

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 1

2021

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

Л.М. Вихор

Б.І. Стадник

В.В. Лисько

О.Я. Лусте

С.В. Мельничук

О.І. Рогачова

А.О. Снарський

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, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

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

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс : +(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

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

Підписано до друку: 26.03.2021 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, 2020

ЗМІСТ

Загальні проблеми

- Ріферт В.Г., Анатичук Л.І., Соломаха А.С., Барабаши П.О., Усенко В.І.,
Петренко В.Г.* Обґрунтування методу термічної дистиляції з
термоелектричним тепловим насосом для тривалих космічних місій 5

Теорія

- Закордонець В.С.* ТермоЕРС в напівпровідникових надгратках при розсіюванні
носіїв струму на фононах і точкових дефектах 23

Матеріалознавство

- Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Пашкевич В.З., Ромака В.В.,
Горинь А.М., Демченко П.Ю.* Дослідження структурних,
термодинамічних, енергетичних, кінетичних та магнітних
властивостей термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ 32

Термоелектричні вироби

- 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 52
- Анатичук Л.І., Кібак А.М.* Індивідуальні кондиціонери для одягу лікарів 67

Новини

- Анухін Анатолій Іванович (до 70-річчя від дня народження) 83
- Іванова Лідія Дмитрівна (до 80-річчя від дня народження) 84

УДК 537.32

Ріферт В.Г., док. техн. наук¹
Анатичук Л.І., акад. НАН України^{2,3}
Соломаха А.С., канд. техн. наук¹
Барабаш П.О., канд. техн. наук¹
Усенко В.І., канд. техн. наук¹
Петренко В.Г., канд. техн. наук¹

¹НТУ «КПІ», вул. Політехнічна, 6, Київ, 03056, Україна; e-mail: vgrifert@ukr.net;

²Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна; e-mail: anatyuch@gmail.com

³Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна

ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДУ ТЕРМІЧНОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ З ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ТЕПЛОВИМ НАСОСОМ ДЛЯ ТРИВАЛИХ КОСМІЧНИХ МІСІЙ

У статті описані основні методи термічної дистиляції, які можна використовувати для довготривалих космічних місій з людьми. Показано їх переваги та недоліки, наведено основні відомості щодо характеристик роботи систем, а саме: продуктивності по дистиляту, питомої витрати енергії на одиницю маси одержуваного дистиляту і якості дистиляту при випарюванні (концентруванні) водного розчину NaCl, урини й сумішей – урини з конденсатом, урини з конденсатом і гігієнічною водою. Вказано на обмеження, що не дозволяють їх використовувати для польотів та можливі шляхи їх вирішення. Бібл. 36, табл. 1, рис. 9.

Ключові слова: термоелектрика, тепловий насос, дистилятор.

Вступ

Очищення стічних вод (рідких відходів життєдіяльності людини) критично важлива для успішного польоту людини на Місяць і Марс [1 – 2]. Серед усіх відомих систем регенерації стічних вод найбільш перспективним способом є термічна дистиляція [3 – 4].

Принцип роботи термічної дистиляції заснований на підводі теплоти до вихідного розчину, випаровуванні води з розчину і конденсації отриманої пари. Таким чином, в процесі термічної дистиляції присутні етапи підведення теплоти (випаровування) і відведення теплоти (конденсація), що дозволяє для підвищення ефективності системи використовувати тепловий насос. В умовах невагомості і відносно невеликих продуктивностей може ефективно працювати термоелектричний тепловий насос. Його очевидною перевагою є відсутність рухомих частин, простота і надійність конструкції.

На єдиному заселеному неземному об'єкті – Міжнародній космічній станції (МКС) – для регенерації стічних вод встановлено термічний вакуумний компресійний відцентровий дистилятор. Він працює з 2008 року і переробив понад 13 тон води. Це істотно зменшило витрати на її доставку (вартість доставки 1 кг вантажу на МКС становить близько 3000 доларів). Однак, як уже зазначено в

багатьох роботах, його конструкція не дозволяє гарантувати роботу в разі тривалих місій, а усунути цей недолік принципово неможливо [5].

В даній статті наведено короткий огляд і критичний аналіз термічних способів дистиляції для умов роботи в невагомості.

Статичний термоелектричний мембранний дистилятор (TIMES)

Цей дистилятор був розроблений у Hamilton Seastrand Space Systems International в 1970 роках [6 – 8].

Система використовує полімерну мембрану, яка вибірково пропускає воду з джерела стічних вод. В ідеальному випадку небажані розчинені і нерозчинені тверді речовини не проходять мембрану, і виходить якісний дистилят (рис. 1). Важлива особливість TIMES – загальна рециркуляція потоку вихідної речовини, яка в процесі роботи дистилятора стає все більш і більш концентрованою. Споживання енергії мінімізується за рахунок використання твердотільних (нерухомих) теплових насосів (термоелектричних пристроїв).

Нагрітий в термоелектричному пристрої розчин забирається циркуляційним насосом і проходить через спеціальну мембрану, а отримана водяна пара конденсується на холодній стороні термоелектричного пристрою.

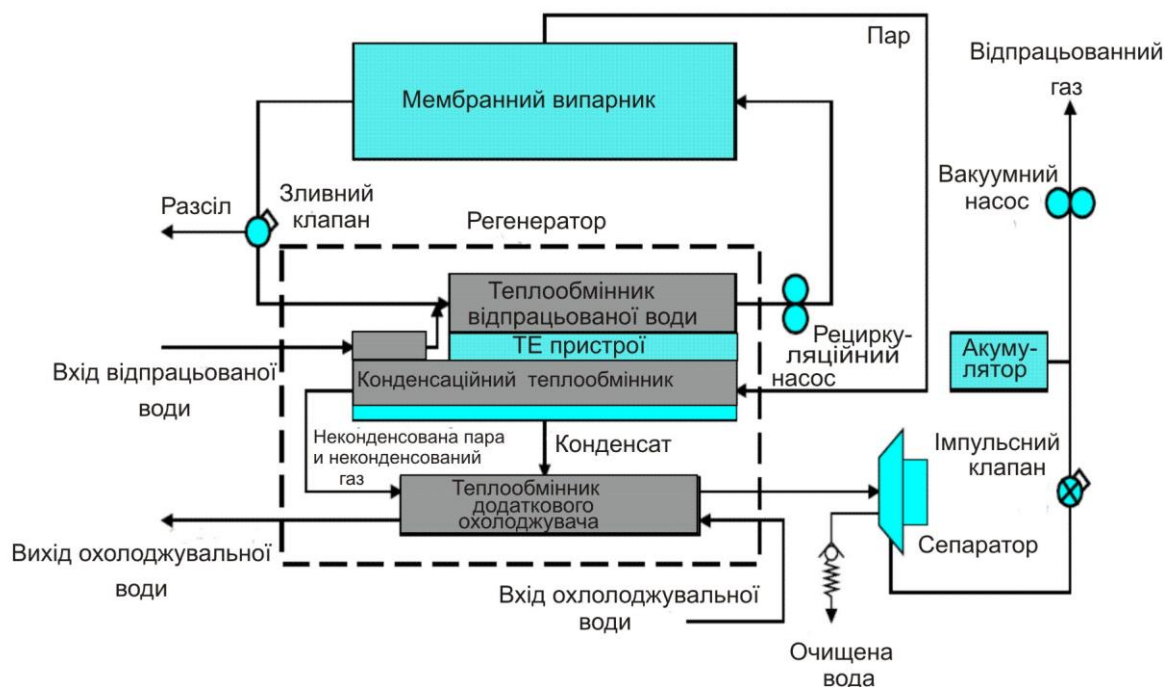


Рис. 1 Принципова схема TIMES

На основі відомих рівнянь і властивостей напівпровідників [7] була розроблена безрозмірна діаграма термоелектричних характеристик, яка показана на рис.2.

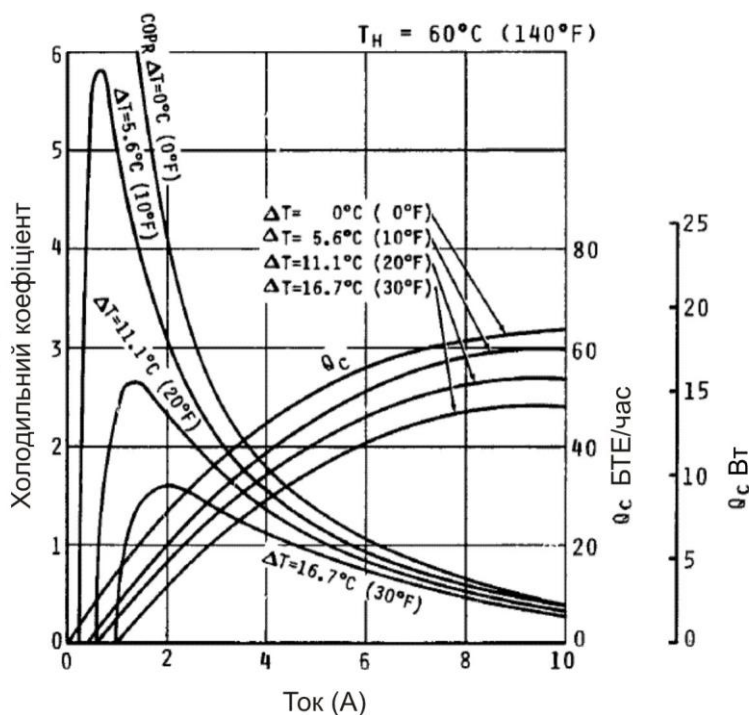


Рис. 2 Технічні характеристики термоелектричного пристрою

На термоелектричну ефективність (COP_R) впливає не тільки конструкція конденсатора, а й площа мембрани, швидкість рециркуляції урини, конструкція теплообмінника урини, термоелектричний струм і концентрація твердих речовин в стічних водах і т.д. В результаті при експериментальних випробуваннях з неконцентрованою уриною номінальний COP_R приблизно дорівнював 2.8. Основні характеристики розробленої системи показані на рис. 3.

Пізніше TIMES був модифікований [8] для усунення виявлених недоліків: площа мембрани була збільшена в 2.6 рази, термоелектрична теплообмінна площа була збільшена в 4.2 рази, а конденсатор був перероблений. Результатом такої модернізації системи стало збільшення продуктивності при роботі на неконцентрованій урині в 1.9 рази і збільшення термоелектричного COP_R до 3.1 в порівнянні з прогнозованим теоретично $COP_R = 5$. Аналіз системи показав, що конденсаційний теплообмінник є основною причиною цього зниження продуктивності. По-перше, проточна частина конденсатора неефективно відводила воду, що призводило до підтоплення теплообмінної поверхні, в результаті чого припинялося ефективне відведення теплоти в процесі конденсації. По-друге, блокування всіх каналів призводило до скупчення неконденсованих газів в конденсаторі. Це викликало підвищений тепловий опір процесу конденсації, що ще більше збільшило термоелектричну різницю температур ΔT . Зрештою, тиск в конденсаторі збільшувався до тих пір, поки, принаймні, через деякі з каналів не видувалася вода, і процес накопичення починався заново.

Все це призводило до дуже невисокої енергоефективності системи.

Були серйозні проблеми і з якістю одержуваної води. Були виявлені перегікання на стикі мембран та їх колектору. Друге джерело забруднення полягає в тому, що розчинені тверді речовини всередині мембран транспортуються безпосередньо через стінки мембрани, коли мембрани вступають в контакт з водяним конденсатом продукту всередині випарника. Утворення конденсату в випарнику може відбуватися в процесі різних перехідних режимів роботи. Третьою причиною зниження якості води є утворення водорозчинних газів, які можуть проходити через мембрани.

Основним небажаним газом є аміак. Оскільки утворення аміаку залежить від температури, то зниження робочої температури TIMES має привести до поліпшення якості води. Однак це вимагає переходу на більш низький робочий тиск, а конструкція конденсаційних теплообмінників TIMES була чутливою до робочого тиску, стаючи менш ефективними при більш низькому тиску.

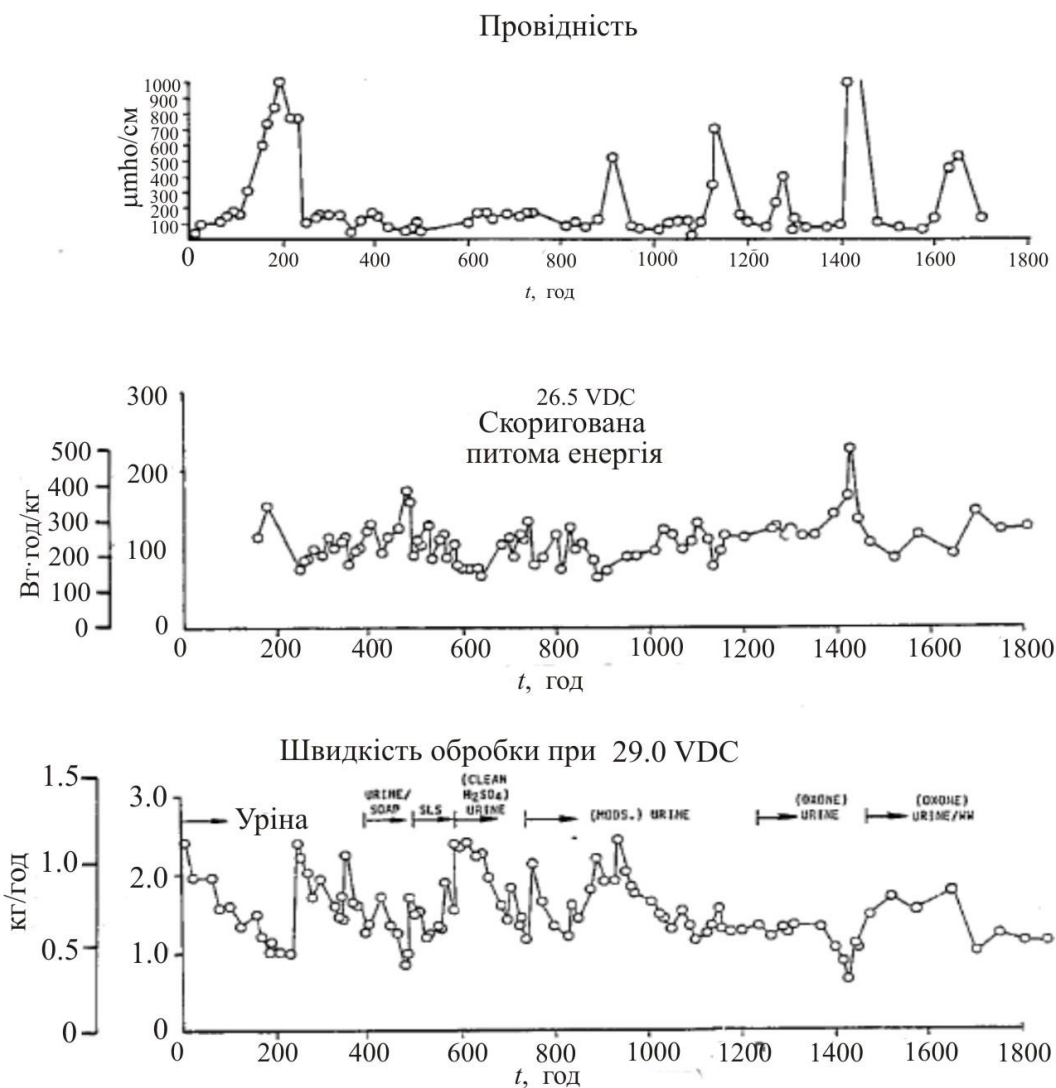


Рис. 3. Робочі параметри TIMES

Крім того, граничне концентрування рідини в системі TIMES обмежене через відкладення солей в порах мембранного випарника. Аналогічні процеси спостерігаються в мембранах зворотного осмосу при знесоленні солоних вод з концентрацією близькою до урини і рівнем вилучення води до 60 %.

Таким чином, незважаючи на цікаву ідею, система TIMES працювала нестабільно, особливо в плані енергоефективності та якості одержуваного дистиляту. Зазначені недоліки неможна було усунути без кардинальної зміни концепції всієї системи. В результаті на початку 1990-х років розробка системи TIMES практично припинилася, а для льотних випробувань для переробки урини на Міжнародній космічній станції була обрана конкуруюча технологія відцентрової термічної дистиляції VCD.

Відцентровий парокомпресійний дистиллятор (VCD)

Парокомпресійний відцентровий дистиллятор (VCD) був створений і виготовлений в 1962 році на замовлення NASA [9]. У 2008 році останній варіант VCD був встановлений на МКС, де продовжує працювати по теперішній час. За його допомогою на МКС було отримано понад 13 тон дистилляту [10].

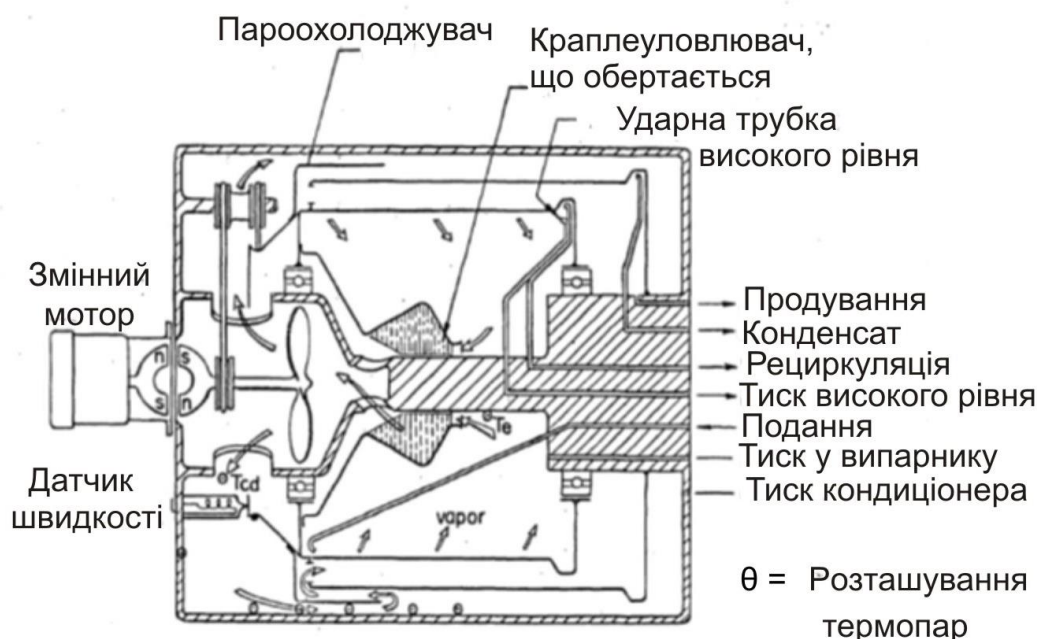


Рис. 4. Принципова схема VCD

На рис. 4 показаний блок дистиляції, який є основним робочим компонентом, навколо якого розроблений модуль VCD. Всередині дистиллятора є дві основні частини: центрифуга для поділу рідкої і газової фаз та компресор. Центрифуга складається з двох циліндрів: внутрішнього циліндра, по якому тече плівка рідини, що випаровується, і зовнішнього циліндра, призначеного для збору крапель води, сконденсованих на його поверхні. Компресор призначений для відводу пари, що утворюється при випаровуванні, підвищенні температури і тиску та подачі її в конденсатор. Не вся рідина випаровується при проходженні через циліндр, що обертається; та частина, що залишилася, разом з твердими частинками, які були розчинені у воді, відводиться в кільцевий відстійник на протилежному кінці. Кінетична енергія рідини перетворюється в статичний тиск, який досить високий для подачі рідини до впускного отвору насоса без миттєвого випаровування. Так само вода, сконденсована на протилежному боці внутрішньої поверхні, збирається в обертовому кільцевому відстійнику, забирається стаціонарною трубкою і направляется до впускного отвору відповідного насоса.

Компресор представляє собою двороторну машину з приводом від електродвигуна, зі швидкістю 3600 об/хв. Для полегшення доступу двигун розташований зовні дистиллятора. Синхронна магнітна муфта застосовується для передачі крутного моменту двигуна через границю камери на вхідний вал компресора без необхідності динамічного ущільнення валу. Центрифуга приводиться в рух валом компресора через систему ременів і шківів (швидкість обертання центрифуги 290 об/хв).

На вході в компресор встановлений обертовий демістер, щоб виключити попадання рідини з потоку пари. Продуктивність дистилятора по воді при роботі на урині становить близько 1.3 л/год.

Питома витрата енергії дистиляційної установки суттєво залежить від концентрації розчину (див. рис. 5).

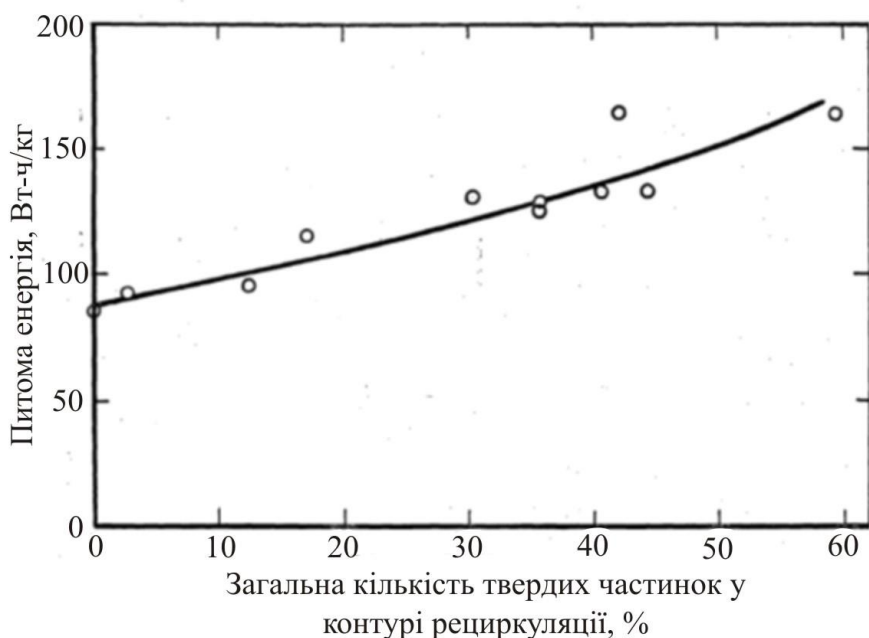


Рис. 5 Вплив концентрації в рециркуляційному контурі на питому споживання енергії

До поставки на станцію було виготовлено понад 10 прототипів з докладною публікацією результатів випробувань цих дистиляторів [11]. Уже за результатами експлуатації на МКС наведені відомості про різні пошкодження в роботі, як механічні, так і проблем з якістю дистиляту. Щороку в доповідях на конференції із життєзабезпечення ICES повідомляється інформація про стан системи [10, 12 – 13].

На рис. 6 показаний графік сумарної продуктивності пароконпресійного дистилятора в період з 21.11.2008 по 21.11.2018 [10]. Середня продуктивність VCD була 4 ... 5 л/добу, і не перевищувала 1.8 л/год, ступінь вилучення води становив 75 %, і тільки після 2016 року його вдалося збільшити до 85 %. Основною причиною низької продуктивності є низький коефіцієнт теплопередачі, який не перевищує 800 Вт/м². Відбувається це через невисоку швидкості обертання центрифуги дистилятора. Також в роботі [9] зазначається, що у зв'язку з особливістю роботи компресора, на вхід в теплообмінник надходить перегріта пара. В результаті значна частина теплообмінної поверхні використовується для неефективного процесу охолодження перегрітої пари і тільки потім починається конденсація пари.

В результаті, незважаючи на успішний досвід експлуатації VCD на МКС в останніх публікаціях йдеться про неможливість використання цього дистилятора для тривалих космічних місій. Для повноцінної космічної подорожі у нього дуже низька продуктивність (менше 2 л/год), невисока ефективність (яка до того ж сильно залежить від розчину, що переробляється), в конструкції системи присутні неефективні перельстатичні насоси для перекачки рідких потоків, ступінь регенерації 85 % також недостатній для тривалих місій. І що дуже важливо, наявність складного парового компресора

в принципі не дозволяє гарантувати безперебійну роботу тривалий період часу, що критично важливо при тривалих космічних місіях. Зазначені недоліки неможливо усунути без повної перебудови конструкції дистиллятора.

Таким чином, існує необхідність розробки системи, яка б відповідала всім вимогам до тривалих польотів.



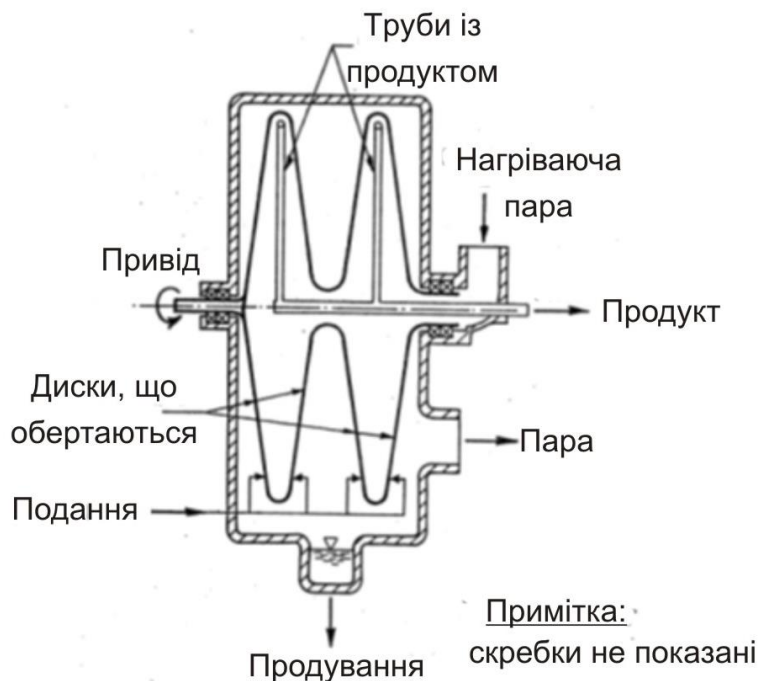
Рис. 6. Сумарна та річна кількість виробленого дистилляту на МКС за допомогою VCD

Відцентровий плівковий скребковий дистиллятор (WFRD)

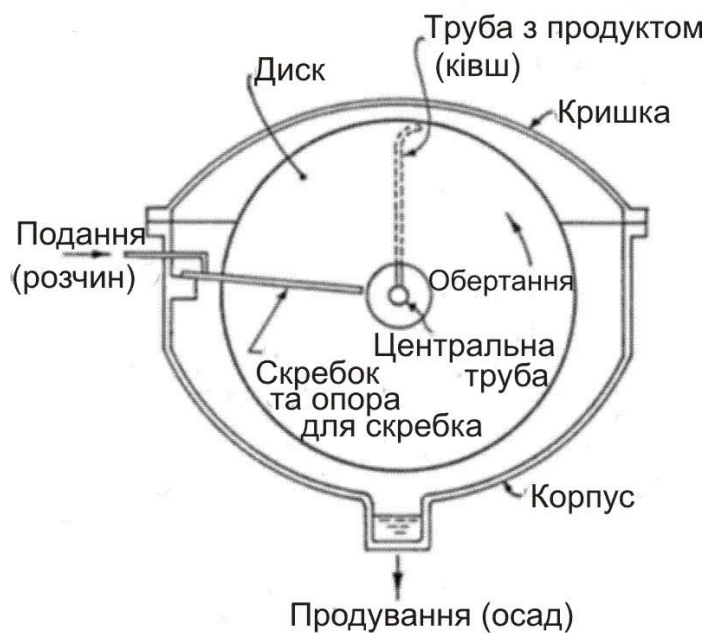
Відцентровий плівковий дисковий випарник був сконструйований і випробуваний в Центрі водних технологій Каліфорнійського університету в Берклі [14 – 16].

На рис. 7,а схематично показано поперечний переріз дистиллятора, а на рис. 7,б – схематичний розріз двох пар дисків. Ротор складається з дисків, з'єднаних разом на периферії з утворенням порожнин, які також пов'язані одна з одною по периферії внутрішніх отворів. Ротор встановлений на ступиці, яка закрита з одного кінця і відкрита з іншого. Пара вводиться через відкритий кінець і конденсується на внутрішніх поверхнях дисків, що обертаються. Конденсат, що утворюється на внутрішніх поверхнях дисків, викидається на периферію, де він надходить в стаціонарні трубки (черпаки) для продукту-дистилляту, які з'єднані з центральною трубою. Ротор обертається по горизонтальній осі всередині камери, в яку водний розчин подається по довжині стаціонарних скребок (рис.7,б), і розподіляється у вигляді тонкої однорідної плівки на зовнішніх поверхнях обертових дисків без утворення сухих плям. Рідина, яка не випарувалася, скидається на периферію

дисків і виводиться з камери. Використання відцентрової сили і скребка призводить до зменшення товщини плівки дистилату, що збільшує коефіцієнт тепловіддачі.



а)



б)

Рис. 7 Принципова схема відцентрового плівкового скребкового дистиллятора (а) і розріз його випарної секції (б)

Система стабільно працювала при температурі випаровування 60 °С, плоскі диски були зроблені з міді товщиною 0.036 дюйма, коефіцієнт теплопередачі доходив до 60 кВт/м² при різниці температур від 0.1 до 3 °С.

Вихідний розчин проходив через фільтр патронного типу, регенеративний теплообмінник, дегазатор і потім подавався у випарник. Частина рідини випаровувалася з вихідного розчину, а залишок відкачувався з нижньої частини камери в регенеративний теплообмінник для охолодження. Утворена пара відводилася зовнішнім компресором, стискалася для підвищення тиску і температури насичення, а потім подавалася в порожнину для конденсації.

Недоліком запропонованого дистилятора (як і для VCD) є наявність компресора і присутність в системі циркуляційних насосів. Крім того, не передбачено відведення продукту (конденсату) в умовах невагомості. За технічними характеристиками дистилятор також поступався своїм конкурентам (див. порівняння нижче).

Термічні відцентрові дистилятори з термоелектричними тепловими насосами, розроблені в Київському політехнічному інституті (КПІ)

З 1974 по 1993 рік вчені та інженери КПІ за завданням російської фірми, яка бере участь у виготовленні обладнання для космічних місій, розробляли і тестували кілька типів відцентрових дистиляторів з термоелектричними тепловими насосами для умов функціонування в космосі. Серед них:

- термоелектричний відцентровий дистилятор, в якому теплообмінна обертова поверхня була також термоелектричним тепловим насосом [17];
- відцентровий багатоступінчастий дистилятор, який працює в комплексі зі стаціонарною термоелектричної батареєю.

Багатоступінчастий відцентровий дистилятор з тепловим насосом (CDS)

Система багатоступінчастої (каскадної) дистиляції в спрощеному вигляді показана на рис. 8 [18 – 22].

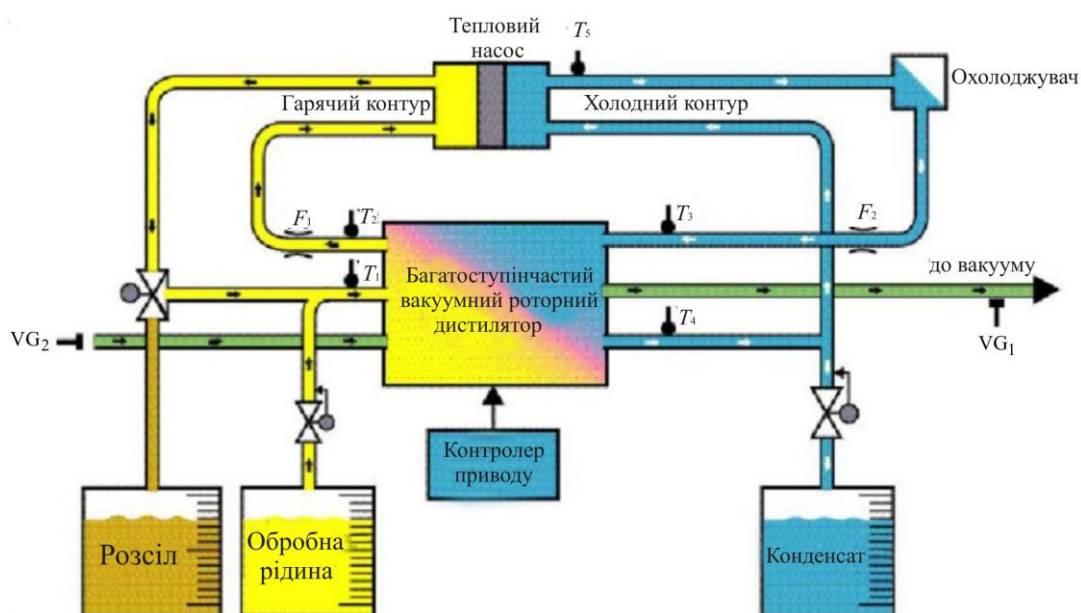


Рис. 8. Функціональна схема каскадної системи.

Система складається з двох основних компонентів: багатоступінчастого вакуумного відцентрового дистилятора і термоелектричного теплового насосу. Робоча рідина подається в багатоступінчастий вакуумний відцентровий дистилятор, де відбувається випаровування і конденсація води. Кілька ступенів працюють паралельно, щоб забезпечити високу продуктивність. Енергія для процесу надходить від теплового насоса, в якому дистиляційна вода охолоджується, а вихідна робоча рідина нагрівається. Обидва потоки циркулюють, відповідно, через холодний і гарячий контури теплового насоса і повертаються в дистилятор. Температура в гарячому контурі 35... 45 °С і в холодному від 20 до 25 °С. Подача і видалення рідин контролюються клапанами з регульованим тиском і не вимагають цифрового контролера. Робоча рідина утримується в робочому баку і подається в гарячий контур через клапан з регульованим тиском. Система працює під вакуумом, і коли в процесі випаровування об'єм гарячого контуру зменшується, то тиск в ньому зменшується, і в дистилятор засмоктується додаткова вихідна рідина. Продукт або конденсат подається в резервуар для продукту через клапан з регульованим тиском. Резервуар для продукту також підтримується під вакуумом. Коли об'єм холодного контуру збільшується, тиск збільшується і клапан відкривається для відведення дистиляту (продукту).

Процес триває до тих пір, поки гарячий контур не заповниться концентрованим розсолем і температура випаровування не підвищиться. У цей момент тепловий насос вимикається, і тиск відновлюється до атмосферного. Зазвичай це відбувається, коли більше 90% води витягується з вихідного розчину і збирається в резервуарі для продукту. Потім розсіл відкачується з системи в резервуар для розсолу, і дистилятор вимикається.

Було виготовлено два варіанти дистилятора: з трьома і з п'ятьма ступенями.

На рис. 9 показана схема триступеневого дистилятора. Аналогічну конструкцію має і п'ятиступеневий апарат, основною відмінністю якого є лише кількість ступенів.

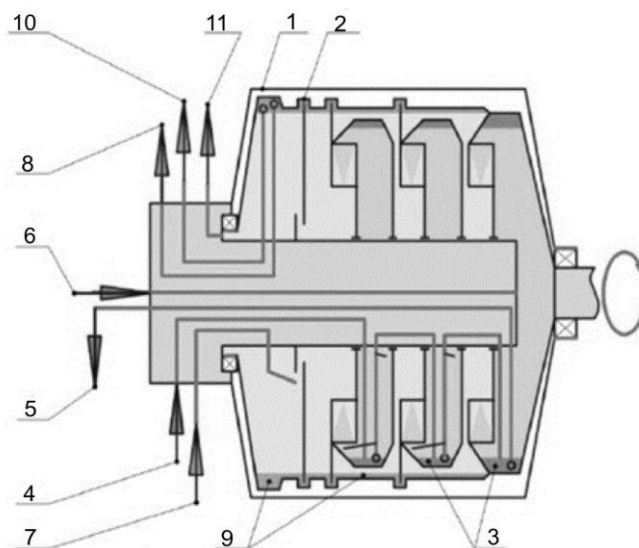


Рис. 9. Схема відцентрового триступінчастого дистилятора:

- 1 - корпус; 2 - ротор; 3 - вихідний розчин;*
- 4 - вхід вихідного розчину; 5 - відвідний канал;*
- 6 - підвідний канал; 7 - вхід охолодженого конденсату;*
- 8 - вихід підігрітого конденсату; 9 - конденсат;*
- 10 - вихід дистиляту-продукту; 11 - відведення газів*

Дистилятор має герметичний корпус 1, в якому встановлений на підшипниках ротор 2. Обертання ротора забезпечується приводом через герметичну магнітну муфту. Ротор розділений перегородками на ряд ступенів дистиляції і кінцевий конденсатор. Технологічний (вихідний) розчин 3 подається по каналу 4, де він розподіляється по ступенях дистиляції. Розчин через канал 5 подається в нагрівач системи, з якого (в перегрітому стані) через канал 6 повертається в пристрій, де перегрів рідини знімається самозакипанням. Отримана пара використовується в якості грючої в попередній ступені. Пара останньої ступені випаровування конденсується в кінцевому конденсаторі при контакті з дистилятом, охолодженим на холодній стороні теплового насосу та в додатковому теплообміннику. Охолоджений дистилят надходить в пристрій через канал 7, нагрівається і знову видаляється для охолодження вбудованим насосом через канал 8. Надлишок конденсату 9(дистилят, продукт) відводиться трубою Піто в резервуар для зберігання через канал 10. Вакуумування апарату здійснюється через канал 11.

Перевагами відцентрового дистилятора є:

1. Високі коефіцієнти теплопередачі (до 10^4 Вт/(м²·К)) забезпечують невеликі різниці температур на ступенях дистилятора.
2. Здатність досягти ступеня вилучення води з розчину до 96% без відкладень на поверхні теплообміну.
3. Краще ніж у відцентрового парокompресійного дистилятора (VCD) якість дистиляту.
4. Відсутність зовнішніх насосів з окремими приводами.
5. Відсутність ущільнень з тертям по твердій поверхні.
6. Саморегулювання рівнів розчину і конденсату в порожнинах ротора дистилятора.

В [23 – 32] було виконано велику кількість різних досліджень характеристик відцентрового триступінчатого та п'ятиступінчатого дистилятора при концентруванні різних типів стічних вод [33], моделювання дистилятора, питання надійності системи [34-36] та ін.

Порівняння характеристик розглянутих дистиляторів.

В [33] проведено порівняння характеристик трьох технологій відцентрової дистиляції: вакуумного компресійного дистилятора (VCD); відцентрового дистилятора з скребковим пристроєм Wiped-Film Rotating Disk (WFRD) і термічного відцентрового дистилятора з термоелектричним тепловим насосом (CDS).

В якості робочих рідин використовували два розчину [22], кількість було вибрано з розрахунку для 30-денної місії. Перший розчин 1, складався з попередньо обробленої урини і попередньо обробленого конденсату вологи. Другий розчин 2 включав попередньо очищені гігієнічні стічні води (від душу, миття рук, чищення зубів і вологого гоління), а також попередньо оброблену урину і попередньо оброблений конденсат вологи. Сумарні характеристики за результатами випробувань наведені в таблиці 1. Для розчину 1 ступінь вилучення води для всіх систем становив 93,5%, а для розчину 2 – 90%.

Дані в таблиці 1 показують, що кожна технологія добре зарекомендувала себе при виробництві якісного дистиляту. В цілому CDS був трохи краще з точки зору якості дистиляту, хоча всі системи ефективно видаляли більше 99% неорганічних компонентів і 98% органічних компонентів. Ця ефективність зводить до мінімуму необхідність подальшої обробки для виробництва питної води.

Оцінка експертів результатів випробувань: система VCD буде успішною з ймовірністю 84 % - 90 % і ризиком 3 %; система CDS буде успішною з ймовірністю 84 % - 87 % і ризиком 5 %; система WFRD буде успішною з ймовірністю 52 % - 61 % і ризиком 7 %.

Результати випробування

Дистилятор	CDS ¹		VCD ²		WFRD ³	
	1	2	1	2	1	2
Розчин						
Продуктивність (кг/год)	3.7	4.88	1.63	1.87	16.1	16.8
Питоме споживання енергії (Вт·час/кг)	109	110	188	163	85	86
Середня потужність (Вт)	375	485	279	296	1252	1293

1 – CDS: відцентровий вакуумний дистилятор з термоелектричним тепловим насосом (Україна)

2 – VCD: відцентровий вакуумний дистилятор з паровим компресором (США)

1 – WFRD: відцентровий дистилятор із скребковим пристроєм (США)

Дані для WFRD показали аномалію в тому, що концентрація забруднюючих речовин в дистиляті вище, ніж для CDS і VCD. Аналіз даних показує, що в WFRD потоки вихідної рідини і дистиляту частково змішувалися під час роботи.

Продуктивність CDS приблизно в два рази більше ніж у VCD, а WFRD приблизно в 10 разів більше, ніж VCD. Отже, хоча підведена енергія для WFRD і CDS вище, питома енергія менше, ніж для VCD. Значення для VCD також представлені для випадку, коли вимкнені нагрівачі, які використовуються для запобігання конденсації в корпусі дистилятора.

Висновки

На основі зробленого огляду можна стверджувати, що проблема забезпечення астронавтів водою при тривалих польотах ще дуже далека від вирішення. Встановлена на МКС система дистиляції VCD непридатна з точки зору надійності і стабільності роботи. TIMES і WFRD мають конструкцію, непридатну для умов роботи в невагомості. Система CDS показує найкращі результати як з точки зору енергоефективності, так і за якістю одержуваного дистиляту. Однак у неї ступінь вилучення води все ще недостатній.

Саме на збільшення надійності і ступеня вилучення води будуть спрямовані подальші дослідження для майбутніх систем регенерації стічних вод.

Література

1. M. B. Abney, J. L. Perry, G. B. Sanders. A Discussion of Integrated Life Support and In Situ Resource Utilization Architectures for Mars Surface Mission. 48th International Conference on Environmental Systems Albuquerque, New Mexico, 8-12 July 2018, ICES-2018-23
2. H. W. Jones Developing Reliable Life Support for Mars. 47th International Conference on Environmental Systems, 16-20 July 2017, Charleston, South Carolina. ICES-2017-84
3. Distillation Technology Down-selection for the Exploration Life Support (ELS) Water Recovery Systems Element [Text] / Jeff McQuillan, Karen D. Pickering, Molly Anderson, Layne Carter, Michael Flynn, Michael Callahan, Leticia Vega, Rama Allada and Jannivine Yeh // The 40th International Conference on Environmental Systems. – 2010. – P. AIAA 2010-6125.
4. Carter, D. L. VCD ELS Distillation Down-Select Test Final Report [Text] / D. L. Carter // Final

- Report, submitted to Online Project Information System (OPIS) for the Exploration Life Support Office. – 2009.
5. Max B. Gorenssek, David Baer-Peckham. Space station water recovery trade study – Phase change technology. SAE paper 881015
 6. Thibaud-Erkey, C., Fort, J., and Edeen, M., "A New Membrane for the Thermoelectric Integrated Membrane Evaporative Subsystem (TIMES), 2000. SAE Technical Paper 2000-01-2385 1999-01-1990
 7. G. F. Dehner TIMES Regenerator Redesign Description Timothy D. Scull Hamilton Standard Space Systems International, Inc. Addendum development of a preprototype times wastewater recovery subsystem. Prepared under contract no. nas 9-15471, 1984
 8. 2000-01-2385 A New Membrane for the Thermoelectric Integrated Membrane Evaporative Subsystem (TIMES) Catherine Thibaud-Erkey and James H. Fort Hamilton Sundstrand Space Systems International Marybeth A. Edeen NASA-Johnson Space Center Water Recovery Technology," SAE Technical Paper 820849, 1982.
 9. Vapor compression distillation module (Contracts NAS9-13714 \$ NAS9-14234), Prepared by P. P. Nuccio, 1975
 10. L. Carter, J. Williamson, C. A. Brown, J. Bazley, D. Gazda, R. Schaezler, F. Thomas, S. Molina. Status of ISS Water Management and Recovery. 49th International Conference on Environmental Systems, 7-11 July 2019, Boston, Massachusetts. ICES-2019-36
 11. Larry D. Noble, Franz H. Schubert, Rick J. Pudoka, Janie H. Miernik. Phase Change Water Recovery for the Space Station Freedom and Future Exploration Missions. 20th Intersociety Conference on Environmental Systems. Williamsburg, Virginia, July 9-12, 1990. SAE Technical Paper 901294.
 12. L. Carter, J. Williamson, C.A. Brown, J. Bazley, D. Gazda, R. Schaezler, Frank Thomas. Status of ISS Water Management and Recovery. 48th International Conference on Environmental Systems. 8 - 12 July 2018, Albuquerque, New Mexico. ICES-2018-088.
 13. L. Carter, J. Williamson, C.A. Brown, J. Bazley, D. Gazda, R. Schaezler, Frank Thomas. Status of ISS Water Management and Recovery. 47th International Conference on Environmental Systems, 17 – 20 July 2017, Charleston, South Carolina. ICES-2016-036
 14. B. Tleimat. Wiped-Film Rotating Disc Evaporator for water Reuse. Grant No. 14-34-0001-0537. 1982
 15. B. Tleimat, M. Tleimat, G. Quinn, M. Flynn, F. Smith. The Development of the Wiped-Film Rotating-Disk Evaporator for the Reclamation of Water at Microgravity. SAE TECHNICAL PAPER SERIES. 2002-01-2397
 16. B.W. Tleimat, M.C. Tleimat. Water recovery from and volume reduction of gray water using an energy efficient evaporator. Desalination 107 (1996) 111-119
 17. Расчетно-пояснительная записка к эскизному проекту центробежного термоэлектрического дистиллятора, Киев, 1975 год. Доступ по ссылке: <https://drive.google.com/file/d/1Jab5d-FXBGdFRaofVGAFx77VcW9G5BLW/view?usp=sharing>. V. Rifert, P. Barabash, N. Goliad, "Methods and processes of thermal distillation of water solutions for closed water supply systems", The 20th Intersociety Conference on Environmental Systems, Williamsburg, July 1990. SAE Paper 901249.
 18. Rifert, V., V. Usenko, I. Zolotukhin, A. MacKnight, A. Lubman. Comparison Of Secondary Water Processors Using Distillation For Space Applications. - SAE Paper 99-70466, 29th International Conference on Environmental Systems, Denver, July 1999.
 19. Rifert V., Stricun A., Usenko V. Study of dynamic and extreme performances of multistage centrifugal distiller with the thermoelectric heat pump. SAE Technical Papers 2000. 30th

- International Conference on Environmental Systems; Toulouse; France; 10-13 July 2000.
20. Rifert, V. G., V. I. Usenko, I. V. Zolotukhin, A. MacKnight and A. Lubman, "Cascaded Distillation Technology for Water Processing in Space", SAE Paper 2003-01-2625. 34th International Conference on Environmental Systems. Orlando, July 2003.
 21. A. Lubman, A. MacKnight, V. Rifert, and P. Barabash, "Cascade Distillation Subsystem Hardware Development for Verification Testing". SAE International, 2007-01-3177, July 2007.
 22. N. Samsonov, L. Bobe, V. Novikov, V. Rifert and others "Systems for water reclamation from humidity condensate and urine for space station", The 24th International society Conference on Environmental Systems, June, 1994. SAE Paper 941536.
 23. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert, V.G., Barabash, P.A et al., "Development of Urine Processor Distillation Hardware for Space Stations, the 25th International Conference on Environmental Systems, San Diego, July 1995. SAE Paper 951605
 24. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert, V.G., et al., "Updated systems for water recovery from humidity condensate and urine for the International space station" SAE Paper 972559, the 27th International Conference on Environmental Systems, Nevada, July 1997.
 25. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert, V.G., et al., "Development and testing of a vacuum distillation subsystem for water reclamation from urine" SAE Paper 1999-01-1993, the 29th International Conference on Environmental Systems, 1999.
 26. Rifert, V.G., Anatychuk, L.I., Barabash, PA, Usenko, V.I., Strikun, A.P., Prybyla, A.V. Improvement of the distillation methods by using centrifugal forces for water recovery in space flight applications (2017) Journal of Thermoelectricity, (1), pp. 71-83.
 27. Vladimir G. Rifert, Petr A. Barabash, Vladimir Usenko, Andrii S. Solomakha, Lukyan I. Anatychuk, A.V. Prybyla. Improvement the cascade distillation system for long-term space flights. 68th International Astronautical Congress (IAC), Adelaide, Australia, 25-29 September 2017. IAC-17-A1.IP.25.
 28. Vladimir G. Rifert, Lukyan I. Anatychuk, Andrii S. Solomakha, Petr A. Barabash, Vladimir Usenko, A.V. Prybyla, Milena Naymark, Valerii Petrenko. Upgrade the centrifugal multiple-effect distiller for deep space missions. 70th International Astronautical Congress (IAC), Washington D.C., United States, 21-25 October 2019. IAC-19-A1,IP,11,x54316.
 29. A.S.Solomakha, L.I.Anatychuk, V.G.Rifert, P.A.Barabash, V.Usenko, V.Petrenko. Thermal distillation system for deep space missions: rationale for the choice. 71st International Astronautical Congress (IAC) – The CyberSpace Edition, 12-14 October 2020. IAC-20- A1,VP,15,x61344. 7 pages.
 30. Rifert, V.G., Anatychuk, L.I., Barabash, P.O., Solomakha A.S., Strykun A.P., Sereda, V.V., Prybyla, A.V. Evolution of centrifugal distillation system with a thermoelectric heat pump for space missions // Journal of Thermoelectricity. – 2019. – №3. – pp. 5 – 19.
 31. Rifert V.G., Anatychuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Solomakha A.S., Petrenko V.G., Prybyla A.V., Sereda V.V. Comparative analysis of thermal distillation methods with heat pumps for long space flights // Journal of Thermoelectricity. – 2019. – №4. – pp.5 – 18.
 32. Jeff McQuillan, Karen D. Pickering, Molly Anderson, Layne Carter, Michael Flynn, Michael Callahan, Leticia Vega, Rama Allada and Jannivine Yeh, "Distillation Technology Downselection for the Exploration Life Support (ELS) Water Recovery Systems Element", the 40th International Conference on Environmental Systems, AIAA 2010-6125.
 33. M. Callahan, A. Lubman, A. MacKnight, H. Thomas and K. Pickering. "Cascade Distillation Subsystem Development Testing". SAE International, 2008-01-2195, July 2008.
 34. M. Callahan, A. Lubman, and K. Pickering, "Cascade Distillation Subsystem Development: Progress

- toward a Distillation Comparison Test”. SAE International, 2009-01 -2401, July 2009.
35. M. Callahan, V. Patel, and K. Pickering, “Cascade Distillation Subsystem Development: Early Results from the Exploration Life Support Distillation Technology Comparison Test”. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010-6149, July 2010.

Надійшла до редакції 10.02.2021

Риферт В.Г., *док. техн. наук*¹
Анатичук Л.И., *акад. НАН України*^{2,3}
Соломаха А.С., *канд. техн. наук*¹
Барабаш П.А., *канд. техн. наук*¹
Усенко В.И., *канд. техн. наук*¹
Петренко В.Г., *канд. техн. наук*¹

¹НТУ «КПІ», ул. Политехническая, 6, Киев, 03056, Украина, *e-mail: vgrifert@ukr.net;*

²Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина; *e-mail: anatyuch@gmail.com*

³Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58000, Украина

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТЕПЛОЙ НАСОС ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНЫХ КОСМИЧЕСКИХ МИССИЙ

В статье описаны основные методы термической дистиляции, которые можно использовать для длительных космических миссий с людьми. Показано их преимущества и недостатки, приведены основные сведения о характеристиках работы систем, а именно: производительность по дистилляту, удельного расхода энергии на единицу массы получаемого дистиллята и качества дистиллята при испарении (концентрировании) водного раствора NaCl, урины и смесей - урины с конденсатом, урины с конденсатом и гигиенической водой. Указано на ограничения, не позволяющие их использовать для полетов и возможные пути их решения. Библиография. 36, табл. 1.

Ключевые слова: Термоэлектричество, тепловой насос, дистиллятор.

Rifert V.G., *doc. tech. Sciences*¹
Anatyuch L.I., *acad. of the National Academy
of Science of Ukraine*^{2,3}
Barabash P.O., *cand. of tech. Sciences*¹
Solomakha A.S. *cand. of tech. Sciences*¹
Usenko V.I., *cand. of tech. Sciences*¹
Petrenko V.G. *cand. of tech. Sciences*¹

¹NTUU “Ihor Sikorskyi KPI”, 6 Politekhnicheskaya str,
Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: vgrifert@ukr.net;

²Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
e-mail: anatysh@gmail.com;

³Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynskyi str., Chernivtsi,
58012, Ukraine

JUSTIFICATION OF THERMAL DISILLATION METHOD WITH A THERMOELECTRIC HEAT PUMP FOR LONG-TERM SPACE MISSIONS

This article describes the main methods of thermal distillation that can be used for long-term space missions with humans. Their advantages and disadvantages are shown, the basic information on the characteristics of the systems, namely: productivity of the distillate, specific energy consumption per unit mass of the distillate and the quality of the distillate by evaporation (concentration) of aqueous NaCl solution, urine and mixtures - urine with condensate, with condensate and hygienic water. Restrictions that do not allow them to be used for flights and possible ways to solve them are indicated.

Key words: thermoelectricity, heat pump, distiller.

References

1. Abney M. B., Perry J. L., Sanders G. B. (2018). A discussion of integrated life support and in situ resource utilization architectures for Mars surface mission. *48th International Conference on Environmental Systems Albuquerque, New Mexico, 8-12 July 2018, ICES-2018-23*
2. Jones H. W. (2017). Developing reliable life support for Mars. *47th International Conference on Environmental Systems, 16-20 July 2017, Charleston, South Carolina. ICES-2017-84*
3. McQuillan Jeff, Pickering Karen D., Anderson Molly, Carter Layne, Flynn Michael, Callahan Michael, Vega Leticia, Allada Rama and Yeh Jannivine (2010). Distillation technology down-selection for the exploration life support (ELS) water recovery systems element [Text]. *The 40th International Conference on Environmental Systems, 2010, AIAA 2010-6125.*
4. Carter D. L. (2009). VCD ELS distillation down-select test final report [Text]. *Final Report, submitted to Online Project Information System (OPIS) for the Exploration Life Support Office.*
5. Gorenssek Max B., Baer-Peckham David. Space station water recovery trade study – Phase change technology. *SAE paper 881015*
6. Thibaud-Erkey C., Fort J., and Edeen M. (2000). A new membrane for the thermoelectric integrated membrane evaporative subsystem (TIMES). *SAE Technical Paper 2000-01-2385 1999-01-1990*
7. Dehner G.F. (1984). TIMES regenerator redesign description Timothy D. Scull Hamilton Standard Space Systems International, Inc. Addendum development of a preprototype times wastewater recovery subsystem. *Prepared under contract no. nas 9-15471.*
8. Thibaud-Erkey Catherine and Hamilton James H. Fort 2000-01-2385 A new membrane for the thermoelectric integrated membrane evaporative subsystem (TIMES) Edeen Marybeth A. (1982). Sundstrand space systems international NASA-Johnson Space Center Water Recovery Technology, *SAE Technical Paper 820849.*
9. Vapor compression distillation module (*Contracts NAS9-13714 \$ NAS9-14234*), Prepared by P. P. Nuccio, 1975

10. Carter L., Williamson J, Brown C.A., Bazley J., Gazda D., Schaezler R., Thomas F., Molina S. (2019). Status of ISS water management and recovery. *49th International Conference on Environmental Systems, 7-11 July 2019, Boston, Massachusetts. ICES-2019-36*
11. Noble Larry D., Schubert Franz H., Pudoka Rick J., Miernik Janie H. (1990). Phase change water recovery for the space station freedom and future exploration missions. *20th Intersociety Conference on Environmental Systems. Williamsburg, Virginia, July 9-12, 1990. SAE Technical Paper 901294.*
12. Carter L., Williamson J., Brown C.A., Bazley J., Gazda D., Schaezler R., Thomas Frank.(2018). Status of ISS water management and recovery. *48th International Conference on Environmental Systems. 8 - 12 July 2018, Albuquerque, New Mexico. ICES-2018-088.*
13. Carter L., Williamson J., Brown C.A., Bazley J., Gazda D., Schaezler R., Thomas Frank (2017). Status of ISS water management and recovery. *47th International Conference on Environmental Systems, 17 – 20 July 2017, Charleston, South Carolina. ICES-2016-036*
14. Tleimat B. (1982). Wiped-film rotating disc evaporator for water reuse.
15. Tleimat B., Tleimat M., Grant No. 14-34-0001-0537.Quinn G., Flynn M., Smith F. (2002). The development of the wiped-film rotating-disk evaporator for the reclamation of water at microgravity. *SAE TECHNICAL PAPER SERIES. 2002-01-2397*
16. Tleimat B.W., Tleimat M.C. (1996). Water recovery from and volume reduction of gray water using an energy efficient evaporator. *Desalination, 107,111-119.*
17. Raschetno-poiashnitelnaia zapiska k eskiznomu proektu tsentrobezhnogo termoelektricheskogo distillatora [Calculation and explanatory note to the draft design of a centrifugal thermoelectric distiller], Kyiv, 1975. Access by link: <https://drive.google.com/file/d/1Jab5d-FXBGdFRaofVGAFx77VcW9G5BLW/view?usp=sharing>
18. Rifert V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A., Lubman A. (1999). Comparison of secondary water processors using distillation for space applications. *SAE Paper 99-70466, 29th International Conference on Environmental Systems, Denver, July 1999.*
19. Rifert V., Stricun A., Usenko V. (2000). Study of dynamic and extreme performances of multistage centrifugal distiller with the thermoelectric heat pump. *SAE Technical Papers 2000. 30th International Conference on Environmental Systems; Toulouse; France; 10-13 July 2000.*
20. Rifert V. G., Usenko V.I., Zolotukhin I.V., MacKnight A. and Lubman A. (2003). Cascaded distillation technology for water processing in space. *SAE Paper 2003-01-2625. 34st International Conference on Environmental Systems. Orlando, July 2003.*
21. Lubman A., MacKnight A., Rifert V., and Barabash P. (2007). Cascade distillation subsystem hardware development for verification testing. *SAE International, 2007-01-3177, July 2007.*
22. Samsonov N., Bobe L, Novikov V., Rifert V. and others (1994). Systems for water reclamation from humidity condensate and urine for space station. *The 24th International society Conference on Environmental Systems, June, 1994. SAE Paper 941536.*
23. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G., Barabash P.A et al. (1995). Development of urine processor distillation hardware for space stations. *The 25th International Conference on Environmental Systems, San Diego, July 1995. SAE Paper 951605*
24. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G., et al. (1997). Updated systems for water recovery from humidity condensate and urine for the International space station. *SAE Paper 972559, the 27th International Conference on Environmental Systems, Nevada, July 1997.*
25. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G., et al. (1999). Development and testing of a

- vacuum distillation subsystem for water reclamation from urine. *SAE Paper 1999-01-1993, the 29th International Conference on Environmental Systems.*
26. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.A., Usenko V.I., Strikun A.P., Prybyla A.V.(2017). Improvement of the distillation methods by using centrifugal forces for water recovery in space flight applications. *J.Thermoelectricity*, 1, 71-83.
 27. Rifert Vladimir G., Barabash Petr A., Usenko Vladimir, Solomakha Andrii S., Anatyshuk Lukyan I., Prybyla A.V. (2017). Improvement the cascade distillation system for long-term space flights. *68th International Astronautical Congress (IAC), Adelaide, Australia, 25-29 September 2017.* IAC-17-A1.IP.25.
 28. Rifert Vladimir G., Anatyshuk Lukyan I., Solomakha Andrii S., Barabash Petr A., Usenko Vladimir, Prybyla A.V., Naymark Milena, Petrenko Valerii (2019). Upgrade the centrifugal multiple-effect distiller for deep space missions. *70th International Astronautical Congress (IAC), Washington D.C., United States, 21-25 October 2019.* IAC-19-A1,IP,11,x54316.
 29. A.S.Solomakha, L.I.Anatyshuk, V.G.Rifert, P.A.Barabash, V.Usenko, V.Petrenko (2020). Thermal distillation system for deep space missions: rationale for the choice. *71st International Astronautical Congress (IAC) – The CyberSpace Edition, 12-14 October 2020.* IAC-20-A1,VP,15,x61344. 7 pages.
 30. Rifert, V.G., Anatyshuk, L.I., Barabash, P.O., Solomakha A.S., Strykun A.P., Sereda, V.V., Prybyla, A.V. (2019). Evolution of centrifugal distillation system with a thermoelectric heat pump for space missions. *J.Thermoelectricity*, 3, 5 – 19.
 31. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Solomakha A.S., Petrenko V.G., Prybyla A.V., Sereda V.V. (2019). Comparative analysis of thermal distillation methods with heat pumps for long space flights. *J.Thermoelectricity*, 4, 5 – 18.
 32. Jeff McQuillan, Karen D. Pickering, Molly Anderson, Layne Carter, Michael Flynn, Michael Callahan, Leticia Vega, Rama Allada and Jannivine Yeh (2010). Distillation technology downselection for the exploration life support (ELS) water recovery systems element. *40th International Conference on Environmental Systems, AIAA 2010-6125.*
 33. M. Callahan, A. Lubman, A. MacKnight, H. Thomas and K. Pickering (2008). Cascade distillation subsystem development testing. *SAE International*, 2008-01-2195.
 34. M. Callahan, A. Lubman, and K. Pickering (2009). Cascade distillation subsystem development: progress toward a distillation comparison test. *SAE International*, 2009-01 -2401.
 35. M. Callahan, V. Patel, and K. Pickering (2010). Cascade distillation subsystem development: early results from the exploration life support distillation technology comparison test. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2010-6149.

Submitted 10.02.2021

УДК 531.374; 539.213



Закордонець В.С.

Закордонець В.С. канд. фіз.-мат. наук

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

ТЕРМОЕРС В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАДГРАТКАХ ПРИ РОЗСПОВАННІ НОСІЇВ СТРУМУ НА ФОНОНАХ І ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТАХ

В квазікласичному одномізонному наближенні досліджена термоЕРС напівпровідникових надграток (НГ) у випадку довільної статистики та при розсіюванні носіїв струму на акустичних фононах, точкових дефектах і неполярних оптичних фононах з урахуванням зміни часу релаксації в порівнянні з об'ємними матеріалами. Встановлена аналітична залежність термоЕРС від приведеної ширини зони провідності в напрямку осі надгратки. Показано, що термоЕРС надгратки збільшується із збільшенням ширини мінізони провідності, асимптотично наближаючись до граничного значення при $\beta \geq 10$.

Ключові слова: коефіцієнт термоЕРС, добротність надгратки, термоЕРС.

Постановка проблеми

Розвиток сучасної техніки і технологій тісно пов'язаний з пошуком нових джерел енергії, в першу чергу електричної. Основна вимога – збільшити потужність генерації. Однак, в даний час на передній план виходять додаткові умови: енергія повинна вироблятися екологічно чистими відновлюваними джерелами, які не пов'язані з вуглеводами. Термоелектрична енергія є одним із перспективних, а в деяких випадках єдино можливим способом прямого перетворення теплової енергії в електричну. Суттєвим обмеженням термоелектричного перетворення енергії є відносно низький коефіцієнт ефективності перетворення теплової енергії в електричну – від 3 % до 8 % [1]. Ефективність термоелектричного перетворення визначається співвідношенням

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_1} \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + 1}, \quad (1)$$

де $\Delta T = T_1 - T_2$, $T = (T_1 + T_2)/2$, T_1 – температура нагрівача, T_2 – температура холодильника,

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_{ph}}, \quad (2)$$

добротність термоелектричного матеріалу, σ , – коефіцієнт термоЕРС, κ_e , і κ_{ph} – коефіцієнти, електропровідності, електронної і граткової теплопровідності.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Високоєфективні термоелектричні перетворювачі енергії потребують великої термоелектричної добротності, яка для об'ємних матеріалів наблизилася до граничної величини $ZT=1$ [2]. Однак низькорозмірні системи можуть подолати цю границю. В роботах [3 – 5] показано, що термоелектрична добротність надграток (НГ) з досить вузькими квантовими ямами (КЯ) може значно перевищувати добротність масивних напівпровідникових зразків, склад яких аналогічний складу матеріалу НГ.

В зв'язку з цим, особлива увага приділяється дослідженню явищ переносу в напівпровідникових надгратках. Зокрема, велика кількість теоретичних [6 – 9] і експериментальних [10,11] робіт присвячена дослідженню термоЕРС. До надграток належать плоско шарові кристали дихалькогенідів перехідних металів і їх з'єднання, напівпровідники групи A_3B_6 , політипні напівпровідникові з'єднання та ін. [11 – 13].

В [3 – 5] з використанням простого параболічного закону дисперсії в одномізонному наближенні показано, що в $2D$ -структурах можливе суттєве в порівнянні з $3D$ -структурами збільшення термоЕРС. При цьому вважалось, що розмірне квантування не приводить до зміни часу релаксації і рухливості носіїв в напрямку перпендикулярному до площини шарів, в порівнянні з об'ємними матеріалами. Збільшення термоЕРС пов'язувалося лише із збільшенням густини квантових станів поблизу країв зон розмірного квантування. ТермоЕРС НГ з використанням квазідвомірного енергетичного спектра в наближенні тензора часу релаксації при розсіюванні носіїв струму на фонах різного типу з використанням косинусоїдального закону дисперсії і виродженої статистики досліджувалася в [9], однак при цьому вплив ширини мінізони провідності на величину термоЕРС в напрямку осі НГ не розглядался.

Метою роботи є дослідження термоЕРС напівпровідникових надграток в квазікласичному одномізонному наближенні при розсіюванні носіїв струму на акустичних фонах, точкових дефектах і неполярних оптичних фонах при довільній статистиці та з врахуванням зміни часу релаксації в $2D$ -структурах в порівнянні з об'ємними матеріалами.

Постановка задачі

Виклад основного матеріалу. В напівпровідникових надгратках крім періодичного потенціалу кристалічної ґратки існує додатковий одномірний потенціал, період якого суттєво перевищує постійну ґратки. Наявність потенціалу надгратки суттєво змінює енергетичний спектр, завдяки чому можна довільним чином змінювати її зонну структуру. Фізичні властивості напівпровідникових НГ визначаються їх електронним спектром. В той час, як рух носіїв струму в напрямку перпендикулярному осі НГ майже вільний і відповідає руху по широкій зоні провідності, рух вздовж її осі $0z$ обмежений.

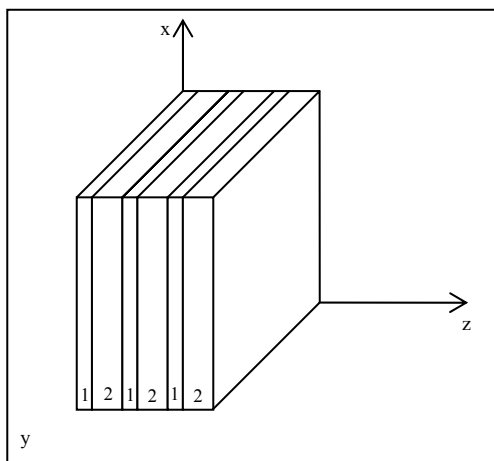


Рис. 1 Схематична будова напівпровідникової надгратки.
1 – шар GaAs. 2 – шар AlAs.

В цьому напрямку електронний спектр буде мати мінізонний характер. У випадку достатньо вузьких шарів, які являють собою квантові ями для електронів, всі електрони будуть знаходитися поблизу дна нижньої мінізони розмірного квантування.

В рамках квазікласичного наближення

$$2\varepsilon_0 \gg \hbar/\tau_{2D}, eE_0, a\nabla_z k_0 T, \quad (2)$$

закон дисперсії електронів в нижній мінізоні НГ має вигляд [13]

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_{\perp}} + 2\varepsilon_0(1 - \cos k_z a) \quad (3)$$

де $k_{\perp} = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$, і k_z – поперечна і поздовжня до осі НГ компоненти квазіхвильового вектора, m_{\perp} – поперечна ефективна маса, близька по величині до ефективної маси m^* електронів напівпровідника, який формує НГ, a – період НГ, $2\varepsilon_0$ – ширина зони провідності НГ в напрямку k_z .

Поздовжню складову тензора часу релаксації електронного газу в НГ запишемо у вигляді [15]

$$\tau_{2D} = \frac{2\sqrt{2m_{\perp}k_0T}}{3\pi\hbar} a\tau_{3D} \left(\frac{\varepsilon}{k_0T} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

де

$$\tau_{3D} = \tau_0 \left(\frac{\varepsilon}{k_0T} \right)^{r-1/2}, \quad (5)$$

де τ_{3D} – час релаксації в об'ємному зразку, τ_0 – незалежна від енергії електрона постійна, r – параметр розсіювання. Величини τ_0 , і r для різних механізмів розсіювання наведені в [16]. Очевидно, що відмінності в степеневій залежності часу релаксації об'ємного зразка – $(r^{-1/2})$ і надгратки – r , виникають внаслідок різної енергетичної залежності густини квантових станів.

Відомо, що при розсіюванні носіїв струму на акустичних фононах, точкових дефектах і неполярних оптичних фононах в області високих температур, величина параметра розсіювання однакова, і рівна $r = 0$. Зрозуміло, що при дії вказаних механізмів розсіювання поздовжня складова тензора часу релаксації від енергії не залежить. Аналогічні припущення зроблені в [17] і ряді інших робіт (див. посилання в цій же роботі). Найбільш переконливим аргументом на користь цього твердження є результати роботи [10], в якій експериментально встановлено, що в НГ GaAs/AlAs вище температури 40 К час релаксації $\tau = \text{const}$.

Нерівноважну функцію розподілу електронів f знайдемо в наближенні часу релаксації із кінетичного рівняння Больцмана

$$v \frac{\partial f}{\partial r} - e\vec{E}_0 \frac{\partial f}{\hbar \partial k} = -\frac{f_1}{\tau_{2D}}, \quad (6)$$

де $\vec{v} = \hbar^{-1} \partial \varepsilon(\vec{k}) / \partial \vec{k}$ - швидкість електрона, $\vec{E}_0 = -\partial \varphi / \partial \vec{r}$ - напруженість електричного поля, φ - електричний потенціал, $f_1 = f - f_0$, $f_0 = [1 + \exp(\varepsilon - \zeta) / k_0 T]$ - рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака із змінною в просторі температурою T і хімічним потенціалом ζ , k_0 - постійна Больцмана.

Розв'язуючи (6) в наближенні часу релаксації для нерівноважної добавки до функції розподілу отримуємо

$$f_1 = -\tau_{2D} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left[\frac{\varepsilon - \zeta}{T} \vec{v} \cdot \nabla T - e \vec{v} \cdot \nabla \left(\varphi - \frac{\zeta}{e} \right) \right], \quad (7)$$

Густину струму знайдемо із співвідношення

$$\vec{j} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \vec{v}(\vec{k}) \cdot f_1(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{k}, \quad (8)$$

Вважаємо, що вектори \vec{E}_0 і ∇T направлені вздовж осі НГ яку сумістимо з віссю циліндричної системи координат θz . Тоді, з врахуванням (7) для густини струму отримуємо

$$j = j_z = \sigma(\eta, \beta) \cdot \nabla_z \left(\frac{\zeta}{e} - \varphi \right) - \alpha(\eta, \beta) \cdot \sigma(\eta, \beta) \nabla_z T \quad (9)$$

де $\alpha(\eta, \beta)$ і $\sigma(\eta, \beta)$ - коефіцієнти термоЕРС і електропровідності вздовж осі НГ.

Коефіцієнт термоЕРС визначимо із співвідношення [16]

$$\alpha(\eta, \beta) = -\frac{\nabla_z \left(\frac{\zeta}{e} - \varphi \right)}{\nabla_z T}. \quad (10)$$

Покладаючи густину струму в співвідношенні (9) рівним нулю, для коефіцієнта термоЕРС отримуємо

$$\alpha(\eta, \beta) = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{I_{1,2,0}(\eta, \beta) + \beta I_{0,2,2}(\eta, \beta)}{I_{0,2,0}(\eta, \beta)} - \eta \right]. \quad (11)$$

де

$$I_{k,l,m}(\eta, \beta) = \int_0^\pi F_k(\eta, z, \beta) \cdot (\sin z)^l \left(\sin \frac{z}{2} \right)^m dz, \quad (12)$$

$$F_k(\eta, z, \beta) = \int_0^\infty \frac{\exp\left(x - \eta + \beta \cdot \sin^2 \frac{z}{2}\right)}{\left[1 + \exp\left(x - \eta + \beta \cdot \sin^2 \frac{z}{2}\right)\right]^2} x^k dx, \quad (13)$$

трьохпараметричні інтеграли Фермі $\varepsilon_{\perp} = \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m_{\perp}$, $x = \varepsilon_{\perp} / k_0 T$ – приведена енергія, $\eta = \zeta / k_0 T$ – приведений хімічний потенціал, $\beta = 2\varepsilon_0 / k_0 T$ – приведена ширина мінізони провідності в напрямку осі надгратки, $z = ak_z$.

На рис. 2 і рис. 3 приведені результати числового аналізу отриманих співвідношень

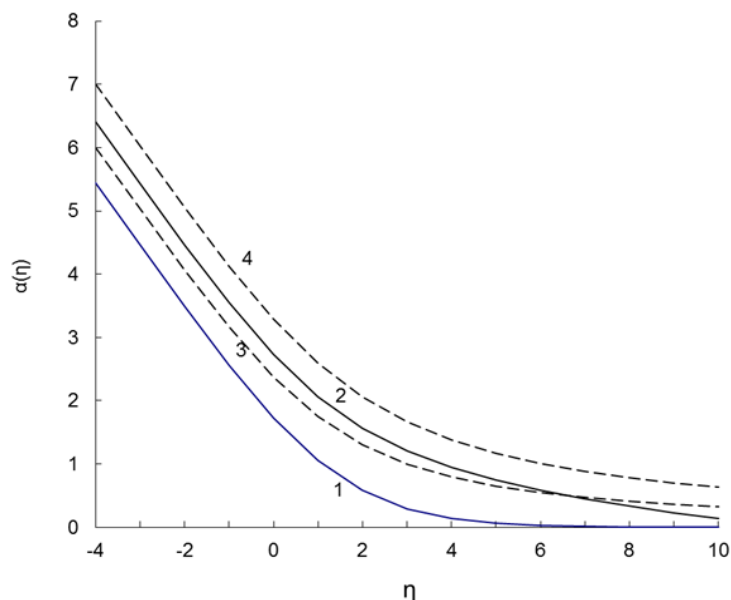


Рис.2 Залежність термоЕРС від хімпотенціалу при різних значеннях ширини мінізони провідності в напрямку осі НГ. 1 – при $\beta = 1$, 2 – при $\beta = 10$.

Штрихові криві відповідають розсіюванню носіїв струму в об'ємному матеріалі: на акустичних фононах – 3; на полярних оптичних фононах – 4.

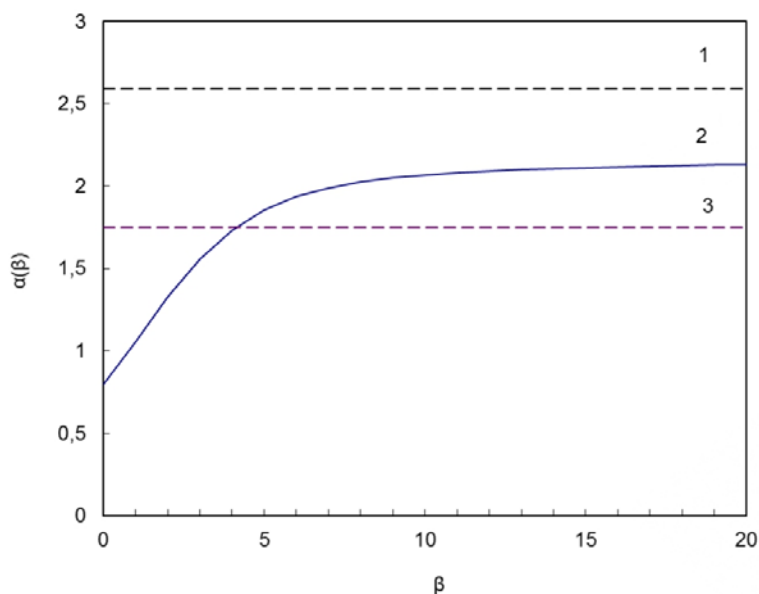


Рис.3 Залежність термоЕРС від ширини мінізони провідності в напрямку осі НГ при $\eta = 2$.

Штрихові лінії 1 і 3 відповідають розсіюванню носіїв в об'ємному матеріалі:

1 - на акустичних фононах; 3 - на полярних оптичних фононах.

Як випливає з аналізу співвідношення (11), при зменшенні товщини шарів надгратки ширина мінізони провідності в напрямку k_z зменшується, що приводить до зменшення коефіцієнта термоЕРС. Якщо $\beta \rightarrow 0$, величина коефіцієнта термоЕРС асимптотично наближається до граничного значення

$$\alpha(\eta, 0) = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right], \quad (14)$$

а у випадку $\beta \rightarrow \infty$ до

$$\alpha(\eta, \infty) = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{F_{5/2}(\eta)}{F_{3/2}(\eta)} - \eta \right], \quad (15)$$

де

$$F_k(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{\exp(x-\eta)}{[1 + \exp(x-\eta)]^2} x^k dx, \quad (16)$$

однопараметричні інтеграли Фермі k – того порядку [16].

Необмежене збільшення β слід розглядати як наближення ширини мінізони провідності в напрямку k_z до ширини зони провідності в напрямку k_{\perp} . При цьому рух електронів вздовж осі НГ наближається до вільного.

Якщо $\eta < -4$ електронний газ НГ буде невідродженим, а (14) і (15) перетворяться до вигляду відповідно:

$$\alpha(\eta, 0) = -\frac{k_0}{e} [1 - \eta]; \quad (17)$$

і

$$\alpha(\eta, \infty) = -\frac{k_0}{e} \left[\frac{5}{2} - \eta \right]. \quad (18)$$

Для масивного напівпровідника, склад якого аналогічний складу матеріалу НГ при $\eta < -4$ співвідношення (11) переходить у відому формулу Писаренко [16]

$$\alpha(\eta, \infty) = -\frac{k_0}{e} [2 - \eta]. \quad (19)$$

Висновки

В результаті розрахунку числовими методами на рис. 2 і рис. 3 представлені графічні залежності термоЕРС (в одиницях $-k_0/e$) від хімпотенціалу і ширини мінізони провідності в напрямку осі $0z$ (в одиницях k_0T) для НГ і об'ємного матеріалу. Аналіз показує, що виродження електронного

газу НГ настає тим швидше, чим вужча ширина мінізони провідності в напрямку її осі. Очевидно, що це пов'язано із зменшенням загальної кількості квантових станів в зоні провідності. Крім того, при $\beta \ll 5$ термоЕРС НГ менша ніж термоЕРС об'ємних зразків, виготовлених із того ж матеріалу. При збільшенні ширини мінізони провідності термоЕРС НГ збільшується, асимптотично наближаючись до граничного значення при $\beta \geq 10$ в об'ємних зразках, що цілком очевидно, оскільки в цьому випадку стеля зони провідності в напрямку осі $0z$ перестає відігравати будь яку роль. Ясно, що в рамках прийнятих припущень термоЕРС від періоду напівпровідникової НГ не залежить. Це пояснюється видом закону дисперсії і характером енергетичної залежності часу релаксації.

Хоча зменшення ширини мінізони провідності в напрямку осі НГ приводить до зменшення термоЕРС, існує ряд факторів, які позитивно впливають на її збільшення. Наприклад ефект електрон-фононного захоплення, який в напівпровідникових надструктурах в області низьких температур може відігравати визначальну роль [17]. Крім того, деяке зменшення термоЕРС в порівнянні з об'ємними матеріалами не виключає збільшення термоелектричної добротності НГ в цілому, за рахунок зменшення граткової складової теплопровідності викликаної інтенсивним розсіюванням фононів на границях шарів.

Література

1. Л.И.Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев: Наукова думка, 1979. – 385 с.
2. Л.П. Булат, В.С. Закордонец ФТП 29, **10**, 1743 (1995).
3. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. **B47**, 12727 (1993).
4. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor // Phys. Rev. **B47**, 16631 (1993).
5. L.D. Hicks, T.C. Harman, X Sun, M.S. Dresselhaus. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. **B53**, 10493 (1996).
6. А.Я. Шик ФТП 7, 2, 261 (1973).
7. Б.М. Аскеров, Н.М. Гашимзаде, М.М. Панахов Недиссипативные термомагнитные явления в квантовых сверхрешетках // ФТТ 29, **3**, 818 (1987).
8. А.С. Булыгин, Г.М. Шмелев, И.И. Маглеванный Дифференциальная термоэдс сверхрешетки в сильном электрическом поле // ФТТ 41, **7**, 1314 -1316 (1999).
9. Б.М. Аскеров, Б.И. Гулиев, С.Р. Фигарова, И.Р. Гадирова ТермоЭДС в квазидвумерных системах при рассеянии носителей тока на фонах // ФТТ 39, **10**, 1857 (1997).
10. H.T. Grahn, K. von Klitzing, K. Ploog, G.H. Döhler. Phys. Rev. **B 43**, 14, 12095 (1991).
11. R. Fletcher, P.T. Coleridge, Y. Feng. Phys. Rev. **B 52**, 4, 2823 (1995).
12. Л.Н. Булаевский. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений // УФН **116**, 3, 449 -483 (1975).
13. Б.А. Тавгер, В.Я. Демиховский. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках // УФН **96**, 1, 61 – 86(1968).
14. А.П. Силин Обзоры актуальных проблем // УФН **147**, 3, 485 – 521 (1985).
15. Д.А. Пшеная-Северин, Ю.И.Равич. Расчет подвижности и термоэлектрической эффективности многослойных структур с квантовыми ямами // ФТП 36, **8**, 974 - 980(2002).
16. Б.М. Аскеров. Электронные явления переноса в полупроводниках. М.:Наука. 1985, с.320

17. Ф.Г. Басс, В.С. Бочков, Ю.Г. Гуревич. Электроны и фононы в ограниченных полупроводниках. М.:Наука. 1984, с.287

Надійшла до редакції 24.02.2021

Закордонец В.С., канд. физ.-мат. Наук

Тернопольский национальный технический университет
имени Ивана Пулюя, ул. Русская, 56, Тернополь, 46001,
Украина; e-mail: wladim21@gmail.com

**ТЕРМОЭДС В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ
ПРИ РАССЕЙАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА НА ФОНОНАХ
И ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТАХ**

В квазиклассическом одноминизонном приближении исследована термоЭДС полупроводниковых сверхрешеток (СР) в случае произвольной статистики и при рассеянии носителей тока на акустических фононах, точечных дефектах и неполярных оптических фононах с учетом изменения времени релаксации по сравнению с объемными материалами. Установлена аналитическая зависимость термоЭДС от приведенной ширины зоны проводимости β в направлении оси сверхрешетки. Показано, что термоЭДС сверхрешетки увеличивается с увеличением ширины минизоны проводимости, асимптотически приближаясь к предельному значению при $\beta \geq 10$.

Ключевые слова: коэффициент термоЭДС, добротность сверхрешеток, термоЭДС.

V. Zakordonets, Cand. of Phys. and Math. Sciences

Ternopil National Technical University
named after Ivan Pulyuy, st. Russian, 56, Ternopil,
46001, Ukraine; e-mail: wladim21@gmail.com

**THERMOPOWER IN SEMICONDUCTOR
SUPERLATTICES AT SCATTERING OF CURRENT
CARRIERS BY PHONONS AND POINT DEFECTS**

In the quasi-classical one-miniband approximation, the thermopower of semiconductor superlattices (SL) is investigated in the case of arbitrary statistics and at scattering of charge carriers by acoustic phonons, point defects, and nonpolar optical phonons, taking into account the change in the relaxation time as

compared to bulk materials. An analytical dependence of the thermopower on the reduced width of the conduction band β in the direction of the superlattice axis is established. It is shown that the thermopower of the superlattice increases with an increase in the width of the conduction miniband, asymptotically approaching the limiting value at $\beta \geq 10$.

Key word: Seebeck coefficient, superlattice figure of merit, thermoEMF.

References

1. L.I. Anatyshuk (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Bulat L.P., Zakordonets V.S. (1995). *Semiconductors*, 29 (10), 1743.
3. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. (1993). *Phys. Rev.* B47, 12727.
4. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. (1993). *Phys. Rev.* B47, 16631.
5. Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. (1996). *Phys. Rev.* B53, 10493.
6. Shick A.Ya. (1973). *Semiconductors*, 7(2), 261.
7. Askerov B.M., Gashimzade N.M., Panakhov M.M. (1987). *Semiconductors* 29(3),818.
8. Bulygin A.S., Shmelyov G.M., Maglevannyi I.I. (1999). *Semiconductors* 41(7), 1314.
9. Askerov B.M., Guliev B.I., Figarova S.R., Gadirova I.R. (1997). *Semiconductors*, 39(10), 1857.
10. Grahn H.T., von Klitzing K., Ploog K., Döhler G.H. (1991). *Phys. Rev.* B 43, 14, 12095.
11. Fletcher R., Coleridge P.T., Feng Y. (1995). *Phys. Rev.* B 52, 4, 2823.
12. Bulayevskii L.N.(1975). *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances in Physical Sciences*, 116 (3), 449 [in Russian].
13. Tavger B.A., Demikhovskii V.Ya. (1968). *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances in Physical Sciences*, 96(1), 61[in Russian].
14. Silin A.P. (1985). *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances in Physical Sciences*, 147(3), 485 [in Russian].
15. Pshenai-Severin D.A., Ravich Yu.I. (2002). *Semiconductors*, 36(8), 974.
16. Askerov B.M. (1985). *Elektronnyie yavleniia perenosa v poluprovodnikakh [Electronic transport phenomena in semiconductors]*. Moscow: Nauka [in Russian].
17. Bass F.G., Bochkov V.S., Gurevich Yu.G. (1984). *Elektrony i phonony v ogranichennykh poluprovodnikakh [Electrons and phonons in confined semiconductors]*. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 24.02.2021

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А. докт. техн. наук,
канд. фіз.-мат. наук, професор¹,
Стадник Ю.В. канд. хім. наук²,
Ромака Л.П. канд. хім. наук²,
Пашкевич В.З. канд. техн. наук, доцент¹,
Ромака В.В. докт. техн. наук,
канд. хім. наук, професор³,
Горинь А.М. канд. хім. наук²,
Демченко П.Ю. канд. хім. наук²

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

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

³Дрезденський технічний університет, Бергштрассе 66,
Дрезден, 01069 Німеччина, e-mail: vromakal@gmail.com

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ТЕРМОДИНАМІЧНИХ,
ЕНЕРГЕТИЧНИХ, КІНЕТИЧНИХ ТА МАГНІТНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО
МАТЕРІАЛУ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$**

Досліджено кристалічну та електронну структури, термодинамічні, кінетичні, енергетичні та магнітні властивості термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ у діапазонах: $T = 80-400$ К, $x = 0-0.10$. Встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано, що у структурі базової сполуки $LuNiSb$ присутні дефекти акцепторної природи як результат наявності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно, що обумовило появу у забороненій зоні ϵ_g акцепторних рівнів (зон). Уведення до структури сполуки $LuNiSb$ домішкових атомів Zr шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu генерує структурні дефекти донорної природи з одночасною ліквідацією вакансій у позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно (акцепторних рівнів). Співвідношення концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає у $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ розташування рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом. Бібл. 15, рис. 9.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

Новим перспективним класом напівпровідникових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є тверді розчини заміщення на основі сполук $RNiSb$ (R – рідкісноземельні метали підгрупи Ітрію) [1–4], які кристалізуються у

структурному типі $MgAgAs$ (пр. група $F\bar{4}3m$) [5]. У працях [1 – 6] при дослідженні структурних, кінетичних та магнітних характеристик сполук $RNiSb$ було встановлено, що їхня кристалічна структура є дефектною, а самі сполуки є напівпровідниками діркового типу провідності. Отже, у кристалі існує механізм генерування структурних дефектів акцепторної природи. Однак на сьогодні відсутня модель структури $RNiSb$ та механізм генерування дефектів, які адекватні результатам експерименту.

Відомо, що одним із способів отримання термоелектричних матеріалів з високими значеннями термоелектричної добротності Z є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що одночасно приводить до зміни значень коефіцієнтів термоЕРС $\alpha(T,x)$ та теплопровідності $\kappa(T,x)$, а також питомої електропровідності $\sigma(T,x)$ [7]. А тому для отримання нового термоелектричного матеріалу досліджено напівпровідниковий твердий розчин $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, отриманий легуванням сполуки $LuNiSb$ атомами Zr шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu . При цьому, у напівпровіднику повинні генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атом Zr ($4d^25s^2$) володіє більшим числом d -електронів, ніж Lu ($5d^16s^2$).

З іншого боку, без знання особливостей просторового розташування атомів у сполуках $RNiSb$ і, зокрема, у $LuNiSb$, практично неможливо зрозуміти механізм входження домішкових атомів у матрицю напівпровідника при отриманні відповідного твердого розчину. А це робить непрогнозованим отримання термоелектричного матеріалу з високими значеннями термоелектричної добротності. Так, автори [4, 6] за результатами розрахунку розподілу густини електронних станів DOS $LuNiSb$ для різних варіантів розташування атомів у вузлах елементарної комірки і ступеню зайнятості позицій власними і/або чужими атомами припустили існування у сполуці вакансій (~6%) у позиції $4c$ атомів Ni . При цьому у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні ϵ_g виникають акцепторні рівні (зона) ϵ_d^1 , що відповідає результатам експерименту [6].

Представлені нижче результати дослідження структурних, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x = 0-0.10$, дозволять уточнити кристалічну та електронну структури базового напівпровідника $LuNiSb$. Це дозволить зрозуміти як природу дефектів $LuNiSb$, так і зробить процес оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ прогнозованим.

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, термодинамічні, кінетичні та енергетичні характеристики $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Зразки твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ синтезовані сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Масиви дифракційних даних отримані з використанням порошкового дифрактометра STOE STADI P ($CuK\alpha_1$ випромінювання). Кристалографічні параметри розраховували за допомогою програми Fullprof [8]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури, розподілу густини електронних станів (density of states – DOS), функції локалізації електрона (ELF), термодинамічних характеристик, а також оптимізація параметрів кристалічної структури термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ проводились з використанням як методу Корінгі-Кона-Ростокера (Korringa-Kohn-Rostoker, далі KKR) у наближенні

когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation – CPA) та локальної густини (Local Density Approximation – LDA), так і повнопотенціального методу лінеаризованих плоских хвиль (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves – FLAPW). Моделювання методом KKR проводились з використанням пакетів програм AkaiKKR [9] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams (MJW) [10] в напів-релятивістському врахуванні основного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. Для проведення розрахунків методом FLAPW використовували пакет програм Elk [11]. Моделювання здійснювалось для k -сітки $10 \times 10 \times 10$ у наближенні як локальної густини (LDA), так і узагальненого градієнта GGA. Зона Бріллюена була розбита на 1000 k -точок, які використовували для розрахунків спектральної функції Блоха (зонного енергетичного спектру) та густини електронних станів. Ширина енергетичного вікна вибиралась так, щоб захопити напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. Візуалізація об'ємних даних здійснювалась за допомогою програми VESTA [12]. Топологічний аналіз та інтерпретація DOS та ELF проведено в рамках теорії Бейдера [13]. Точність розрахунків положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x = 0-0.10$, у діапазоні температур $T = 80-400$ К.

Дослідження структурних характеристик $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$

Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків включно до складу $x = 0-0.1$ індексуються у структурному типі $MgAgAs$ (пр. група $Fm\bar{4}3m$ [5]) і не містять слідів інших фаз (рис. 1а).

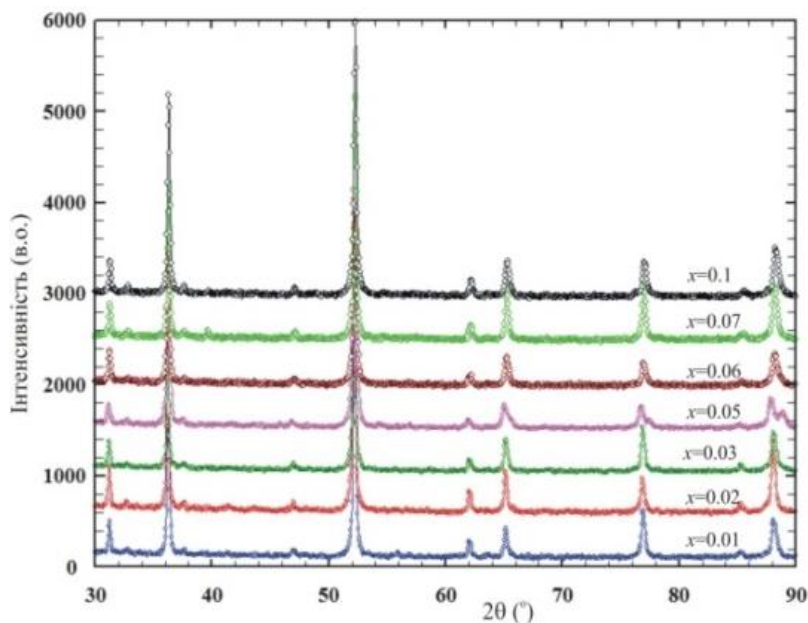
За допомогою структурних досліджень встановлено зміну значень періода елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Оскільки атомний радіус Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) більший, ніж Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм), логічно було очікувати зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ при заміщенні у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Zr . При цьому, як згадувалося вище, у кристалі будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, а у забороненій зоні ε_g з'являться домішкові донорні рівні (зона) ε_D^1 .

Однак результати структурного аналізу $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ показують (рис. 1б), що на ділянці концентрацій $x = 0-0.02$ значення періоду $a(x)$ стрімко зростають, проходять через максимум і за $x > 0.02$ так само стрімко спадають. У спорідненому напівпровідниковому твердому розчині $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ ми спостерігали схожу поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$: на ділянці $x = 0-0.02$ значення $a(x)$ збільшувалися, а за концентрацій $x > 0.05$ зменшувалися [3].

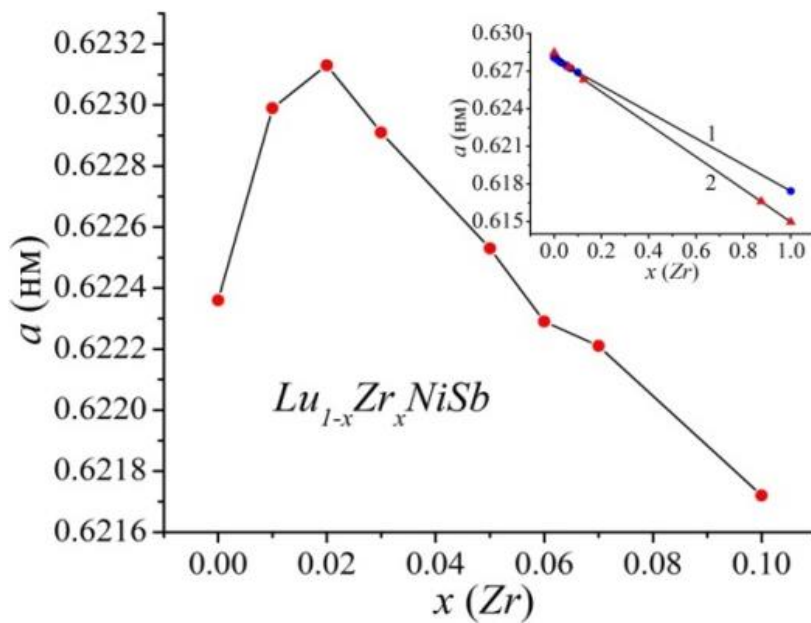
Той факт, що у $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ має місце немонотонна зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 1б) дозволяє припустити, що домішкові атоми Zr , введені у матрицю сполуки $LuNiSb$ не лише заміщають у позиції $4a$ атоми Lu , а можуть також частково займати як різні кристалографічні позиції, так і генерувати появу атомів у тетраедричних пустотах структури, які складають ~ 24 % об'єму елементарної комірки [6].

Формально, виходячи з геометричних міркувань, можна припустити, що збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ могло спричинити часткове зайняття атомами Zr кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni . Адже атомний радіус атома Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) є найменшим серед компонентів $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ ($r_{Sb} = 0.159$ нм). Однак таке припущення є малоімовірним через значну різницю атомних радіусів Zr та Ni . З іншого боку, високою є ймовірність повернення атомів Ni у позицію $4c$ (заповнення вакансій сполуки $LuNiSb$ [4, 6]), що

може привести до збільшення значень $a(x)$ та ліквідації вакансій. Ми також не виключаємо наявності вакансій у кристалографічній позиції $4a$, що породжує структурні дефекти акцепторної природи. Зайняття цих вакансій домішковими атомами Zr також генерує появу структурних дефектів донорної природи та приводить до росту значень $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Однак точність рентгеноструктурних досліджень не дозволяє експериментально виявити ці вакансії.



a)



б)

Рис. 1. Дифрактограми зразків (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$; вставка: моделювання $a(x)$:
1 – за допомогою програми AkaiKKR, 2 – програми Elk

Формально, виходячи з геометричних міркувань, можна припустити, що збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ могло спричинити часткове зайняття атомами Zr кристалографічної позиції $4c$ атомів Ni . Адже атомний радіус атома Ni ($r_{Ni} = 0.124$ нм) є найменшим серед компонентів $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ ($r_{Sb} = 0.159$ нм). Однак таке припущення є малоімовірним через значну різницю атомних радіусів Zr та Ni . З іншого боку, високою є ймовірність повернення атомів Ni у позицію $4c$ (заповнення вакансій сполуки $LuNiSb$ [4, 6]), що може привести до збільшення значень $a(x)$ та ліквідації вакансій. Ми також не виключаємо наявності вакансій у кристалографічній позиції $4a$, що породжує структурні дефекти акцепторної природи. Зайняття цих вакансій домішковими атомами Zr також генерує появу структурних дефектів донорної природи та приводить до росту значень $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Однак точність рентгеноструктурних досліджень не дозволяє експериментально виявити ці вакансії.

Отже, з результатів експериментальних результатів впливає, що у структурі $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ одночасно можуть відбуватися наступні процеси:

- заміщення у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Zr , що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи та появу у забороненій зоні ϵ_g донорних рівнів (зони) ϵ_D^1 ;
- повернення атомів Ni у позицію $4c$ і ліквідація вакансій генерує дефекти донорної природи, а в забороненій зоні з'являється домішкові донорні рівні (зон) ϵ_D^2 . Одночасно при цьому зникає вакансія та у забороненій зоні ϵ_g відповідний акцепторний рівень (зона) ϵ_A^1 .
- зайняття атомами Zr вакансій у позиції $4a$ одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та породжує тепер дефект донорної природи з появою у забороненій зоні ϵ_g відповідного донорного рівня (зони) ϵ_D^3 .

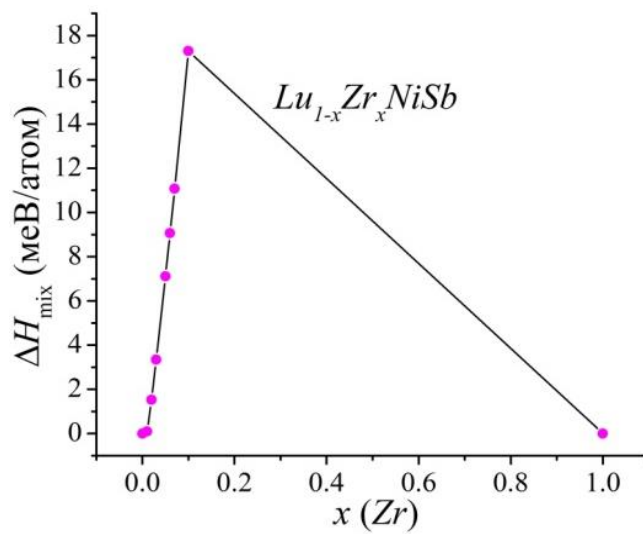
Для глибшого розуміння структурних перетворень у $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ нами розраховано зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ з використанням пакетів програм AkaiKKR [9] та Elk [11] (рис. 1б, вставка). Результати розрахунку зміни $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ обома методами, на відміну від результатів експерименту, показують лише монотонне зменшення значень періоду комірки, що цілком логічно та передбачувано за умови, що має місце лише заміщення атомів Lu на Zr .

Зі вставки рис. 1б також видно, що значення періоду елементарної комірки сполуки $LuNiSb$, отримані моделюванням пакетом програм AkaiKKR [9], є меншими за такі, отримані при запровадженні пакету програм Elk [11]. У той же час результат моделювання для гіпотетичної сполуки $ZrNiSb$ (інша сторона твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за $x = 1$) показало протилежний результат: значення періоду а сполуки $ZrNiSb$, отримані AkaiKKR [9], є більшими за такі, отримані Elk [11]. Отже, хід залежностей $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, отриманих різними методами моделювання, відбувається за різними законами. У даному випадку різними є кути нахилу залежностей $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Виявилось, що кут нахилу зміни значень періоду комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, отриманий з експерименту, співпадає з таким при використанні пакету програм Elk [11]. Даний результат свідчить про вищу точність моделювання структурних характеристик $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ методом FLAPW у порівнянні з методом KKR.

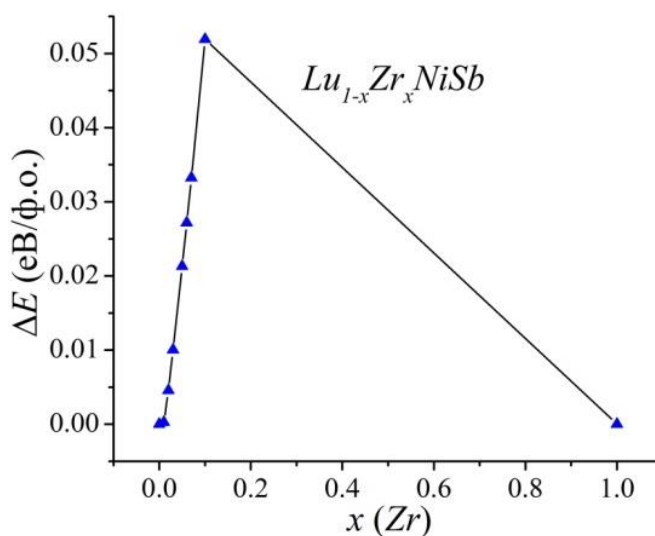
Дослідження термодинамічних характеристик $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$

Виходячи з того, що не існує сполуки $ZrNiSb$ зі структурою $MgAgAs$, а значить і 100 % заміщення атомів Lu на Zr і навпаки, важливо встановити межі можливого існування твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Для цього проведено моделювання термодинамічних характеристик для гіпотетичного твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x = 0-1.0$, у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT. Зміна значень ентальпії змішування ΔH (рис. 2а) та

повної енергії ΔE (рис. 2б) $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x=0-1.0$, дозволяє стверджувати, що термоелектричний матеріал існує у вигляді твердого розчину заміщення у діапазоні концентрацій $x < 0.20$.



а)



б)

Рис. 2. Розрахунок методом Elk зміни значень ентальпії змішування ΔH (а) та повної енергії ΔE (б) твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$

На цій концентраційній ділянці значення ентальпії змішування $\Delta H(x)$ та повної енергії $\Delta E(x)$ зростають, вказуючи на енергетичну доцільність заміщення атомів Lu на Zr . Однак за більших концентрацій домішкових атомів Zr , $x > 0.20$, залежності $\Delta H(x)$ та $\Delta E(x)$ спадають, що свідчить про енергетичну невигідність утворення твердого розчину заміщення. Відбувається розшарування (спіноїдальний розпад фази) і термоелектричний матеріал не існує. Отже, область існування твердого розчину заміщення $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ обмежена концентрацією $x = 0.20$.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α зразків $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x = 0-0.10$, наведені на рис. 3 – 7. Як можемо бачити з рис. 3, для базової сполуки $LuNiSb$ залежність $\ln(\rho(1/T))$ є характерною для напівпровідників [14] і апроксимується за допомогою відомого співвідношення (1):

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

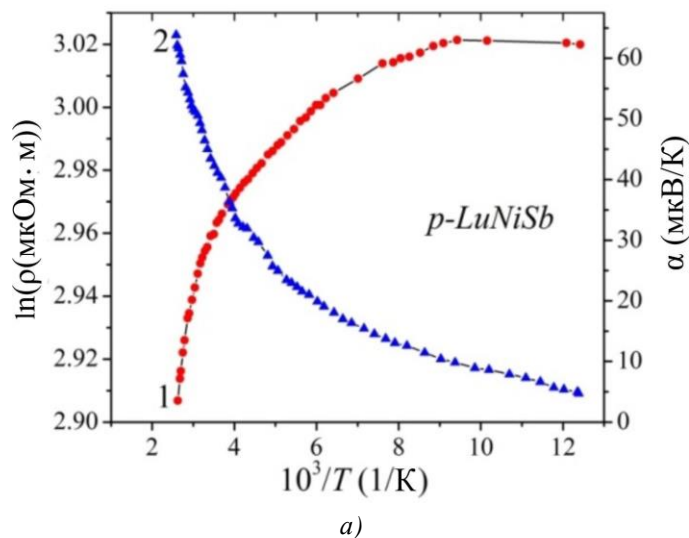
де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму ε_1^{ρ} з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових донорних станах ε_3^{ρ} з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Розрахунки показали, що у напівпровіднику $p-LuNiSb$ рівень Фермі ε_F розташовується на відстані $\varepsilon_1^{\rho} = 10.2$ меВ від стелі валентної зони ε_V .

Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $p-LuNiSb$ (рис. 3а) описуються відомим виразом (2) [15]:

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

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислено відповідно значення енергій активації $\varepsilon_1^{\alpha} = 35.3$ меВ та $\varepsilon_3^{\alpha} = 1.9$ меВ які, як показано в [6], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника [14].

Наявність високотемпературної активаційної ділянки на температурній залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $p-LuNiSb$ свідчить про розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g напівпровідника, а додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ за цих температур уточнюють його положення – поблизу валентної зони ε_V . Отже, дірки є основними носіями електричного струму. Отримані значення енергій активації ε_1^{ρ} і ε_1^{α} для $p-LuNiSb$ узгоджуються з результатами попередніх досліджень [4, 6].



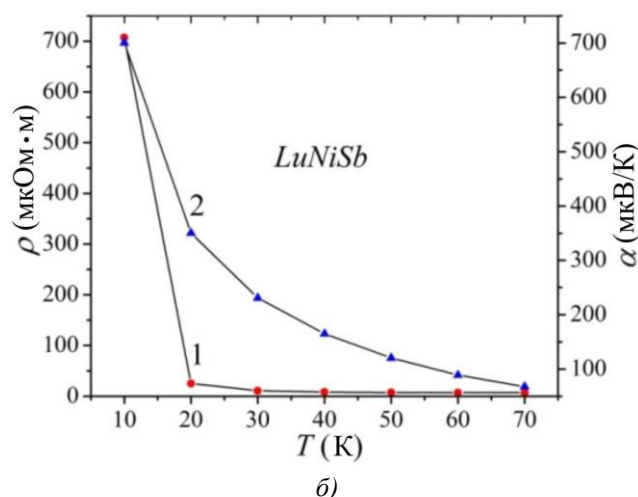


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору ρ (1) та коефіцієнта термоЕРС α (2) $LuNiSb$; а) – результати експерименту, б) – розрахунку у діапазоні $T = 4.2-70$ К

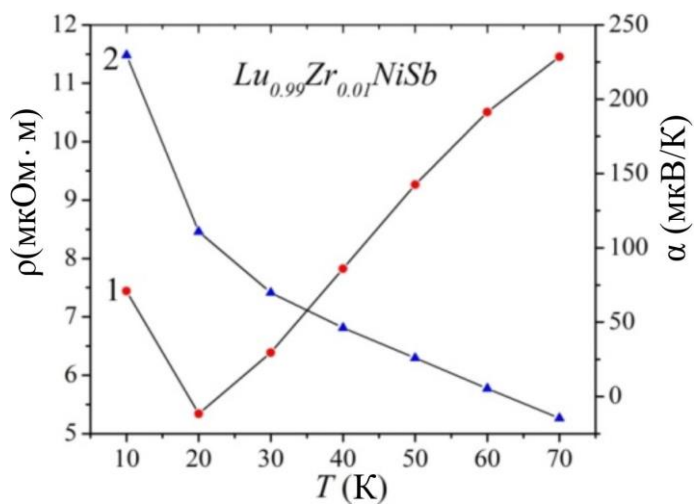
Моделювання температурних залежностей кінетичних характеристик сполуки $LuNiSb$ у температурному діапазоні $T = 4.2-70$ К показує стрімке зменшення значень питомого електроопору $\rho(T)$ у діапазоні $T = 4.2-20$ К (рис. 3б). Така поведінка $\rho(T)$ є характерною для напівпровідників, коли має місце збільшення числа вільних носіїв струму за рахунок їхньої активації з рівня Фермі ϵ_F . Такими носіями є дірки, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ $LuNiSb$, і це узгоджується з результатами експерименту.

Уведення у структуру сполуки $LuNiSb$ атомів Zr шляхом заміщення у позиції $4a$ атомів Lu генерує у $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ структурні дефекти донорної природи. Моделювання зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ за найменшої концентрації атомів Zr ($x = 0.01$) показує дві принципово різні ділянки: за температур $T = 4.2-20$ К значення $\rho(T)$ зменшуються, що характерно для напівпровідників, а з ростом температури – зростають, вказуючи на металічний тип провідності (рис. 4). При цьому значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ $Lu_{0.99}Zr_{0.01}NiSb$ стрімко зменшуються від значень $\alpha_{4.2\text{К}} = 225$ $\mu\text{В/К}$ до $\alpha_{70\text{К}} = -20$ $\mu\text{В/К}$. Зміна знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ засвідчує зміну типу провідності, коли основними носіями струму є електрони. При цьому рівень Фермі ϵ_F розташується у зоні провідності ϵ_C .

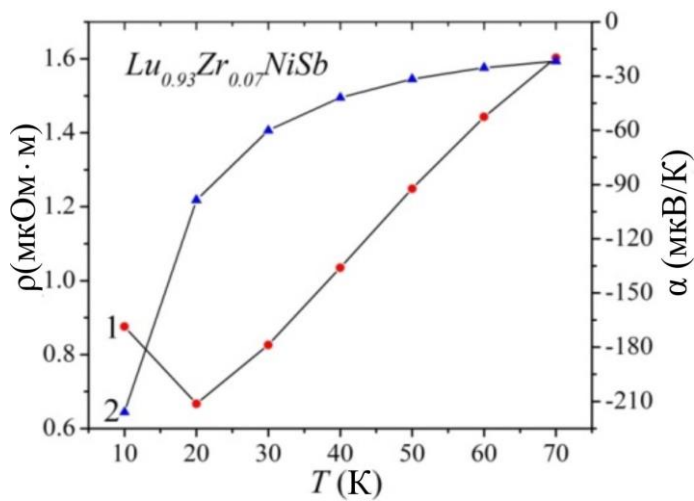
За ще більшої концентрації атомів Zr ($x = 0.07$ та $x = 0.10$) у діапазоні температур $T = 4.2-70$ К знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ залишається від'ємним, а характер зміни значень питомого опору $\rho(T)$ подібний, як і для випадку, коли концентрація атомів Zr становила $x = 0.01$ (рис. 4).

Те, що за усіх концентрацій атомів Zr у температурному діапазоні $T = 4.2-20$ К значення питомого електроопору $\rho(T, x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ спадають, вказує на глибину залягання у забороненій зоні ϵ_g донорних станів. За низьких температур ($T < 20$ К) теплової енергії недостатньо, щоб відбулася активація електронів у зону провідності ϵ_C $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Однак, за температур $T > 20$ К концентрація вільних електронів стає значною і рівень Фермі ϵ_F заходить у зону провідності ϵ_C , засвідчуючи перехід провідності діелектрик метал, що є переходом Андерсона [15].

Легування p - $LuNiSb$ найменшою в експерименті концентрацією атомів Zr ($x = 0.01$) радикально змінює як характер поведінки температурних залежностей питомого опору $\rho(T, x)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$, так і тип основних носіїв електричного струму (рис. 5а, 6а).

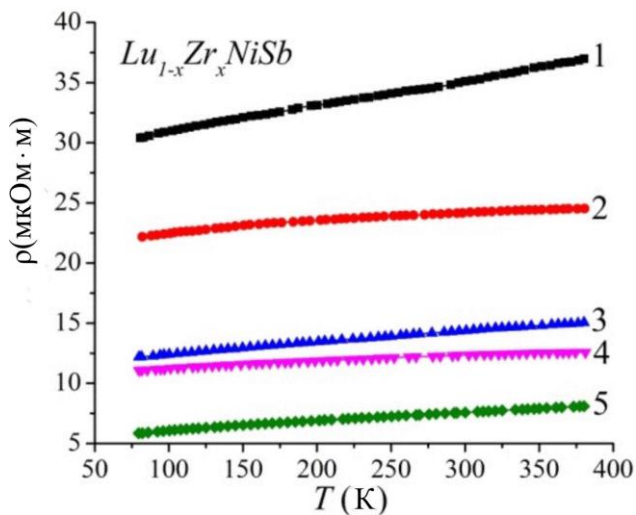


a)

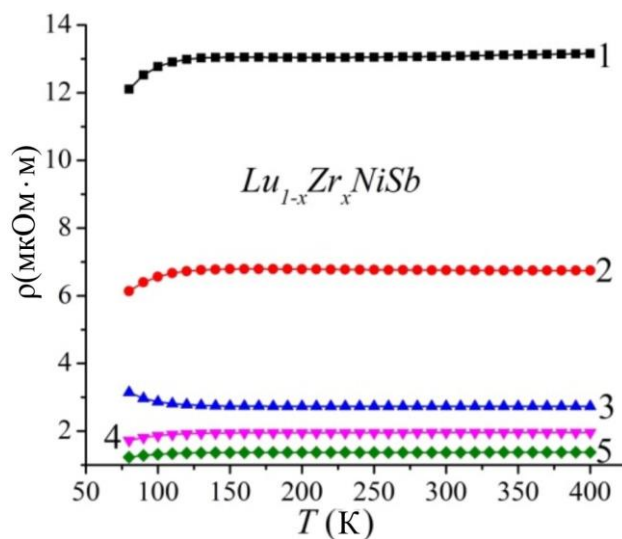


б)

Рис. 4. Результати моделювання температурних залежностей питомого опору $\rho(T, x)$ (1) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ (2) $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за температур $T = 4.2-70$



a)

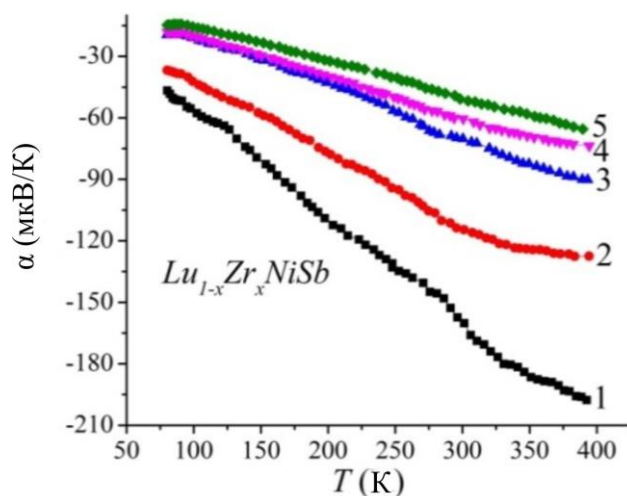


б)

Рис. 5. Температурні залежності питомого опору $\rho(T,x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$:
 а – результати експерименту, б – розрахунку; 1 – $x=0.01$;
 2 – $x=0.02$; 3 – $x=0.05$; 4 – $x=0.07$; 5 – $x=0.1$

Металічний характер поведінки температурних залежностей питомого опору $\rho(T,x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ (рис. 5а) вказує, що рівень Фермі ϵ_F покинув заборонену зону ϵ_g і знаходиться у зоні неперервних енергій. Те, що такою зоною є зона провідності ϵ_C , можна стверджувати на основі від'ємних значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T,x)$ (рис. 6а) за всіх концентрацій та температур. Зрозуміло, що збільшення значень $\rho(T,x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ з ростом температури обумовлене наявними у напівпровіднику механізмами розсіювання носіїв струму.

Отже, з наведеного вище можемо відзначити близькість результатів експериментальних досліджень та розрахунків зміни значень кінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ (рис. 4 – 6). Це є свідченням як коректності експерименту, так і обраного методу моделювання.



а)

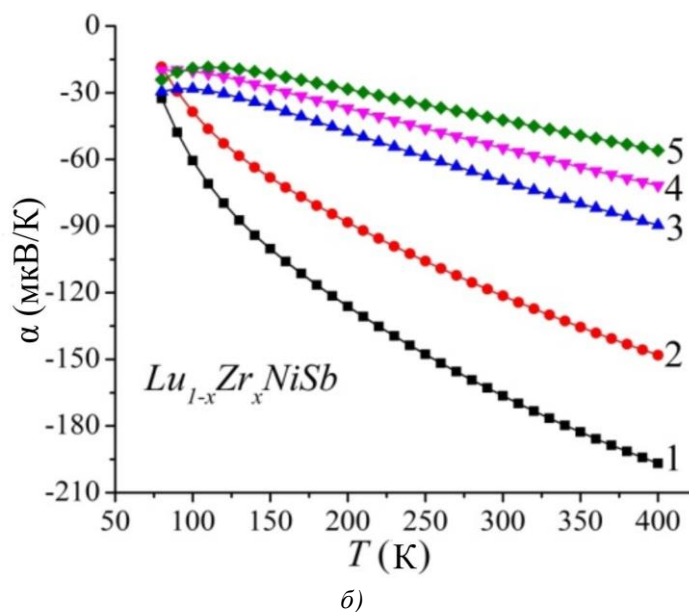
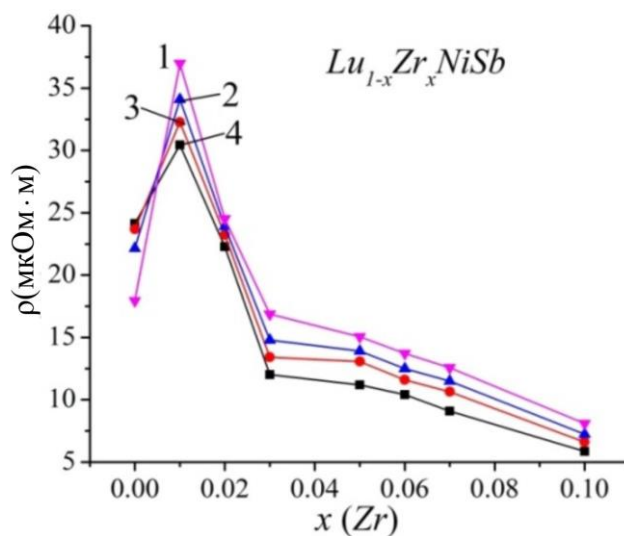


Рис. 6. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$:
 а – результати експерименту, б – розрахунку; 1 – $x = 0.01$; 2 – $x = 0.02$;
 3 – $x = 0.05$; 4 – $x = 0.07$; 5 – $x = 0.1$

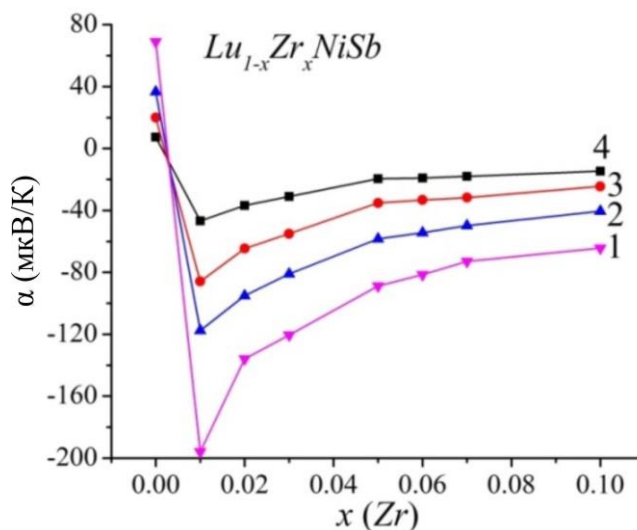
Неочікуваним виявився характер зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за всіх температур (рис. 7а). Відомо, якщо у напівпровіднику одночасно присутні два типи носіїв електричного струму, то максимум на залежності $\rho(x, T)$ свідчить, що концентрації наявних іонізованих акцепторів та донорів урівноважені. Наявний на рис. 7а максимум на залежності $\rho(x, T)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за $x \approx 0.01$ має іншу природу. Адже за $x = 0$ маємо напівпровідник p -типу провідності, коли рівень Фермі ϵ_F лежить на відстані 10.2 меВ біля валентної зони ϵ_V . А вже за концентрації $x=0.01$ він розташований глибоко у зоні провідності ϵ_C і електрони є основними носіями. Це саме стосується і характеру зміни значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, зокрема, наявного мінімуму за $x \approx 0.01$ (рис. 7б). Коректно вести мову лише про збільшення значень $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за всіх температур на ділянці концентрацій $0.01 \leq x \leq 0.10$ (рис. 7а), коли рівень Фермі ϵ_F розташований у зоні провідності ϵ_C . А причиною такої поведінки $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ є збільшення концентрації вільних електронів та густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Це зрозуміло, адже атоми Zr, заміщаючи Lu, генерують структурні дефекти донорної природи, які постачають у напівпровідник електрони.

Надзвичайно цікавими та інформативними виявилися результати обчислення з низькотемпературних активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ енергій активації $\epsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 8а), значення яких пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій СЛСКН, викликаних флуктуаційним характером розташування у просторі кристалу заряджених центрів, зокрема, іонізованих акцепторів та донорів [14]. І чим вищою є ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення іонізованих акцепторів та донорів), тим більшим є спотворення зон та значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій. Одразу зазначимо, що коректним є аналіз поведінки енергії активації $\epsilon_1^\alpha(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ лише на ділянці концентрацій $0.01 \leq x \leq 0.10$, коли провідність напівпровідника визначає один тип основних носіїв. Адже за $x = 0$ маємо напівпровідник діркового типу провідності, а за $0.01 \leq x$ – електронного. З рис. 8а випливає, що за концентрацій $0.01 \leq x \leq 0.10$ значення енергії активації $\epsilon_1^\alpha(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ стрімко спадають, засвідчуючи переважання концентрації одного типу носіїв електричного струму

над іншим. Оскільки основними носіями струму $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за $0.01 \leq x \leq 0.10$ є електрони і їхня концентрація є набагато більшою, ніж дірок, то з ростом концентрації домішки співвідношення концентрації донорів до дірок збільшується (ступінь компенсації зменшується). У класичному випадку легування, наприклад, напівпровідника p -типу провідності донорною домішкою приводить спочатку до захоплення вільних електронів акцепторами (іонізація акцепторів) до концентрацій, коли число акцепторів відповідає числу іонізованих донорів. За більших концентрацій, коли всі акцептори іонізовані, поставлені донорами електрони стають колективізованими (вільними) та беруть участь в електропровідності. Тобто, спочатку електрони захоплюються наявними в напівпровіднику акцепторами [14]. У випадку $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ цей механізм компенсації відсутній.



a)



б)

Рис. 7. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (б) $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за різних температур: 1 – $T = 380$ K; 2 – $T = 250$ K; 3 – $T = 160$ K; 4 – $T = 80$ K;

Логічним виглядає запитання стосовно причини такої неklasичної поведінки кінетичних характеристик $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Тобто, які структурні зміни у $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ могли спричинити такий суттєвий вплив на електронну систему напівпровідника, що відображено у наведених вище його електрокінетичних характеристиках?

Згадаємо, що у структурі p - $LuNiSb$ присутні вакансії у позиції $4c$ атомів Ni , що генерує структурні дефекти акцепторної природи, а у забороненій зоні ε_g з'являється відповідний акцепторний рівень (зона) ε_A^1 [3, 6]. Окрім того, структурні дослідження $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ встановили, що однією з причин збільшення значень періоду комірки $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0-0.02$ (рис. 1б) є поверненням у позицію $4c$ атомів Ni (ліквідація вакансій). При цьому одночасно у позиції $4c$ відбувається генерування структурних дефектів донорної природи та ліквідація структурних дефектів акцепторної природи (саме ліквідація вакансій, а не їхня іонізація при захопленні електрона). Одночасно у забороненій зоні ε_g $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ з'являється донорний рівень (зона) ε_D^2 та зникає відповідний акцепторний рівень (зона) ε_A^1 .

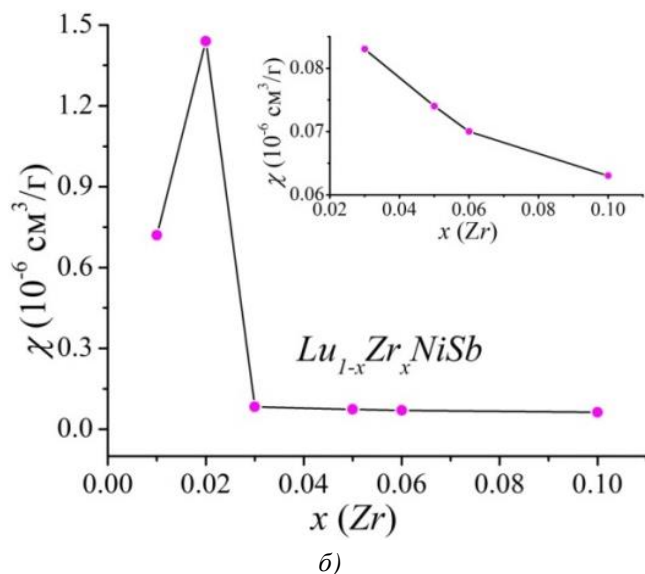
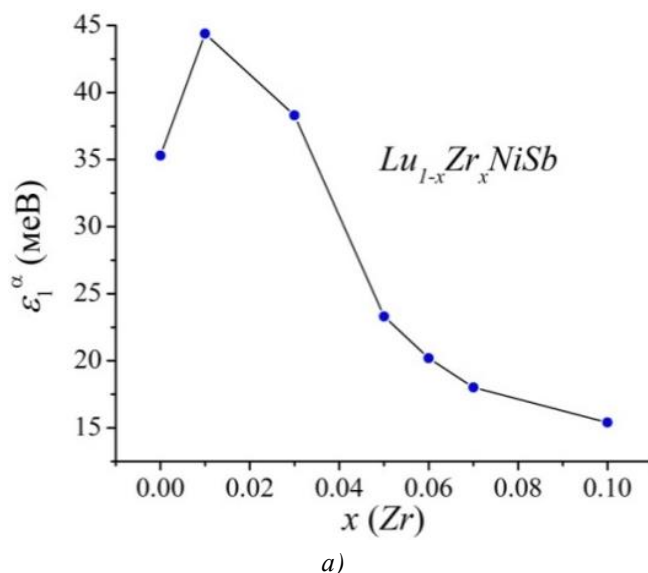


Рис. 8. Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (а) та питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (б) $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за $T=293 \text{ K}$

Однак, одночасне зникнення акцепторів та включення механізмів генерування донорів, зокрема, при заміщенні атомами Zr атомів Lu у позиції $4a$ та повернення атомів Ni у позицію $4c$ не можуть бути причиною появи у напівпровіднику $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ гігантської концентрації донорів, які спричинили розташування рівня Фермі ϵ_F у зоні провідності ϵ_C вже за найменшої концентрації ($x=0.01$). Можемо припустити існування ще одного, не описаного вище, механізму генерування донорів у $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, який пов'язаний зі зміною концентрації атомів Zr .

Експериментальні дослідження магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ показали, що зразки як сполуки $LuNiSb$, так і твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ за всіх концентрацій є парамагнетиками Паулі (рис. 8б). У цьому випадку зрозумілою є синхронність поведінки залежностей питомого опору $\rho(x, T)$ (рис. 7а), коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 7б) та магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (рис. 8б), пов'язані зі зміною густини станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$.

Отже, дослідження напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, отриманого легуванням сполуки $LuNiSb$ атомами Zr шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu показало складний характер входження атомів домішки у матрицю сполуки, коли одночасно відбуваються зміни у кількох позиціях. Першим і найголовнішим кроком при моделюванні електронної структури $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, зокрема поведінки рівня Фермі ϵ_F , необхідно зрозуміти особливості просторового розташування атомів та електронної структури базового напівпровідника p - $LuNiSb$. Саме ці особливості визначають спосіб входження домішкових атомів у матрицю напівпровідника, що визначає формування структурних дефектів різної природи та появу у забороненій зоні відповідних енергетичних рівнів.

Уточнення електронної та кристалічної структур базового напівпровідника p - $LuNiSb$

Якщо прийняти за основу упорядковану модель кристалічної структури сполуки $LuNiSb$, в якій усі кристалографічні позиції зайняті атомами у відповідності до структурного типу $MgAgAs$ [5], то моделювання електронної структури $LuNiSb$ показує, що сполука є напівпровідником n -типу провідності (рис. 9). Відповідно, рівень Фермі ϵ_F (пунктирна лінія) лежить біля зони провідності ϵ_C , що в експерименті дасть від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$. Однак цей результат моделювання не узгоджується з результатами експериментальних досліджень (рис. 3а), де отримано додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$.

Неузгодженість результатів експериментальних досліджень базового напівпровідника p - $LuNiSb$ та моделювання його електронної структури для упорядкованої моделі кристалічної структури вказує на її неупорядкованість. Отже, у кристалічній структурі сполуки $LuNiSb$ має місце часткове зайняття атомами чужих позицій, а також можливою є наявність вакансій у різних кристалографічних позиціях. Адже у разі легування базового напівпровідника домішковими атомами саме наявність вакансій визначатиме способи формування структурних дефектів та енергетичних рівнів у забороненій зоні ϵ_g . Тому важливо встановити особливості кристалічної структури базового напівпровідника p - $LuNiSb$.

Для уточнення кристалічної структури сполуки $LuNiSb$, максимально наближеної до результатів експериментальних вимірювань (рис. 3а), проведено моделювання її електронної структури для різних варіантів просторового розташування атомів та наявності вакансій. На рис. 9 показано розподіл густини електронних станів DOS для упорядкованої моделі кристалічної структури сполуки $LuNiSb$ (всі атоми займають власні позиції), однак кристалографічні позиції $4a$ атомів Lu та $4c$ атомів Ni містять певне число вакансій.

Так, у гіпотетичній сполуці $Lu_{0.99}NiSb$ рівень Фермі ϵ_F змінить своє положення і розташовується на краю валентної зони ϵ_V : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (рис. 9), а основними носіями струму стають вільні дірки. Розташування рівня Фермі ϵ_F біля краю валентної зони ϵ_V або у самій зоні є зрозумілим, адже відсутність у позиції $4a$ атома Lu породжує структурний дефект акцепторної природи та відповідний акцепторний рівень (зону). При цьому експерименті матимемо додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ $Lu_{0.99}NiSb$, а перетин рівня Фермі ϵ_F та валентної зони ϵ_V змінить провідність з активаційної на металічну: значення питомого опору ρ зростатимуть з температурою. Такі результати моделювання стосовно типу основних носіїв електричного струму відповідають результатам експерименту (рис. 3а). Однак експериментальні дослідження встановили, що на температурних залежностях питомого електроопору $\rho(T)$ $LuNiSb$ присутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, вказуючи на активацію дірок з рівня Фермі ϵ_F на край валентної зони ϵ_V . А отже рівень Фермі ϵ_F у реальному кристалі розташований у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника, а не краю валентної зони ϵ_V , як показують результати моделювання для випадку $Lu_{0.99}NiSb$.

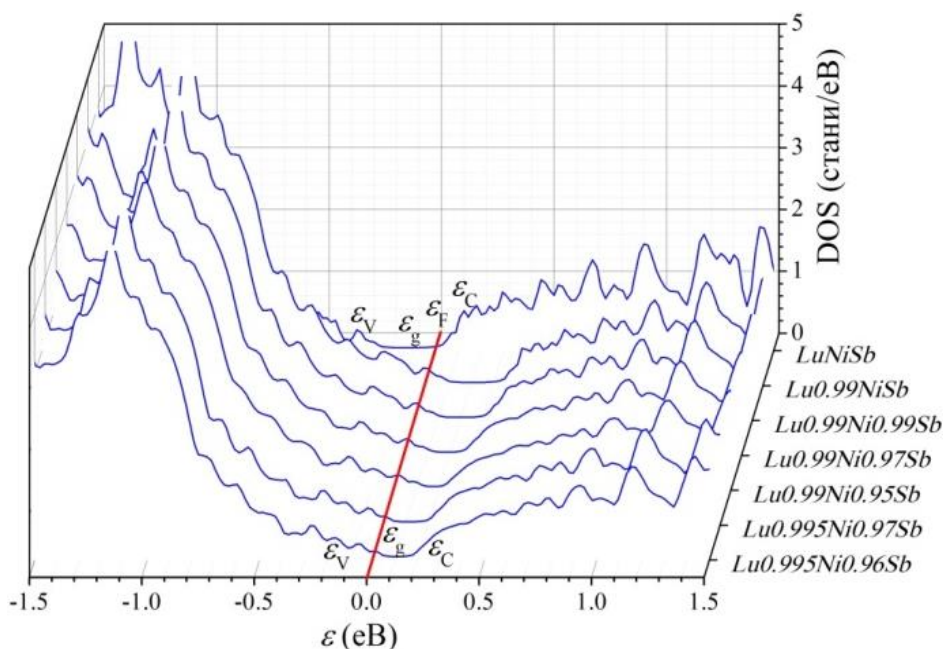


Рис. 9. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для різних варіантів зайнятості кристалографічних позицій сполуки $LuNiSb$

Найбільш узгодженою з результатами експериментальних досліджень є модель електронної структури сполуки $LuNiSb$, яка передбачає наявність вакансій у кристалографічних позиціях $4a$ атомів Lu (~ 0.005) та $4c$ атомів Ni (~ 0.04) (рис. 9). При такому варіанті просторового розташування атомів та наявності вакансій у позиціях $4a$ та $4c$ сполука $LuNiSb$ є напівпровідником діркового типу провідності, у якого рівень Фермі ϵ_F розташований у забороненій зоні біля краю валентної зони ϵ_V . За такої моделі електронної структури p - $LuNiSb$ на температурних залежностях питомого електроопору $\rho(T)$ будуть присутні високо- та низькотемпературні активаційні ділянки, а значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ відповідає результатам експерименту (рис. 3а).

Отже, легування напівпровідника $LuNiSb$ донорними домішками Zr , уведеними до структури

шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu, дозволило виявити у структурі базової сполуки дефекти акцепторної природи як результат наявності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно, що породило у забороненій зоні ϵ_g відповідні акцепторні рівні (зони). Співвідношення концентрацій наявних у структурі сполуки LuNiSb донорних та акцепторних рівнів задає розташування рівня Фермі ϵ_F у напівпровіднику, а легування його донорами Zr змінить механізми та тип провідності $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$.

Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ є встановлення природи структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Показано, що структурі базової сполуки LuNiSb присутні дефекти акцепторної природи як результат наявності вакансій у кристалографічних позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно, що породило у забороненій зоні ϵ_g акцепторні рівні (зони). Уведення до структури сполуки LuNiSb домішкових атомів Zr шляхом заміщення у позиції 4a атомів Lu генерує структурні дефекти донорної природи з одночасною ліквідацією вакансій у позиціях 4a та 4c атомів Lu та Ni відповідно (акцепторних рівнів). Співвідношення концентрацій наявних донорів та акцепторів визначає у $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ розташування рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Література

1. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in RNiSb compounds. *J. Alloys Compd.*, 265, 42–48. (DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)).
2. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. (2016). Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd-Ni-Sb and Lu-Ni-Sb ternary systems. *J. Solid State Chem.*, 239, 145–152. (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>).
3. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. (2021). Synthesis and Electrical Transport Properties of $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ Semiconducting Solid Solution. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 22(1), 146-152. (DOI: 10.15330/pcss.22.1.146-152).
4. Stadnyk Yu., Romaka V.A., Horyn A., Romaka V.V., Romaka L., Klyzub P., Pashkevych V., Garanyuk P. Modeling of Structural and Energetic Parameters of $p-Er_{1-x}Sc_xNiSb$ Semiconductor. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 22(3), 509-515. (DOI: 10.15330/pcss.22.3.509-515).
5. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkiszozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]* Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury [New thermosensitive materials and temperature converters]*. Lviv, Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
7. Anatyshchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskie ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

8. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
9. Akai H. (1989). Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 8045–8063.
10. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
11. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23), 16470–16486.
12. Momma K., Izumi F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653–658.
13. Bader R.F.W. (1994). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon press.
14. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka.
15. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Надійшла до редакції 12.03.2021

Ромака В.А. докт. техн.наук,
канд. физ.-мат. наук, професор¹,
Стадник Ю.В. канд. хим. наук²,
Ромака Л.П. канд. хим. наук²,
Пашкевич В.З. канд. техн. наук, доцент¹,
Ромака В.В. докт. техн.наук,
канд. хим. наук, професор³,
Горинь А.М. канд. хим. наук²,
Демченко П.Ю. канд. хим. наук²

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

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

³Дрезденский технический университет, Бергштрассе 66, Дрезден,
01069 Германия, e-mail: vromakal@gmail.com

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ,
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ, КИНЕТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВА
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$**

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, термодинамические, кинетические, энергетические и магнитные свойства термоэлектрического материала $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ в диапазонах: $T = 80\text{--}400\text{ K}$, $x = 0\text{--}0.10$. Установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Показано, что в структуре базового соединения LuNiSb присутствуют дефекты акцепторной природы как результат наличия вакансий в кристаллографических позициях 4a и 4c атомов Lu и Ni соответственно, что обусловило появление в запрещенной зоне ε_g акцепторных уровней (зон). Введение в структуру соединения LuNiSb примесных атомов Zr путем замещения в позиции 4a атомов Lu генерирует структурные дефекты донорной природы с одновременной ликвидацией вакансий в позициях 4a и 4c атомов Lu и Ni соответственно (акцепторных уровней). Соотношение концентраций имеющихся дефектов донорной и акцепторной природы определяет в $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ положение уровня Ферми ε_F и механизмы проводимости. Исследованный твердый раствор $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ является перспективным термоэлектрическим материалом. Библ. 15, рис. 9.

Ключевые слова: Электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

Romaka V.A. *doc. tech. Science*
*cand. phys.-math. Science, professor*¹,
Stadnyk Yu.V. *cand. chem. Science*²,
Romaka L.P. *cand. chem. Science*²,
Pashkevych V.Z. *cand. tehn., docent*¹,
Romaka V.V. *doc. tech. Science*³,
Horyn A.M. *cand. chem. Science*²,
Demchenko P.Yu. *cand. chem. Science*²

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

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

³Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66,
01069 Dresden, Germany, *e-mail: vromakal@gmail.com*

**STUDY OF STRUCTURAL, THERMODYNAMIC,
ENERGY, KINETIC AND MAGNETIC PROPERTIES
OF THERMOELECTRIC MATERIAL $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$**

The crystal and electronic structures, thermodynamic, kinetic, energy and magnetic properties of the thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ in the ranges: $T=80\text{--}400\text{ K}$, $x=0\text{--}0.10$ were studied. Mechanisms of simultaneous generation of structural defects of acceptor and donor nature are

established. It is shown that in the structure of the basic compound LuNiSb there are defects of acceptor nature as a result of vacancies in the crystallographic positions 4a and 4c of Lu and Ni atoms, respectively, which gave rise to acceptor levels (zones) in the band gap ε_g . Introduction of Zr impurity atoms into the structure of the LuNiSb compound by substitution of Lu atoms in position 4a generates structural defects of donor nature with simultaneous elimination of vacancies in positions 4a and 4c of Lu and Ni atoms, respectively (acceptor levels). The ratio of the concentrations of the available defects of donor and acceptor nature determines the location of the Fermi level ε_F and the conduction mechanisms in $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$. The investigated solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ is a promising thermoelectric material. *Bibl.* 15, Fig. 9.

Keywords: electronic structure, electrical resistivity, thermopower coefficient.

References

1. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in RNiSb compounds. *J. Alloys Compd.*, 265, 42–48. (DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)).
2. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. (2016). Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd-Ni-Sb and Lu-Ni-Sb ternary systems. *J. Solid State Chem.*, 239, 145–152. (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>).
3. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. (2021). Synthesis and Electrical Transport Properties of $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ Semiconducting Solid Solution. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 22(1), 146-152. (DOI: 10.15330/pcss.22.1.146-152).
4. Stadnyk Yu., Romaka V.A., Horyn A., Romaka V.V., Romaka L., Klyzub P., Pashkevych V., Garanyuk P. Modeling of Structural and Energetic Parameters of $p\text{-Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$ Semiconductor. *J. Phys. and Chem. Sol. State*, 22(3), 509-515. (DOI: 10.15330/pcss.22.3.509-515).
5. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkiszozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]* Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury [New thermosensitive materials and temperature converters]*. Lviv, Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
7. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskiie ustroistva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
8. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
9. Akai H. (1989). Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 8045–8063.
10. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
11. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23), 16470–16486.
12. Momma K., Izumi F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653–658.
13. Bader R.F.W. (1994). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon press.

14. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka.
15. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Submitted 12.03.2021

УДК 537.32, 617.559:616.71-018.3-002:616.8-008.6:612.55

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

Юрик О.Є. *докт. мед. наук*³

Страфун С.С. *докт. мед. наук, професор,
чл.-корр. НАМН України*³,

Сташкевич А.Т.³

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

Чев'юк А.Д.^{1,2}, **Юрик Н.Є.**³, **Дуда Б.С.**³

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

²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна

³ГУ «Інститут травматології і ортопедії АМН України»,
Київ, Україна; *e-mail: olhayuryk01@gmail.com*

ТЕПЛОМЕТРИЧНІ ПОКАЗНИКИ У ПАЦІЄНТІВ З ХРОНІЧНИМ БОЛЕМ У ПОПЕРЕКУ

У роботі наведено результати розробки термоелектричного приладу для діагностики запальних процесів та больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта. Такий прилад дає можливість збереження, обробки і візуалізації результатів вимірювань у режимі реального часу. Наведено результати попередніх клінічних досліджень, зокрема визначення теплометричних показників у попереково-крижовій ділянці хребта у осіб з хронічним больовим синдромом на фоні дегенеративно-дистрофічної патології хребта за наявності гриж і протрузій міжхребцевих дисків. Підтверджено ефективність застосування запропонованого термоелектричного приладу у медичній практиці. Бібл. 33, рис. 2, табл. 3.

Ключові слова: густина теплового потоку, температура, теплометричні показники, остеохондроз хребта, термоелектричний прилад.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Дегенеративно-дистрофічні патології хребта та його неврологічні прояви є однією із актуальних проблем сучасної медицини. Це зумовлено широкою розповсюдженістю патології в активному працездатному віці, частою схильністю захворювання до стійкого та затяжного перебігу, невинним прогресуванням кількості таких хворих з віком. Вагоме місце в цьому переліку займають неврологічні прояви остеохондрозу поперекового відділу хребта, що складають 60-70 % серед усіх захворювань периферійної нервової системи та являються причиною більш ніж 70 % випадків тимчасової втрати працездатності. Поширеність цієї патології в Україні на сьогоднішній день складає 10 тис. осіб на 100 тис. населення. Слід зазначити, що

багато аспектів цієї патології досі не вивчено, потребують подальшого вдосконалення сучасні методи діагностики та лікування цього захворювання [1 – 5].

В ДУ "Інститут травматології та ортопедії НАМН України" встановлено [6 – 10], що визначення патофізіологічних механізмів виникнення болю в спині на основі клініко-параклінічних методів обстеження хворого – це головний крок до призначення найбільш ефективної і безпечної терапії та прогнозування перебігу захворювання. Найчастішою причиною болю в попереку є грижа диска – захворювання опорно-рухового апарату, яке виникає внаслідок розриву фіброзного кільця міжхребцевого диска (верхньої оболонки диска) і видавлювання назовні частини пульпозного кільця (внутрішньої частини диска). Основні клінічні ознаки грижі міжхребцевого диску можуть проявлятися окремо або в поєднанні з наступними синдромами: локальний біль (люмбалгія), відображений біль (люмбошіалгія), корінцевий синдром (радикулопатія), синдром ураження спинного мозку (мієлопатія).

Розвиток сучасних методів діагностики, таких як магнітно-резонансна, комп'ютерна томографія, дозволяє визначити рівень, локалізацію грижі або протрузії міжхребцевого диска. Сьогодні існує вже багато робіт [11 – 13], в яких було показано відсутність прямого зв'язку між наявністю або ступенем вираженості дегенеративно-дистрофічних змін в хребті та наявністю або інтенсивністю больового синдрому в спині. Тобто існує нагальна проблема вивчення інших периферичних механізмів, які викликають біль у спині. Абсолютно не вивчені механізми виникнення болю в спині в перші години/дні його виникнення при дегенеративно-дистрофічній патології хребта, особливо в його попереково-крижовому відділі, що найбільш часто зустрічається у клінічній практиці невролога та ортопеда. Медична практика потребує також впровадження нових високоінформативних, портативних приладів функціональної діагностики, які б дозволили вже в перші години/дні розкрити характер неврологічних ушкоджень при дегенеративно-дистрофічній патології хребта та оцінити ступінь прояву болю при цій патології [14 – 17].

Перспективними для дослідження локальних тепловиділень людини є напівпровідникові термоелектричні сенсори теплового потоку [18 – 27], які поєднують в собі мініатюрність, високу чутливість, стабільність параметрів у широкому інтервалі робочих температур і узгоджуються із сучасною реєструючою апаратурою [28 – 31]. Використання таких сенсорів дозволяє досягати високої локальності та точності термометричних вимірювань. Це, в свою чергу, дає можливість отримувати інформацію про характеристики досліджуваних об'єктів і детально їх аналізувати з метою виявлення на ранніх стадіях запальних процесів організму людини.

Тому *метою даної роботи* є дослідження термометричних показників у пацієнтів з хронічним болем у попереку із застосуванням термоелектричного приладу для діагностики запальних процесів та больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта.

Конструкція і технічні характеристики приладу

В Інституті термоелектрики НАН і МОН України було розроблено термоелектричний прилад для діагностики запальних процесів та больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта людини [32, 33] (рис.1). Технічні характеристики приладу наведено у табл. 1.



Рис. 1. Термоелектричний прилад для діагностики запальних процесів та больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта людини:
1 – блок керування, 2 – термоелектричний сенсор температури і теплового потоку

Таблиця 1

Технічні характеристики приладу

№	Технічні характеристики	Значення параметрів
1.	Діапазон вимірювання густини теплового потоку	$(1 \div 100)$ мВт/см ²
2.	Максимальна похибка вимірювання густини теплового потоку	5 %
3.	Діапазон робочих температур термоелектричного сенсора	$(0 \div +50)$ °С
4.	Точність вимірювання температури	± 0.1 °С
5.	Кількість термоелектричних сенсорів	2
6.	Габаритні розміри термоелектричного сенсора	$(14 \times 14 \times 3)$ мм

Продовження таблиці 1

7.	Вага термоелектричного сенсора	0.020 кг
8.	Габаритні розміри блоку керування	(90 × 55 × 25) мм
9.	Вага приладу	0.150 кг
10.	Час неперервної роботи приладу	48 год

Прилад містить блок керування 1 та термоелектричні сенсори температури і теплового потоку 2. Вимірювання температури та густини теплового потоку відбувається одночасно 2-ма термоелектричними сенсорами із записом результатів вимірювання на карту пам'яті MicroSD та комп'ютерним відображенням на ПК. Також було розроблено спеціальну комп'ютерну програму "ТермоMonitor" для обробки результатів вимірювань, їх накопичення і відтворення у заданому вигляді на персональному комп'ютері.

Принцип роботи приладу полягає у перетворенні теплового потоку і температури тіла людини за допомогою двох термоелектричних сенсорів густини теплового потоку і температури в еквівалентні за величиною електричні сигнали, які виводяться на цифровий дисплей блоку керування в одиницях густини теплового потоку (мВт/см²) і температури (°С).

На верхній стінці приладу вмонтовано два роз'єми для підключення термоелектричних сенсорів температури і теплового потоку та кнопка вмикання. На правій боковій стінці розміщено роз'єм для карти пам'яті microSD та miniUSB-роз'єм для підключення приладу до персонального комп'ютера. Також через miniUSB-роз'єм здійснюється живлення батареї приладу.

На передній стінці корпусу вмонтовано рідкокристалічний дисплей, на якому у вигляді графіків відображаються значення густини теплових потоків відповідних ділянок тіла людини та значення температури. Таким чином, отримані результати вимірювань можна аналізувати безпосередньо з графіків, що відображаються на дисплеї. Наявність у приладі одночасно двох термоелектричних сенсорів дає змогу порівнювати результати вимірювань хворої та здорової ділянки поверхні тіла людини.

Крім того, на передній стінці приладу розміщено 6 кнопок для керування роботою приладу – "ВЛІВО", "ВПРАВО", "ВВЕРХ", "ВНИЗ", "ОК", "МЕНЮ". Призначення пунктів «МЕНЮ» приладу наступне:

- "ПОЧАТИ ЗАПИС" / "ЗУПИНИТИ ЗАПИС" – прилад починає запис результатів вимірювань у новий файл, зупиняє відповідний запис і зберігає інформацію на карту пам'яті;
- "ВИБІР РЕЖИМУ" – викликає суб-меню вибору одного з 9 режимів відображення інформації у вигляді графіків у реальному часі;
- "ПЕРІОД ЗАПISУ" – призначений для вибору періоду часу, через який результати вимірювань будуть записуватись у файл на карту пам'яті та відображатись на дисплеї приладу;
- "ЧАС/ДАТА" – перехід в режим налаштування часу і дати;
- "АКУМУЛЯТОР" – відображає напругу на батареї живлення приладу;
- "ДОВІДКА" – відображає інформацію про прилад.

Структурна схема приладу (рис. 2) складається з наступних функціональних вузлів: термоелектричний сенсор теплового потоку з вбудованим датчиком температури, аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) для перетворення аналогових сигналів сенсора у цифрові, мультиплерсор для комутування цифрових сигналів з АЦП та почергової передачі їх на

мікроконтролер, за допомогою якого відбувається обробка цифрових сигналів, їх збереження на карту пам'яті, графічна візуалізація інформації на дисплеї та персональному комп'ютері.

Основним функціональним вузлом блоку керування є мікроконтролер, що працює на частоті до 20 МГц та забезпечує високу швидкість обробки сигналів термоелектричного сенсора температури і теплового потоку. За допомогою персонального комп'ютера здійснюється програмування мікроконтролера, який, у свою чергу, керує роботою інших функціональних вузлів приладу.

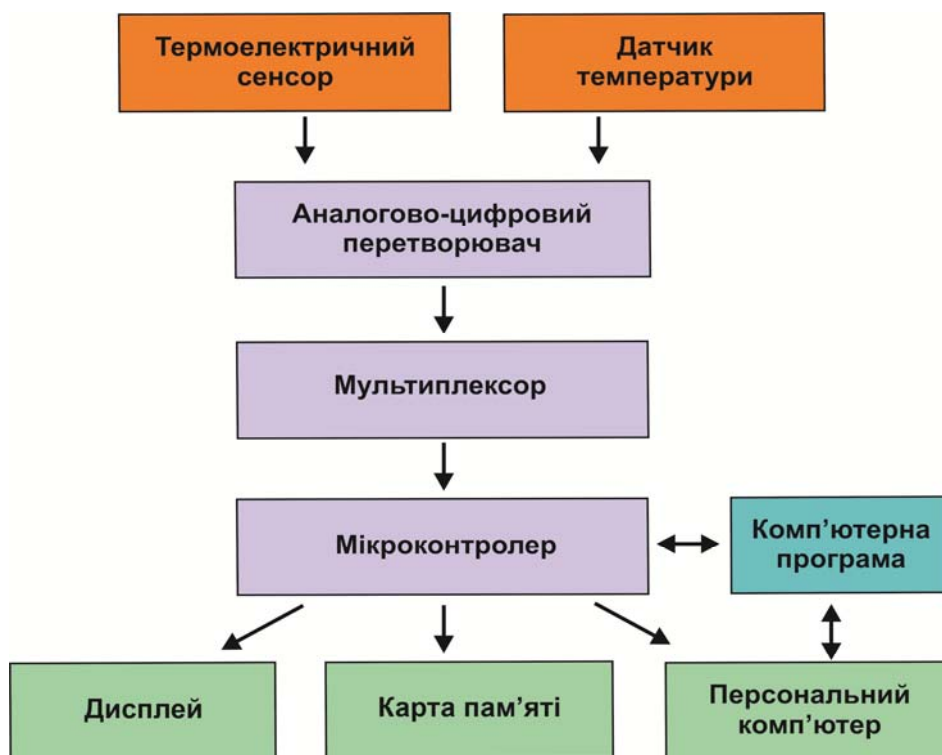


Рис. 2. Структурна схема термоелектричного приладу

Прилад містить власне джерело живлення для того, щоб забезпечити можливість його використання у автономному режимі разом з пацієнтом. Це, у свою чергу, дозволяє розширити функціональні можливості приладу. Живлення приладу відбувається за допомогою літій-іонної батареї ємністю 1200мА/год, що забезпечує 48 год. неперервної роботи приладу.

Методи клінічних досліджень

Метою попередніх клінічних досліджень було дослідити термометричні показники у пацієнтів з хронічним болем у попереку із застосуванням термоелектричного приладу для діагностики запальних процесів та больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта, а також підтвердити ефективність застосування такого приладу у медичній практиці. Клінічні дослідження проведено в лабораторії нейроортопедії і проблем болю та у відділі реабілітації ДУ «Інститут травматології та ортопедії НАМН України».

Об'єктом даного дослідження були 55 пацієнтів з наявністю хронічного болю у попереково-крижовій ділянці хребта. Біль носив постійний характер, іррадіював в одну із нижніх кінцівок,

значно обмежував їхню повсякденну діяльність та посилювався вночі. Поряд з застосуванням нестероїдних протизапальних препаратів пацієнти змушені були застосовувати антиконвульсанти і антидепресанти. Тривалість захворювання складала 1-5 років. Вік пацієнтів: 49 ± 3.5 років. Всі пацієнти були поділені на дві клінічні групи.

У I клінічну групу увійшли 39 осіб з односторонньою люмбоішіалгією за наявності гриж та протрузій міжхребцевих дисків з ознаками лінійної нестабільності попереково-крижового відділу хребта, котрі підлягали консервативному лікуванню (основна група).

У II клінічну групу були віднесені 16 пацієнтів з односторонньою люмбоішіалгією за наявності гриж та протрузій міжхребцевих дисків без ознак лінійної нестабільності попереково-крижового відділу хребта, котрі також підлягали консервативному лікуванню (група порівняння).

Контрольну групу склали 10 осіб з відсутністю больового синдрому, за наявності гриж та протрузій міжхребцевих дисків, без ознак лінійної нестабільності попереково-крижового відділу хребта.

У всіх пацієнтів оцінювали рівень інтенсивності болю за допомогою вербально-аналогової шкали (ВАШ). Застосовували шкалу 100-міліметрової довжини з міліметровими поділками, яка додатково через кожні 20 мм містить слова, які характеризують інтенсивність болю: 0 – означає відсутність болю (початкова точка лінії), 20 мм – відповідає дескриптор «слабкий», 40 мм – «помірний», 60 мм – «сильний», 80 мм – «надзвичайно сильний», 100 мм – «нестерпний» (кінцева точка лінії). Інтенсивність болю оцінювали в міліметрах [10].

У приміщенні, де проводились обстеження, постійно підтримувалась температура в межах $20-22^{\circ}\text{C}$ та відносна вологість повітря 50-60 %. Напередодні обстеження пацієнтам відміняли всі фізіотерапевтичні та зігріваючі процедури, а також протизапальні, жарознижуючі, судинорозширяючі або судинозвужуючі медичні препарати. За 3-4 години до обстеження пацієнти повинні були перестати палити цигарки. За 2-3 години до початку обстеження пацієнтам знімали різноманітні мазьові аплікації та обезжирювали поверхню шкіри сумішшю 40 %-го етилового спирту та ефіру (в пропорції 4:1). Безпосередньо перед обстеженням пацієнти проходили протягом 15-20 хвилин температурну адаптацію. У цей час вони знаходились у стані спокою, без статичного та динамічного напруження м'язів. Вимірювання термометричних показників з поверхні шкіри пацієнта проводили у реальному часі протягом 3 хв. за допомогою вищевказаного термоелектричного приладу. Під час вимірювань фіксували час термоадаптації (в секундах) – t (час від початку обстеження до виходу основних показників приладу на «насичення»), показники температури і густини теплового потоку на «насиченні». Термоелектричні сенсори прикладали в області хребта симетрично з двох сторін паравертебрально на рівні остистих відростків L_4-L_5 -хребців. Окрім вимірювання термометричних показників одночасно проводили визначення варіабельності серцевого ритму, оскільки обидва ці показники регулюються вегетативною нервовою системою, а основні центри регуляції теплового обміну та судинного тонузу знаходяться поруч в стовбурі головного мозку.

Спектральний аналіз ритму серця дозволяв виділити високочастотні дихальні хвилі (HF - high frequency), що відображають тонус парасимпатичної нервової системи, низькочастотні хвилі (LF – low frequency), що відображають стан сегментарних барорефлекторних регуляторних симпатичних механізмів та дуже низькочастотні повільні хвилі (VLF), що відображають ступінь активації церебральних ерготропних систем. Додатково також аналізували часові характеристики: для парасимпатичного відділу нервової системи (RMSSD і Pnn 50%), симпатичного відділу нервової системи (SDNN), коливання церебральних метаболічних процесів (SDANN), а співвідношення вегетативного балансу визначали за формулою такого відношення LF/HF. Обробку отриманих результатів провели за допомогою пакета комп'ютерних програм STATISTIKA 6.0.

Результати попередніх клінічних досліджень

Пацієнти I клінічної групи скаржилися на відчуття печії і болі в попереку, нижніх кінцівках, трофічні порушення. Спина у них була фіксована в зігнутому положенні. Позитивними були однобічні симптоми натягу, а у 23 % пацієнтів спостерігався перехресний симптом Ласега. Також спостерігалися зниження об'єму рухів в поперековому відділі хребта, напруження м'язів поперекової ділянки, болі при пальпації і перкусії паравертебральних точок, різке обмеження нахилів у сторону ураження. У положенні лежачи на спині і з зігнутими нижніми кінцівками у кульшових суглобах біль зменшувався. Біль носив тягнучий характер, супроводжувався онімінням і біганням мурашок в нижніх кінцівках. Шкіра була блідою, холодною на дотик, сухою з ознаками гіперкератозу. Відмічався білий дермографізм. Вираженість больового синдрому за шкалою ВАШ складала 76.2 ± 4.1 мм.

У осіб II клінічної групи біль був тяж одностороннім, інколи в нічний час мав тенденцію до двосторонності, посилювався при згинанні чи розгинанні хребта і довготривалому сидінні, зменшувався у стані спокою. Рухи в поперековому відділі хребта були не обмежені, але болючі, особливо при згинанні. При симптомі натягу виникав біль у попереку. Відмічались блідість шкірних покривів, відчуття печії, розпирання, асиметрія білого і червоного дермографізму в нижніх кінцівках. Відмічали ціаноз, «мармуровість» шкіри, переважно в стопах. Виявлялися супутні захворювання: варикозне розширення вен нижніх кінцівок і гемороїдальних вен, що вказувало на системну слабкість венозного апарату. Інтенсивність больового синдрому за шкалою ВАШ становила 49.4 ± 3.9 мм.

У осіб контрольної групи (10 осіб) фіксувалися рівномірні показники температури та густини теплового потоку з обох сторін в межах: $T_0 = 33.2 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $q_0 = 171.3 \pm 0.6$ мВт/см².

У осіб основної I групи (39 осіб) спостерігався симптом «ножиць» на стороні болю (пересікаються температура та густина теплового потоку на боці болю), при значному пониженні значень густини теплового потоку та помірному зростанні температури на ушкодженій стороні. Показники температури в паравертебральній ділянці на стороні болю становили $T_1 = 34.2 \pm 1.7^\circ\text{C}$, а густини теплового потоку $q_1 = 26.8 \pm 4.9$ мВт/см² (табл. 2). На наш погляд, виникнення симптому «ножиць» у обстежених осіб можна пояснити на основі відомих експериментальних досліджень П. Веселовського (1982 р.), який виявив, що при ушкодженні периферичного нервового волокна першими страждають холододові рецептори, яких у 2-2.5 разів більше, ніж теплових.

В II групі порівняння (16 осіб) виявлено помірне пониження густини теплового потоку та незначне підвищення температури на стороні болю. Основні теплометричні показники наступні: $T_2 = 39.8 \pm 6.3^\circ\text{C}$, $q_2 = 120.6 \pm 99.2$ мВт/см² (табл. 3).

Таблиця 2

Параметри спектральних та часових характеристик вегетативних судинних реакцій (ВСР) в I групі

N = 39	M ± m	$T_1 = 34.2 \pm 1.7^\circ\text{C}$ $q_1 = 26.8 \pm 4.9$ мВт/см ²	
		Коефіцієнт кореляції, r	
Показники (спектральні характеристики)			
VLF, мс ²	13768.07±7361.08	0.65	0.28
LF, мс ²	23417.68±14962.65	0.76	0.37

Продовження таблиці 2

HF, мс ²	32919.18±21321.92	0.84	0.44
LF/HF, ум. од.	2.01±0.55	- 0.15	0
LFn, %	54.86±4.37	- 0.2	- 0.3
HFn, %	45.14±4.37	0.2	0.3
Показники (часові характеристики)			
SDNN, мс	156.11±61.38	0.76	0.41
Pnn50, %	18.35±7.01	0.65	0.57
RMSSD, мс	186.58±86.67	0.81	0.46

Таблиця 3

Параметри спектральних та часових характеристик вегетативних судинних реакцій (BCP) в II групі

N = 16	M ± m	$T_2 = 39.8 \pm 6.3$ °C	$q_2 = 120.6 \pm 99.2$ мВт/см ²
		Коефіцієнт кореляції, r	
Показники (спектральні характеристики)			
VLF, мс ²	21608.2±11315.41	- 0.09	- 0.10
LF, мс ²	60093.9±31361.08	- 0.06	- 0.11
HF, мс ²	114969.2±60523.87	- 0.07	- 0.10
LF/HF, ум. од.	1.0±0.37	- 0.13	- 0.14
LFn, %	37.4±3.57	- 0.17	- 0.28
HFn, %	60.5±3.72	0.21	0.30
Показники (часові характеристики)			
SDNN, мс	287.5±108.02	- 0.02	- 0.06
Pnn50, %	54.0±22.07	0.08	- 0.08
RMSSD, мс	383.7±153.47	- 0.02	- 0.04

Як показав аналіз отриманих результатів, у осіб основної I клінічної групи вираженість тривалого хронічного больового процесу зумовлена високим ступенем активності метаболічних процесів як на клітинному рівні, так і на рівні церебральних ерготропних систем; відбувається відносна активація як симпатичної, так і парасимпатичної вегетативної нервової системи. Поряд з цим, зважена комбінація лікарських препаратів сприяла утриманню зваженого вегетативного балансу між симпатичним та парасимпатичними відділами нервової системи.

Як показав кореляційний аналіз, у пацієнтів I клінічної групи зафіксовано високий ступінь кореляції з показниками коливання температури шкіри в поверхневих паравертебральних ділянках в зоні попереку. Високий ступінь кореляції спостерігався також і при вимірюванні густини теплового потоку. Але ці кореляційні зміни вказували на те, що у пацієнтів відбуваються більш вагомні зміни в глибинних нервових процесах з тенденцією до формування переважання активності парасимпатичного відділу нервової системи і на це вказувало співвідношення коефіцієнта LF/HF, коли був виявлений високий кореляційний зв'язок між цим показником та показником густини теплового потоку; достовірність складала $p < 0.05$.

В групі порівняння (II клінічна група) виявлені всі від'ємні слабкі кореляційні зв'язки між густиною теплового потоку та варіабельністю серцевого ритму, окрім показника HFp, що вказувало також на роль парасимпатичних реакцій у формуванні показників густини теплового потоку у пацієнтів з ознаками люмбошіалгії за відсутності лінійної нестабільності в поперековому відділі хребта.

Отже, проведені попередні клінічні дослідження дають можливість діагностувати запальні процеси, зокрема при неврологічних проявах остеохондрозу хребта, та відслідковувати ефективність проведеного консервативного лікування при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта.

Таким чином, статистичний набір клінічного матеріалу дозволить вдосконалити методику автоматичної обробки отриманих результатів, що в перспективі дозволить впровадити запропонований термоелектричний прилад в первинну ланку медичної допомоги на рівні кабінету сімейного лікаря і автоматично встановлювати діагноз особам з неврологічними вертеброгенними розладами без застосування дороговартісних приладів променевої діагностики.

Висновки

1. Розроблено та виготовлено термоелектричний прилад для діагностики запальних процесів та больового синдрому при дегенеративно-дистрофічних захворюваннях попереково-крижового відділу хребта. Такий прилад дає можливість збереження, обробки і візуалізації результатів вимірювань у режимі реального часу.
2. На основі проведених попередніх клінічних досліджень встановлено, що визначення термометричних показників в попереково-крижовій ділянці хребта у осіб з хронічним больовим синдромом на фоні дегенеративно-дистрофічної патології хребта за наявності гриж і протрузій міжхребцевих дисків дозволяє покращити діагностику неврологічних проявів даної патології, спрогнозувати перебіг цього захворювання та вибрати ефективний метод лікування.
3. Підтверджено ефективність застосування запропонованого термоелектричного приладу у медичній практиці, що в перспективі на рівні кабінету сімейного лікаря дозволить автоматично встановлювати діагноз особам з неврологічними вертеброгенними розладами без застосування дороговартісних приладів променевої діагностики.

Література

1. Веселовский В. П. Диагностика синдромов остеохондроза позвоночника / В. П. Веселовский, М. К. Михайлов, О. Ш. Самитов. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1990. – 288 с.
2. Гиоев П. М. Комплексное лечение заболеваний поясничного отдела позвоночника / П.М. Гиоев. – СПб: ИПТП, 2003. – 248 с.
3. Епифанов В. А. Остеохондроз позвоночника (диагностика, лечение, профилактика) / В. А. Епифанов, И. С. Ролик, А. В. Епифанов. – М., 2000. – 339 с.
4. Жук П. М. Остеохондроз позвоночника. Лечение и профилактика / П. М. Жук, И. Н. Стельмах, А. З. Нычик. – К.: Книга-плюс, 2003. – 140 с.
5. Инвалидность вследствие остеохондроза позвоночника и неиспользованные резервы в ее профилактике / Д.А. Яременко, Е.Г. Шевченко, И.В. Голубева [и др.] //Ортопедия, травматология и протезирование. – 2006. – №4. – С. 63-67.
6. Попелянский Я. Ю. Болезни периферической нервной системы (руководство для врачей) / Я. Ю. Попелянский. – М.: Медицина, 1989. – 464 с.
7. Мачерет Є. Л. Остеохондроз поперекового відділу хребта, ускладнений грижами дисків / Є. Л. Мачерет, І. Л. Довгий, О. О. Коркушко. – К. : Три крапки, 2006. – Т. І. – С. 152–167.
8. Коган О. Г. Методологические основы диспансеризации при заболеваниях нервной системы / О. Г.Коган, И. Р. Шмидт, А. А. Толстокоров. – Новосибирск, 1983. –198 с.
9. Колосова Т. В. Особенности комплексной терапии вертеброгенных болевых синдромов пояснично-крестцовой области / Т. В. Колосова, Ю. И. Головченко // Міжнародний неврологічний журнал. – 2009. – №3. – С. 89-95.
10. Мачерет Є.Л. Остеохондроз поперекового відділу хребта, ускладнений грижами дисків: підручник / Є.Л. Мачерет, І.Л. Довгий, О.О.Коркушко. – К.:, 2006. – Т.1. – 256 с.; Т.2. – 480 с.
11. Jensen M.P. Assessment of pain quality in chronic neuropathic and nociceptive pain clinical trials with the Neuropathic Pain Scale / M.P. Jensen, R.H. Dworkin, A.R. Gammaitoni et al. // J. Pain. – 2005. – Vol. 6 (2). – P. 98-106.
12. Kovacs F.M. Vertebral endplate changes are not associated with chronic low back pain among Southern European subjects: a case control study / F.M. Kovacs, E. Arana, A. Royuela // Am. J. Neuroradiol. – 2012. – Vol. 33 (8). – P. 1519-1524.
13. Suri P. Longitudinal associations between incident lumbar spine MRI findings and chronic low back pain or radicular symptoms: retrospective analysis of data from the longitudinal assessment of imaging and disability of the back (LAIDBACK) / P. Suri, E.J. Boyko, J. Goldberg et al. //BMC Musculoskeletal Disorders. – 2014. – Vol. 15. – P. 52.
14. Федосеев С.В. Нестабильность позвоночника: современные методы диагностики и лечения, стандартизация диагностических и лечебно-профилактических мероприятий. // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2005. – №1. – С. 98-103.
15. Лиев А.А. Вертеброневрология: становление, проблемы, перспективы / А.А. Лиев // Міжнародний неврологічний журнал. – 2009. – № 3. – С.12-17.
16. Ходарев С. В. Принципы и методы лечения больных с вертеброневрологической патологией: Учеб. пособие / С. В. Ходарев, С. В. Гавришев, В. В. Молчановский [и др.] // – Ростов-на-Дону: Феникс, 2001. – 607 с.
17. Юрик О.Є. Неврологічні прояви остеохондрозу: патогенез, клініка, лікування / О. Є. Юрик. – К. : Здоров'я, 2001. – 344 с.

18. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
19. Анатичук Л.И., Лозинский Н.Г., Микитюк П.Д., Розвер Ю.Ю. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер // Приборы и техника эксперимента. – 1983. – № 5. – С. 236.
20. Анатичук Л.И., Булат Л.П., Гуцал Д.Д., Мягкота А.П. Термоэлектрический тепломер // Приборы и техника эксперимента. – 1989. – №4. – С. 248.
21. Ладыка Р.Б., Москаль Д.Н., Дидух В.Д. Полупроводниковые тепломеры в диагностике и лечении заболеваний суставов // Медицинская техника. – 1992. – №6. – С. 34-35.
22. Ладыка Р.Б., Дакалюк О.Н., Булат Л.П., Мягкота А.П. Применение полупроводниковых тепломеров в диагностике и лечении // Медицинская техника. – 1996. – №6. – С. 36-37.
23. Демчук Б.М., Кушнерик Л.Я., Рубленик І.М. Термоелектричні датчики для ортопедії // Термоелектрика. – 2002. – №4. – С. 80-85.
24. Пат. 53104 А Україна, МПК Н01L 35/00. Датчик для попередньої діагностики запальних процесів молочних залоз / Ашеулов А.А., Клепиковський А.В., Кушнерик Л.Я., Раренко А.І., Черченко В.І.; Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича. – № u2002031955; заявл. 12.03.2002; опубл. 15.01.2003, Бюл. № 1.
25. Ашеулов А.А., Кушнерик Л.Я. Термоэлектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики // Технология в электронной аппаратуре. – №4. – 2004. – С. 38-39.
26. 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.
27. 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.
28. Гищук В.С. Електронний реєстратор сигналів сенсорів теплового потоку людини // Термоелектрика. – № 4. – 2012. – С. 105-108.
29. Гищук В.С. Електронний реєстратор з обробкою сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку // Термоелектрика. – № 1. – 2013. – С. 82-86.
30. Гищук В.С. Модернізований прилад для вимірювання теплових потоків людини // Термоелектрика. – № 2. – 2013. – С. 91-95.
31. 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.
32. 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.
33. 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.

Надійшла до редакції 18.03.2021

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}
Юрик О.Є., *докт. мед. наук*³
Страфун С.С. *докт. мед. наук, професор,*
*чл.-корр. НАМН України*³,
Сташкевич А.Т.³
Кобылянський Р.Р., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}
Чев'юк А.Д.^{1,2}, **Юрик Н.Є.**³, **Дуда Б.С.**³

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

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

³ГУ «Інститут травматології і ортопедії АМН України»,
Київ, Україна, *e-mail: olhayuryk01@gmail.com*

ТЕПЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ У ПАЦИЕНТОВ С ХРОНИЧЕСКОЙ БОЛЬЮ В ПОЯСНИЦЕ

В работе приведены результаты разработки термоэлектрического прибора для диагностики воспалительных процессов и болевого синдрома при дегенеративно-дистрофических заболеваниях пояснично-крестцового отдела позвоночника. Такой прибор дает возможность хранения, обработки и визуализации результатов измерений в режиме реального времени. Приведены результаты предыдущих клинических исследований, в частности определение теплометрических показателей в пояснично-крестцовой области позвоночника у лиц с хроническим болевым синдромом на фоне дегенеративно-дистрофических патологий позвоночника при наличии грыж и протрузий межпозвонковых дисков. Подтверждена эффективность применения предложенного термоэлектрического устройства в медицинской практике. Библ. 33, рис. 2, табл. 3.

Ключевые слова: плотность теплового потока, температура, теплометрические показатели, остеохондроз позвоночника, термоэлектрический прибор.

Anatyuchuk L.I. *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine*^{1,2}
Yuryk O.E. *doc. med. sciences*³,
Strafun S.S. *doc. med. sciences, professor, National Academy
of medical sciences of Ukraine*³,
Stashkevych A.T.³,
Kobylanskyi R.R. *cand. phys.-math. sciences*^{1,2}
Cheviuk A.D.^{1,2}, **Yuryk N.E.**³, **Duda B.S.**³

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

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

³State Institution "Institute of Traumatology and Orthopedics of the National
Academy of Medical Sciences of Ukraine", Kyiv, Ukraine,
e-mail: olhayuryk01@gmail.com

THERMOMETRIC INDICATORS IN PATIENTS WITH CHRONIC LOWER BACK PAIN

The paper presents the results of the development of a thermoelectric device for the diagnosis of inflammatory processes and pain syndrome in degenerative-dystrophic diseases of the lumbosacral spine. Such a device makes it possible to store, process and visualize measurement results in real time. The results of preliminary clinical trials are presented, in particular, the determination of thermometric indicators in the lumbosacral region of the spine in persons with chronic pain syndrome against the background of degenerative-dystrophic pathology of the spine in the presence of hernias and protrusions of intervertebral discs. The effectiveness of using the proposed thermoelectric device in medical practice has been confirmed. Bibl. 33, fig. 2, tabl. 3.

Key words: heat flux density, temperature, thermometric indicators, spinal osteochondrosis, thermoelectric device.

References

1. Veselovskiy V.P, Mikhailov M.K., Samitov O.Sh. (1990). *Diagnostika sindromov osteokhondroza pozvonochnika [Diagnostics of the spinal osteochondrosis syndromes]*. Kazan: Kazan University Publ. [in Russian].
2. Gioiev P.M. (2003). *Kompleksnoie lecheniie zabolevaniia poiasnichnogo otdela pozvonochnika [Complex treatment of diseases of the lumbar spine]*. St-Petersburg: IPTP [in Russian].
3. Yepifanov V.A., Rolik I.S., Yepifanov A.V. (2000). *Osteokhodroz pozvonochnika (diagnostika, lecheniie, profilaktika [Spinal osteochondrosis (diagnosis, treatment, prevention)]*. Moscow [in Russian].
4. Zhuk P.M., Stelmakh I.N., Nychik A.Z. (2003). *Osteokhondroz pozvonochnika. Lecheniie i profilaktika [Spinal osteochondrosis. Treatment and prevention]*. Kiev: Kniga-plus [in Russian].
5. Yaremenko D.A., Shevchenko E.G., Golubeva I.V. et al. (2006). Disability due to spinal osteochondrosis and unused reserves in its prevention. *Orthopaedics, Traumatology and Prosthetics*, 4, 63-67.
6. Popelianskiy Ya. Yu. (1989). *Bolezni perifericheskoi nervnoi sistemy (rukovodstvo dlia vrachei) [Diseases of the peripheral nervous system (a guide for doctors)]*. Moscow: Meditsina [in Russian].
7. Macheret E.L., Dovhyi I.L., Korkushko O.O. (2006). Osteokhodroz poperekovoho viddilu khrebt, uskladnenyi hryzhamy diskiv. T.I. [Osteochondrosis of the lumbar spine, complicated by disc herniation. Vol. I.] Kyiv: Try krapky [in Ukrainian].
8. Kogan O.G., Shmidt I.R., Tolstokorov A.A. (1983). *Metodologicheskiye osnovy dispanserizatsii pri zabolevaniiaakh nervnoi sistemy [Methodological foundations of clinical examination for diseases of the nervous system]*. Novosibirsk [in Russian].

9. Kolosova T.V., Golovchenko Yu.I. (2009). Features of the complex therapy of vertebrogenic pain syndromes of the lumbosacral region. *International Neurological Journal*, 3, 89-95.
10. Macheret E.L., Dovhyi I.L., Korkushko O.O. (2006). *Osteokhondroz poperekovoho viddilu khrebt, uskladnenyi hryzhamy dyskiv: pidruchnyk [Osteochondrosis of the lumbar spine, complicated by disc herniation: textbook]*. Kyiv. Vol.1. – 256 p.; Vol.2. – 480 p. [in Ukrainian].
11. Jensen M.P., Dworkin R.H., Gammaitoni A.R. (2005). Assessment of pain quality in chronic neuropathic and nociceptive pain clinical trials with the Neuropathic Pain Scale. *J. Pain*, 6 (2), 98-106.
12. Kovacs F.M., Arana E., Royuela A, (2012). Vertebral endplate changes are not associated with chronic low back pain among Southern European subjects: a case control study. *Am. J. Neuroradiol.*, 33 (8), 1519-1524.
13. Suri P., Boyko E.J., Goldberg J. et al. (2014). Longitudinal associations between incident lumbar spine MRI findings and chronic low back pain or radicular symptoms: retrospective analysis of data from the longitudinal assessment of imaging and disability of the back (LAIDBACK). *BMC Musculoskeletal Disorders*, 15, 52.
14. Fedoseiev S.V. (2005). Spinal instability: modern methods of diagnosis and treatment, standardization of diagnostic and treatment-and-prophylactic measures. *Orthopaedics, Traumatology and Prosthetics*, 1, 98-103.
15. Liev A.A. (2009). Vertebroneurology: formation, problems, prospects. *International Neurological Journal*, 3, 12-17.
16. Khodarev S.V., Gavrishev S.V., Molchanovskiy V.V. et al. (2001). *Printsypy i metody lecheniia bolnykh s vertebrovevrologicheskoi patologiei: uchebnoie posobiie [Principles and methods of treatment of patients with vertebral neurological pathology: textbook]*. Rostov on Don: Feniks [in Russian].
17. Yurik O.E. (2001). *Nevrologichni proiavy osteokhondrozu: patogenez, klinika, likuvannia [Neurological manifestations of osteochondrosis: pathogenesis, clinic, treatment]*. Kyiv: Zdorovia [in Ukrainian].
18. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva: spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
19. Anatyshuk L.I., Lozinskiy N.G., Mykytiuk P.D., Rozver Yu.Yu. (1983). Termoelektricheskiy poluprovodnikovyi teplomer [Thermoelectric semiconductor heat meter]. *Pribory i Tekhnika Eksperimenta – Instruments and Experimental Techniques*, 5, 236 [in Russian].
20. Anatyshuk L.I., Bulat L.P., Gutsal D.D., Miagkota A.P. (1989). Termoelektricheskiy teplomer [Thermoelectric heat meter]. *Pribory i Tekhnika Eksperimenta - Instruments and Experimental Techniques*, 4, 248 [in Russian].
21. Ladyka R.B., Moskal D.N., Didukh V.D. (1992). Poluprovodnikovyye teplomery v diagnostike i lechenii zabolevanii sustavov [Semiconductor heat meters in the diagnosis and treatment of joint diseases]. *Meditinskaiia tekhnika – Biomedical Engineering*, 6, 34-35 [in Russian].
22. Ladyka R.B., Dakaliuk O.N., Bulat L.P., Miagkota A.P. (1996). Primeneniie poluprovodnikovykh teplomerov v diagnostike i lechenii [Application of semiconductor heat meters in diagnostics and treatment] - *Biomedical Engineering*, 6, 36-37 [in Russian].
23. Demchuk B.M., Kushneryk L.Ya., Rublenyk I.M. (2002). Thermoelectric sensors for orthopedics. *J. Thermoelectricity*, 4, 80-85.
24. *Patent of Ukraine 53104 A* (2003). Ashcheulov A.A., Klepikovskiy A.V., Kushneryk L.Ya., Rarenko A.I., Cherchenko V.I. Sensor for preliminary diagnosis of inflammatory processes of the

- mammary glands [in Ukrainian].
26. Ashcheulov A.A., Kushneryk L.Ya. (2004). Termoelektricheskiy pribor dlia mediko-biologicheskoi ekspress-diagnostiki [Thermoelectric device for medical and biological express diagnostics]. *Tekhnologiya i Konstruirovaniie v Elektronnoi Apparature*, 4, 38-39 [in Russian].
 27. Anatyshchuk L.I., Kobylianskyi R.R., Konstantynovych I.A. (2014). Hraduiuvannia termoelektrychnykh sensoriv teplovoho potoku [Calibration of thermoelectric heat flow sensors]. *Pratsi XV Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii "Suchasni informatsiini ta elektronni tekhnologii"* – Proc. of XV International scientific and practical conference "Modern Information and Electronic Technologies" (Ukraine, Odesa, May 26-30, 2014. (Vol. 2, pp. 30-31) [in Ukrainian].
 28. Kobylianskyi R.R., Boichuk V.V. (2015). Vykorystannia termoelektrychnykh teplomiriv u medychnii diagnostytsi [Use of thermoelectric heat meters in medical diagnostics]. *Naukovy visnyk Chernivetskoho Universytetu. Fizyka. Elektronika – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics. Electronics*, 4(1), 90-96.
 29. Gischuk V.S. (2012). Electronic recorder of signals from human heat flux sensors. *J. Thermoelectricity*, 4, 105-108.
 30. Gischuk V.S. (2013). Electronic recorder with processing signals from heat flux thermoelectric sensor. *J. Thermoelectricity*, 1, 82-86.
 31. Gischuk V.S. (2013). Modernized device for human heat flux measurements. *J. Thermoelectricity*, 2, 91-95.
 32. Anatyshchuk L.I., Ivaschuk O.I., Kobylianskyi R.R., Postevka I.D., Bodiaka V.Yu., Gushul I.Ya. (2016). Thermoelectric device for temperature and heat flux density measurement "ALTEC-10008". *J. Thermoelectricity*, 1, 76-84.
 33. Anatyshchuk L.I., Yuryk O.E., Kobylianskyi R.R., Roi I.V., Fischenko Ya.V., Slobodianiuk N.P., Yuryk N.E., Duda B.S. (2017). Thermoelectric device for the diagnosis of inflammatory processes and neurological manifestations of human vertebral osteochondrosis. *J. Thermoelectricity*, 3, 54-67.
 34. Yuryk O.E., Anatyshchuk L.I., Roi I.V., Kobylianskyi R.R., Fischenko Ya.V., Slobodianiuk N.P., Yuryk N.E., Duda B.S. (2017). Osoblyvosti teplovoho obminu u patsientiv z nevrologichnymy proiavamy osteokhondrozu v poperekovo-kryzhovomu viddili khrebtu [Features of heat exchange in patients with neurological manifestations of osteochondrosis in the lumbosacral spine]. *Trauma*, 18 (6).

Submitted 18.03.2021



Анатичук Л.І.

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

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

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна



Кібак А.М.

ІНДИВІДУАЛЬНІ КОНДИЦІОНЕРИ ДЛЯ ОДЯГУ ЛІКАРІВ

У роботі розглядаються можливості використання індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів. Їх застосування дозволить покращити температурні умови перебування медичного персоналу під час проведення довготривалих операцій. Для визначення найбільш раціональних варіантів використання даних кондиціонерів розроблено їх фізичні моделі, а також проаналізовані переваги та недоліки відомих варіантів індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів. Також у роботі розглянуто перспективи використання термоелектричних кондиціонерів. Бібл. 25, рис 6, табл. 1

Ключові слова: кондиціонер для одягу, термоелектричний кондиціонер, теплові умови, фазовий перехід, одяг для лікарів.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. В останні роки широко проводяться роботи по дослідженню індивідуальних кондиціонерів для людини. Так у роботі [1] було здійснено їх класифікацію за способом кондиціонування та призначенням. У результаті цієї класифікації було знайдено майже 20 нових конструктивних можливостей кондиціонерів, які можуть бути корисними при розробці варіантів кондиціонерів як масового, так і спеціального призначення. Із запропонованої класифікація, в залежності від сфер застосування, особливо перспективними були визначені індивідуальні кондиціонери для лікарів. При цьому у роботі не було здійснено їх детального вивчення.

Із розвитком медичних технологій все більшого поширення набувають сучасні методи проведення операцій без виконання розрізів (рентгенохірургія, ангіографія, лапароскопія і т.д.). [2]. Водночас все частіше хірурги, медсестри та технологи, що працюють із рентгенівськими методами контролю операції, зазнають небезпеки пов'язаної із опроміненням. Для захисту від радіації медичний персонал використовує спеціальний радіаційно-захисний одяг [3]. При тривалому використанні такого одягу виникає проблема, яка полягає у тому, що через відсутність вентиляції між тілом та одягом відбувається значний перегрів тіла, що призводить до підвищення втомлюваності та неможливості виконувати поставлену роботу [4].

Для вирішення вказаної проблеми використовують індивідуальні кондиціонери. У роботах [5 – 7] розглядаються різні варіанти здійснення кондиціонування в залежності від типу охолодження

чи різних конструктивних особливостей. Найбільш поширеними варіантами забезпечення кондиціонування для медичного персоналу є використання фазового переходу та оточуючого повітря, на основі яких розроблені реальні кондиціонери [8]. Також перспективним є використання варіанту кондиціонування із використанням термоелектричних перетворювачів. Це пов'язано із наявністю у таких перетворювачів низки переваг, а саме: висока надійність, можливість забезпечення і охолодження і нагріву, відсутність шкідливих холодоагентів, низька вартість технічного обслуговування, можливість регулювання температури у широкому діапазоні [9]. Але при усіх цих перевагах, такий варіант кондиціонування не має реального застосування.

Аналіз літератури. На сьогодні проблема кондиціонування одягу вирішується різними методами. Зокрема відомі методи засновані на використанні речовин із високою теплоємністю; на фазовому переході рідини (випаровування води); на використанні оточуючого повітря та на охолодженні і нагріванні завдяки термоелектричним ефектам.

У [4] наведено проект, метою якого була розробка охолоджувального жилету з використанням матеріалу із фазовими переходами для підвищення теплового комфорту хірурга. Даний кондиціонер забезпечував деяке покращення температурних умов, проте усі результати ґрунтувалися лише на суб'єктивних оцінках досліджуваних медичних працівників. Крім того, конструкція такого жилету була недосконалою у зв'язку із низькою ефективністю охолодження та потребою у постійній заміні охолоджуваних елементів.

У роботі [5] були запропоновані конструкції радіаційно-захисного одягу в яких більш детально описано вирішення проблеми саме рівня захисту від радіації, а не ефективності охолодження. Тому виникає необхідність у подальшому дослідженні цього питання.

У [10] описано одяг з охолодженням для лікарів, що базується на поглинанні теплової енергії внаслідок фазового переходу речовини. Такий одяг розробляється у вигляді жилетів з каналами, що заповнені спеціальною рідиною (вода, гель тощо). Охолодження в такому випадку здійснюється шляхом випаровування рідини через спеціальну пористу зовнішню поверхню кондиціонера.

У [11] використано метод охолодження організму шляхом його обдуву навколишнім повітрям. Такий кондиціонер виготовляється у вигляді комбінезону з каналами для проходження повітря, яке нагнітається в одяг електричним вентилятором.

У [12 – 14] розглянуто можливість використання термоелектричних кондиціонерів для одягу. У більшості випадках такі кондиціонери являють собою розміщені у одязі (чи у спеціальних пристроях, які кріпляться до одягу) модулі Пельтьє, що здійснюють охолодження або нагрів одягу залежно від напрямку електричного струму.

Всі перераховані варіанти індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів мають свої переваги та недоліки. Тому важливо розглянути відомі методи здійснення кондиціонування одягу лікарів та визначити найбільш перспективні із них.

Мета пропонованої роботи – визначення найбільш раціональних варіантів відомих індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів та дослідження можливості використання термоелектричних кондиціонерів.

Відомі варіанти індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів

Найбільш визначальною ознакою, що відрізняє індивідуальні кондиціонери один від одного, є тип джерел тепла або холоду. Від них у першу чергу залежить ефективність функціонування кондиціонерів. Серед основних варіантів виділяють наступні: використання *аккумуляторів тепла та холоду (із наявністю фазових переходів речовин)*; використання *навколишнього повітря (із наявністю електричних вентиляторів)*; використання *електричного нагрівника*; використання *каталітичного*

нагрівника; використання компресійного теплового насоса та використання термоелектричного теплового насоса. Також є можливість поєднання вищезгаданих джерел тепла та холоду [1].

На сьогодні існує ряд компаній, які розробляють індивідуальні кондиціонери для одягу лікарів. В основному такі кондиціонери використовують три типи охолодження: використання акумуляторів тепла та холоду; використання навколишнього повітря та використання рідинного способу охолодження у поєднанні із тепловим насосом.

Для визначення найбільш раціональних варіантів індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів розглянемо їх реальні впровадження та проведемо порівняльний аналіз їх основних параметрів.

Японська компанія Kuchofuku Co. Ltd розробляє охолоджуючий одяг, в основі роботи якого лежить інтенсифікація теплообміну повітряними вентиляторами. Основний продукт – це сорочка із кондиціонером. Використання такої сорочки дає можливість протягом тривалого часу забезпечити комфортні умови для медичного персоналу, оскільки вентилятори підключені до літій-іонного акумуляторного блоку, який може працювати до 24 годин при одній зарядці, в залежності від режиму охолодження [15]. Фізичну модель такого одягу зображено на рис. 1.

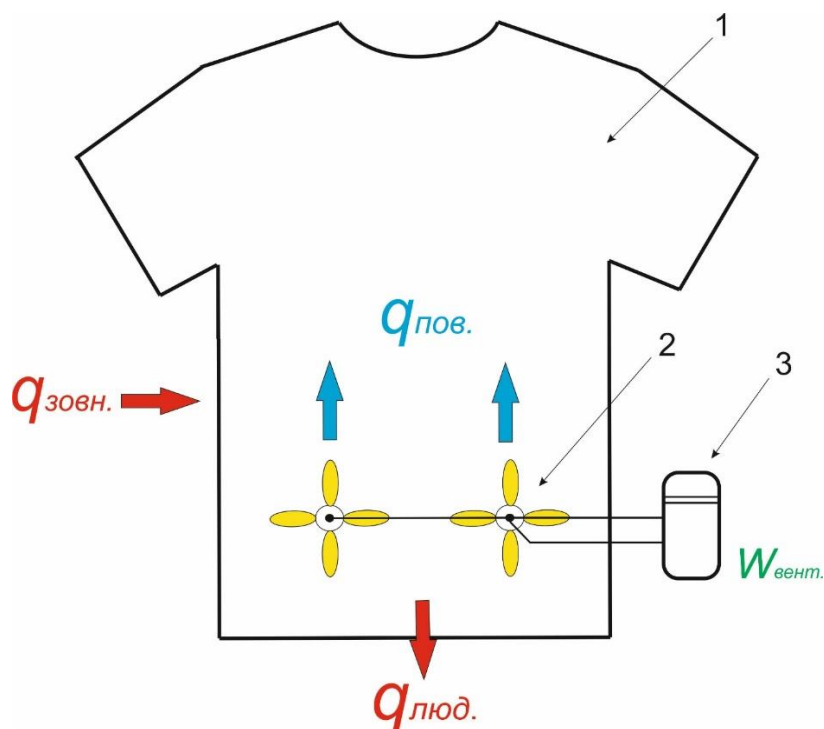


Рис. 1. Фізична модель кондиціонера для одягу із використанням оточуючого повітря (вентиляторів):

- 1 – кондиціонований одяг;
- 2 – система електрично зв'язаних вентиляторів;
- 3 – джерело живлення.

де $q_{люд.}$ – потужність тепловиділення з тіла людини; $q_{зовн.}$ – потужність тепловиділення із навколишнього середовища; $q_{пов.}$ – тепла потужність, що відводиться у навколишнє середовище; $W_{вент.}$ – потужність вентилятора.

Відомі зразки спеціального одягу для лікарів, що розроблені американською компанією Coolshirt Systems. Її продукція – жилети, які приєднанні до спеціальних охолоджувальних систем.

Далі ці системи подають воду з регульованою температурою в жилет для створення оптимальних температурних умов [16]. Така продукція ідеально підходить для хірургів та медичного персоналу під час роботи у будь-якій операційній.

Подібним чином розроблена і продукція американської компанії Polar Products. Спеціальна система для охолодження хірурга складається із охолоджуючого жилета в який приєднано понад 15 метрів тонких трубок, по яким проходить потік охолоджуючої води. Також до системи входять водонепроникний резервуар для охолодження, спеціальні муфти та ізольовані водопровідні трубки. Для зручності при транспортуванні резервуару використовують колісний візок [17]. Фізична модель таких варіантів індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів зображена на рис. 2.

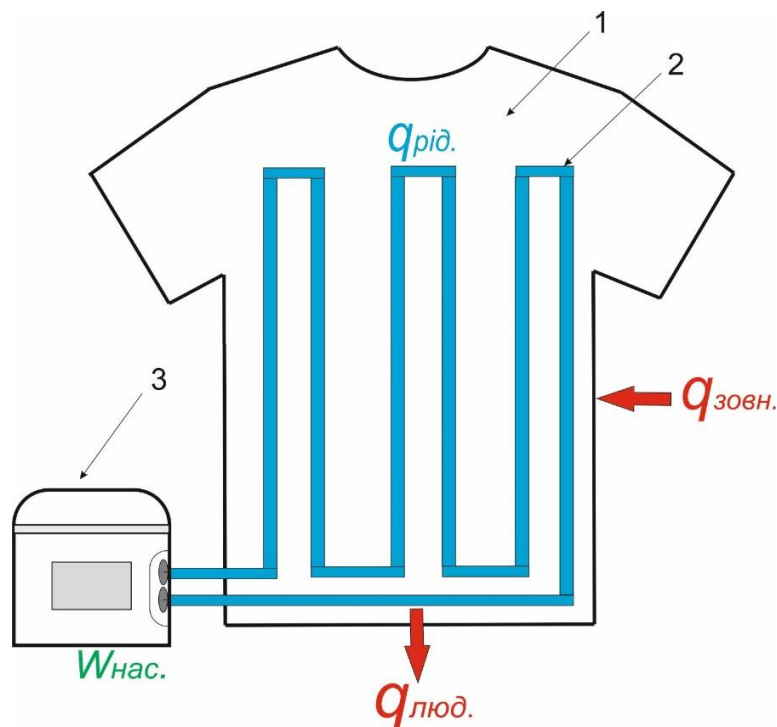


Рис. 2. Фізична модель кондиціонера для одягу
із використанням системи циркулюючої рідини:

- 1 – кондиціонований одяг;
- 2 – система із трубок по яким циркулює охолоджена рідина;
- 3 – охолоджуючий резервуар із насосом.

де $q_{\text{люд}}$ – потужність тепловиділення з тіла людини; $q_{\text{зовн}}$ – потужність тепловиділення із навколишнього середовища; $q_{\text{рід}}$ – теплова потужність, що відводиться у навколишнє середовище; $W_{\text{нас}}$ – потужність насоса.

Найбільш поширеним типом охолодження є використання фазового переходу речовини (рис. 3). Такий спосіб використовують наступні компанії: німецька компанія E.COOLINE [18], американська компанія TechNiche [19], нідерландська компанія INUTEQ B.V [20] та американська компанія StacoolVEST [21]. Хоча продукція таких компаній і має однаковий тип охолодження, але параметри кондиціонерів можуть досить відрізнятися. Насамперед це залежить від робочої речовини, яку будуть використовувати кондиціонери, а також від особливостей конструкцій.

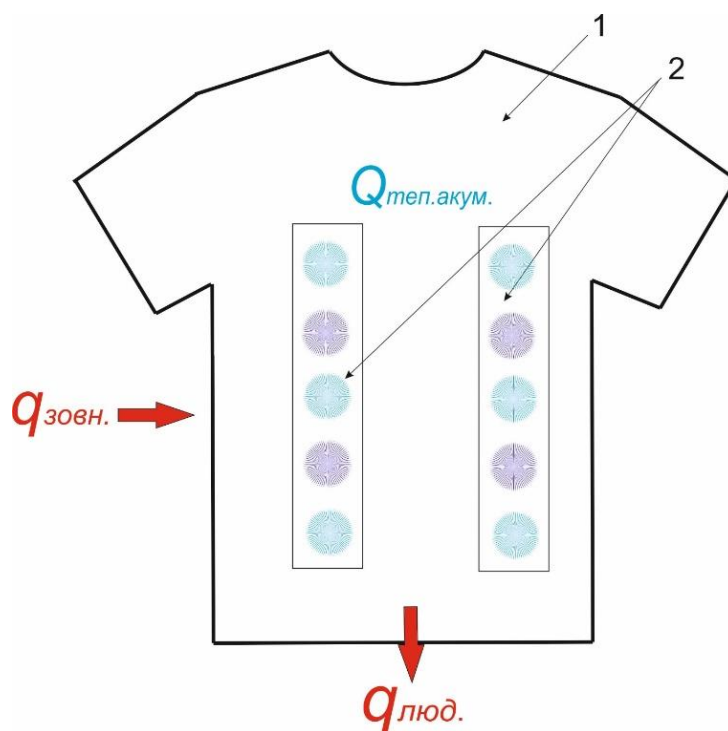


Рис. 3. Фізична модель кондиціонера для одягу із використанням фазового переходу (режим охолодження): 1 – кондиціонований одяг; 2 – охолоджуючі пакети із робочою речовиною (тепловий акумулятор).

На рис. 3: $q_{\text{люд}}$ – потужність тепловиділення з тіла людини; $q_{\text{зовн.}}$ – потужність тепловиділення із навколишнього середовища; $Q_{\text{теп.акум.}}$ – кількість теплоти, яку поглинає робоча речовина (тепловий акумулятор).

На основі продукції розглянутих компаній було створено таблицю 1, яка містить основні параметри індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів. Як видно, параметри різних кондиціонерів можуть змінюватися як у широких межах, так і в незначному діапазоні. Один із основних параметрів – температура охолодження, в усіх представлених варіантах майже однакова. Тобто, кожний кондиціонер може забезпечити охолодження приблизно на 10 °С, що є достатнім показником. Незважаючи на це, є суттєва різниця у масі, тривалості роботи та вартості кондиціонерів.

Варіанти продукції *Coolshirt Systems* та *Polar Products* є найдорожчими, але при цьому вони можуть забезпечувати безперервне охолодження, оскільки дозволяють працювати безпосередньо від розетки. При необхідності є можливість і автономної роботи від акумуляторів із часом роботи близько 6 годин. При цьому маса таких кондиціонерів не є найбільшою, навіть із врахуванням трубок, які розміщені по площі одягу. Варіант кондиціонера компанії *Kuchofuku Co. Ltd* є найбільш раціональним вибором при врахуванні вартості та маси, оскільки ці показники є найменшими у порівнянні із іншими. Водночас і час роботи таких кондиціонерів також є одним із найвищих серед розглянутих.

Широка група кондиціонерів, які використовують охолодження на основі фазових переходів, може конкурувати із іншими варіантами насамперед за рахунок вартості та маси, а також завдяки простоті та надійності самої конструкції. Один із вагомих недоліків – це час роботи, який сильно залежить від умов навколишнього середовища (температури, вологості).

Таблиця 1

Параметри індивідуальних кондиціонерів для одягу лікарів

№	Компанії, які розробляють кондиціонери	Тип охолодження	Частина тіла, яка охолоджується	Час роботи (год)	Маса (кг)	Температура охолодження (°C)	Робочий діапазон (°C)	Електричні компоненти	Ціна (\$)
1	Kuchofuku Co. Ltd (Японія) [15]	Кондиціонування із використанням оточуючого повітря (із наявністю вентиляторів).	Тулуб	8-24	0.5	5-10	15-35	Акумулятор (6500 мА)	200
2	INUTEQ B. V. (Нідерланди) [20]	Рідинне охолодження (робоча речовина – вода).	Тулуб	8-48	0.7	5-10	20-25	-	150
3	E.COOLIN E (Німеччина) [18]	Охолодження випаровуванням.	Тулуб	2-24	1	До 12	24-32	-	150-200
4	Polar Products (США) [17]	Рідинне охолодження із використанням насосу.	Живіт, груди, спина	від 6	1	5-10	15-30	Блок живлення (12 В і 3 А)	1000
5	TechNiche (США) [19]	Охолодження на основі фазового переходу.	Тулуб	2-3	1-1.5	До 10	Від 14	-	400
6	COOLSHIRT SYSTEMS (США) [16]	Рідинне охолодження із використанням насосу.	Тулуб	від 6	1.5-2	5-8	18-32	Насос 2A/12B	1500
7	StacoolVEST (США) [21]	Охолодження на основі фазового переходу.	Тулуб	1-3	2-2.5	5-10	20-30	-	190

Термоелектричні кондиціонери для одягу лікарів

Як зазначалося вище, термоелектричні кондиціонери для одягу лікарів не мають реального використання на практиці. Водночас ведуться роботи, які направлені на можливість виготовлення різних конструктивних варіантів таких кондиціонерів. Із проведеного аналізу літератури слідує, що переважно розглядаються лише три можливих варіанти термоелектричних кондиціонерів для одягу лікарів. Усі вони відрізняються розміщенням термоелектричних перетворювачів – у спеціальному рюкзаку поза одягом, по всій поверхні одягу та у пристрої, який діє лише на відповідну ділянку тіла людини. Для подальшого визначення переваг та недоліків кожного із варіантів розглянемо їх більш детально на основі відомих робіт.

Варіант А

Розміщення термоелектричних перетворювачів у спеціальному рюкзаку поза одягом вивчалось у роботі [22]. Кондиціонер відноситься до хірургічного костюма, який забезпечує високу ступінь охолодження та стерильності. Він включає капюшон і жилет, які вільно прикріплені до голови та тіла користувача відповідно. Капюшон має великий козирок, через який користувач може вільно бачити. Корпус розміщений над головою користувача та під капюшоном. При цьому він несе значну частину ваги витяжки і підтримується над головою користувача за допомогою вертикально висунутих опорних стрижнів, які з'єднані з рюкзаком. У корпусі розміщений вентилятор, а також термоелектричний модуль. Витяжний вентилятор входить до складу рюкзака і змушує повітря всмоктуватися через фільтр, а потім протікати повз обличчя користувача. Вентилятор у рюкзаку призводить до того, що повітря втягується вниз навколо верхньої частини тіла користувача та виводить його із жилета через спеціальний фільтр.

Такий кондиціонер є досить складним у реалізації. При цьому його недоречно використовувати разом із радіаційно-захисним одягом. По-перше, він досить габаритний, що є вагомим недоліком, оскільки це додаткове навантаження на хірурга, який і так носить на собі важкий радіаційно-захисний одяг. По друге, охолодження у даному варіанті відбувається ззовні користувача, що є неефективним для тулуба, який знаходиться під одягом. Останню проблему вирішують постачанням охолодженого повітря із рюкзака безпосередньо під одяг, використовуючи при цьому систему спеціальних каналів. Але водночас потрібно розуміти складність такої конструкції у реалізації.

Варіант Б

Наступна можливість реалізації термоелектричного кондиціонера для одягу лікарів – використання термоелектричних перетворювачів, які розміщені безпосередньо в одязі. Фізична модель такого варіанта зображена на рис. 4.

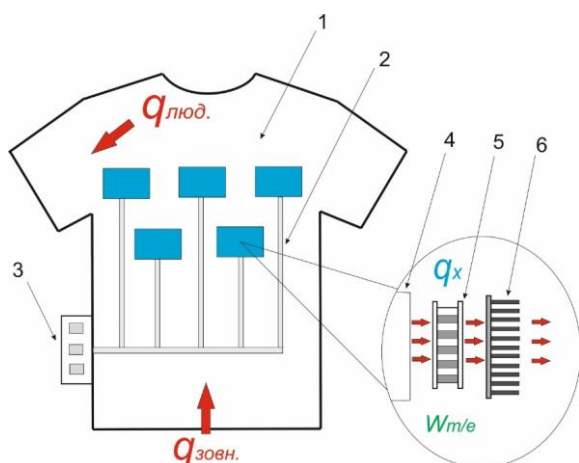


Рис. 4. Фізична модель кондиціонера для одягу із використанням термоелектричних модулів, які розміщені по площі кондиціонованого одягу. (режим охолодження):
1 – кондиціонований одяг; 2 – електричні з'єднання;
3 – джерело живлення; 4 – елемент для забезпечення теплового контакту; 5 – термоелектричний модуль;
6 – повітряний теплообмінник.

де $q_{\text{люд}}$ – потужність тепловиділення з тіла людини; $q_{\text{зовн.}}$ – потужність тепловиділення із навколишнього середовища; q_x – тепла потужність, що поглинається на холодній стороні термоелектричного перетворювача; $W_{m/e}$ – потужність, яка подається на термоелектричний модуль.

Система охолодження містить декілька термоелектричних модулів, які розміщені в необхідній для користувача зоні. Далі вони електрично з'єднані із джерелом живлення постійним струмом. Холодною стороною термоелектричний модуль з'єднаний із елементом для забезпечення теплового контакту, а гарячою – до повітряного теплообмінника із метою розсіювання непотрібного тепла у навколишнє середовище.

Недолік такого варіанта кондиціонування насамперед пов'язаний із відводом зайвого тепла, оскільки для високої ефективності охолодження передбачається використання термоелектричного кондиціонера під радіаційно-захисним одягом. У такому випадку непотрібне тепло із гарячої поверхні модуля не буде розсіюватися у навколишнє середовище, що негативно вплине на загальний ефект охолодження. При цьому використання термоелектричного кондиціонера поверх радіаційно-захисного одягу також втратить у ефективності охолодження. Недоцільно змінювати і конструкцію самого радіаційно-захисного одягу. Наприклад, якщо зробити зайві отвори у такому одязі, то можна вирішити проблему із відводом зайвого тепла. Але слід розуміти, що цим понизиться здатність такого одягу виконувати свої основні функції, а саме захист медичного персоналу від радіації.

Варіант В

Третій варіант термоелектричного кондиціонування – створення спеціального кондиціонера, який буде охолоджувати лише відповідну ділянку тіла людини. Насамперед під цим розуміється кондиціонування голови або шиї.

На рис. 5 та рис. 6 зображено фізичні моделі термоелектричного пристрою для охолодження шиї та голови людини відповідно. Де $q_{\text{люд}}$ – потужність тепловиділення з тіла людини; $q_{\text{зовн.}}$ – потужність тепловиділення із навколишнього середовища; q_x – тепла потужність, що поглинається на холодній стороні термоелектричного перетворювача; $W_{m/e}$ – потужність, яка подається на термоелектричний модуль.

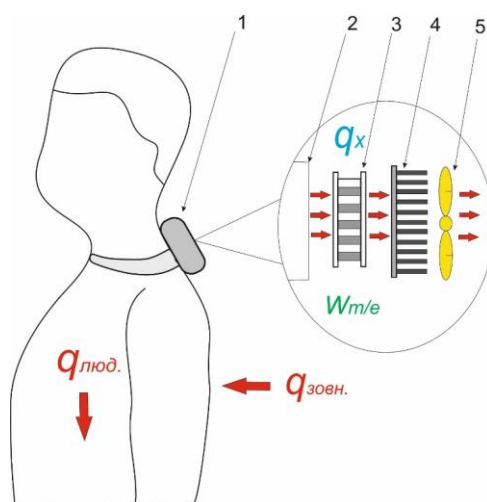


Рис. 5. Фізична модель кондиціонера для одягу із використанням термоелектричного пристрою із спрямованою дією на область шиї (режим охолодження):

1 – термоелектричний пристрій; 2 – елемент для забезпечення теплового контакту;

3 – термоелектричний модуль; 4 – повітряний теплообмінник; 5 – вентилятор.

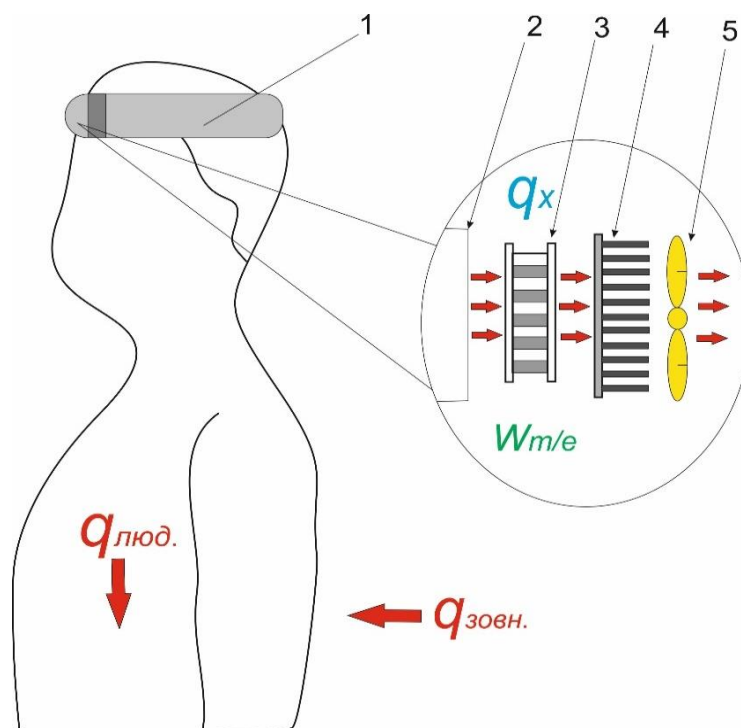


Рис. 6. Фізична модель кондиціонера для одягу із використанням термоелектричного пристрою із спрямованою дією на область голови (режим охолодження):
1 – термоелектричний пристрій; 2 – елемент для забезпечення теплового контакту; 3 – термоелектричний модуль;
4 – повітряний теплообмінник; 5 – вентилятор.

Термоелектричний пристрій складається із елемента для розсіювання тепла, який облягає шию користувача. Термоелектричний модуль, що працює при низькому струмі та напрузі, однією стороною термічно з'єднаний із задньою поверхнею елемента, а іншою – із повітряним теплообмінником. Наявність вентилятора дозволяє ефективно розсіювати тепло у навколишнє середовище. Для живлення термоелектричного модуля можна використовувати акумулятор.

У роботі [23] вивчався термоелектричний пристрій, який відповідає даному варіанту. Винахід представляє собою автономний пристрій, який може відповідати розміру шиї або лоба користувача (або іншої частини тіла) для забезпечення охолодження або нагріву. Пристрій працює в сухому стані, тобто без необхідності застосування будь-якої зовнішньої охолоджуючої рідини. Він включає елемент для забезпечення теплового контакту, що поглинає або розсіює тепло. Поверхня цього елемента спрямована на користувача і притискається до відповідної області тіла людини. Термоелектричний модуль Пельтьє перебуває у тепловому контакті із поверхнею цього елемента. Пристрій переважно включає джерело живлення від акумулятора низької напруги, вентилятор та відповідні електронні схеми, а також забезпечує регулювання температури на елементі, що поглинає / розсіює тепло для вибору режиму роботи. Також наявний повітряний теплообмінник, який дозволяє ефективно розсіювати непотрібне тепло. Пристрій працює при низькій напрузі та малому струмі, проте досягає досить ефективної роботи. Електронні схеми, які розміщені у цьому винаході, контролюють точний ступінь нагріву або охолодження та вносять компенсаційні зміни, якщо це необхідно, у джерелі живлення для

досягнення вибраної користувачем температури. У режимі охолодження термоелектричний пристрій буде відводити тепло, таким чином охолоджуючи користувача. Вентилятор відводить тепловий потік від повітряного теплообмінника, що, в свою чергу, призводить до більшого охолодження поверненої до користувача поверхні. У результаті досягається ефективне охолодження відповідної області тіла людини.

Ще один варіант охолодження голови вивчається у роботі [24]. Винахід відноситься до нової та корисної системи індивідуального захисту, наприклад типу системи, яка використовується для забезпечення стерильного бар'єру між медичним персоналом та пацієнтом. При цьому система може працювати у режимі охолодження, яке реалізується завдяки використанню охолоджуючої смужки, розміщеної у головному уборі. Така смужка включає у собі термоелектричні модулі Пельтьє, які прикріплені до гнучкої стрічки. Також наявні провідники, які вбудовані у гнучку стрічку, по яким подається струм до термоелектричних модулів. Наявність двох датчиків дозволяє контролювати температури поверхонь модулів. Використання радіаторів та вентиляторів забезпечує більшу ефективність охолодження. Живлення модулів та вентиляторів відбувається завдяки акумулятору. При необхідності охолоджуюча смужка може бути розміщена не лише у головному уборі, а також в інших можливих варіантах одягу.

У роботі [25] розглядається персональний пристрій регулювання тепла. Даний винахід має багато аспектів застосування. Він може бути окремим пристроєм або інтегрованим в аксесуар. Одним із варіантів його використання є охолодження голови людини. Пристрій виконаний у вигляді шолому і містить термоелектричні модулі, які прикріплені до голови користувача завдяки еластичній стрічці. Водночас охолоджуючі поверхні модулів спрямовані до голови користувача, а нагрівальні – від голови. Теплові трубки термічно з'єднані із гарячою стороною модулів на одному кінці, а із тепловідводом на іншому. Вони забезпечують передачу тепла від одного місця до іншого із мінімальними втратами. Конструкція пристрою передбачає і місце для розміщення одного або декількох джерел живлення. Струм подається на термоелектричні модулі через електричні провідники, які можуть проходити такий самий шлях, що і теплові трубки.

Використання в якості термоелектричного охолодження варіанта В дозволяє вирішити проблеми, які виникали у попередніх двох варіантах. При цьому ефективність охолодження буде меншою, але все ж достатньою для забезпечення оптимальних умов перебування медичного персоналу.

Загалом розробка термоелектричного кондиціонера для одягу лікарів є досить перспективною. Усі розглянуті у роботі варіанти таких кондиціонерів мають свої переваги та недоліки. Для охолодження медичного персоналу, який використовує радіаційно-захисний одяг, найбільш доречним є вибір термоелектричного кондиціонера для одягу із кондиціонуванням лише певної ділянки тіла людини. Водночас вирішення деяких описаних недоліків варіантів А та Б дозволить отримати кондиціонери, які будуть на рівні із відомими індивідуальними кондиціонерами, або навіть переважати їх.

Висновки

1. Використання кондиціонерів із рідинним охолодженням є найбільш раціональним при розробці автономної та ефективної системи кондиціонування, яка може бути використана для медичного персоналу у будь-якій операційній. Це досягається завдяки безперервному часу роботи та низькій температурі охолодження. Водночас їх ціна є вищою за інші розглянуті варіанти. Тому раціональним є і використання кондиціонерів на основі фазових переходів та кондиціонерів із

повітряним типом охолодження, які менш ефективні у кондиціонуванні, але виграють у ціні.

2. Серед термоелектричних кондиціонерів для одягу лікарів найбільш доцільним з позиції загальної ефективності є варіант В. Такий кондиціонер дозволяє вирішити недоліки пов'язані із масою та відводом зайвого тепла від гарячої сторони термоелектричного модуля.
3. Доцільним є і дослідження термоелектричних кондиціонерів, які представлені варіантами А та Б. На сьогодні їх ефективність не є достатньо високою, але вирішення вказаних проблем дозволить таким кондиціонерам конкурувати із іншими індивідуальними кондиціонерами, або навіть переважати їх.

Література

1. Прибила А.В. Фізичні моделі індивідуальних кондиціонерів для людини (частина перша) // Термоелектрика – №1. – 2016. – С. 16 – 40.
2. <https://www.tokb.ru/novosti/rentgenokhirurgiya-operatsii-bez-skalpelya-i-narkoza-vozvrashchayut-zdorove-vzroslym-i-detyam/>
3. <https://ukrvet.ua/ua/dlya-chego-nuzhna-rentgenozashchitnaya-odezhda/>
4. Thomas Lango, Ragnhild Nesbakken, Hilde Farevik, Kristine Holbo, Jarl Reitan, Yunus Yavuz, Ronald Mervik. Cooling vest for improving surgeons' thermal comfort: A multidisciplinary design project. // *Minimally Invasive Therapy*. - 2009; 18:1; 1–10.
5. Pat. US8710477B1. Radiation protective garment with forced ventilation and method. / Robert L. Marchione. – 2011.
6. Pat. US6349412B1. Medical cooling vest and system employing the same. / W. Clark Dean. – 2000.
7. Pat. US20070079829A1. Medical garment ventilation system. / Derek Duke. – 2005.
8. https://www.amazon.com/s?k=COMPCOOLER&ref=bl_dp_s_web_19826386011
9. Pat. US20170027053A1. Thermoelectric device cooling system. / Joshua E. Moczygemba. – 2016.
10. Pat. US10842205B2. Apparel thermo-regulatory system. / Hoon Joo Lee, Matthew D. Nordstrom. – 2017.
11. Pat. US 20060191270 A1. Air conditioning system for a garment / Ray Warren.- Pub. Date: Aug, 31, 2006.
12. Pat. US 2002/0156509 A1. Thermal control suit / John A. Baker.- Pub. Date: Oct. 24, 2002.
13. Pat. US 2010/0107657 A1. Apparel with heating and cooling capabilities / Kranthi K. Vistakula. - Pub. Date: May. 6, 2010.
14. <http://dhamainnovations.com/>
15. <https://www.japantrendshop.com/kuchofuku-airconditioned-cooling-work-shirt-p-1202.html>
16. <https://coolshirt.com/>
17. <https://www.polarproducts.com/polarshop/pc/home.asp>
18. <https://www.e-cooline.com/>
19. <https://www.techniche-intl.com/products/>
20. <https://inuteq.com/>
21. <https://stacoolvest.com/>
22. Pat. US5655374A. Surgical suit / Albert N. Santilli Jeffrey M. Kalman Richard O. McCarthy. – 1996.
23. Pat. US6125636A. Thermo-voltaic personal cooling/heating device / Charles E. Taylor Shek Fai Lau. – 1999.

24. Pat. WO2017053232. Personal protection system with a cooling strip / Bryan Ulmer, Brian Vanderwoude, Beau Kidman, David Goldenberg. – 2017.
25. Pat. US8087254B2. Personal heat control device and method / Anthony Peter Arnold. – 2005.

Надійшла до редакції 15.02.2021

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

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

²Черновицкий национальный университет
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского 2,
Черновцы, 58000, Украина

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ КОНДИЦИОНЕРЫ ДЛЯ ОДЕЖДЫ ВРАЧЕЙ

В работе рассматриваются возможности использования индивидуальных кондиционеров для одежды врачей. Их использование поможет улучшить температурные условия пребывания медицинского персонала в лечебных учреждениях во время проведения длительных операций. Для определения наиболее рациональных вариантов использования данных кондиционеров разработаны их физические модели, а также проанализированы преимущества и недостатки известных вариантов индивидуальных кондиционеров для одежды врачей. Также в работе рассмотрены перспективы использования термоэлектрических кондиционеров. Библ. 25, рис 6, табл. 1

Ключевые слова: кондиционер для одежды, термоэлектрический кондиционер, тепловые условия, фазовый переход, одежда для врачей.

Anatychuk L.I., *academician of the NAS of Ukraine*^{1,2}
Kibak A.M.¹

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

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

INDIVIDUAL AIR-CONDITIONERS FOR DOCTORS' CLOTHES

The paper discusses the possibility of using individual conditioners for doctors' clothes. Their use will improve the temperature conditions for the stay of medical personnel during long-term operations. To determine the most rational options for using these air conditioners, their physical models have been developed, and the advantages and disadvantages of the known options for individual conditioners for doctors' clothes have been analyzed. The paper also considers the prospects for the use of thermoelectric air conditioners.

Key words: air-conditioner for clothes, thermoelectric air-conditioner, thermal conditions, phase transition, doctor's clothes.

References

1. Prybyla A.V. (2016). Physical models of individual air-conditioners (part one). *J. Thermoelectricity*, 1, 16 – 40.
2. <https://www.tokb.ru/novosti/rentgenokhirurgiya-operatsii-bez-skalpelya-i-narkoza-vozvrashchayut-zdorove-vzroslym-i-detyam/>
3. <https://ukrvet.ua/ua/dlya-chego-nuzhna-rentgenozashchitnaya-odezhda/>
4. Lango Thomas, Nesbakken Ragnhild, Farevik Hilde, Holbo Kristine, Reitan Jarl, Yavuz Yunus, Mervik Ronald (2009). Cooling vest for improving surgeons' thermal comfort: A multidisciplinary design project. *Minimally Invasive Therapy*, 18:1, 1–10.
5. *Pat. US8710477B1* (2011). Robert L. Marchione. Radiation protective garment with forced ventilation and method.
6. *Pat. US6349412B1* (2000). W. Clark Dean. Medical cooling vest and system employing the same.
7. *Pat. US20070079829A1* (2005). Derek Duke. Medical garment ventilation system.
8. https://www.amazon.com/s?k=COMPCOOLER&ref=bl_dp_s_web_19826386011
9. *Pat. US20170027053A1* (2016). Joshua E. Moczygemba. Thermoelectric device cooling system.
10. *Pat. US10842205B2* (2017). Hoon Joo Lee, Matthew D. Nordstrom. Apparel thermo-regulatory system.
11. *Pat. US 20060191270 A1* (2006). Ray Warren. Air conditioning system for a garment.
12. *Pat. US 2002/0156509 A1* (2002). John A. Baker. Thermal control suit.
13. *Pat. US 2010/0107657 A1* (2010). Kranthi K. Vistakula. Apparel with heating and cooling capabilities.

14. <http://dhamainnovations.com/>
15. <https://www.japanrendshop.com/kuchofuku-airconditioned-cooling-work-shirt-p-1202.html>
16. <https://coolshirt.com/>
17. <https://www.polarproducts.com/polarshop/pc/home.asp>
18. <https://www.e-cooline.com/>
19. <https://www.techniche-intl.com/products/>
20. <https://inuteq.com/>
21. <https://stacoolvest.com/>
22. *Pat. US5655374A* (1996). Albert N. Santilli Jeffrey M. Kalman Richard O. McCarthy. Surgical suit.
23. *Pat. US6125636A* (1999). Charles E. Taylor Shek Fai Lau. Thermo-voltaic personal cooling/heating device.
24. *Pat. WO2017053232* (2017). Bryan Ulmer, Brian Vanderwoude, Beau Kidman, David Goldenberg. Personal protection system with a cooling strip.
25. *Pat. US8087254B2* (2005). Anthony Peter Arnold. Personal heat control device and method.

Submitted 15.02.2021

**НОВИНИ
МІЖНАРОДНОЇ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ
АКАДЕМІЇ**



АНУХІН АНАТОЛІЙ ІВАНОВИЧ

(До 70 – річчя від дня народження)

25 січня 2021 року виповнилося 70 років Анатолію Івановичу Анухину – члену-кореспонденту Міжнародної термоелектричної академії, відомому фахівцеві в області розробки нових термоелектричних матеріалів.

Анухін А.І. народився в Карелії; в 1952 році разом з батьками переїхав в Україну.

В 1974 році закінчив фізичний факультет Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка (спеціалізація – криогенне матеріалознавство).

По закінченню навчання був призначений на роботу в НДІ “Сатурн” у лабораторію термоелектрики, де займався рентгеноструктурним аналізом термоелектричних матеріалів й епітаксialьних плівок на лейкосапфірі тугоплавких металів, таких як молібден, вольфрам, ванадій, реній. У НДІ “Сатурн” А.І. Анухін пропрацював з 1974 по 1993 рік інженером, старшим інженером, провідним інженером. З 1978 року керував групою розробників технології одержання високоефективних термоелектричних матеріалів. Технологію було впроваджено на дослідному заводі інституту в м. Глухові Сумської області. У цей же період часу займався розробкою нових термоелектричних матеріалів для роботи в низькотемпературній зоні (150-180 К).

Основні напрями наукових досліджень і практичних розробок Анухіна А.І.: термоелектричні модулі, термоелектричні напівпровідникові матеріали.

В 1991 році захистив кандидатську дисертацію, присвячену дослідженням властивостей низькотемпературних термоелектричних матеріалів.

З 1995 р. до 2011 року працював в науково-виробничій фірмі “Модуль”.

А.І. Анухін – автор понад 30 наукових праць і двох винаходів у галузі термоелектрики.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики, редакція журналу “Термоелектрика” щиро вітають шановного Анатолія Івановича Анухіна з ювілеєм, бажають міцного здоров'я, щастя, нових творчих успіхів.



ІВАНОВА ЛІДІЯ ДМИТРІВНА

(До 80 – річчя від дня народження)

24 січня 2021 року виповнилося 80 років Лідії Дмитрівні Івановій, члену-кореспонденту Міжнародної термоелектричної академії, відомому фахівцю в області фізико-хімічного аналізу напівпровідників і створення нових термоелектричних матеріалів, провідному науковому співробітнику лабораторії напівпровідникових матеріалів Інституту металургії і матеріалознавства ім. А.А. Байкова (ІМЕТ) Російської академії наук.

Лідія Дмитрівна Іванова народилася 24 січня 1941 року в Москві. Трудову діяльність розпочала в 1960 році у лабораторії напівпровідникових матеріалів ІМЕТ.

В 1965 році закінчила фізичний факультет (кафедра напівпровідників) Московського державного університету ім. М. Ломоносова; в 1973 році захистила дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Лідія Дмитрівна весь час працює в області фізико-хімічного матеріалознавства і технології термоелектричних матеріалів. Під її керівництвом виконуються дослідження з розробки нових матеріалів для різних рівнів температур, для термоелектричних холодильників і генераторів. Розроблено різні методи отримання матеріалів, як у вигляді дрібнокристалічних матеріалів, так і у вигляді досконалих монокристалів. Виконуються всебічні дослідження термоелектричних, механічних, рентгеноструктурних, оптичних і транспортних властивостей різних термоелектричних матеріалів. Ряд досліджень проведено спільно з вченими з різних міст Росії і різних країн, як ближнього (Україна, Білорусь, Грузія), так і далекого зарубіжжя (Німеччина, Франція, США). Отримані наукові результати опубліковані у наукових статтях і зроблено доповіді на наукових конференціях.

Основні напрями наукових досліджень і практичних розробок Іванової Л.Д.: матеріалознавство, вирощування монокристалів термоелектричних матеріалів, фізико-хімічний аналіз термоелектричних матеріалів.

Лідія Дмитрівна автор біля 140 наукових робіт, 6 авторських свідоцтв і патентів на способі отримання, налаштування і складу термоелектричних матеріалів.

Спосіб вирощування монокристалів на основі твердих розчинів халькогенідів вісмуту і сурми було впроваджено у Чернівецькому державному університеті і на підприємстві ТОВ «Фонон» (Воронеж).

У даний час Лідією Дмитрівною проводяться дослідження в області нового напрямку в термоелектриці, а саме, можливості використання нанотехнологій для отримання високоефективних термоелектричних матеріалів.

Міжнародна термоелектрична академія, редакція журналу “Термоелектрика” сердечно вітають вельмишановну Лідію Дмитрівну Іванову з ювілеєм, щиро бажають їй міцного здоров'я, щастя, нових творчих досягнень.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

До опублікування у фаховому журналі приймаються наукові праці, які ніколи не друкувалися раніше. Стаття має бути написана на актуальну тему, містити результати глибокого наукового дослідження, новизну та обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання).

Матеріали, що публікуються в журналу, підлягають внутрішньому та зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редакційної колегії та міжнародної редакційної ради журналу або фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно. У разі негативної рецензії чи наявності суттєвих зауважень стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання. У випадку, коли автор (автори) не погоджується(ються) з думкою рецензента, за рішення редакційної колегії може бути проведене додаткове незалежне рецензування. Після внесення автором змін відповідно до зауважень рецензента статті підписується до друку.

Редакційна колегія має право на відмову у публікації рукописів, що містять опубліковані раніше дані, а також матеріалів, які не відповідають профілю журналу або матеріалів досліджень, що були проведені з порушенням етичних норм (наприклад, конфлікти між авторами чи між авторами і організацією, плагіат і т. ін.). Редакційна колегія журналу залишає за собою право редагувати та скорочувати рукописи без порушення авторського змісту. Відхилені рукописи авторам не повертаються.

Подання рукопису до журналу

Рукопис статті подається до редакції журналу в паперовому варіанті у двох примірниках та в електронному вигляді на електронному носії (диск, флешка). Електронний варіант статті повинен повністю відповідати паперовому варіанту. Рукопис має бути підписаний всіма співавторами або відповідальним представником.

В окремих випадках допускається замість електронного носія (диск, флешка) направляти статтю електронною поштою.

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

До рукопису додається:

1. Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.
2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – Договір.pdf). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згодні з умовами договору.
3. Відомості про кожного з авторів – прізвище, ім'я, по-батькові повністю, посада, місце роботи, вчене звання, вчена ступінь, контактна інформація (телефон, адреса електронної пошти), код ORCID (за наявності). Відомості про авторів подаються:
авторами з України трьома мовами – українською, російською та англійською;
авторами з країн СНД двома мовами – російською та англійською;
авторами з далекого зарубіжжя – англійською мовою.
4. Носій інформації з текстом статті, рисунками, таблицями, відомостями про авторів в електронному вигляді.
5. Кольорова фотографія автора(ів). Чорно-білі фотографії редакція журналу не приймає. При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться.

Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

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

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

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

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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