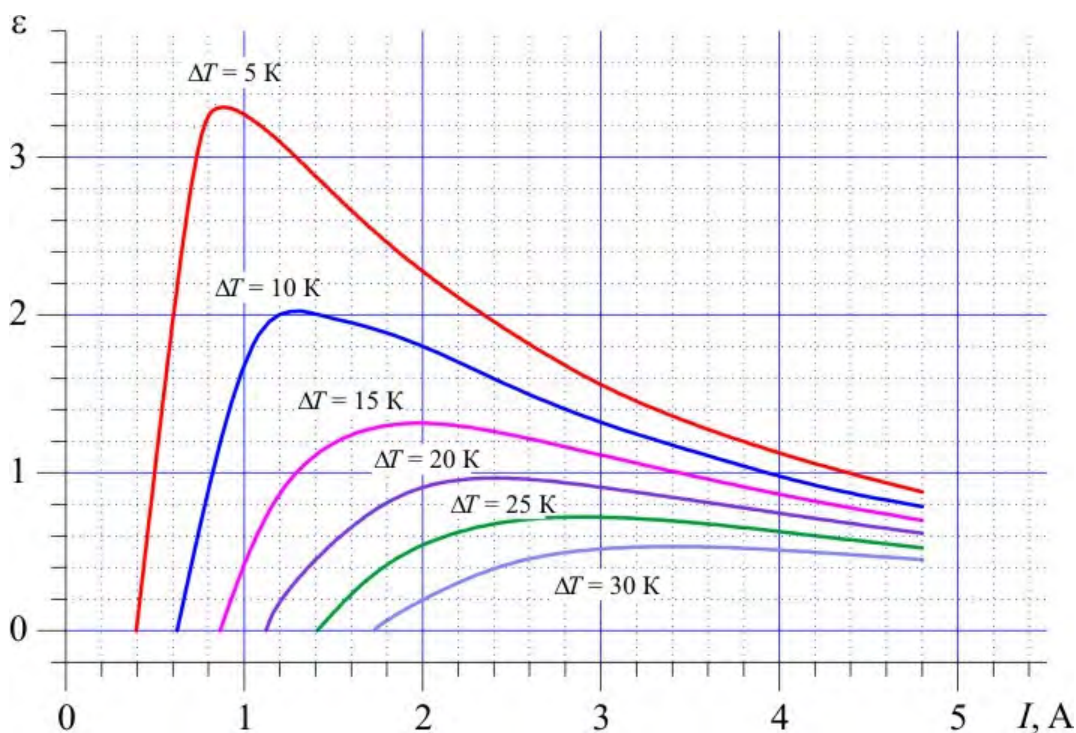


Рис. 1. Типова залежність холодильного коефіцієнта термоелектричного кондиціонера від струму живлення для різних значень перепаду температур між його гарячою і холодною сторонами.

Як видно з рис. 1, ефективність термоелектричного кондиціонера є максимальною при перепадах температур біля 5 °С, що рекомендовано медичними висновками та конкурує з компресійними кондиціонерами в багатьох кліматичних зонах (рис. 2).

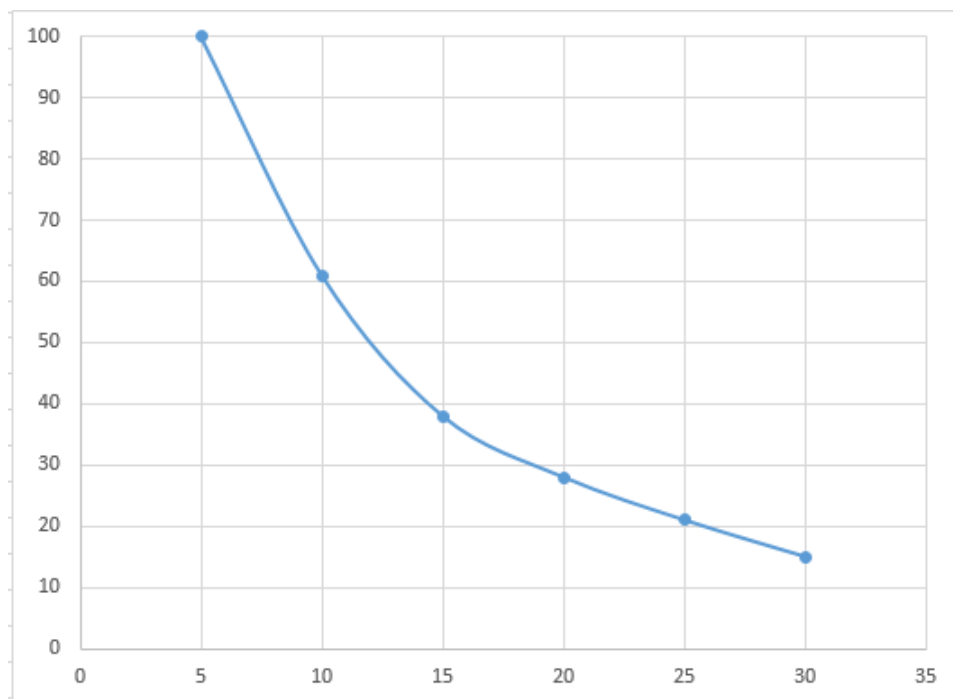


Рис. 2. Залежність ефективності термоелектричного кондиціонера від перепаду температур.

Як видно з рис. 2, ефективність термоелектричного кондиціонера зменшується при збільшенні перепаду температур, а електрична потужність споживання при цьому зростає.

Середньостатистичні значення зимових та літніх температур повітря в зонах доцільного використання термоелектричних кондиціонерів приведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Сезонна температура повітря в зонах переваги термоелектричного кондиціювання

Назва кліматичної зони	Температура влітку, °С	Температура взимку, °С
Помірний морський клімат	14 ± 6	8 ± 3
Помірний континентальний клімат	20 ± 5	- 5 ± 3
Помірний мусонний клімат	23 ± 4	- 20 ± 6
Субарктичний клімат	8 ± 2	- 23 ± 4
Арктичний клімат	10 ± 6	- 40 ± 3

Як видно з таблиці 3, температурний діапазон для роботи термоелектричного кондиціонера охоплює екстремальні значення влітку від 10 °С до 27 °С, а взимку від - 43 °С до 11 °С.

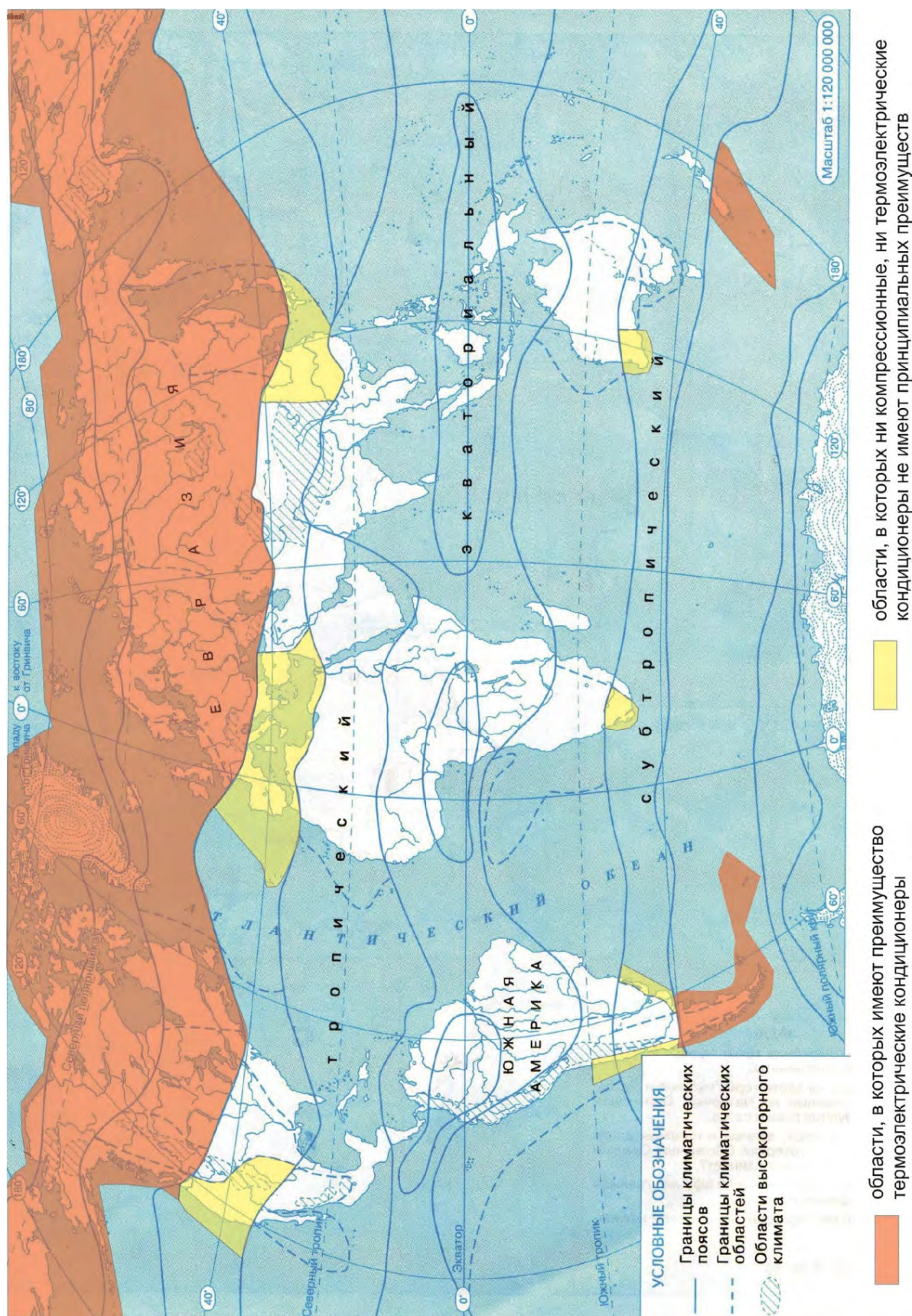


Рис. 3. Кліматичні зони раціонального використання термоелектричного кондиціонування.

Висновки

1. Досліджено медичні аспекти впливу понижених температур на організм людини при використанні кондиціонерів. Встановлено, що різкі перепади температур можуть викликати захворювання дихальної системи та загострення хронічних легеневих хвороб.
2. Визначено оптимальний перепад температури між оточуючим середовищем та кондиціонованим, що складає $\Delta T \leq 5^\circ\text{C}$.
3. Проаналізовано переваги термоелектричного способу кондиціонування перед компресійним.
Встановлені температурні діапазони роботи термоелектричних систем кондиціонування повітря для кліматичних зон, в яких використання таких систем є енергетично вигідним.

Література

1. GOST 30494-2011.
2. D'Amato Maria, Molino Antonio, Calabrese Giovanna, Cecchi Lorenzo, Annesi-Maesano Isabella and D'Amato Gennaro (2018). The impact of cold on the respiratory tract and its consequences to respiratory health. *Clinical and Translational Allergy*.
3. Daviskas E, Gonda I, Anderson S.D. (1990). Mathematical modeling of heat and water transport in human respiratory tract. *J Appl Physiol.*, 69, 362 – 372.
4. Freed A.N, Davis M.S. (1999). Hyperventilation with dry air increases airway surface fluid osmolality in canine peripheral airways. *Am J Respir Crit Care Med.* 159, 1101 – 1107.
5. [<http://health-ua.com/article/67252-mukotcilarnij-klrens-zdorovya-dihalnih-shlyahv>].
6. Cole P, Forsyth R, Haight J.S. (1983). Effects of cold air and exercise on nasal T patency. *Ann Otol Rhinologyngol.* 92, 96 – 98.
7. Millqvist E, Bengtsson U, Bake B. (1987). Occurrence of breathing problems induced by cold climate in asthmatics – a questionnaire survey. *Eur Respir J.* 71, 444 – 449.
8. Driessen J.M, van derPalen J, van Aalderen W.W, de Jongh F.H, Thio R.J. (2012). Inspiratory airflow limitation after exercise challenge in cold air in asthmatic children. *Respir Med.* 106 (10), 1362 – 1368.
9. Hyrkas H, Jaakkola M.S., Ikaheimo T.M, Hugg T.T, Jaakkola J.J.K. (2014). Asthma and allergic rhinitis increase respiratory symptoms in cold weather among young adults. *Res Med.* 108, 63 – 70.
10. Bousquet J, van Cauwenberge P, Khaltaev N, (2001). Aria Workshop Group, World Health Organization. Allergic rhinitis and its impact on asthma. *J Allergy Clin Immunol.* 108, 147 – 334.
11. Larsson K, Tornling G, Gavhed D, Müller-Suur C, Palmberg L. (1998). Inhalation of cold air increases the number of inflammatory cells in the lungs in healthy subjects. *Eur Respir J.* 12, 825 – 830.
12. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/v1182400-74.#Text>.
13. <https://strojdvor.ru/kondicionirovanie/obslujivanie/mozhno-li-zabolet-ot-kondicionera-v-pomeshchenii-i-kak-etogo-izbezhat/>
14. <https://WWWdrivenn.ru/journal/novosti/kakuyu-temperaturu-optimalnee-vsego-derzhat-v-salone-avtomobilya-id30137>
15. <https://economics.segodny.ua/economics/avto/kak-ne-prostuditsya-i-ne-zabolet-v-zharu-ot-kondicionera-v-avtomobile-728083.html>
16. <https://car.ru/news/autogramota/76638-kak-ne-prostuditsya-i-ne-zabolet-v-zharu-ot-kondicionera-v-mashine/>
17. <http://health-ua.com/article/67252-mukotcilarnij-klrens-zdorovya-dihalnih-shlyahv>

18. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2233658/>
19. <https://timesofindia.indiatimes.com/life-style/health-fitness/health-news/alert-sudden-change-from-hot-to-cold-can-be-harmful-to-your-health/articleshow/69354918.cms>
20. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air conditioners. *J. Thermoelectricity*, 2, 33 – 42.
21. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V., Korop M.M. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air conditioners at elevated ambient temperatures. *J. Thermoelectricity*, 5, 95 – 98.
22. Anatyshuk L.I., Vykhor L.M., Kotsur M.P., Kobylanskyi R.R., Kadeniuk T.Ya. (2016). Optimal control of time dependence of cooling temperature in thermoelectric devices. *J. Thermoelectricity*, 5, 5 – 11.
23. Anatyshuk L.I., Kobylanskyi R.R., Kadeniuk T.Ya. (2017). Computer simulation of local thermal effect on human skin. *J. Thermoelectricity*, 1, 69 – 79.

Надійшла до редакції: 25.07.2023.

Kobylanskyi R.R., *Cand.Sc.(Phys-Math)*^{1,2}

Rozver Yu.Yu., *Researcher*^{1,2}

Prybyla A.V., *Cand. Sc (Phys &Math)*^{1,2}

Kobylanska A.K., *Cand. Sc (Phys &Math)*¹

Ivanochko M.M., *Cand. Sc (Phys &Math)*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 MEDICAL RESTRICTIONS TO COOLING MODES OF THERMOELECTRIC AIR CONDITIONERS

The paper provides a detailed description of the temperature restrictions imposed on the conditioned environment. The considered medical aspects of the impact of sharp temperature changes on the human body make it possible to create and operate air conditioners that will meet the necessary conditions for their safe use. The main advantages and disadvantages of using thermoelectric air conditioners in comparison with compression air conditioners from the standpoint of medical restrictions are identified.

Key words: thermoelectric air conditioner, medical restrictions, temperature difference, compression air conditioner.

References

1. GOST 30494-2011.
2. D'Amato Maria, Molino Antonio, Calabrese Giovanna, Cecchi Lorenzo, Annesi-Maesano Isabella and D'Amato Gennaro (2018). The impact of cold on the respiratory tract and its consequences to respiratory health. *Clinical and Translational Allergy*.

3. Daviskas E, Gonda I, Anderson S.D. (1990). Mathematical modeling of heat and water transport in human respiratory tract. *J Appl Physiol.*, 69, 362 – 372.
4. Freed A.N, Davis M.S. (1999). Hyperventilation with dry air increases airway surface fluid osmolality in canine peripheral airways. *Am J Respir Crit Care Med.* 159, 1101 – 1107.
5. [<http://health-ua.com/article/67252-mukotcilarnij-klrens-zdorovya-dihalnih-shlyahv>].
6. Cole P, Forsyth R, Haight J.S. (1983). Effects of cold air and exercise on nasal T patency. *Ann Otol Rhinollaryngol.* 92, 96 – 98.
7. Millqvist E, Bengtsson U, Bake B. (1987). Occurrence of breathing problems induced by cold climate in asthmatics – a questionnaire survey. *Eur Respir J.* 71, 444 – 449.
8. Driessen J.M, van derPalen J, van Aalderen W.W, de Jongh F.H, Thio R.J. (2012). Inspiratory airflow limitation after exercise challenge in cold air in asthmatic children. *Respir Med.* 106 (10), 1362 – 1368.
9. Hyrkas H, Jaakkola M.S., Ikaheimo T.M, Hugg T.T, Jaakkola J.J.K. (2014). Asthma and allergic rhinitis increase respiratory symptoms in cold weather among young adults. *Res Med.* 108, 63 – 70.
10. Bousquet J, van Cauwenberge P, Khaltaev N, (2001). Aria Workshop Group, World Health Organization. Allergic rhinitis and its impact on asthma. *J Allergy Clin Immunol.* 108, 147 – 334.
11. Larsson K, Tornling G, Gavhed D, Müller-Suur C, Palmberg L. (1998). Inhalation of cold air increases the number of inflammatory cells in the lungs in healthy subjects. *Eur Respir J.* 12, 825 – 830.
12. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/v1182400-74.#Text>.
13. <https://strojdvor.ru/kondicionirovanie/obslujivanie/mozhno-li-zabolet-ot-konditsionera-v-pomeshchenii-i-kak-etogo-izbezhat/>
14. <https://WWWdrivenn.ru/journal/novosti/kakuyu-temperaturu-optimalnee-vsego-derzhat-v-salone-avtomobilya-id30137>
15. <https://economics.segodny.ua/economics/avto/kak-ne-prostuditsya-i-ne-zabolet-v-zharu-ot-konditsionera-v-avtomobile-728083.html>
16. <https://car.ru/news/autogramota/76638-kak-ne-prostuditsya-i-ne-zabolet-v-zharu-ot-konditsionera-v-mashine/>
17. <http://health-ua.com/article/67252-mukotcilarnij-klrens-zdorovya-dihalnih-shlyahv>
18. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2233658/>
19. <https://timesofindia.indiatimes.com/life-style/health-fitness/health-news/alert-sudden-change-from-hot-to-cold-can-be-harmful-to-your-health/articleshow/69354918.cms>
20. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air conditioners. *J. Thermoelectricity*, 2, 33 – 42.
21. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V., Korop M.M. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air conditioners at elevated ambient temperatures. *J. Thermoelectricity*, 5, 95 – 98.
22. Anatyshuk L.I., Vykhov L.M, Kotsur M.P., Kobylanskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2016). Optimal control of time dependence of cooling temperature in thermoelectric devices. *J. Thermoelectricity*, 5, 5 – 11.
23. Anatyshuk L.I., Kobylanskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2017). Computer simulation of local thermal effect on human skin. *J. Thermoelectricity*, 1, 69 – 79.

Submitted: 25.07.2023.

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 журналі, 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 .орґ чи .сdг, допускається у форматах .jрг чи .tіf. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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