

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

---

№ 1

2017

---

## Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

О.Я. Лусте

В.В. Лисько

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

## Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,  
Інститут термоелектрики Національної академії  
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Редактори

В.М. Крамар, П.В. Горський, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

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

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: [jt@inst.cv.ua](mailto:jt@inst.cv.ua)

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

---

Підписано до друку: 25.03.2017 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, 2017



## ЗМІСТ

### **Загальні проблеми**

<i>Коржуєв М.А., Кретова М.А., Катін І. В.</i> Внесок академіка Е. Х. Ленца в розвиток сучасної термоелектрики*	5
---	---

### **Теорія**

<i>Горський П.В.</i> Модель Фіваза й передбачення термоелектричних матеріалів*	20
<i>Ісмаїлов Т.А., Рагімова Т.А., Хазамова М.А.</i> Дослідження термоелектричного пристрою для проведення термопунктури*	33

### **Матеріалознавство**

<i>Касіян А.І., Сандуляк І. І.</i> Термоелектричний ККД <i>p-n</i> - модуля, отриманого з органічних матеріалів*	40
<i>Дейбук В.Г.</i> Термодинамічна стабільність тонких епітаксціальних плівок <i>CdZnSb</i> *	47

### **Конструювання**

<i>Максимук М.В.</i> Про оптимізацію термоелектричних генераторних модулів автомобільного передпускового нагрівника	58
---	----

### **Термоелектричні вироби**

<i>Анатичук Л. І., Кобилянський Р. Р., Каденюк Т. Я.</i> Комп'ютерне моделювання локального теплового впливу на шкіру людини	69
<i>Ріферт В. Г., Анатичук Л. І., Барабаш П. А., Усенко В. І., Стрикун А. П., Прибила А. В.</i> Покращення методів дистиляції при використанні відцентрових сил для регенерації води під час космічних польотів	80

\* – публікації доповідей XVII Міжнародного форуму з термоелектрики



УДК 621.315.592

**Коржуєв М. А., канд. фіз.-мат. наук, Кретьова М. А., Катін І. В.**

Інститут металургії й матеріалознавства ім. А.А. Байкова РАН,  
Ленінський просп., 49, Москва 119991, Росія  
*e-mail: korzhuev@ultra.imet.ac.ru*

## **ВНЕСОК АКАДЕМІКА Е. Х. ЛЕНЦА В РОЗВИТОК СУЧАСНОЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ**

---

*Розглянуті роботи академіка Петербурзької Академії Наук Е.Х. Ленца (1804 – 1865) і його учнів – Х.Е. Ленца (сина) (1833 – 1903) і М.П. Авенаріуса (1835 – 1895), що внесли вклад у розвиток сучасної термоелектрики (ТЕ). Бібл. 25, рис. 9, табл. 4.*

**Ключові слова:** термоелектрика; академік Е.Х. Ленц; правило індукції Ленца, закон Джоуля-Ленца, ефект Пельтьє, максимальна потужність термопар, автомобільні термоелектричні генератори.

### **Вступ**

Санкт-Петербурзька Академія наук (СПб АН) із часів свого заснування (1724) спеціалізувалася на природничо-наукових дослідженнях, багато з яких виконувалось на стику різних наук [1-3]. Зокрема, в 1745 – 1803 співробітниками СПб АН були досліджені перехресні ефекти «електрика – тепло», що спостерігалися у термоелектрично активних середовищах – деяких діелектриках та рідких електролітах [4-7]. Акад. Г.-В. Ріхман (1711 – 1753) докладно досліджував термоелектретний ефект у сірці й смолах (1746). Акад. М.В. Ломоносов (1711 – 1765) описав складні термоелектричні явища в атмосфері Землі, що визначають заряд хмар (1753) [4, 5]. Акад. Ф.Т.У. Епінус (1724 – 1802), запрошений для роботи в СПб АН з Німеччини (1757), пояснив піроелектричний ефект у турмаліні, виявлений ним в 1756р. [6]. У свою чергу, акад. В.В. Петров (1763 – 1814) спостерігав (1804) термоелектричні ефекти в гальванічних елементах (ГЕ) типу «метал – електроліт – метал» зі змішаною електронно-іонною провідністю [7].

На початку XIX сторіччя науково-технічна революція в Європі охопила енергетику, засоби зв'язку (телеграф) і транспорт (залізниці) [8]. Відповідно загострився інтерес дослідників до нових областей вчення про електрику – електромагнетизму, електродинаміки, електромагнітної індукції. Новий імпульс розвитку одержало також вчення про термоелектрику [9, 10].

У 1821 році Т.Й. Зеєбек (1770 – 1831), працюючи в Йені (Німеччина), виявив термоелектричний ефект у металевих термопарах ( $Bi - Cu$  та  $Bi - Sb$ ), що виникає при нагріванні одного зі спаїв термопар. Виявлення термоелектрики в провідних середовищах<sup>1</sup> підвищило інтерес до проведення подальших досліджень у даній області [8-13]. В 1834 Ж. Пельтьє (1785 – 1845) (Франція), досліджуючи термопари  $Bi-Sb$ , установив, що при пропусканні електричного струму

---

<sup>1</sup> «Цієї чудової форми електрики» – за словами М. Фарадея [14]. На відміну від термоелектриків – діелектриків і ГЕ, які працюють в режимі «зарядка – розрядка», джерела струму на основі металевих термопар працюють в безперервному режимі, що становить значний практичний інтерес [13].

через термопару залежно від напрямку струму її робочий спай міг не тільки нагріватися, але й охолоджуватися [8 – 10]. Нарешті, в 1856 У. Томсон (Кельвін) (1824 – 1907) виявив третій термоелектричний ефект (ефект Томсона), пов'язаний з виділенням (поглинанням) додаткового тепла в провідниках зі струмом при наявності в них градієнтів температури [8 – 10].

Дана робота є продовженням досліджень з історії розвитку термоелектрики в Росії [4 – 7]. Нижче розглянуті роботи в області термоелектрики, виконані в 1833 – 1884 акад. СПб АН Е.Х. Ленцем (1804 – 1865)[180416] і його учнями - чл. кор. Спб АН-Х.Е. Ленцем (сином) (1833 – 1903) і М.П. Авенаріусом (1835 – 1895) [9.12, 17].

### Коротка історична довідка

Емілій Христіанович Ленц (рис. 1) народився в родині обер-секретаря міського магістрату Дерпту (Юр'єв, нині Тарту, Естонія) Християна Гейнріха Фрідріха Ленца († 1817). Родина належала до стародавнього остзейського роду. Після смерті батька за підтримки лютеранської громади Дерпту він в 1821 вступив на природничо-науковий факультет місцевого університету, відкритого в 1802 імператором Олександром I [3,12,15].<sup>2</sup>



*Рис. 1. Ленц Емілій Христіанович (нім. Heinrich Friedrich Emil Lenz) (1804, Дерпт – 1865, Рим). Навчався в Дерптському університеті. В 1827 захистив дисертацію в Гейдельберзькому університеті. С 1828 – ад'юнкт, а з 1834 р. – академік СПб АН. Завідуючий Фізичним кабінетом СПб АН (1830 – 1865). Професор кафедри фізики та фізичної географії СПб університету. (1836 р.), Декан фізико-математичного факультету (1840 р.), Ректор (1863 р.) [11, 12]. Таємний радник [2]. (Офіційний портрет РАН [3]).*

Учителем і наставником Е.Х. Ленца був ректор університету – відомий фізик, Є.І. Паррот (рис. 2), що перебував у дружніх відносинах з імператором Олександром I.<sup>3</sup> В 1823 Паррот, що оцінив здатності Ленца до наук, рекомендував його як фізика-дослідника для участі у навколосвітній експедиції капітана Отто Євстафієвича (Оттона Августовича) фон Коцебу (1788-1846) на військовому шлюпі «Предприятие» (1823-1826) [18]. Для потреб експедиції Паррот і Ленц у короткий строк спільно розробили нові наукові прилади: лебідку, глибиномір і батометр (прилад для узяття проб води й визначення її температури на різних глибинах) [15].<sup>4</sup>

<sup>2</sup> Дерптський університет (колишня. Academia Gustaviana) був заснований в 1644 шведським королем Густавом I Адольфом і припинив своє існування після Північної війни в 1712. Відновлено за розпорядженням (1799) імператора Павла I (1754 – 1801) у зв'язку з заборонаю російським студентам навчатися за кордоном.

<sup>3</sup> Є.І. Паррот вперше описав явище осмосу, розробив конструкції медичних термометрів, широко використовуваних дотепер. Реорганізував фізичний кабінет СПб АН (1830 – 1840) [1, 12].

<sup>4</sup> Відомий відгук Є.І. Паррота про Е.Х. Ленца: «Для старості відрядно підготувати молодих вчених, які нас заміщають і допомагають нам з таким мистецтвом і люб'язністю, які неодноразово вже проявив Е.Х. Ленц» (1840).

За час експедиції Ленц провів безліч океанографічних, метеорологічних і геофізичних досліджень. Він брав проби води з різних глибин, займався визначенням її солоності, густини, температури, вивчав океанічні течії. У результаті ним отримано залежності солоності морської води від сили вітрів і кількості сонячного світла: наприклад, на екваторі, при найбільшій кількості сонячного світла, вітри не сильні, пара, що утворилась під час випаровування води, залишається над поверхнею моря й перешкоджає подальшому випаровуванню. Тому на екваторі солоність води менше, ніж на північ та на південь від нього, де дують пасати [15].

Також Ленц установив, що причиною виникнення океанічних течій є не тільки вітри, як вважалося раніше, але й відмінності в густині води на різних широтах. Крім того, вдалося показати, що глибинні води можуть охолоджуватися до температур нижчих від  $+4^{\circ}\text{C}$ . Вивчаючи атмосферні процеси, Ленц особливу увагу приділяв дії енергії сонячного світла, яке називав їх головною причиною [15].



*Рис. 2. Паррот Єгор Іванович (нім. Parrot Георг Фрідріх фон) (1767 герцогство Вюртемберг – 1852, Гельсінгфорс), ректор Дерптського (Юр'ївського) університету (1801), член-кореспондент (1811) і академік СПб АН з прикладної математики (1826) і з фізики (1830), почесний член (1840). Завідувач Фізичним кабінетом СПб АН (1830 – 1840). Дійсний статський радник. (З літографії в Юр'ївському університеті).*

Ленц повернувся з експедиції досвідченим і вмілим фізиком-експериментатором. Він оселився у Санкт-Петербурзі, присвятивши наступний рік обробці отриманих результатів. Океанографічні дослідження вченого стали темою дисертації, яка була успішно захищена ним в 1827 році у Гейдельберзькому університеті. У лютому 1828 року вчений подав у СПб АН доповідь: «Фізичні спостереження, зроблені під час кругосвітньої подорожі під командуванням капітана Отто фон Коцебу в 1823, 1824, 1825 і 1826 рр.» [11, 15], у результаті у травні 1828р. Ленца одноголосно обрали ад'юнктом СПб АН з фізики. У 1829 – 1830рр. Ленц взяв участь в експедиції на Ельбрус. Через глибокий сніжний покрив досягти вершини не вдалося (залишилося 600 футів). Однак у досягнутій точці підйому Ленц зробив виміри атмосферного тиску, на підставі яких приблизно встановив висоту вершини (5642 м). У травні 1830 року Ленц повернувся до Санкт-Петербургу, де був обраний екстраординарним академіком [11, 15].

Експериментальні дослідження в області електрофізики Е.Х. Ленц розпочав у 1831р., роботи виконувалися у Фізичному кабінеті СПб АН [1, 11, 15]. Основні праці Е.Х. Ленца в області електрофізики представлені у табл.1. Знаком (\*) у табл. 1 відзначені праці, що мають безпосереднє відношення до термоелектрики, інші відносяться до джерел струму, які широко використовуються для живлення термопар.

### **Основні результати робіт Е.Х. Ленца в області електрофізики**

**Перевірка закону Ома.** В 1831 Ленцем був сконструйований чутливий гальванометр, що дозволив підтвердити справедливість основного закону електричних кіл – закону Ома, виявленого Г.С. Омом (1787 – 1854) в 1826 (1, табл.1). Вважається, що багато в чому завдяки результатам



високоточних вимірів, проведених Ленцем, закон Ома одержав остаточне визнання серед фізиків [12, 15].

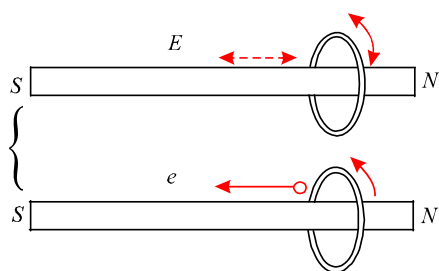
**Правило індукції Ленца.** В 1831 М. Фарадей (1791 – 1867) відкрив явище електромагнітної індукції [14]. Довідавшись про це відкриття, Ленц відразу ж почав дослідження, метою яких було визначення загальних закономірностей цього явища. (2, табл. 1) [15]. Ленца цікавило встановити загальне правило для напрямку індукційного струму, яке М. Фарадей визначив стосовно до різних окремих випадків взаємодії магнітів, що рухаються, із провідниками, а також провідників зі струмом один з одним.

Таблиця 1

*Основні результати робіт Е.Х. Ленца (1804 – 1865) по електромагнетизму й термоелектриці<sup>5</sup>*

№	Рік	Роботи	Формула	Посилання
1	1831	Перевірка закону Ома*	$I=U/R$	[15]
2	1833	Правило індукції Ленца*	$E= - \Delta\Phi/ \Delta t$	[8, 15]
3	1833	Принцип еквівалентності електричних машин	-	[11]
4	1835	Температурна залежність електроопору металів (Cu, латунь, Fe, Pt, Ag, Au, Pb, Sn) *	$R \sim R_0 \Delta T$	[8, 15]
5	1838	Підтвердження існування ефекту Пельтьє й замороження води за допомогою термопари Bi – Sb*	-	[16]
6	1842 1843	а) Закон Джоуля - Ленца * б) Правило Ленца (½) для максимального виділення тепла на навантаженні*	$Q = I^2 R$ $R = r$	[10,15] [10, 15]
7	1847	Реакція якоря електромагнітних машин (Разом з Б.С. Якобі (1801 – 1804))	-	[15]
8	1847	Досліди по поляризації електродів ГЕ (Разом з А.С. Савельєвим (1820 – 1860))	-	[15]

Ленц повторив досліди М. Фарадея (рис. 3) і знайшов правило, пізніше назване його іменем.<sup>6</sup>



*Рис. 3. Схеми дослідів Ленца по індукції з постійними магнітами й круговими провідниками, що складаються з 20 витків оплетеного мідного дроту [15].*

Згідно із правилом Ленца (2, табл. 1), індукційний струм має такий напрямок, що створений ним потік магнітної індукції через площу, обмежену контуром, прагне компенсувати зміну потоку  $\Delta\Phi$ , яку викликає даний струм. Пізніше з'ясувалося, що правило Ленца має більший ступінь

<sup>5</sup>Тут:  $I$ ,  $U$  і  $R$  – струм, напруга і опір кола;  $E$  – напруга індукції;  $\Phi$  і  $t$  – магнітний потік і час;  $R_0$  – опір металу при кімнатній температурі;  $\Delta T$  – зміна температури;  $Q$  – тепло, що виділяється на навантаженні;  $r$  – внутрішній опір джерела струму.

<sup>6</sup>М. Фарадей у своїх працях щодо електромагнітної індукції ніколи не посилався на роботи Ленца [14].

загальності й пов'язане із законом збереження й перетворення енергії, а також із принципом стійкості термодинамічних систем.

В 1847р. Г.Л.Ф. Гельмгольц (1821 – 1894) математично обґрунтував закон збереження енергії й показав, що правило Ленца є наслідком цього закону в області електромагнітних явищ. В 1884-1887рр. правило Ленца було узагальнено А. Ле-Шательє (1850 – 1936) на хімічні реакції, а К.Ф. Брауном (1850 – 1918) – на різні фізичні явища [12]. Згідно із принципом Ле-Шательє – Брауна (ЛШБ), якщо на систему, що перебуває в стійкій рівновазі, впливати ззовні, змінюючи яке-небудь із умов рівноваги (температуру, тиск, електромагнітне поле), то в системі підсилюються процеси, спрямовані на компенсацію зовнішнього впливу. Принцип ЛШБ застосований до рівноваги будь-якої природи: механічної, теплової, хімічної, електричної. Він широко використовується також в області термоелектрики [9].

**Принцип оборотності електричних машин.** У 1833р. Ленц виявив можливість оборотного перетворення магнітоелектричної машини в електродвигун (3, табл. 1) [11]. Перетворення електричної машини (генератора) в електродвигун здійснюється її простим підключенням до джерела струму, зворотне перетворення – механічним обертанням ротора електродвигуна. Оборотність електричних машин пояснюється однаковою конструкцією перетворювачів електричної енергії в механічну енергію й механічної енергії в електричну енергію. Зараз це відкриття Ленца широко використовується в електротехніці, наприклад, для електродинамічного гальмування поїздів.

**Температурна залежність електричного опору металів.** В 1835 Ленц провів високоточні виміри температурної залежності електричного опору  $R$  ряду металів. (латуні,  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Pt$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ) (4, табл.1) [8, 11]. Він показав, що при збільшенні температури вище кімнатної опір  $R$  металів збільшується, а при охолодженні – зменшується за лінійним законом. Згідно М. Лауе [8], зменшення опору  $R$  металів при зниженні температури, виявлене Ленцем, було новим і несподіваним відкриттям в області електропровідності, що стимулювало подальші дослідження з фізики низьких температур. Пізніше Г. Камерлінг-Оннесом (1853 – 1926) було показано, що в  $Au$ ,  $Ag$ , і  $Cu$  є деякий «залишковий» опір  $R_0$ , який не перетворюється у нуль зі зниженням температури. З іншого боку, в  $Hg$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Tl$  і деяких інших металів було виявлене явище надпровідності – зникнення опору електричному струму ( $R = 0$ ) нижче деякої критичної температури  $T_c$  (1913) [8, 10, 12].

**Перевірка ефекту Пельтьє.** В 1834р. Жан Шарль Атанас Пельтьє (1785 – 1845) виявив новий термоелектричний ефект, зворотний до ефекту Зеебека. Ефект полягав в одночасному нагріванні та охолодженні різних спаїв термопари при пропусканні через неї електричного струму [8, 10]. Для дослідів Пельтьє використовував термопару у вигляді хреста (рис. 4а), спаяну з різнорідних металів  $n-n$ -  $Bi$  і  $p-p$ -  $Sb$ . (Тут  $n-n$ - і  $p-p$ - позначають електронний і дірковий тип провідності матеріалів). Через кінці  $A$  і  $C$  хреста (рис. 4а) Пельтьє пропускав електричний струм, зміну температури спаю він визначав за показниками гальванометра  $G$ , приєднаного до вільних кінців хреста в точках  $B$  та  $D$ . Залежно від напрямку робочого струму в контурі  $AC$  покази гальванометра  $G$  свідчили про нагрівання, або охолодження робочого спаю.

Сучасники Пельтьє – А.С. Беккерель (1788 – 1878), А.О. Де ла Рів (1801 – 1873) і ін. з недовірою поставились до його дослідів [9]. Сумнів викликали мала величина ефекту (перепад температур  $\Delta T \sim 1$  К), а також нестандартна схема виміру  $\Delta T$ , складена без необхідної електричної розв'язки робочих та вимірювальних кіл (рис. 4а). Ленц вирішив повторити досліди Пельтьє з використанням стандартного ртутного термометра (рис. 4б). Результати своїх дослідів (5, табл. 1) він виклав у журналах СІПБ АН «Bulletin Scientifique de l'Academie Imperials des Sciences» [15] і «Бібліотека для читання» (рис. 5) [16].

Для своїх дослідів Ленц використовував прямокутні зразки *Bi* і *Sb* довжиною  $4\frac{1}{2}$  англійських дюйма (12.7 см), шириною й висотою 4 лінії (10.16 мм), маса термопари досягала 215.8г. Термоелектричні характеристики гілок термопари *Bi* / *Sb* наведені в табл.2 [19]. На першому етапі досліджень використовувалась вимірювальна схема Пельтьє (рис. 4а), для чого гілки термопари *Bi* і *Sb* спаювалися оловом по середині. Джерелом струму в цьому досліді слугував гальванічний елемент (ГЕ) Вольта з електродами з *Zn* і *Pt*, подібний по параметрах з ГЕ, використаним Пельтьє (ЕРС  $E = 1.1$  В). Ефекти охолодження та нагрівання робочого спаю термопари фіксувалися гальванометром, а також за допомогою ртутного термометра Реомюра з кулькою невеликого діаметра ( $D = 2$  лінії ( $\sim 5.12$  мм)) (рис. 4). Результати досліджень (табл. 3) показали, що ефект охолодження, який спостерігався Пельтьє за допомогою схеми (рис. 4а), дійсно існує, однак він досить малий ( $\Delta T \sim 0.84$  К). При зміні напрямку струму  $I$  робочий спай термопари нагрівався ( $\Delta T \sim 3.96$  К) (табл. 3).

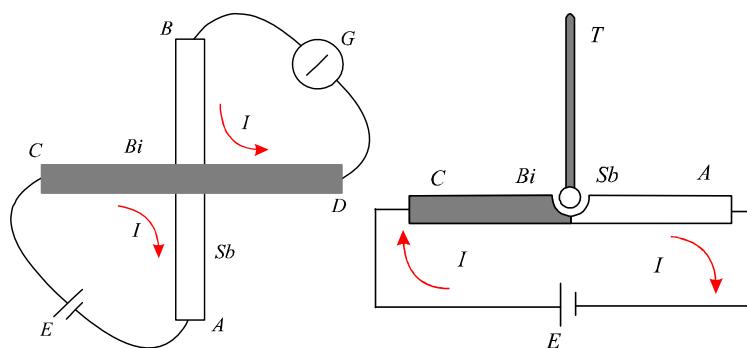


Рис. 4. Термоелектричний хрест Пельтьє (*Bi* – *Sb*) (а) [9] і схема Ленца з ртутним термометром  $T$ (b), відновлена нами за словесним описом, даним в [16]. Полярність напруг і напрямок струмів в контурах (стрілки) схем відповідає ефекту охолодження робочого спаю термопар.

Ленц пояснив малі значення  $\Delta T$  підведенням тепла до робочого спаю термопари з боку вимірювальних кінців хреста (рис. 4а.). У результаті він відмовився від вимірювальної схеми (рис. 4а) і запропонував свою оригінальну схему вимірів ефекту Пельтьє, де гілки термопари спаювалися торцями (рис. 4b). У районі робочого спаю отриманої термопари висвердлювалося заглиблення для термометра (рис. 4b). Живлення схеми проводилося від елемента Вольта з електродами з *Zn* і *Pt* підвищеної потужності (площа пластин становила 1 квадратний фут ( $\sim 900$  см<sup>2</sup>)). За допомогою схеми (рис. 4b) Ленцу вдалося підвищити  $\Delta T$  до  $\sim 3.5$  К (табл. 3) і вперше продемонструвати заморожування краплі води за допомогою ефекту Пельтьє. Для цього крапля води вмшувалась у заглиблення на робочому спаї термопари (рис. 4b). Гілки термопари охолоджувалися за допомогою снігу до температури  $T \sim 0^{\circ}\text{R}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) і витримувалися за цієї температури протягом 10 хв. Потім вмикався струм необхідного напрямку, час замерзання краплі води після ввімкнення струму становив 3 хв [16].

Становить інтерес порівняння результатів дослідів Ленца з теоретичними оцінками величини ефектів охолодження в дослідях (рис. 4) у рамках сучасної теорії термоелектричних охолоджувачів [20]. Максимальну величину перепаду  $\Delta T_{\text{max}}$  розраховували за формулою  $\Delta T_{\text{max}} = \frac{1}{2} Z_0 T_1^2$ , де  $Z_0 = (\alpha_{Sb} - \alpha_{Bi})^2 / [(\rho_{Sb} \kappa_{Sb})^{1/2} + (\rho_{Bi} \kappa_{Bi})^{1/2}]^2$  – термоелектрична добротність термопари,  $\alpha$ ,  $\rho$  та  $\kappa$  з відповідними індексами – термоЕРС, питомий електроопір та теплопровідність гілок,  $T_1$  – абсолютна температура холодного спаю (табл. 1).

Оптимальний робочий струм термопар визначали зі співвідношення  $I_0 = \alpha T_1 / R_0$ , де  $R_0 = L(\rho_{Sb} / S_{Sb} + \rho_{Bi} / S_{Bi})$  – електроопір термопари,  $L$  – довжина віток,  $S_{Sb}$  і  $S_{Bi}$  – їх поперечний переріз.

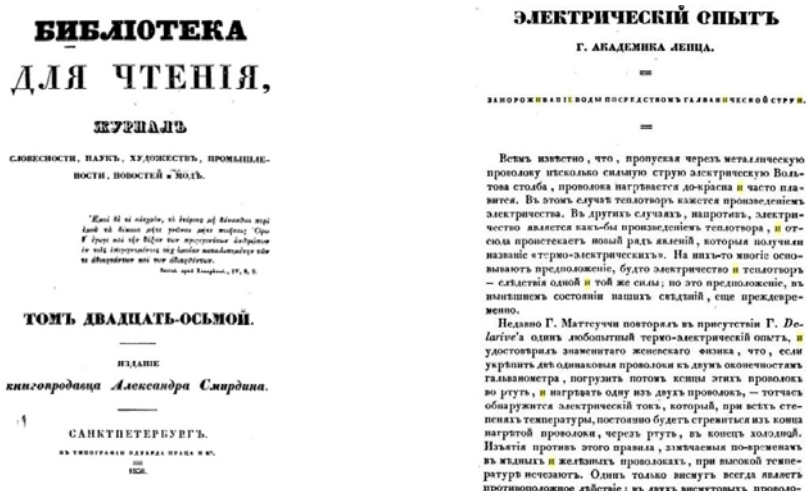


Рис. 5. Перші сторінки статті «Електричний дослід п. академіка Ленца. Заморожування води гальванічним струменем», опублікованої в журналі «Бібліотека для читання» (1838) [16].

Струми в термопарах (рис. 4) оцінювали за законом Ома:  $I = E/R$ . Тут  $E = 1.1 \text{ В} - \text{ЕРС}$ . ГЕ,  $R = r_{\text{ГЕ}} + R_0$  – повний опір електричного кола,  $R_0$  – опір термопар,  $r_{\text{ГЕ}} = l/(\sigma s)$  – опір електроліту,  $l \sim 5 \text{ см}$  – відстань між пластинами ( $\text{Zn}$  і  $\text{Pt}$ ) ГЕ,  $\sigma = 1/\rho = 0.653 \text{ См/см}$  ( $20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) – питома провідність електроліту [21],  $s$  – площа пластин ГЕ, яка покладалася рівною  $20 \text{ см}^2$  у досліді (рис. 4а) і становила квадратний фут ( $929 \text{ см}^2$ ) у досліді (рис. 4b) [16].

Таблиця 2

Термоелектричні характеристики віток термопар  
*Bi-Sb*, дослідженої Ленцем [19]

Зразок	термоЕРС $\alpha$ , мкВ/К	Питомий опір, $\rho \cdot 10^6$ , Ом.см	Питома теплопровідність, $\kappa$ , Вт/(м К)	Термоелектрична добротність матеріалів, $Z \cdot 10^{-3}$ , 1/К
<i>Bi</i>	-68	110	7.9	0.53
<i>Sb</i>	35	39	24	0.13

Наведені оцінки показують, що відносно малі значення  $\Delta T$ , котрі спостерігалися Ленцем у досліді (рис. 4), пов'язані з порушенням умов оптимізації термопар за перерізом  $S_{\text{Sb}}/S_{\text{Bi}}$  та за робочим струмом  $I$  (табл. 3). Згідно табл. 3, робочий струм термопар  $I$ , використаний Ленцем при охолодженні в досліді (рис. 4а), був меншим, а в досліді (рис. 4b) – більшим за оптимальний. В останньому випадку термопара працювала в «імпульсному режимі» [20], тому згодом величина  $\Delta T$  зменшувалася [16]. Це пояснює, чому при заморожуванні краплі води в досліді (рис. 4b) Ленц фіксував температуру спаю поблизу  $T \sim 0^\circ \text{R}$  ( $0^\circ \text{C}$ ). У свою чергу, через порушення оптимізації по перерізу (табл. 3) вісмутова вітка термопар сильно нагрівалася в порівнянні із сурм'янистою віткою [16]. Це знижувало величину  $\Delta T$  у випадку охолодження, та суттєво збільшувало  $\Delta T$  у випадку нагрівання (табл.3). Усі ці ефекти помітив і описав Ленц [16].

У процесі проведення дослідів (рис.4) Ленц установив напрямки струму  $I$ , за яких на робочому спаї термопар спостерігався ефект охолодження, або нагрівання [16]. Згідно [16], охолодження робочого спаю термопар спостерігалося, коли гальванічний струм ішов від вісмуту ( $n$ -тип) до сурми ( $p$ -тип) (рис. 4).

Таблиця 3

Ефекти Пельтьє, досліджені Ленцем на термопарі Bi-Sb [16], у порівнянні з теорією [20].

№	Експеримент і теорія	Перепад температур $\Delta T^0 R$ (К) у випадку охолодження	Перепад температур $\Delta T^0 R$ (К) у випадку нагрівання	Термоелектрична добротність термопар, $Z_0, 10^{-3} \text{K}^{-1}$	$r_{TE}, \text{Ом}$	Умови оптимізації	
						Робочий струм, А	Перебір $S_{Sb}/S_{Bi}$
1	Дослід Ленца за схемою Пельтьє (рис. 4а)	0.7 (0.84)	3.3 (3.96)	0.019	0.38	2.8	1
2	Дослід Ленца за схемою (рис. 4b)	2.9 (3.48)	48 (57.6)	0.088	0.033	29.7	1
3	Теорія [20]	10.7 (12.8)	-	0.284	-	17	0.35

При проходженні струму в протилежному напрямку робочий спай термопар нагрівався. При цьому напрямку струму  $I$ , необхідний для спостереження ефекту охолодження робочого спаю термопар (рис. 4), збігався з напрямком струму, що виникає в замкненому колі термопар при нагріванні її робочого спаю. Цей збіг не був випадковим, він пояснюється принципом Ле-Шательє – Брауна, згідно з яким струм  $I$ , викликаний нагріванням робочого спаю термопар, викликає охолодження цього спаю [22].

**Закон Джоуля – Ленца.** В 1842 – 1843 Ленц провів серію експериментів по вивченню теплової дії електричного струму (6, табл. 1). Досліди проводилися з мідним, залізним, платиновим й нейзильберовим дротом на установці (рис. 6). Результатом цієї роботи стала стаття: «Про закони виділення тепла гальванічним струмом», у якій Ленц виклав встановлений ним закон теплової дії струму [15]. Згідно із цим законом:

1. «Нагрівання дроту гальванічним струмом пропорційне опору дроту».
2. «Нагрівання дроту гальванічним струмом пропорційне квадрату величини струму для нагрівання». ([15], с. 441).
3. «При найвигіднішому для виділення тепла обладнанні опір дроту, що нагрівається,  $R$  повинен бути рівним опору гальванічної батареї  $r$ », що становить  $\frac{1}{2}$  від повного опору ланцюга. («Виділення тепла в дротах». Повідомлено 11 серпня 1843 р., с. 443).

$$R = r = \frac{1}{2}(R + r). \quad (1)$$

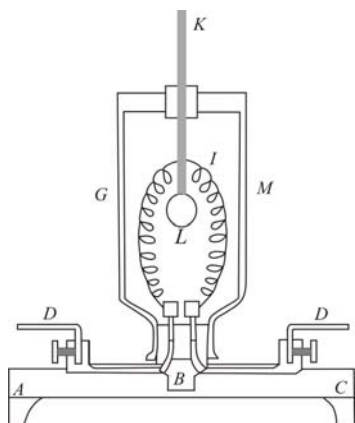


Рис. 6. Установка Ленца для дослідження виділення тепла в дротах.

$A, B, C$  – деталі основи;  $D$  – струмопідводи ( $Pt$ );  
 $GM$  – скляна колба з спиртом;  
 $KL$  – ртутний термометр;  $I$  – досліджуваний дріт. Живлення установки здійснювалось від батареї Данієля (24 пари) через Вольт-агометр (реостат) [15].

Висновки Ленца 1 і 2 по тепловій дії струму були вже відомі науковій громадськості, до них в 1841 прийшов англійський фізик Д. П. Джоуль (1818 – 1889) [8, 10]. Ці висновки Джоуля Ленц підтвердив з високою точністю. Із цієї причини закон теплової дії струму носить ім'я обох учених [15]. У свою чергу, висновок 3 і співвідношення (1), отримані Ленцем при дослідженні виділення тепла в дротах, були найвищою мірою оригінальними [10]. Ленц припустив, що правило (1/2) (1) носить універсальний характер і його «можна довести для всієї області гальванізму» ([15], с. 443).

Пізніше було встановлено, що правило (1/2) (1) пов'язане з екстремальними принципами термодинаміки, що визначають максимальну корисну потужність  $W_{\max}$ , яку можна одержати від джерела струму в замкнутому електричному колі (рис. 7) [22]. У [23,24] правило Ленца (1/2) було узагальнено на теплові кола ( $\Psi = \zeta / \zeta_i = 1$ , тут  $\zeta$  і  $\zeta_i$  – опір теплового навантаження й внутрішній опір джерела тепла), а в роботах [20, 21] – одночасно на електричні й теплові кола термоелектричних генераторів (ТЕГ). Було показано, що при роботі ТЕГ у режимі максимальної потужності ( $W_{\max}$ ) оптимальні співвідношення їх електричних і теплових опорів можуть суттєво відхилитися від правила Ленца (1/2) - ( $R/r \geq 1, \zeta / \zeta_i \geq 1$ ) (тут  $\zeta_i = \zeta_r + \zeta_{sm} + \zeta_{sm}$ ) через їхню взаємодію один з одним. У результаті й електричні, і теплові параметри ТЕГ вимагають додаткової оптимізації. При цьому в оптимізованому режимі  $W_{\max}$  у ТЕГ зберігаються два інваріанти правила Ленца:  $U^{xx}/2$  і  $\Delta T^{xx}/2$  – перепади напруги й температури на вітках термопар, відповідні до режиму хх. ТЕГ.<sup>7</sup> Застосування узагальненого правила Ленца до автомобільних термоелектричних генераторів (АТЕГ) дозволило зв'язати їхню низьку ефективність з особливостями теплообміну на межі «вихлопні гази / АТЕГ» [25].

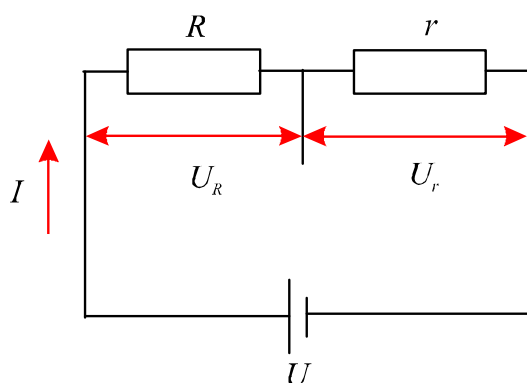


Рис.7. Електрична схема, що ілюструє застосування правила Ленца (1/2) до замкнутих кіл, що працюють в режимі максимальної потужності:  
 $R = r, U_R = U_r = U / 2$ . Тут:  $U i r$  – ЕРС і внутрішній опір джерела струму,  
 $R$  – опір навантаження.

**Реакція якоря електромагнітних машин.** Особливе місце в науковій діяльності Е.Х. Ленца займало співробітництво з академіком Б.С. Якобі, результатом якого стала їхня спільна робота «Про закони електромагнітів» (1838 – 1844), де викладені методи розрахунків електромагнітів в електричних машинах (6, табл. 1) [15]. Працюючи разом, учені встановили існування в магнітоелектричних машинах так званого «ефекту реакції якоря» (ЕРЯ). Причиною ЕРЯ було явище електромагнітної індукції, що виникає при розмиканні колектора електричного генератора [15]. У результаті дії ЕРЯ струм, вироблюваний генератором, виявлявся нестабільним, що робило генератори мало придатними для застосування у гальванопластиці, яка активно розвивалась в той час Б.С. Якобі. Для боротьби з ЕРЯ Ленц і Якобі запропонували зсунути щітки генератора відносно центру пластин колектора. Це дозволило суттєво знизити завади й наблизити вироблюваний струм до постійного струму [15].

<sup>7</sup> Режим роботи ТЕГ: 1) «короткого замикання» (к.з.) ( $R = 0$ ); 2) «холостого ходу» (х.х.) ( $R = \infty$ ); 3) «максимальна потужність»  $W_{\max}$  ( $R = r$ ); 4) максимальний ККД  $\eta_{\max} = (W/Q_z)_{\max}$  (тут  $W$  – корисна потужність,  $Q_z$  – вхідний тепловий потік ТЕГ).

*Таблиця 4*

Розрахунки параметрів ТЕГ у різних режимах без врахування (I) і з врахування (II) теплового правила Ленца (1/2) [24, 25]<sup>8</sup>

№	Режим	$\Delta T$	$M=R/r$	$U_R$	$I$	$W$
I	Х. х.	$\Delta T$	$\infty$	$U$	0	0
	К. з.	$\Delta T$	0	0	$U/r$	0
	$W_{max}$	$\Delta T$	1	$U/2$	$U/(2r)$	$U^2/(4r)$
II	Х. х.	$\Delta T_{xx} = 1/2 \Delta T$	$\infty$	$U$	0	0
	К. з.	$\Delta T_{xx}/A$	0	0	$U/r$	0
	$W_{max}$	$1/2 \Delta T$	$A = \Psi = M_0$	$U/2$	$U/(2r M_0)$	$(U)^2/(4r M_0)$

**Дослідження поляризації електродів гальванічних елементів.** До 70- х років XIX століття найпоширенішими джерелами струму при фізичних дослідженнях були гальванічні елементи, що відрізняються своєю нестабільністю. Причина нестабільності була довгий час незрозумілою сучасникам. Дійсно, з одного боку, у результаті хімічної реакції на клеммах розімкнутого ГЕ встановлювалася напруга  $U \sim 1$  В, яка залишалася постійною протягом тривалого часу. Однак, при замиканні кола ГЕ на зовнішнє навантаження величина ЕРС  $E$  швидко зменшувалася. Як виявилось, усередині ГЕ починав посилено виділятися водень, що покриває поверхню пластинок шаром пухирців. Цей шар у результаті поляризації пластин зменшував напругу на клеммах ГЕ. Було показано, що чим більше розрядний струм, тим сильніше розвивається поляризація й тим швидше зменшується напруга ГЕ. Перший слабко поляризований ГЕ в 1829 запропонував А.С. Беккерель (1788 – 1888) [12]. В 1847 Е.Х. Ленц разом з А.С. Савельєвим продовжили дослідження поляризації ГЕ. Для усунення поляризації було запропоновано вводити в ГЕ речовини-деполяризатори, здатні поглинати водень. Зараз деполяризатори – обов'язкові компоненти всіх хімічних джерел струму.

## Висновок

Академік Е.Х. Ленц вважається одним з найвидатніших російських учених XIX століття в області електрики й магнетизму [1, 11]. Найголовніші результати його досліджень викладено у всіх підручниках фізики [10-12]. Успіхи Е.Х. Ленца в наукових дослідженнях визначалися рядом факторів. Це високий рівень теоретичної підготовки в комбінації з експериментальною майстерністю, а також педагогічний талант, що дозволяв Ленцу викладати свої роботи в гранично короткій і зрозумілій формі. Ленц не був ученим-одинаком, до своїх робіт він залучав співробітників Фізичного кабінету, професорів Університету (А.С. Савельєва та ін.), академіків СПб АН (Є.І. Паррота, Б.С. Якобі й ін.) [1, 11, 12].

У процесі роботи Ленц концентрував зусилля на вузькій області досліджень, що дозволяло йому глибоко проникати в суть досліджуваної проблеми. У підсумку багато результатів його досліджень мали характер наукових відкриттів, безсумнівний пріоритет яких визнавався не тільки в

<sup>8</sup> Розрахунки виконані для  $(Z \bar{T}) = 1$ , де  $Z$  – термоелектрична добротність ТЕГ;  $\bar{M}_0 = (1 + Z \bar{T})^{1/2}$ ;  $\bar{T} = (T_2 + T_x)/2$ ;  $\Delta T = T_2 - T_x$ ;  $T_2$  і  $T_x$  – температура гарячого і холодних спаїв;  $r = \sum r_k$ ,  $r$  – повний електричний опір ТЕГ (віток, контактів і арматури);  $U$  і  $U_R$  загальна напруга в колі і його частина, падаюча на навантаженні;  $A = 1 + Z T_2 (\zeta_H + \zeta_{sm})/\zeta + Z T_x \zeta_{sm}/\zeta$ ;  $\zeta = \zeta_H + \zeta_{sm} + \zeta_m + \zeta_{cm}$  – повний тепловий опір ТЕГ;  $\zeta_H, \zeta_{sm}, \zeta_m, \zeta_{cm}$  – гарячого і холодного теплообмінників і напівпровідникових віток ТЕГ, і нагрівача,  $\Psi = \zeta_m/\zeta$ ;  $\zeta = (\zeta_H + \zeta_{sm} + \zeta_{cm})$  – тепловий опір джерела тепла і теплопереходів.

Росії, але й за кордоном [8, 10, 11]. Велику кількість друзів і шанувальників свого наукового таланту Ленц мав у Німеччині, де він друкував свої наукові статті в журналі «Анали фізики та хімії», видаваному в Берліні академіком Берлінської АН (1839) і іноземним членом Спб АН (1868) І.Х. Поггендорфом (1796 – 1877) [12, 15].

Будучи прекрасним педагогом, Е.Х. Ленц виховав велику кількість учнів, що працювали у різноманітних галузях науки. Найбільш відомі серед них – хімік Д.І. Менделєєв (1834 – 1907), натураліст К.А. Тімірязєв (1843 – 1920), географ і ботанік Н.Н. Семенов - Тянь-Шанський (1824-1914) та ін. [12, 15]. У додатку 1 наведено роботи двох учнів Е.Х. Ленца – Р.Е. Ленца (сина) і М.П. Авенаріуса, що продовжили дослідження свого вчителя в області термоелектрики [9, 17]<sup>9</sup>.

## Додаток 1

### Учні й послідовники Е.Х. Ленца у галузі термоелектрики

Р.Е. Ленц (син) (рис.8) провів високоточні дослідження впливу температури на теплопровідність металів (1869) [3, 9]. У 1883р. він показав можливість використання термопар для дистанційного вимірювання температур на великих відстанях (до 5 км). Досліди проводилися із дрововими термопарами *Fe/Ag*, точність вимірювання різниці температури становила ~ 0.01 К. У цей час аналогічний метод застосовується, наприклад, для дистанційного вимірювання температур у глибоких шахтах і шпарях. [9]. М.П. Авенаріус (рис. 9) в 1863 одержав емпіричним шляхом формулу для ЕРС металевих термопар при великих  $\Delta T$  [9, 17]:

$$E = (t_2 - t_1)[b + c(t_1 + t_2)] = \alpha(t_2 - t_1) + \beta(t_2^2 - t_1^2) \quad (2)$$

Потім він вивів свою формулу теоретично, вважаючи, що ЕРС  $E$  термоелектричного кола визначається тільки контактними різницями потенціалів металів  $e = a + bt + ct^2$  на спаях диференційної термопари, що перебувають при різних температурах  $t_1 < t_2$ . (Тут:  $\alpha = \alpha_p - \alpha_n$ ,  $\alpha_p$  і  $\alpha_n$  – коефіцієнти Зеебека термопари й віток  $p$ - і  $n$ - типів провідності,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  - коефіцієнти, різні для різних матеріалів).

Пізніше у своїй роботі «Про електробуджуючу силу термоелектричних елементів з погляду механічної теорії тепла» Авенаріус при виведенні формули (2) урахував ефект Томсона у вітках термопар [17]. На необхідність такого врахування першим звернув увагу (1874) П.Т. Тет (1831 – 1901) – професор Королівського коледжу в Белфасті (1854 – 1860).

Згідно з формулою Авенаріуса (2), залежно від величини й знака коефіцієнта  $\beta$  термопар, спостерігаються температурні залежності  $E = f(T)$  трьох типів. За  $\beta = 0$  з виразу (2) одержуємо лінійну залежність  $E = \alpha(t_2 - t_1)$  (закон А.С. Беккереля (1788 – 1878)) (приклад – термопари *Ni, Ir, Au – Fe* поблизу кімнатної температури). За  $\beta > 0$  для залежності  $E = f(T)$  маємо параболічну криву, (приклад – термопари нейзльбер – залізо), а за  $\beta < 0$  – гіперболічну криву з максимумом при температурі  $t_m$ , і зі зміною знака  $E$  в області високих температур (термопари *Cu-Fe, Mo-Fe* і ін.). В останньому випадку формула (2) могла бути перетворена у вираз  $E = \alpha(t_2 - t_1)[t_m - (t_2 + t_1)/2]$ , що показує, що при  $(t_2 + t_1)/2 \sim t_m$  величина  $E$  і напрямок струму  $I$  у короткозамкненій термопарі міняють знак.

---

<sup>9</sup> Восени 1864 р. у Е.Х. Ленца різко погіршився зір. Для лікування він поїхав до Риму. Зір почав відновлюватися і Е.Х. Ленц вже міг читати і писати. Але 10 лютого 1865 р. вчений раптово помер від крововилив в мозок. Він похований на одному з лютеранських кладовищ у Римі [15].





*Рис. 8. Ленц Роберт Еміль (1833 – 1903) – фізик, син Е.Х. Ленца. Закінчив СПб університет, читав фізику в технологічному інституті і університеті. Ступінь магістра фізики отримав за дисертацію "Про магнітні аномалії в Фінській затоці" (1862), ступінь доктора – за "Дослідження щодо впливу температури на теплопровідність металів" (1869). Член-кореспондент СПб АН (1876). У 1889 призначений керуючим експедицією заготовки державних паперів. (Офіційний портрет РАН [3]).*

Перевіркою формули Авенаріуса й визначенням констант у ній займалися багато вчених у різних країнах світу [9, 17]. У підсумку було встановлено, що формула Авенаріуса (2) виконується для більшості термоелектричних кіл в області нормальних і високих температур [9].



*Рис. 9. Авенаріус Михайло Петрович (1835, Царське Село – 1895 Київ), фізик, в 1858 закінчив СПб університет. У 1862 – 1864 стажувався у Магнуса в Берліні і Кірхгоффа в Гейдельберзі. У 1865 захистив магістерську дисертацію: "Про термоелектрику" і був призначений на кафедру фізики в Київський університет. У 1866 захистив докторську дисертацію: "Про електричні різниці металів при різних температурах". Член-кореспондент СПб АН (1876). Засновник київської школи фізиків [12,17]. (Офіційний портрет РАН [3]).*

## Література

1. Вавилов С.В. Физический кабинет. Физическая лаборатория. Физический институт Академии Наук за 220 лет. / Вавилов С.В. // УФН. – 1947. – С. 1 – 28.
2. Модзалевский Б.Л. Список членов императорской Академии наук (1725 – 1907). / Модзалевский Б.Л. // – СПб: Типография АН, 1908. – 404 с.
3. Персональный состав АН СССР (1724-1917). Москва. 1974. 480 с.
4. Коржуєв М.А. Исследования Рихмана и Ломоносова в области термоэлектричества (1745 – 1753). / Коржуєв М.А., Темяков В.В. // Термоэлектричество. – 2014. – С. 90 – 104.
5. Коржуєв М.А. Работа сотрудников Физического кабинета Петербургской академии наук по исследованию термоэлектрических эффектов в различных диэлектрических средах. Ч. I – Старт и выход на «мировой уровень». В сб.: Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова. / Коржуєв М.А., Тихомирова О. Ф., Темяков В.В. // Санкт-Петербург – 2015. – С. 535–540.
6. Коржуєв М.А., Тихомирова О. Ф., Темяков В.В. Работа сотрудников Физического кабинета Петербургской академии наук по исследованию термоэлектрических эффектов в различных диэлектрических средах. Ч. II – На «переднем фронте» науки. В сб.: Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой. Санкт-Петербург. 2015. С. 541 – 546.
7. Коржуєв М.А. Работа сотрудников Физического кабинета Петербургской академии наук по иссле-

- дованию термоэлектрических эффектов в различных диэлектрических средах. Ч. III – Период застоя» и новый подъем. В сб.: Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой. / Коржуев М.А., Тихомирова О. Ф., Темяков В.В. // Санкт-Петербург. – 2015. С. 547- 552.
8. Лауэ М. История физики. / Лауэ М. – Москва. 1956. – 232 с.
  9. Буряк А.А. Очерки развития термоэлектричества / Буряк А.А., Карпова Н.Б. 1988. – С. 290.
  10. Льюис М. История физики. / Льюис М. 1970. – 464 с.
  11. Люди русской науки. Под ред. И.В. Кузнецова. Москва. 1961. 600 с.
  12. Храмов Ю.А. Физики. Библиографический справочник. / Храмов Ю.А. – Москва. 1983. – 400 с.
  13. Коржуев М.А. О последовательности открытия основных термоэлектрических явлений. / Коржуев М.А., Катин И.В. // Термоэлектричество. – 2011. – С. 79 – 90.
  14. Фарадей М. Экспериментальные исследования по электричеству. Москва. Т. I. 1947. 848 с. Т. II. 1951. 539 с. Т. III. 1959. 831 с.
  15. Ленц Э.Х. Избранные труды. / Ленц Э.Х. 1950. – 521 с.
  16. Электрический опыт г. академика Ленца. Замораживание воды посредством гальванической струи. Библиотека для чтения. – Санкт-Петербург: А. Смирдина, 1838. – 44 с. – (Раздел «Науки и художества»). – (Т.28).
  17. Гольдман А.Г. Михаил Петрович Авенариус и киевская школа экспериментальной физики / Гольдман А.Г. // УФН Т.44. – 1951. – С. 586–609.
  18. Коцебу О.Е. Новое путешествие вокруг света в 1823 / Коцебу О.Е. – Москва, 1981. – 352 с.
  19. Григорьев И.С., Физические свойства материалов. / Григорьев И.С., Мейликов Е.З., 1991. – 1232 с.
  20. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Анатычук Л.И. – Киев, 1979. – 767 с.
  21. Перельман В.И. Краткий справочник химика. / Перельман В.И.. – Москва: "Химия", 1964. – 623 с.
  22. Базаров И. П. Термодинамика. / Базаров И. П. – Москва, 1991. – 292 с.
  23. Эйнштейн А. Эволюция физики / Эйнштейн А., Инфельд Л.. – Москва, 1948. – 268 с.
  24. Коржуев М.А. Правило Ленца для термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в режиме максимальной мощности / Коржуев М.А. – В сб.: Термоэлектрики и их применения: Под ред. М.И. Федорова. Л.Н. Лукьяновой., 2015. – (Санкт-Петербург.). – С. 447 – 452.
  25. Коржуев М.А. Термодинамические ограничения полезной мощности автомобильных термоэлектрических генераторов и перспективы их использования на транспорте. / Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. // Термоэлектричество. – 2013. – С. 58 – 75.

Надійшла до редакції 20.02.2017

**Коржуев М. А., канд. физ.-мат. наук, Кретьова М. А., Катин И. В.**

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Ленинский просп., 49, Москва 119991, Россия  
*e-mail: korzhuev@ultra.imet.ac.ru*

### **ВКЛАД АКАДЕМИКА Э. Х. ЛЕНЦА В РАЗВИТИЕ СОВРЕМЕННОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА**

*Рассмотрены работы академика Петербургской Академии Наук Э.Х. Ленца (1804 - 1865) и его учеников - Х.Э. Ленца (сына) (1833-1903) и М.П. Авенариуса (1835-1895), внесшие вклад в развитие современного термоэлектричества (ТЭ). Библ. 25, рис. 9, табл. 4.*

**Ключевые слова:** термоэлектричество, академик Э.Х. Ленца, правило индукции Ленца, закон Джоуля-Ленца; эффект Пельтье, максимальная мощность термопары, автомобильные термоэлектрические генераторы.

**M. A. Korzhuev**  *cand. fiz.-mat. science*, **M. A. Kretova**, **I. V. Katin**

A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science  
Leninskiy prosp., 49, Moscow 119991, Russia  
*e-mail: korzhuev@ultra.imet.ac.ru*

## CONTRIBUTION OF THE ACADEMICIAN E. CH. LENTZ TO THE DEVELOPMENT OF MODERN THERMOELECTRICITY

*The paper is concerned with the works of academician of St. Petersburg Academy of Sciences E.Ch.Lenz (1804 – 1865) and his students – Ch.E. Lenz (son) (1833-1903) and M.P. Avenarius (1835-1895) that contributed to the development of modern thermoelectricity (TE). Bibl. 25, Fig. 9, Tab. 4.*

**Key words:** thermoelectricity, academician E. Ch. Lenz, Lenz's induction rule, Joule-Lenz's law, the Peltier effect, maximum thermocouple power, automobile thermoelectric generators.

### Referens

- 1 Vavilov S.V. (1947). Fizicheskiy kabinet. Fizicheskaya laboratoriya. Fizicheskiy institut Akademii Nauk za 220 let [Physical cabinet. Physical laboratory. Physical Institute of the Academy of Sciences for 220 years]. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk -Physics-Uspekhi*, 28(1), 1 – 50 [in Russian].
- 2 Modzalevskii B.L. (1908). *Spisok chlenov imperatorskoi Akademii nauk (1725-1907) [List of Members of the Imperial Academy of Sciences (1725 – 1907)]*. St-Petersburg: Printing House of the Academy of Sciences [in Russian].
- 3 *Personalnyi sostav Akademii Nauk CCCP (1724-1917) [Personal Composition of the USSR Academy of Sciences (1724-1917)] (1974)*. Moscow [in Russian].
- 4 Korzhuev M.A., Temyakov V.V. (2014). Issledovaniya Rikhmana i Lomonosova v oblasti termoelektrichestva (1745-1753) [Richmann's and Lomonosov's research in the field of thermoelectricity (1745 – 1753)]. *J. Thermoelectricity*, 1, 90 – 104.
- 5 Korzhuev M.A., Tikhomirova O.F., Temyakov V.V. (2015). Rabota sotrudnikov Fizicheskogo kabineta Peterburgskoi Akademii nauk po issledovaniyu termoelektricheskikh effektov v razlichnykh dielektricheskikh sredah. Chast I – Start i vykhod na “mirovoy uroven” [The work of employees of the Physical cabinet of St.Petersburg Academy of Sciences to study thermoelectric effects in different dielectric media. Part I – The start and access to the “world level”. *In.: Thermoelectrics and their applications*. Fedorov M.I., Lukyanova L.N. (Ed.). Saint-Petersburg: PNPI [in Russian].
- 6 Korzhuev M.A., Tikhomirova O.F., Temyakov V.V. (2015). Rabota sotrudnikov Fizicheskogo kabineta Peterburgskoi Akademii nauk po issledovaniyu termoelektricheskikh effektov v razlichnykh dielektricheskikh sredah. Chast II – Na “perednem fronte” nauki [The work of employees of the physical cabinet of St.Petersburg Academy of Sciences to study thermoelectric effects in different dielectric media. Part II – On the “forefront” of science]. *In.: Thermoelectrics and their applications*. Fedorov M.I., Lukyanova L.N. (Ed.). Saint-Petersburg: PNPI [in Russian].
- 7 Korzhuev M.A., Tikhomirova O.F., Temyakov V.V. (2015). Rabota sotrudnikov Fizicheskogo kabineta Peterburgskoi Akademii nauk po issledovaniyu termoelektricheskikh effektov v razlichnykh

- dielektricheskikh sredah. Chast III – Period zastoia i novyi podjom [The work of employees of the Physical cabinet of St.Petersburg Academy of Sciences to study thermoelectric effects in different dielectric media. Part III – The period of stagnation and a new rise]. *In.: Thermoelectrics and their applications*. Fedorov M.I., Lukyanova L.N. (Ed.). Saint-Petersburg: PNPI [in Russian].
- 8 Laue M. (1956). *Istoriya fiziki [History of Physics]*. Moscow: GITTL [in Russian].
  - 9 Buryak A.A., Karpova N.B. (1988). *Ocherki razvitia termoelektrichestva [Essays on the development of thermoelectricity]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
  - 10 Liozci M. *History of Physics*. Moscow: Mir, 1970 [Russian transl].
  - 11 Kuznetsov I.V. (ed). (1961). *Liudi russskoi nauki [Persons of Russian science]*. Moscow: GIF-ML [in Russian].
  - 12 Khramov Yu.A. (1983). *Fiziki. Bibliograficheskii spravochnik [Physicists. Bibliographical reference]*. Moscow: Nauka [in Russian].
  - 13 Korzhuev M.A., Katin I.V. (2011). *O posledovatelnosti otkrytia osnovnykh termoelektricheskikh effektov [On the sequence of discovery of the basic thermoelectric effects]*. *J.Thermoelectricity*, 3, 79 – 90.
  - 14 Faraday M. (1947-1959). *Experimental Studies on Thermoelectricity. (Vols.I-III)*. Moscow: AN SSSR [Russian transl.]
  - 15 Lenz E.Ch. (1950). *Izbrannyye Trudy [Selected Works]*. Moscow: AN SSSR [in Russian].
  - 16 *Elektricheskii opyt akademika Lenza. Zamorazhivanie vody posredstvom galvanicheskoi strui. Biblioteka dlia chtenia. Vol.28. Razdel “Nauki i khudozhestva” [Electric experience of academician Lenz. Freezing of water through a galvanic jet. Library for reading. Vol. 28. Section “Science and Art”]*. (1838). *St.Petersburg: Smirdin Publ.*
  - 17 Goldman A.G. (1951). *Mikhail Petrovich Avenarius i kievskaya shkola eksperimentalnoi fiziki [Mikhail Petrovich Avenarius and the Kiev school of experimental physics]*. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk -Physics-Uspekhi*, 44(4), 586 – 609 [in Russian].
  - 18 Kocebu O.E. (1981). *Novoe puteshestvie vokrug sveta v 1823-26 [A new journey around the world in 1823-26]*. Moscow: Nauka [in Russian].
  - 19 Grigoryev I.S., Meilikov E.Z. (1991). *Fizicheskie svoistva materialov [Physical properties of materials]*. Moscow: Energia [in Russian].
  - 20 Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskyye ustroystva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
  - 21 Perelman V.I. (1964). *Kratkii spravochnik khimika [Quick reference book of the chemist]*. Moscow-Leningrad: Khimia [in Russian].
  - 22 Bazarov I.P. (1991). *Termodinamika [Thermodynamics]*. Moscow: Vysschaia Shkola [in Russian].
  - 23 Einstein A., Infeld L. (1948). *Evolutsia fiziki [Evolution of Physics]*. Moscow-Leningrad: OGIZ.
  - 24 Korzhuev M.A. (2015). *Pravilo Lenza dlia termoelektricheskikh preobrazovatelei energii, rabotaiushchih v rezhime maksimalnoi moshchnosti [The Lenz rule for thermoelectric energy converters operating in maximum power mode]*. *In.: Thermoelectrics and their applications*. M.I.Fedorov, L.N.Lukyanova (Ed.). St.-Petersburg: PNPI.
  - 25 Korzhuev M.A., Svechnikova T.E. (2013). *Termodinamicheskie ogranichenia poleznoi moshchnosti avtomobilnykh termoelektricheskikh generatorov i perspektivy ikh ispolzovania na transporte [Thermodynamic restriction for useful power of the automotive thermoelectric generators and prospects of their use in transport]*. *J.Thermoelectricity*, 3, 58 – 75.

Submitted 20.02.17

УДК 537



Горський П.В.

**Горський П. В.,** докт. фіз.-мат. наук

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

## МОДЕЛЬ ФІВАЗА Й ПЕРЕДБАЧЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

---

*У роботі розглянута роль зниження розмірності структури термоелектричного матеріалу в підвищенні його термоелектричної ефективності. Показано, що термоелектрична ефективність «чисто двовимірного» термоелектричного матеріалу може перевищувати термоелектричну ефективність тривимірного кристалу лише тоді, коли енергія Фермі тривимірного кристалу при абсолютному нулі температури суттєво більша, ніж енергія Фермі «чисто двовимірного» матеріалу, що здійсненне тільки при досить малих відстанях між шарами й (або) шириних квантових ям. У традиційних термоелектричних матеріалах ця умова виконується погано або не виконується зовсім. Вихід зі становища може полягати у використанні шаруватих (надграткових) матеріалів, описуваних моделлю Фіваза. Для цього вони повинні мати досить вузькі дозволені зони, що описують рух електронів між шарами, що забезпечує високий ступінь відкритості поверхні Фермі цих матеріалів. У той же час заборонені зони цих матеріалів повинні бути досить широкими для того, щоб перешикодити перетворенню домішкової провідності у власну в «генераторному» діапазоні температур. Традиційні шаруваті й надграткові матеріали, використовувані в електроніці та термоелектриці, мають діаметрально протилежну властивість: їх дозволені зони широкі, а заборонені – вузькі. Окрім того, відстані між їх шарами, і, отже, відповідні ширини квантових ям, досить великі. Зазначені фактори в сукупності суттєво обмежують термоелектричну ефективність цих матеріалів. На підставі проведеного аналізу визначені можливі оптимальні параметри перспективного надграткового термоелектричного матеріалу. Такий матеріал, якби він був створений, дозволив би з одного боку створити термоелектричний генератор з ККД порядку 34 % між температурами 300 і 500 К, а з іншого – охолоджувач, що забезпечує однокаскадне охолодження з 300 до 100 К з охолоджувальним коефіцієнтом близько 0.3. Запропоновано методики пошуку перспективних термоелектричних матеріалів, описуваних моделлю Фіваза, із застосуванням квантуючих магнітних полів. Бібл. 15, рис. 4.*

**Ключові слова:** модель Фіваза, непараболічність, поверхня Фермі, термоелектрична добротність, коефіцієнт корисної дії, холодильний коефіцієнт, квантуюче магнітне поле, передбачення термоелектричних матеріалів.

### Вступ

#### Сучасний стан проблеми

Уже понад два десятиліття істотні надії на підвищення добротності термоелектричних матеріалів пов'язані з так званим зниженням розмірності їх структури. Зокрема, в одній з основоположних робіт [1], присвячених цій проблемі, був теоретично розглянутий

термоелектричний матеріал на основі телуриду вісмуту з квантовими ямами. Фактично він являв собою шаруватий матеріал, шари якого були розділені квантовими ямами. Тому рух носіїв заряду в площині шарів описувався традиційним наближенням ефективної маси, а рух у перпендикулярному напрямку, хоча й описувався параболічним законом дисперсії, припускався розмірно-квантованим внаслідок дискретності відповідної складової квазіімпульсу. Дискретність диктувалася умовою неможливості виходу носіїв заряду за межі ями. Тому енергетичний спектр носіїв заряду в матеріалі представлявся у вигляді:

$$E(k_x, k_y, n) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_1} + \frac{k_y^2}{m_2} \right) + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_3 d^2}. \quad (1)$$

У цій формулі  $m_1, m_2, m_3$  – компоненти тензора ефективної маси,  $n$  – номер підзони розмірного квантування,  $d$  – ширина квантової ями.

Для цього випадку обчислювалися кінетичні коефіцієнти двовимірного електронного газу, після чого отриманий вираз оптимізувався за хімічним потенціалом, визначеним з урахуванням розмірного квантування енергетичного спектру носіїв заряду. У результаті було встановлено, що перехід від тривимірного енергетичного спектру до квазідвовимірного спектру вигляду (1) здатний суттєво, а саме у 4–6 разів підвищити безрозмірну термоелектричну ефективність такої структури, якщо ширина квантової ями становить, приміром, 0.1 нм. Однак зростання ширини квантової ями приводить до різкого спаду безрозмірної термоелектричної ефективності, і вже за ширин квантових ям порядку 4–8 нм вона стає рівною термоелектричній добротності монокристалічного телуриду вісмуту.

Із цього погляду розглядалися й інші структури зниженої розмірності. Наприклад, у роботі [2] розглядалися структури, що складаються із шарів або ниток вісмуту. Оскільки вісмут у монокристалічному стані є напівметалом, то основним механізмом підвищення його термоелектричної добротності при зниженні розмірності структури вважався фазовий перехід напівметал-напівпровідник, внаслідок якого докорінно змінювалося співвідношення між внесками електронів і дірок у кінетичні коефіцієнти, і, отже, у термоелектричну добротність. Причиною фазового переходу було розмірне квантування енергетичного спектру вільних носіїв заряду, внаслідок якого часткове перекриття валентної зони й зони провідності знімалося, і між ними з'являлася реальна щілина, яка, в остаточному підсумку, обумовлювала напівпровідникові властивості структур зниженої розмірності. При цьому у випадку структури, що складається з ниток, внаслідок розмірного квантування по двох напрямках, ширина щілини була більшою, і, отже, напівпровідникові властивості були виражені яскравіше. Тому й термоелектрична добротність «надграток ниток» у відповідності з розрахунками була вищою, ніж добротність надгратки, що складається із шарів. Так, наприклад, при ширині квантових ям, рівній 2 нм, і орієнтації градієнта температури й електричного поля уздовж тригональної осі, безрозмірна термоелектрична ефективність надгратки, що складається із шарів, при 300 К склала близько 2.5, а надгратки, що складається з нанониток – близько 6. Однак дослідним шляхом ці результати підтверджені не були.

Розглядалися також, наприклад, надгратки, що складаються із шарів *GaAs/AlGaAs*, *Si-Ge*, та деякі інші. Властивості надграток *GaAs/AlGaAs*, широко застосовуваних, наприклад, у терагерцовій електроніці, вивчені найбільш детально [3]. Існують праці, які стосуються використання надграток на основі арсеніду галію в термоелектриці [4]. Надгратки на основі *Si-Ge* добре зарекомендували себе як матеріал для термоелектричних генераторів, що працюють в області більш високих температур, ніж телурид вісмуту [5, 6]. Як генераторні середньо- і

високотемпературні термоелектричні матеріали могли б становити певний інтерес також надгратки  $ZnSb/CdSb$ , хоча їх рекомендується використовувати в основному в електроніці, наприклад, для створення динамічних запам'ятовувальних пристроїв [7].

У ході вивчення термоелектричних властивостей надграток досить чітко встановлено, що за інших рівних умов їх термоелектрична добротність виявляється значно (іноді навіть на порядок) вище термоелектричної добротності «звичайних» монокристалів того ж хімічного складу. Однак навіть ця підвищена добротність не перевершує добротності традиційно використовуваних переважаючих «потрійних» і «четверних» сплавів на основі системи  $Bi(Sb) - Te(Se)$ . Такі сплави в силу їх шаруватої структури й гексагональної симетрії навіть самі по собі, як ми покажемо далі, можуть розглядатися як «надграткові».

Інтерес до «надграткових» матеріалів, особливо для генераторів, викликаний також тією обставиною, що телур дорогий, токсичний, запаси його в телуровмісних поліметалевих рудах обмежені, він є лише побічним продуктом переробки цих руд і основним його споживачем є не термоелектрика, а металургія. У той же час потреба в термоелектричних модулях постійно зростає, у силу чого гідну конкуренцію традиційним матеріалам могли б скласти високоефективні, у тому числі «надграткові» матеріали, які не містять дефіцитних, токсичних та дороговартісних компонентів, якби вони були створені.

Усе вищесказане служить підставою для постановки задачі більш детального теоретичного розгляду факторів, які можуть як підвищити, так і знизити термоелектричну добротність «надграткових» матеріалів. Це й становить мету даної статті.

### Про обмеженість добротності «чисто двовимірних» надграток

Розглянемо й порівняємо добротність «чисто двовимірних» надграток і тривимірних монокристалів в області домішкової провідності [8]. Для з'ясування ролі, яку відіграє зниження розмірності структури «у чистому вигляді», будемо вважати, що як двовимірний, так і тривимірний електронні гази описуються наближенням ізотропної ефективної маси. У силу такого наближення час релаксації імпульсу вільних носіїв заряду будемо вважати ізотропним і залежним від кінетичної енергії  $\epsilon$  носіїв заряду в цілому за степеневим законом з показником  $r$ . Для цього показника в силу загальних принципів квантової механіки справедлива нерівність  $-0.5 \leq r \leq 3.5$ .

Також врахуємо, що оскільки термоелектрична ефективність  $ZT$ , яка підлягає оцінці є величиною безрозмірною, то й залежати вона повинна від деякого безрозмірного параметра, або сукупності таких. Якщо в першому наближенні ми будемо вважати граткову теплопровідність матеріалу малою в порівнянні з теплопровідністю підсистеми вільних носіїв заряду, то у випадку ізотропного й параболічного зонного спектру останніх єдиним таким параметром (крім показника  $r$ ), що характеризує одночасно як матеріал, так і умови його застосування, є відношення енергії Фермі  $\zeta_0$  електронного газу в матеріалі за абсолютного нуля температури до середньої енергії  $k_B T$  теплового руху. Через дане (або обернене до нього) відношення зведений хімічний потенціал  $\eta = \zeta/k_B T$  визначається з наступних рівнянь, записаних, відповідно, для двовимірного й тривимірного випадків:

$$\eta = \ln[\exp(t_0^{-1}) - 1], \quad (2)$$

$$\frac{2}{3} t_0^{-1.5} = F_{0.5}(\eta). \quad (3)$$

У цих формулах  $t_0 = k_B T / \zeta_0$ .

Відповідні вирази для термоелектричної ефективності двовимірної надгратки й тривимірного кристалу мають вигляд:

$$ZT = \left[ \frac{(2r+4)F_{r+1}(\eta)}{(2r+2)F_r(\eta)} - \eta \right]^2 \left[ \frac{(r+3)F_{r+2}(\eta)}{(r+1)F_r(\eta)} - \frac{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\eta)}{(r+1)^2 F_r^2(\eta)} \right]^{-1} \quad (4)$$

$$ZT = \left[ \frac{(2r+5)F_{r+1.5}(\eta)}{(2r+3)F_{r+0.5}(\eta)} - \eta \right]^2 \left[ \frac{(r+3.5)F_{r+2.5}(\eta)}{(r+1.5)F_{r+0.5}(\eta)} - \frac{(r+2.5)^2 F_{r+1.5}^2(\eta)}{(r+1.5)^2 F_{r+0.5}^2(\eta)} \right]^{-1} \quad (5)$$

Залежності, описувані рівняннями (2) – (5) зображено на рис. 1.

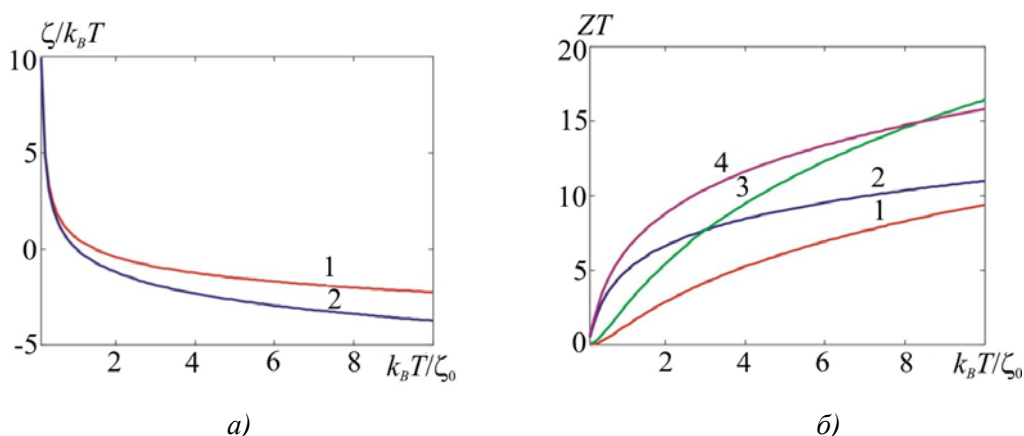


Рис. 1. а) залежності наведеного хімічного потенціалу від температури: 1 – для двовимірної надгратки; 2 – для тривимірного кристалу; б) залежності термоелектричної ефективності від безрозмірної температури: 1, 2 – для двовимірної надгратки при  $r = -0.5; 3.5$  відповідно; 3, 4 – для тривимірного кристалу за тих же  $r$ .

Із графіків випливає, що при тих самих значеннях безрозмірної температури й показника розсіювання термоелектрична ефективність тривимірного кристалу суттєво більша за термоелектричну ефективність двовимірної надгратки. Тому ясно, що за однієї і тієї ж температури перевищення термоелектричної ефективності «чисто двовимірної» надгратки над термоелектричною ефективністю тривимірного кристала можливе тільки тоді, коли при абсолютному нулі температури енергія Фермі електронного газу в «суто двовимірній» надгратці буде суттєво менша, ніж у тривимірному кристалі. Можна показати, що якщо показники розсіювання  $r$ , концентрації  $n_0$  й ефективні маси  $m^*$  носіїв заряду в «суто двовимірній» надгратці й тривимірному кристалі однакові, то згадана вище умова еквівалентна нерівності  $0.283 n_0 a^3 \ll 1$ . Уже в силу цієї обставини зрозуміло, що збільшення відстані  $a$  між шарами надгратки, або, що (принаймні, для найпростішої структури з однакових шарів) те ж саме, ширини квантової ями, повинне досить суттєво знижувати термоелектричну ефективність «чисто двовимірної» надгратки. Наприклад, якщо типову для термоелектричних матеріалів на основі системи  $Bi(Sb)-Te(Se)$  концентрацію вільних носіїв заряду прийняти рівною  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , то за ширини ями, рівної 3 нм, згадана вище нерівність виконується відносно добре, але вже навіть за вдвічі більшої ширини ями вона не виконується.

Ситуацію може дещо поліпшити таке поєднання параметрів матеріалу, за якого у процесах переносу тепла й електрики задіяна не одна, а кілька квантових ям, тобто має місце деяка дисперсія енергії міжшарового руху носіїв заряду, внаслідок чого надгратки не «суто двовимірні». Але так



само ситуацію може поліпшити й застосування різко анізотропних шаруватих матеріалів, зонний спектр носіїв заряду в яких описується моделлю Фіваза, якщо їх параметри оптимальні [9,10].

### Добротність надграток, описуваних моделлю Фіваза й оптимізація їх параметрів

У рамках моделі Фіваза [11] енергетичний спектр носіїв заряду в матеріалі визначається таким чином:

$$E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) + \Delta(1 - \cos ak_z), \quad (6)$$

де  $k_x, k_y$  – компоненти квазіімпульсу в площині, паралельній шарам,  $k_z$  – компонента квазіімпульсу, перпендикулярна до шарів,  $m^*$  – ефективна маса електрона в площині, паралельній шарам,  $\Delta$  – напівширина мінізони, що описує міжшаровий рух електронів,  $a$  – відстань між трансляційно еквівалентними шарами. У рамках такої моделі енергетичного спектру за умови незалежності середньої довжини вільного пробігу електрона від квантових чисел безрозмірна термоелектрична ефективність матеріалу визначається в такий спосіб:

$$ZT = 8\pi^3 \frac{A_0}{B_0 + \kappa_l (2k_B \zeta_{02D} l)^{-1} ah^2 \sqrt{m^{*-1} \zeta_{02D}}}. \quad (7)$$

При цьому безрозмірні функції  $A_0$  й  $B_0$  мають такий вигляд:

$$A_0 = \left\{ \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{y [y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*] \exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\}}{\left\{\exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\} + 1\right\}^2 \sqrt{2y + 4\pi K^{-2} n_0 a^3 \sin^2 x}} dx dy \right\}^2 \times \quad (8)$$

$$\left\{ \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{y \exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\}}{\left\{\exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\} + 1\right\}^2 \sqrt{2y + 4\pi K^{-2} n_0 a^3 \sin^2 x}} dx dy \right\}^{-1} \times$$

$$B_0 = \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{K^{-1}(1 - \cos x) + y - \gamma^*}{t_{2D}^2} \cdot \frac{\exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\}}{\left\{\exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\} + 1\right\}^2} \times$$

$$\times \frac{y [y + K^{-1}(1 - \cos x)] dx dy}{\sqrt{2y + 4\pi K^{-2} n_0 a^3 \sin^2 x}} +$$

$$+ \left\{ \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{y [y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*] \exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\}}{\left\{\exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\} + 1\right\}^2 \sqrt{2y + 4\pi K^{-2} n_0 a^3 \sin^2 x}} dx dy \right\} \times$$

$$\times \left\{ \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{y \exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\}}{\left\{\exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\} + 1\right\}^2 \sqrt{2y + 4\pi K^{-2} n_0 a^3 \sin^2 x}} dx dy \right\}^{-1} \times$$

$$\times \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{K^{-1}(1 - \cos x) + y - \gamma^*}{t_{2D}} \cdot \frac{\exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\}}{\left\{\exp\left\{\frac{[y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^*]}{t_{2D}}\right\} + 1\right\}^2} \times \quad (9)$$

$$\times \frac{y [y + K^{-1}(1 - \cos x)] dx dy}{\sqrt{2y + 4\pi K^{-2} n_0 a^3 \sin^2 x}}$$

У формулах (7)–(9) додатково введені наступні позначення:  $K = \zeta_{02D}/\Delta$ ,  $t_{2D} = k_B T / \zeta_{02D}$ ,  $\gamma^* = \zeta / \zeta_{02D}$ ,  $\zeta_{02D}$  – енергія Фермі ідеального двовимірного електронного газу із квадратичним законом дисперсії,  $c_l$  – ґраткова теплопровідність матеріалу,  $l$  – середня довжина вільного пробігу носіїв заряду в матеріалі. Нормований хімічний потенціал підсистеми вільних носіїв заряду  $\gamma^*$  визначався з рівняння:

$$\frac{t_{2D}}{\pi} \int_0^{\pi} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\gamma^* - 2\pi^{-2} K^{-1} x^2}{t_{2D}} \right) \right] - 1 = 0. \quad (10)$$

Значимо, що при обчисленні безрозмірної термоелектричної ефективності теплопровідність визначалася за умови відсутності струму. Тепло Пельтье при цьому не враховувалося, оскільки ми розглядали область власної провідності.

Результати розрахунків безрозмірної термоелектричної ефективності модельного надґраткового термоелектричного матеріалу (НГТЕМ) з ефективною масою електрона  $m^* = m_0$ , об'ємною концентрацією носіїв заряду  $n_0 = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду при 300 К  $l = 20 \text{ нм}$ , ґратковою теплопровідністю при 300К  $\kappa_l = 2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  за різних ступенів відкритості ПФ в інтервалі  $0.01 \leq K \leq 1$  й температурах  $T = T_c = 300\text{К}$ ,  $T = T_h = 500\text{К}$ , для двох різних значень  $a$ , а також ККД генератора між зазначеними крайніми температурами наведено на рис. 2.

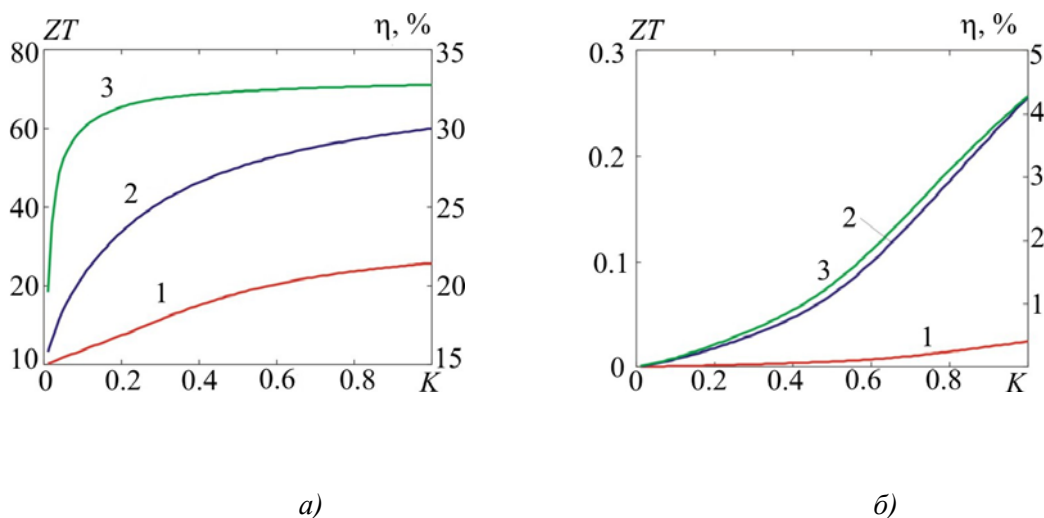


Рис. 2. Залежності безрозмірної термоелектричної ефективності НГТЕМ при  $T = 300 \text{ К}$  (криві 1) і  $T = 500 \text{ К}$  (криві 2) а також ККД генератора при відповідних крайніх температурах (криві 3) при значеннях відстаней між шарами НГТЕМ, рівних відповідно 3 нм (а) і 15 нм (б)

Значимо, що значення  $K < 1$  відповідають замкнутим поверхням Фермі (ПФ), значення  $K = 1$  – перехідній ПФ, значення  $K > 1$  – відкритим ПФ. ККД генератора при побудові графіків на рис.2 визначався за формулою:

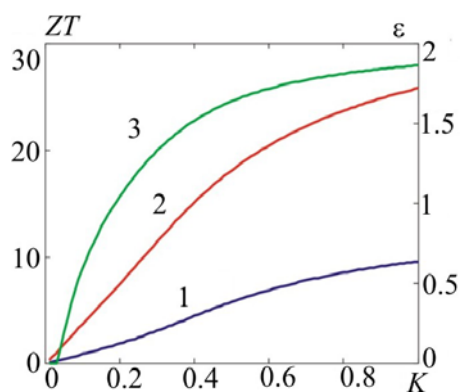
$$\eta = \frac{1}{1 + 2\sqrt{0.5(Z_c T_c + Z_h T_h)(Z_h T_h)^{-1}}} \cdot \frac{T_h - T_c}{T_h}. \quad (11)$$

З рисунка видно, що добротність НГТЕМ і ККД генератора досить суттєво зростають при збільшенні ступеня відкритості ПФ. Наприклад, для розглянутого модельного НГТЕМ при  $a = 3$  нм безрозмірна термоелектрична ефективність у випадку перехідної ПФ може досягати 20 – 60, однак при збільшенні відстані між шарами до 15 нм вона падає до значень, що не перевищують 0.25 навіть при 500 К. Відповідно й ККД генератора між відповідними крайніми температурами при  $a = 3$  нм може досягти 34 %, або, інакше кажучи, 80 % від ККД циклу Карно, у той час як при  $a = 15$  нм він падає приблизно до 4.2 %, тобто приблизно до 10 % від ККД циклу Карно.

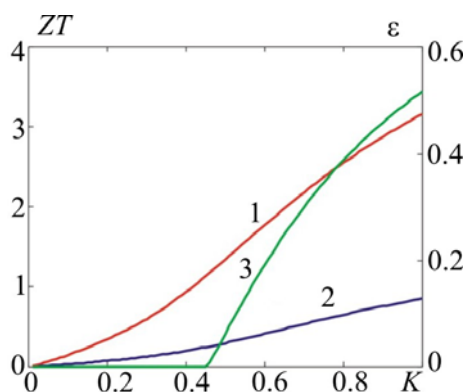
Повністю аналогічно розраховувалися добротності цього ж НГТЕМ як охолоджувального між температурами  $T = T_h = 300\text{K}$ ,  $T = T_c = 300\text{K}$  та охолоджувальний коефіцієнт охолоджувача. Для визначення останнього використовувалася наступна формула:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{1 + 0.5(Z_c T_c + Z_h T_h)} - T_h/T_c}{\sqrt{1 + 0.5(Z_c T_c + Z_h T_h)} + 1} \cdot \frac{T_c}{T_c - T_h}. \quad (12)$$

Результати згаданих розрахунків наведено на рис. 3.



а)



б)

Рис. 3. Залежності безрозмірної термоелектричної ефективності НГТЕМ при  $T = 300$  К (криві 1) і  $T = 230$  К (криві 2), а також холодильного коефіцієнта холодильника (криві 3) при відповідних крайніх температурах і значеннях відстаней між шарами НГТЕМ, рівних відповідно 3 нм (а) і 6 нм (б).

Таким чином, виходить, що для досягнення високої добротності НГТЕМ необхідна певна оптимальна комбінація його параметрів, зокрема комбінація малої відстані між шарами з високим ступенем відкритості ПФ. Однак традиційні НГТЕМ та шаруваті матеріали на основі систем  $Al-Ga-As$ ,  $Si-Ge$ ,  $Bi(Sb)-Te(Se)$  мають якраз протилежну властивість: відстань між їхніми шарами досить велика, а ступінь відкритості ПФ мала. Така їх особливість важлива для спеціальної, наприклад, терагерцової, електроніки, але не занадто корисна для термоелектричних застосувань. Отже, правильний підхід у цьому випадку повинен би полягати не в механічному перенесенні традиційних НГ-матеріалів з електроніки в термоелектрику, а пошуку або створенні «справді термоелектричних» НГ-матеріалів, у всякому разі, для виробництва термоелектричних перетворювачів енергії.

Проведений нами аналіз показав, що «оптимізований» НГТЕМ міг би мати, наприклад, зонні параметри:  $a = 30$  нм,  $m^* = m_0$ ,  $K = 1$ ,  $\Delta = 2.16 \cdot 10^{-4}$  еВ, а концентрацію носіїв заряду  $n_0 = 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Ширина забороненої зони цього матеріалу повинна становити порядку 1.74 еВ. Така широка заборонена зона необхідна для того, щоб в «генераторній» області температур, наприклад, при 500 К, провідність матеріалу не перетворилася із домішкової у власну. Використання такого матеріалу, будь він створений, дозволило б підвищити ККД генератора між температурами 300 і 500 К до 37.5 %, а холодильний коефіцієнт при охолодженні від 300 до 230 К – до 2.92. Однак ПФ такого матеріалу повинна б мати вигляд, зображений на рис. 4, а його зонні параметри – мати високу температурну стабільність.

Розрахунки показують, що такий НГТЕМ, якби він був створений, можна було б застосувати й для наступного більш глибокого охолодження, наприклад, від 200 до 100 К, однак при цьому охолоджувальний коефіцієнт склав би 0.61. Навіть за умови охолодження від 300 до 100 К охолоджувальний коефіцієнт такого матеріалу склав би близько 0.3.

Ми бачимо, що наш, нехай на даний момент гіпотетичний, НГТЕМ повинен мати досить вузьку (принаймні, у напрямку міжшарового руху) дозволена зону, і, навпаки, досить широку заборонену.

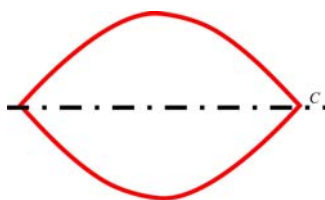


Рис. 4. Поверхня Фермі можливого високодобротного НГТЕМ. Переріз такої ПФ площиною, паралельною шарам – коло, вісь  $C$  перпендикулярна шарам

Традиційні ж термоелектричні матеріали, у тому числі нарізно або в сукупності схильні до утворення надграток, наприклад, арсенід галію, телурид вісмуту й сплави на його основі, кремній, германій, сурм'янистий цинк, сурм'янистий кадмій і інші в переважній більшості мають протилежну комбінацію зонних параметрів: порівняно вузькі заборонені й широкі дозволені зони. Саме ця обставина обумовлює справедливність застосування наближення ефективної маси при теоретичному розрахунку і описі термоелектричних властивостей зазначених матеріалів.

Можна показати, що створення НГТЕМ з настільки високою добротністю на основі кремнію, германію або телуриду вісмуту принципово неможливе. Справді, для того, щоб це було можливим, відстань між шарами НГТЕМ повинна задовольняти умові  $a \geq 4\pi m^* \Delta / n_0 \hbar^2$ . При цьому  $\Delta$ , у всякому разі, є величиною порядку ширини забороненої зони  $E_g$ , а то й більшою, тому що в традиційних розрахунках  $\Delta$  передбачається нескінченною, а ПФ уявляється такою, що складається з однакових еліпсоїдів. Тому, підставивши відомі параметри для кремнію, а саме  $m^* = 1.26 m_0$ ,  $E_g = 1.12$  еВ,  $n_0 = 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, одержимо  $a = 6.3$  нм. Зрозуміло, що таких довгоперіодних надграток існувати не може. Ситуація не занадто зміниться, якщо буде, наприклад,  $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. У цьому випадку повинно бути  $a = 210$  нм, у той час як НГТЕМ на основі *Si-Ge* мають найбільше  $a$  близько 30 нм, а найбільша безрозмірна термоелектрична ефективність їх не перевищує 0.75 за  $a = 7$  нм і  $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, хоча це значення на порядок більше безрозмірної термоелектричної ефективності монокристалів. У першому випадку ступінь відкритості ПФ становить 0.16, а в другому – 0.011, що, зрозуміло, досить далеко від необхідного значення ступеня квазідвовимірності високоефективного НГТЕМ, рівного одиниці.

Точно так само, якби при  $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>,  $a = 3$  нм,  $m^* = m_0$  телурид вісмуту був однодолинним НГТЕМ, що підкоряється моделі Фіваза, то ступінь відкритості його ПФ становила б  $K = 0.81\pi$ , тому величина його безрозмірної термоелектричної ефективності при 300 К була б рівною 30.9. Однак у дійсності, беручи до уваги, що ширина забороненої зони цього матеріалу рівна 0.13 еВ, і, отже, ширина дозволеної зони порядку 1.3 еВ (це необхідно для справедливості традиційних підходів, заснованих на параболічному зонному спектрі), ми маємо  $K = 0.017$ , і, отже, значення безрозмірної термоелектричної ефективності при 300 К, рівне 0.531, що цілком співвідноситься з експериментальними даними [12]. Для охолоджувальних матеріалів системи *Bi(Sb)-Te(Se)* значення безрозмірної термоелектричної ефективності при 300 К рівне 0.78 [13], чому відповідає  $K = 0.024$ .

Виходячи з вищевикладеного, можна рекомендувати наступні чотири методики пошуку перспективних НГТЕМ, у тому числі описуваних моделлю Фіваза, за допомогою квантуючих магнітних полів [14 – 16]:

1. дослідження осциляцій Шубнікова-Де-Гааза у квазікласичних магнітних полях за гелієвих температур, що включає дослідження залежності амплітуди осциляцій від магнітного поля;
2. відбір матеріалів за наявністю ділянки негативного поздовжнього магнетоопору й вираженого мінімуму його в ультраквантових магнітних полях, якщо такі досяжні;
3. відбір матеріалів за ступенем заокругленості піку фактору потужності в ультраквантових магнітних полях;
4. відбір матеріалів за ступенем вираженості негативного поздовжнього магнетоопору за більш високих температур.

Зазначені методики повинні бути доповнені виміром концентрації вільних носіїв заряду за допомогою ефекту Холла й рентгеноструктурним контролем міжшарової відстані.

## Висновки

1. Встановлено умови високої добротності квазідвовимірних термоелектричних матеріалів.
2. Виведено формули для добротності термоелектричних матеріалів, описуваних моделлю Фіваза та ККД генератора й охолоджувального коефіцієнта холодильника в залежності від ступеня непараболічності зонного спектру матеріалу.

3. Встановлено, що ККД генератора та охолоджувальний коефіцієнт холодильника різко зростають зі зростанням ступеня непараболічності зонного сектору матеріалу, але різко зменшуються при зростанні віддалі між шарами.
4. Оцінено можливі параметри перспективного високодобротного шаруватого термоелектричного матеріалу, описуваного моделлю Фіваза.
5. Запропоновано ряд методик пошуку перспективних шаруватих термоелектричних матеріалів з використанням квантуючих магнітних полів.

## Литература

1. Hicks L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. / Hicks L.D., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B.. – 1993. – P. 12727 – 12731.
2. Dresselhaus M.S. Low dimensional thermoelectric materials. / Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X. [etc.]. // ФТТ.. – 1999. – P. 755 – 758.
3. Басс Ф.Г. Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками. / Басс Ф.Г., Булгаков А.А., Тетервов А.П. // Москва, 1989. – 288 с.
4. Zhang Y. Influence of doping concentration and ambient temperature on cross-plane Seebeck coefficient of *InGaAs/InAlAs* superlattices. / Zhang Y., Vashaee D., Singh R., Shakouri A.. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.. – 2004. – С. 59 – 65
5. Liu W.L. In-plane thermo- electric properties of *Si/Ge* superlattice. / Liu W.L., Borca-Tasciuc T., Liu J.L. [etc.]. // Proc. of 20th international conference on thermoelectrics. – 2001. – P. 340 – 343.
6. Venkatasubramanian R. In-plane thermoelectric properties of free-standing *Si/Ge* superlattice structures. / Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpiits T.S. // Proc. of 17th international conference on thermoelectrics. – 1998. – P. 191 – 197.
7. Берча Д.М. Зонная структура ромбических кристаллов *CdSb*, *ZnSb*, *In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* и моделирование сверхрешеток. / Берча Д.М., Митин О.Б., Паренко И.М. [та ін.]. // ФТП. – 1994. – С. 1249 – 1256.
8. Gorskyi P.V. Use of similarity criteria for evaluating the thermoelectric figure of merit of superlattices ArXiv: 1511.0557v1 [cond. mat. mes. hall] 2Nov / Gorskyi P.V. – 2015. – P. 1 – 3.
9. Gorskyi P.V. On conditions of high figure of merit and methods of search for promising superlattice thermoelectric materials. P.V. Gorskyi arXiv: 1509.01782 [cond.mat.mes.hall]. / Gorskyi P.V. – 2015. – 9 p.
10. Горський П.В. Об условиях высокой добротности и методиках поиска перспективных сверхрешеточных термоэлектрических материалов. / Горський П.В.. // Термоелектричество. – 2015. – С. 5–14.
11. Fivaz R.F. Theory of layered structures. / Fivaz R.F.. // J. Phys. Chem. Sol. – 1967. – P. 839 – 845.
12. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* / Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. // 1972. – 320 с.
13. Ivanova L.D. Influence of purity and perfection of Czochralsky-growth single crystals of bismuth and antimony chalcogenides solid solution on their thermoelectric properties Proc / Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Dausher A. [etc.]. // Of 5th European Workshop on Thermoelectrics. Pardubice, Czech Republic. – 1999. – P. 175 – 178.
14. Gorskyi Peter V. Layered structure effects as realization of anisotropy in magnetic, galvanomagnetic and thermoelectric phenomena. / Gorskyi Peter V. – 352 p. – (ISBN 978-1-62808-875-5. xiv.).

15. Горський П.В. Діагностика функціональних матеріалів, описуваних моделлю Фиваза та деякі аспекти їх застосування. / Горський П.В.. // Доповіді Національної Академії наук України. – 2014. – С. 77 – 85.
16. Gorskyi P.V. Gigantic negative magnetoresistance of nanoheterostructures described by Fivaz model. arXiv: 1503.02863 [cond.mat.mes.hall]. / Gorskyi P.V., 2015. – 3 p.

Надійшла до редакції 16.03.2017

**Горский П. В.,** докт. физ.-мат. наук

Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина,  
e-mail: anatyach@gmail.com

### МОДЕЛЬ ФИВАЗА И ПРЕДСКАЗАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*В работе рассмотрена роль понижения размерности структуры термоэлектрического материала в повышении его термоэлектрической эффективности. Показано, что термоэлектрическая эффективность «чисто двумерного» термоэлектрического материала может превышать термоэлектрическую эффективность трехмерного кристалла лишь тогда, когда энергия Ферми трехмерного кристалла при абсолютном нуле температуры существенно больше, чем энергия Ферми «чисто двумерного» материала, что осуществимо только при достаточно малых расстояниях между слоями и (или) ширинах квантовых ям. В традиционных термоэлектрических материалах это условие выполняется плохо либо не выполняется вовсе. Выход из положения может состоять в использовании слоистых (сверхрешеточных) материалов, описываемых моделью Фиваза. Для этого они должны обладать весьма узкими разрешенными зонами, описывающими движение электронов между слоями, что обеспечивает высокую степень открытости поверхности Ферми этих материалов. В то же время запрещенные зоны этих материалов должны быть достаточно широкими с тем, чтобы воспрепятствовать превращению примесной проводимости в собственную в «генераторном» диапазоне температур. Традиционные слоистые и сверхрешеточные материалы, используемые в электронике и термоэлектричестве, обладают диаметрально противоположным свойством: их разрешенные зоны широки, а запрещенные узки. Кроме того, расстояния между их слоями, и, следовательно, соответствующие ширины квантовых ям, достаточно велики. Указанные факторы в совокупности существенно ограничивают термоэлектрическую эффективность этих материалов. На основании проведенного анализа определены возможные оптимальные параметры перспективного сверхрешеточного термоэлектрического материала. Такой материал, будь он создан, позволил бы с одной стороны создать термоэлектрический генератор с КПД порядка 34% между температурами 300 и 500К, а с другой – холодильник, обеспечивающий однокаскадное охлаждение с 300 до 100К с холодильным коэффициентом около 0.3. Предложены методики поиска перспективных термоэлектрических материалов, описываемых моделью Фиваза, с применением квантующих магнитных полей. Библ. 32, рис. 2.*

**Ключевые слова:** модель Фиваза, непараболичность, поверхность Ферми, термоэлектрическая добротность, коэффициент полезного действия, холодильный коэффициент, квантующее магнитное поле, прогнозирование термоэлектрических материалов.

**P. V. Gorskiy** *Doctor fiz.-mat. science*

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

## THE FIVAZ MODEL AND PREDICTION OF THERMOELECTRIC MATERIALS

*This paper is concerned with the role of dimensionality reduction of thermoelectric material structure for increasing its thermoelectric figure of merit. It is shown that the thermoelectric figure of merit of a “purely two-dimensional” thermoelectric material can exceed that of a three-dimensional crystal only when the Fermi energy of a three-dimensional crystal at absolute zero temperature is significantly larger than the Fermi energy of a “purely two-dimensional” material, which is achievable only at sufficiently small distances between the layers and (or) quantum well widths. In traditional thermoelectric materials this condition is poorly satisfied or not satisfied at all. The way out can be in using layered (superlattice) materials described by the Fivaz model. For this purpose they must possess very narrow allowed bands describing motion of electrons between the layers, which assures high degree of openness of the Fermi surface of these materials. At the same time, forbidden bands of these materials must be sufficiently wide so as to prevent conversion of impurity conduction to intrinsic in the “generator” temperature range. Traditional layered and superlattice materials used in electronics and thermoelectricity possess an antipodal property: their allowed bands are wide, and forbidden bands are narrow. Moreover, the distances between their layers and, hence, corresponding quantum well widths, are rather large. The totality of these factors significantly limits the thermoelectric figure of merit of these materials. On the basis of the analysis, possible optimal parameters of promising superlattice thermoelectric material are determined. Such material, if it were created, on the one hand would allow creating a thermoelectric generator with the efficiency of the order of 34 % between temperatures 300 and 500 K, and on the other hand – a cooler providing single-stage cooling from 300 to 100 K with a coefficient of performance about 0.3. Methods of search for promising thermoelectric materials described by the Fivaz model with the use of quantizing magnetic fields are proposed. Bibl. 32, Fig. 2.*

**Key words:** Fivaz model, nonparabolicity, Fermi surface, thermoelectric figure of merit, efficiency, coefficient of performance, quantizing magnetic field, prediction of thermoelectric materials.

### References

1. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. (1993). Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, 47(19), 12727 – 12731.
2. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin S.B., Koga T. (1999). Low dimensional thermoelectric materials. *Solid State Physics*, 41(5), 755 – 758.
3. Bass F.G., Bulgakov A.A., Tetervov A.P. (1989). *Vysokochastotnye svoistva poluprovodnikov so sverhreshetkami [High-frequency properties of semiconductors with superlattices]*. Moscow: Nauka [in Russian].
4. Zhang Y., Vashaee D., Singh R., Shakouri A. (2004). Influence of doping concentration and ambient temperature on cross-plane Seebeck coefficient of *InGaAs/InAlAs* superlattices. *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.* Vol.793. (P. 59 – 65).



5. Liu W.L., Borca-Tasciuc T., Liu J.L., Taka K., Wang K.L., Dresselhaus M.S., Chen G. (2001). In-plane thermoelectric properties of *Si/Ge* superlattice. *Proc. of 20<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. (pp. 340 – 343).
6. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpiits T.S. (1998). In-plane thermoelectric properties of free- standing *Si/Ge* superlattice structures. *Proc. of 17<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics*. (pp. 191 – 197)
7. Bercha D.M., Mitin O.B., Rarenko I.M., Kharkhalis L.Yu., Bercha A.I. (1994). Zonnaya struktura rombicheskikh kristallov *CdSb*, *ZnSb*, *In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* i modelirovanie sverhreshetok [Band structure of *CdSb*, *ZnSb*, *In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* rhombic crystals and simulation of superlattices]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 28(7), 1249 – 1256 [in Russian].
8. Gorskyi P.V. Use of similarity criteria for evaluating the thermoelectric figure of merit of superlattices ArXiv: 1511.0557v1 [cond. mat. mes. hall] 2Nov. 2015. P. 1 – 3.
9. Gorskyi P.V. On conditions of high figure of merit and methods of search for promising superlattice thermoelectric materials. P.V. Gorskyi arXiv: 1509.01782 [cond.mat.mes.hall]. 2015. 9p.
10. Gorskiy P.V. (2015). Ob usloviakh vysokoi dobrotnosti i metodikah poiska perpektivnykh sverhreshetochnykh 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].
11. Fivaz R.F. (1967). Theory of layered structures. *J. Phys. Chem. Sol.*, 26(5), 839 – 845.
12. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). Poluprovodnikovye termoelektricheskie materialy na osnove *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* [Semiconductor thermoelectric materials based on *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*]. Moscow: Nauka. [in Russian].
13. Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Dausher A., Lenoir B., Sherrer H. (1999). Influence of purity and perfection of Czochralsky-growth single crystals of bismuth and antimony chalcogenides solid solution on their thermoelectric properties *Proc. of 5<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics*. (Pardubice, Czech Republic, September 20-21, 1999) (pp.175-178).
14. Gorskyi P. V. Layered structure effects as realization of anisotropy in magnetic, galvanomagnetic and thermoelectric phenomena. Nova Publishers. New York-2014. ISBN 978-1-62808-875-5. xiv. 352 p.
15. Gorskyi P.V. (2014). Diagnostyka funktsionalnykh materialiv, opysuvanykh modelliu Fivaza ta deiaki aspekty yikh zastosuvannya [Diagnostics of functional materials described by the Fivaz model and some aspects of their use]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii nauk Ukrainy – Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 12, 77 – 85 [in Ukrainian].
16. Gorskyi P.V. Gigantic negative magnetoresistance of nanoheterostructures described by Fivaz model.arXiv: 1503.02863 [cond.mat.mes.hall]. 2015. 3p.

Submitted 16.03.2017

**Ісмаїлов Т. А. докт. техн. наук, Рагімова Т. А. канд. техн. наук,  
Хазамова М. А. канд. техн. наук**

ФДБОУ В «Дагестанський державний технічний університет»,  
Росія, м. Махачкала, пр. Імама Шаміля, буд.70, 367015  
e-mail: dstu@dstu.ru

---

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПРИСТРОЮ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ТЕРМОПУНКТУРИ**

---

*У роботі розглянуто термоелектричний пристрій для термопунктури. Представлені результати математичного моделювання роботи пристрою для термопунктури. Наведені одновимірні теоретичні графіки розподілу температури в режимах нагрівання й охолодження. Бібл. 9, рис. 5*

**Ключові слова:** біологічно активна точка, термоелектрична система, термоелектрична батарея, тепловий вплив, теплове поле, математична модель, дослідний зразок, експеримент.

### **Вступ**

В сучасних умовах пріоритетним для медицини є вплив на людський організм за рахунок природних фізичних факторів. Серед них широко застосовуваним і ефективним методом медичної реабілітації є локальний тепловий вплив [1].

Механізм термотерапії досить складний і складається з місцевих і загальних реакцій. При впливі на біологічно активні точки інтерес являє місцева осередкова реакція, яка проявляється в поліпшенні крово- і лімфообігу й нервовотрофічних процесів. Холодовий та тепловий вплив діють на шкіру, найтіснішим чином пов'язану із центральною нервовою системою. Подразнюючи в такий спосіб периферичні рецептори, температурний фактор впливає на весь організм. Тепловий вплив на рефлексогенні зони людського організму, який визначається як пунктурна фізіотерапія, виявляє наступну лікувальну дію на організм [2]: болезаспокійливу (гіпальгезія, рідше аналгезія); посилення утворення деяких видів нейрогуморальних речовин; нормалізацію багатьох компонентів медіаторного обміну; нормалізацію вегетативно-ендокринних функцій; поліпшення мікроциркуляції в багатьох органах і системах; нормалізацію артеріального й венозного тиску; антидепресивну й седативну дію.

Застосовувані на сьогоднішній день засоби холодового впливу на біологічно активні точки представлені кріозондами різної конфігурації, які перевершили за реакцією класичне голковколівання: при кріорефлексотерапії 84 % поліпшень, від голки – 52.3 % [3].

У більшості випадків використовують метод прогрівання біологічно активних точок тіла, який за зниженої опірності організму часто дає більш виражений лікувальний ефект у порівнянні з голковколіванням при тих же показаннях. Прогрівання може застосовуватися як самостійно, так і в комбінації з голковколіванням. Розрізняють два основні типи термічного впливу: дистантний і контактний. Дистантна термопунктура проводиться за допомогою полинових сигар. Контактна термопунктура дуже добре узгоджується з більшістю напрямків альтернативної медицини й ефективна в комбінації з пальцевим точковим масажем. Для охолодження або нагрівання

обмеженої ділянки шкіри також використовуються різні спеціалізовані прилади [1, 4].

Наведені методи й засоби мають різні недоліки. Так, подача температурних подразнень за допомогою спеціалізованих приладів («температурних коробочок») та інших використовуваних для даної мети приладів – термодів, заповнюваних водою або льодом, не забезпечує точного дозування теплового подразнення й вимагає подальшого вдосконалення. Крім того, усі перераховані вище методи не забезпечують комбінованого впливу, зумовленого різними фізичними факторами, наслідком чого є відсутність сучасних засобів, які б забезпечували ефективність лікування.

З урахуванням зазначених аспектів термоелектричний метод створення локального теплового впливу, у порівнянні з іншими способами, виявився поза конкуренцією [5, 6], оскільки методика термпунктури вимагає, як холодowego, так і теплового впливу з імпульсами певної тривалості. Необхідний контрастний режим впливу створюється шляхом простого перемикання напрямку струму [7, 8].

У зв'язку із цим метою роботи є дослідження термоелектричного пристрою (ТЕП) для термпунктури, вивчення процесів, що протікають у ньому з урахуванням впливу параметрів об'єкта впливу й характеристик термоелектричних батарей (ТЕБ).

Конструкція ТЕП для термпунктури містить циліндричний корпус з різьбовою кришкою, що герметично закриває корпус за допомогою гумової прокладки. Корпус розділений на секції оребренням втулки, виготовленої з високотеплопровідного металу й впресованої в протилежний до кришки кінець корпусу. У втулці виконаний різьбовий отвір, у який угвинчено робочу голівку, виконану також з високотеплопровідного металу у вигляді гвинта із плоскою голівкою, яка контактує з першими спаями ТЕБ. До інших спаїв ТЕБ у теплового контакті з ними приєднано шайбу з різьбою, на якій встановлено напівсферичну насадку. ТЕБ електрично пов'язана з перемикачем полярності напруги й регульованим джерелом струму [9].

### **Математичне моделювання термоелектричного пристрою для локального теплового впливу на рефлекторні зони людського організму.**

Розроблено математичну модель пристрою для локального теплового впливу на рефлекторні зони людського організму. Дана математична модель розглядає пристрій як єдину сукупність елементів – теплообмінних вузлів, що забезпечують підвищення або зниження температури впливу на біологічний об'єкт за необхідний час до необхідної величини.

Фізична модель пристрою, що складається з дотичних шарів, наведено на рис. 1. Шар 1, товщиною  $L_1$  являє собою ТЕБ, приведену в тепловий контакт із напівсферичною насадкою. Шар 2 товщиною  $L_2-L_1$  – насадка, шар 3 товщиною  $L_3-L_2$  – біологічний об'єкт. Передбачається, що дана система ізольована з бічних і верхньої поверхонь.

Математичне формулювання задачі розрахунку теплообміну для такої моделі має вигляд:

$$\frac{d^2 T_1}{dx^2} + \frac{r_1 I_1^2}{\lambda_1} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d^2 T_2}{dx^2} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d^2 T_3}{dx^2} + \frac{q_{\text{зоб.}}}{\lambda_3} = 0, \quad (3)$$

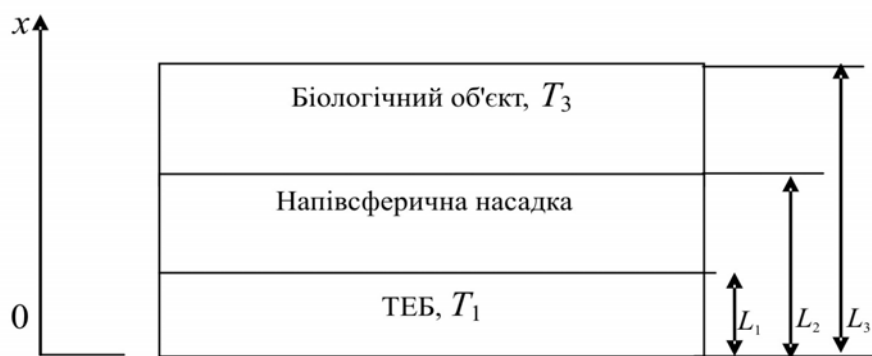


Рис. 1. Фізична модель ТЕП

з граничними умовами

$$T_1|_{x=0} = T_{1.зов.}, \quad (4)$$

$$\lambda_2 \frac{dT_2}{dx} \Big|_{x=L_1} = \lambda_1 \frac{dT_1}{dx} \Big|_{x=L_1} - q_{0.1}, \quad (5)$$

$$\lambda_2 \frac{dT_2}{dx} \Big|_{x=L_2} - f\nu P = \lambda_3 \frac{dT_3}{dx} \Big|_{x=L_2} \quad (6)$$

$$\lambda_3 \frac{dT_3}{dx} \Big|_{x=L_3} = 0, \quad (7)$$

$$T_1|_{x=L_1} = T_2|_{x=L_1}, T_2|_{x=L_2} = T_3|_{x=L_2}, \quad (8)$$

де  $T_1, T_2, T_3$  – розподіл температури по товщині ТЕБ, насадки, біологічного об'єкта;  $r_1, I_1$  – опір і величина струму живлення ТЕБ;  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – коефіцієнт теплопровідності відповідно ТЕБ, насадки та біологічного об'єкта;  $q_{зов.}$  – кількість тепла, що виділяється в одиницю часу в біологічному об'єкті;  $T_{1.зов.}$  – температура зовнішніх спайів ТЕБ;  $q_{0.1}$  – тепловий потік на внутрішніх спаях ТЕБ, що виникає внаслідок поглинання або виділення теплоти Пельтьє;  $f$  – коефіцієнт тертя у випадку зсуву насадки вздовж поверхні біологічного об'єкта;  $\nu$  – швидкість переміщення насадки;  $P$  – тиск насадки на біологічний об'єкт.

Обчислення виконувались за  $T_1 = T_{1.зов.} = T_2 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 36.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_1 = 0.6 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\lambda_2 = 10 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\lambda_3 = 0.25 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $q_{зов.} = 40 \text{ Вт/м}^2$ ,  $f = 0.5$ ,  $\nu = 0.01$ ,  $P = 1000 \text{ Н/м}^2$ ,  $q_{0.1} = -3000 \text{ Вт/м}^2$  (у режимі охолодження),  $q_{0.1} = 4000 \text{ Вт/м}^2$  (у режимі нагрівання).

Розв'язок системи (1) – (3) із граничними умовами (4) – (8) можна представити у вигляді:

$$T_1 = -\frac{r_1 I_1^2}{2\lambda_1} x^2 + C_{11}x + C_{21}, \quad (9)$$

$$T_2 = C_{12}x + C_{22}, \quad (10)$$

$$T_3 = -\frac{q_{зоб.}}{2\lambda_3}x^2 + C_{13}x + C_{23}, \quad (11)$$

де коефіцієнти  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ , визначаються з розв'язку системи рівнянь

$$\begin{aligned} C_{21} &= T_{1.зоб.}; \\ C_{12}\lambda_2 &= r_1 I_1^2 L_1 + C_{11}\lambda_1 - q_{0.1}; \\ -\frac{r_1 I_1^2}{2\lambda_1} L_1^2 + C_{11}L_1 + C_{21} &= C_{12}L + C_{22}; \\ C_{12}\lambda_2 - fvP &= -q_{зоб.}L_2 + C_{13}\lambda_3; \\ C_{12}L_2 + C_{22} &= -\frac{q_{зоб.}}{2\lambda_3}L_3^2 + C_{13}L_2 + C_{23}; \\ -q_{зоб.}L_3 + C_{13}\lambda_3 &= 0; \end{aligned} \quad (12)$$

Вирази (9) – (11) описують розподіл температури за товщиною кожного із шарів у системі, враховуючи теплові потоки на внутрішніх спаях ТЕБ, параметри біологічного об'єкта й насадки.

Результати обчислень за даними залежностями наведені на рис. 2 – 5. Найбільший інтерес являють залежності, що визначають розподіл температури за товщиною біологічного об'єкта (рис. 2).

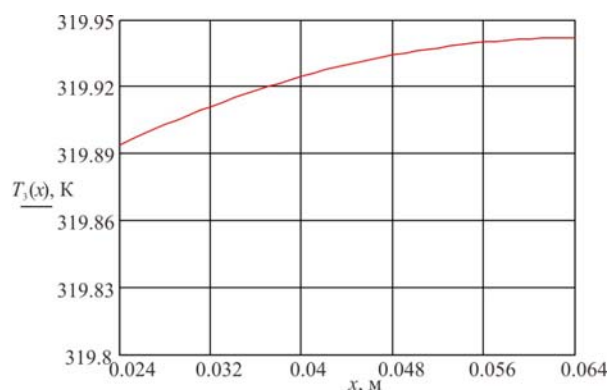


Рис. 2. Розподіл температури по товщині біологічного об'єкта при  $q_{01}=4000 \text{ Вт/м}^2$  у режимі нагрівання.

У наведеному випадку практично не спостерігається перепаду температури за товщиною біологічного об'єкта. Така особливість пов'язана з наявністю інтенсивного тепловідводу від біологічного об'єкта і його власним, невеликим питомим тепловиділенням у порівнянні з тепловим потоком з його поверхні, а також тим, що розглядається стаціонарний режим теплообміну.

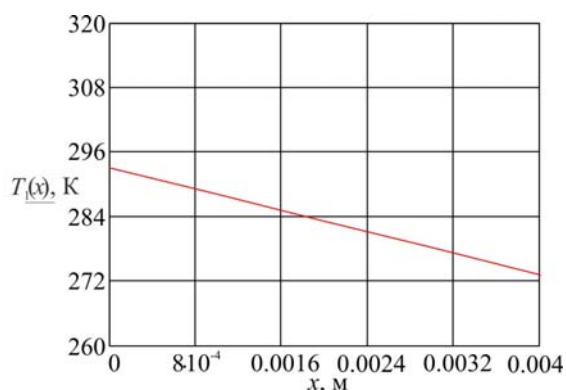


Рис. 3. Розподіл температури по ТЕБ при  $q_{01}=4000 \text{ Вт/м}^2$  в режимі нагріву і  $q_{01}=-3000 \text{ Вт/м}^2$  в режимі охолодження

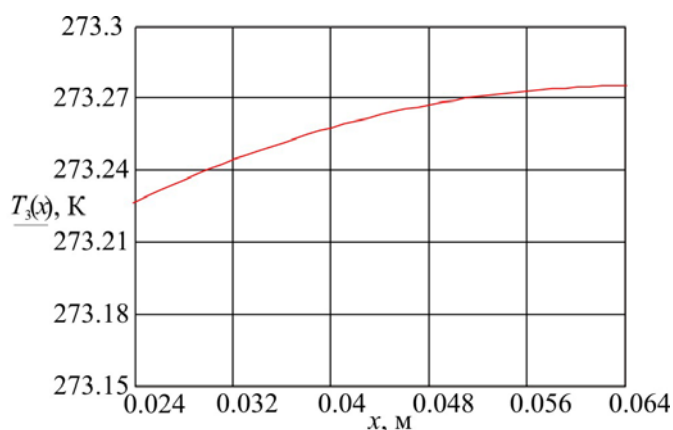


Рис. 4. Розподіл температури по товщині біологічного об'єкта при  $q_{01} = -3000 \text{ Вт/м}^2$  в режимі охолодження.

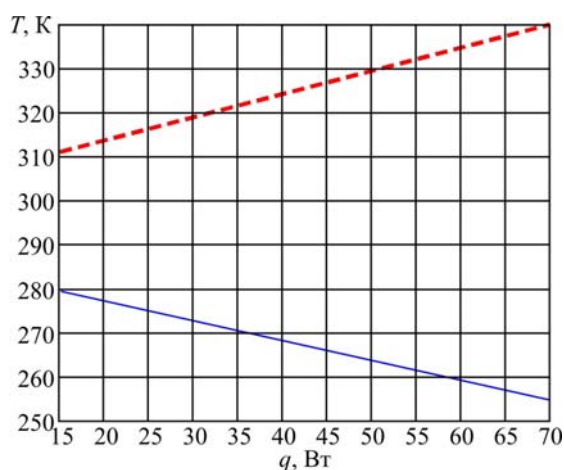


Рис. 5. Залежність температури біологічного об'єкта на глибині 0.025 м від холодопродуктивності ТЕБ у режимі охолодження й нагрівання.

Згідно із графіком, залежність має практично лінійний характер, при цьому необхідний діапазон теплового впливу відповідає холодопродуктивності ТЕБ порядку 30 Вт, що відповідає цілком прийнятній величині енергоспоживання.

## Висновки

На основі проведених розрахунків можна зробити наступні висновки:

1. Одним з ефективних фізіотерапевтичних методів профілактики, лікування й реабілітації за наявності різних захворювань є локальний тепловий вплив на біологічно активні точки людського організму. Реалізація описаної методики може бути здійснена за рахунок використання ТЕБ у якості джерела тепла й холоду.
2. Розроблено конструкцію термоелектричного пристрою для термопунктури, що складається із джерела струму та блоку керування, які подають на ТЕБ струм необхідної величини й полярності залежно від заданої температури напівсферичної насадки.
3. Запропонована математична модель термоелектричної системи, яка розглядає пристрій як єдину сукупність елементів – теплообмінних пристроїв, що забезпечують зростання або зниження температури впливу на біологічний об'єкт за необхідний час до необхідної величини.
4. Встановлено, що за локального температурного впливу на біологічний об'єкт не спостерігається

- істотного перепаду температури за його товщиною. Дана особливість дозволяє стверджувати, що пропонуваній пристрій безпечний у використанні, тому що в разі температурного впливу на біологічно активну точку відсутнє паразитне теплове поле, що діє на прилеглі органи й тканини.
5. Розроблений пристрій має низьке енергоспоживання, оскільки необхідний діапазон теплового впливу відповідає холодопродуктивності й теплопродуктивності ТЕБ.
  6. Результати теоретичних досліджень термоелектричного обладнання для термпунктури показали безсумнівні переваги його практичного використання.

## **Література**

1. Александров В.В. Основы восстановительной медицины и физиотерапии. / Александров В.В., Алгазин А.И., 2010. – 144 с.
2. Физическая реабилитация. – Ростов н/Д.: Под ред. С.Н.Попова., 2004.
3. Баранов А.Ю. Криогенная физиотерапия Физиотерапия, бальнеология и реабилитация / Баранов А.Ю.. – 2005. – №3.
4. Physiological and clinical changes after therapeutic massage of the neck and shoulders. / Sefton JoEllen M., Yazar Ceren, Carpenter David M., Berry Jack W.. // Manual Therapy.. – 2011 October Vol. 16. Iss. 5. P. 487 – 494.
5. Исмаилов Т.А. Термоэлектрические полупроводниковые устройства и интенсификаторы теплопередачи: монография Политехника. 2005. 533 с.
6. Twaha Ssennoga. A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement. / Twaha Ssennoga, Zhu Jie, Yuying, Bo Li. // Renewable and Sustainable Energy Reviews.. – 2016. – С. 698 – 726.
7. Патент РФ № 2312647. Термоэлектрическое полупроводниковое устройство для температурного воздействия на ухо человека // Исмаилов Т.А., Аминов Г.И., Хазамова М.А., Рагімова Т.А., 2007.
8. Патент РФ № 2326625. Термоэлектрическое полупроводниковое устройство для аурикулярного температурного массажа // Исмаилов Т.А., Аминов Г.И., Хазамова М.А., Рагімова Т.А. 2008.
9. Патент РФ №2146511. Полупроводниковое устройство для термпунктури // Исмаилов Т.А., Гаджиев Х.М., Зарат А.У. 2001.

Надійшла до редакції 18.03.2017

**Ісмаїлов Т. А. докт. техн. наук, Рагімова Т. А. канд. техн. наук,  
Хазамова М. А. канд. техн. наук**

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»,  
пр. Имама Шамиля, 70, 367015, Махачкала, Россия  
*e-mail: dstu@dstu.ru*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМОПУНКТУРЫ**

*В работе рассмотрено термоэлектрическое устройство для термпунктури. Представлены результаты математического моделирования работы устройства для термпунктури.*

Приведены одномерные теоретические графики распределения температуры в режимах нагрева и охлаждения. Библ. 9, рис. 5

**Ключевые слова:** биологически активная точка, термоэлектрическая система, термоэлектрическая батарея, тепловое воздействие, тепловое поле, математическая модель, опытный образец, эксперимент.

**T. A. Ismailov** *Doctor of Technical Sciences,*  
**T. A. Ragimova** *Candidate of Technical Sciences,*  
**M. A. Khazamova** *Candidate of Technical Sciences*

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional  
Education "Dagestan State Technical University"  
70, Imam Shamil avenue, Makhachkala, 367015, Russia  
*e-mail: dstu@dstu.ru*

## RESEARCH ON A THERMOELECTRIC DEVICE FOR THERMOPUNCTURE

*The paper deals with a thermoelectric device for thermopuncture. The results of mathematical simulation of the work of device for thermopuncture are presented. Single-dimensional theoretical plots of temperature distribution in heating and cooling modes are given. Bibl. 9, Fig. 5*

**Key words:** biologically active point, thermoelectric system, thermopile, thermal impact, thermal field, mathematical model, prototype, experiment.

### References

1. Aleksandrov V.V., Algazin A.I. (2010). *Osnovy vosstanovitelnoi meditsiny i fizioterapii [Fundamentals of rehabilitation medicine and physiotherapy]*. Moscow: GEOTAR-Media [in Russian].
2. Popova S.N. (Ed.) (2004). *Fizicheskaiia reabilitatsia [Physical rehabilitation]*. Rostov-on-Don [in Russian].
3. Baranov A.Yu. (2005). Kriogennaia fizioterpia [Cryogenic Physiotherapy]. *Fizioterapiia, balneologia i reabilitatsia –Physiotherapy, Balneology and Rehabilitation*, 3 [in Russian].
4. Sefton JoEllen M., Yarar Ceren, Carpenter David M., Berry Jack W. (2011). Physiological and clinical changes after therapeutic massage of the neck and shoulders. *Manual Therapy*, 16(5), 487 – 494.
5. Ismailov T.A. (2005). *Termoelektricheskie poluprovodnikovye ustroistva i intensivifikatory teploperedachi: monografia [Thermoelectric semiconductor devices and heat transfer intensifiers: Monograph]*. St.-Peterburg: Politehnika.
6. Twaha Ssennoga, Zhu Jie, Yuying Bo Li. (2016). A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 698 – 726.
7. *Patent of RF № 2312647*. (2007). Ismailov T.A., Aminov G.I., Khazamova M.A., Ragimova T.A. Thermoelectric semiconductor device for temperature effect on human ear [in Russian].
8. *Patent of RF № 2326625*. (2008). Ismailov T.A., Aminov G.I., Khazamova M.A., Ragimova T.A. Thermoelectric semiconductor device for auricular temperature massage [in Russian].
9. *Patent of RF №2146511*. (2001). Ismailov T.A., Gadzhiev Kh.M., Zarat A.U. [in Russian].

Submitted 18.03.17



УДК 621.315.592



Касіян А.І.

**Касіян А. І. докт. техн. наук, Сандуляк І. І.**

Технічний університет Молдови, проспект Штефана чел  
Маре, 168, Кишинів, MD-2004, Республіка Молдова,  
e-mail: acasian@mail.utm.md



Сандуляк І.І.

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ККД *p-n*-МОДУЛЯ,  
ОТРИМАНОГО З ОРГАНІЧНИХ  
МАТЕРІАЛІВ**

Нами проаналізовано термоелектричні властивості кристалів йодиду тетрагіотетрацену *p*-типу,  $TlTl_2I_3$ , і кристалів тетрагіотетрацену-тетраціанохінодиметану *n*-типу,  $TlTl(TCNQ)_2$ , у рамках більш повної 3D фізичної моделі. Показано, що для підвищення термоелектричного ККД концентрацію носіїв необхідно зменшити в кристалах *p*-типу й збільшити в кристалах *n*-типу в порівнянні зі стехіометричними. Розглянуті кристали можуть мати нестехіометричний склад. Визначено оптимальні параметри для досягнення якомога більш високих значень термоелектричної добротності. Термоелектричний ККД *p-n*-модуля моделюється як функція параметрів кристалу. Бібл. 17, табл. 1.

**Ключові слова:** органічні кристали, термоелектричний ККД, термоелектрична добротність, *p-n*-модуль, йодид тетрагіотетрацену, тетрагіотетрацен-тетраціанохінодиметан.

## Вступ

Пошук та дослідження більш ефективних термоелектричних матеріалів залишається важливою й актуальною проблемою твердотільної фізики. В останні роки органічні сполуки привертають дедалі більшу увагу як менш дорогі матеріали, що володіють більш різноманітними й часто незвичайними властивостями в порівнянні з їхніми неорганічними аналогами. Молекулярну структуру цих сполук можна легко змінити для добору бажаних фізичних і хімічних властивостей. Крім того, органічні матеріали звичайно мають низьку теплопровідність і нешкідливі для навколишнього середовища. Тому органічні матеріали є гарними кандидатами для застосування в системах охолодження й перетворення величезної кількості відходів тепла в електричну енергію.

Головним параметром, що визначає термоелектричні характеристики даного матеріалу, є безрозмірна термоелектрична добротність  $ZT$ , де  $T$  – робоча температура. У даний час найбільш широко застосовувані в промисловості термоелектричні матеріали на основі  $Bi_2Te_3$  мають  $ZT \sim 1$  поблизу кімнатної температури. Це досить низьке значення. Тому сьогодні комерційне застосування термоелектричних пристроїв обмежене. Проте, можна згадати масове виробництво мініатюрних термоелектричних модулів, призначених для підтримки сталої температури лазерних діодів [1], сидінь із клімат-контролем, щорічно встановлюваних у сотнях тисяч автомобілів [2], портативних охолоджувачів напоїв [3] та інші застосування, включаючи космічні.

Значення  $ZT \geq 3$  могло б зробити твердотільні перетворювачі економічно конкурентними для традиційно застосовуваних пристроїв. Важливий прогрес у підвищенні  $ZT$  досягнуто в неорганічних структурах низької розмірності. Повідомляється про одержання значення  $ZT \sim 3$  у

надгратках *PbTeSe* із квантовими точками [4] і навіть  $ZT \sim 3.5$  [5]. Однак ці значення реалізовані в технічно дуже складних й дуже дорогих структурах. Проте показано, що такі високі значення  $ZT$  можливі.

Поліпшуються й термоелектричні параметри органічних матеріалів. У полі(3, 4-етилendioкситіофені) (PEDOT), легваному тонкими плівками полістиролсульфонату (PSS) *p*-типу, спостерігалось значення  $ZT = 0.42$  за кімнатної температури [6]. Повідомляється навіть про значення  $ZT \sim 1$ , отримані у плівках PP-PEDOT/Tos [7]. Ми прогнозували високі значення  $ZT$  у деяких квазіодновимірних (Q1D) органічних кристалах, включаючи йодид тетрагіотерацену *p*-типу ( $TTT_2I_3$ ) [8] та тетрагіотерацен-тетраціанохінодіметан ( $TTT(TCNQ)_2$ ) [9].

У даній статті ми викладаємо результати досліджень термоелектричних властивостей кристалів *p*-типу  $TTT_2I_3$  та *n*-типу  $TTT(TCNQ)_2$  у рамках більш повної тривимірної (3D) фізичної моделі. Ця модель є досить громіздкою, але саме вона дозволяє проводити реалістичне моделювання та визначити оптимальні параметри кристалу для досягнення максимальних значень термоелектричної добротності. Окрім того, вона дозволяє визначити обмеження на поліпшення термоелектричних властивостей носіїв, що накладаються розсіюванням, на сусідніх провідних ланцюгах.

Розглянуто також кристали зі збільшеним ступенем досконалості. Внаслідок порушення закону Відемана-Франца й зменшення числа Лоренца у цих кристалах зростання електропровідності супроводжується зниженням швидкості зростання електронної теплопровідності. Це вигідно для збільшення термоелектричної добротності  $ZT$ . Оптимальні параметри визначені для досягнення якомога більш високих значень  $ZT$ . Термоелектричний ККД *p-n*-модуля визначається як функція параметрів кристалів.

### ККД термоелектричного перетворювача в режимі генерування електроенергії

ККД термоелектричного перетворювача для генерування електричної енергії визначається параметром  $\eta$ , який має наступний вигляд:

$$\eta = E / Q, \quad (1)$$

де  $E$  – енергія, що виділяється на навантаженні, а  $Q$  – теплова енергія, що поглинається на гарячому спаї. Як правило,  $\eta$  вимірюється у відсотках, і його значення залежить від  $ZT$  використовуваних матеріалів *p*- і *n*-типу. Безрозмірна добротність  $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ , де  $\sigma$  – електропровідність,  $S$  – коефіцієнт Зеєбека, а  $\kappa$  – теплопровідність розглядуваного матеріалу. Теплопровідність  $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$ , де  $\kappa_{ph}$  – фононний внесок, а  $\kappa_e$  – електронний внесок в  $\kappa$ . Необхідні якомога вищі значення  $ZT$ . Може здатися, що для цього досить підвищити одночасно  $\sigma$  і  $S$  і знизити  $\kappa$ . Однак  $\sigma$ ,  $S$  і  $\kappa$  взаємозалежні. Зростання  $\sigma$  веде до зниження  $S$  та підвищення  $\kappa_e$  і навпаки. Тому звичайні промислові термоелектричні пристрої, виготовлені з  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  для застосувань при кімнатній температурі й *PbTe* для більш високотемпературних застосувань, мають  $ZT$  близько одиниці. Для подолання взаємозалежності  $\sigma$ ,  $S$  та  $\kappa_e$  необхідні нові, більш складні матеріали.

Термоелектричні перетворювачі формуються з ряду термопар, кожна з яких містить дві гілки: з матеріалів *n*- та *p*-типу [10]. Наприклад, модуль HZ-14, розроблений компанією Hi-Z, містить керамічні пластини розміром 6.27×6.27см та 49 *p-n* пар напівпровідників на основі телуриду вісмуту, маючи товщину близько 5мм (див. [11] на сайті <http://www.hi-z.com/hz-14.html>.) Модуль забезпечує вихідну потужність, рівну 25 Вт (ККД 5 %) за різниці температур 300 °С.

Максимальний ККД  $\eta_{max}$  має вигляд

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_{av}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{av}} + T_c / T_h}, \quad (2)$$

де  $T_h$  – температура гарячої сторони,  $T_c$  – температура на поверхні охолоджуваної сторони, а  $T_{av}$  – середня температура  $T_{av} = (T_h + T_c)/2$ . Першим множником у (2) є ККД циклу Карно.  $ZT_{av}$  – безрозмірна добротність пристрою, що враховує термоелектричні добротності обох матеріалів *n-i p*-типу. Після геометричної оптимізації по перерізах віток одержимо [12]:

$$ZT_{av} = \frac{(S_p - S_n)^2 T_{av}}{[(\sigma_n^{-1} \kappa_n)^{1/2} + (\sigma_p^{-1} \kappa_p)^{1/2}]^2}, \quad (3)$$

де  $\sigma_n, \sigma_p, S_n, S_p, \kappa_n, \kappa_p$  – електропровідності, коефіцієнти Зеебека й теплопровідності матеріалів *n*- та *p*-типу, відповідно.

### Органічний матеріал *p*-типу

У попередніх публікаціях [8, 13-17] ми показали, що наноструктурні кристали  $TTT_2I_3$  є дуже перспективними матеріалами *p*-типу. Кристали мають вигляд голок довжиною 6-12 мкм та товщиною 30-60 нм і практично можуть слугувати в якості термоелектричних гілок. Параметри ґратки  $a = 18.35 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.46 \text{ \AA}$  свідчать про виражену квазіодновимірну структуру кристала. У результаті електропровідність  $\sigma_p$  уздовж провідних ланцюжків ТТТ майже на три порядки величини більше, чим у поперечних напрямках. Носіями є дірки. Ширина зони провідності уздовж ланцюжків ТТТ становить  $4w_1 = 0.64 \text{ eV}$  ( $\sim 25 k_0T_0$ ,  $T_0 = 300 \text{ K}$ ), де  $w_1$  – енергія переносу дірки з даної молекули в найближчу молекулу в напрямку **b**. Матричний елемент електрон-фононних взаємодій ураховує дві основні взаємодії. Перша взаємодія, обумовлена зміною енергій переносу  $w_1, w_2$  і  $w_3$  дірки з даної молекули в найближчі уздовж векторів ґратки за рахунок молекулярних вібрацій, аналогічна до деформаційного потенціалу. Три константи взаємодії, зумовленої даним механізмом, пропорційні до похідних  $w_1', w_2', w_3'$  від енергій переносу за міжмолекулярною відстанню. Друга взаємодія визначається зміною, за рахунок тих же молекулярних вібрацій, енергії поляризації молекул, що оточують провідну дірку, і аналогічна до поляронної, але визначається індукованою поляризацією. Константа взаємодії пропорційна середній поляризованості молекули  $\alpha_0$ . Дуже важливо розглядати обидві взаємодії разом, оскільки інтерференція між ними приводить до компенсації для деяких станів у зоні провідності. У результаті, провідність  $\sigma$  значно зростає, особливо в кристалах з високим ступенем чистоти. ТермоЕРС  $S$  також зростає, однак електронна теплопровідність  $\kappa_e$  збільшується меншою мірою.

Електропровідність  $\sigma_p$ , коефіцієнт Зеебека  $S_p$  та електронну теплопровідність  $\kappa_e$  змодельовано в більш повній 3D моделі як функції безрозмірної енергії Фермі  $\varepsilon_F$  в одиницях  $2w_1$  для кристалів з різними ступенями досконалості, описуваними параметром  $D_0$ . Для  $D_0$  були обрані наступні значення: 0.1 для кристалів, вирощених методом газової фази зі стехіометричною електропровідністю  $\sigma_p \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ; 0.02 для більш чистих кристалів, також вирощених методом газової фази із трохи більш високим  $\sigma_p \sim 3 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , які ще не отримані, і 0.004 для ще більш досконалих кристалів з  $\sigma_p \sim 6.2 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Для цих трьох наборів кристалів очікуються концентрації домішок  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  та  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , відповідно, або чистота кристалів: 99.6 %, 99.92 % і 99.98 %. Ці значення чистоти є досяжними.

Деякі набори значень для  $\sigma_p, S_p$  і  $\kappa_p$  представлені нижче в таблиці при  $\kappa_L = 0.6 \text{ Втм}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

### Органічний матеріал *n*-типу

Органічні кристали *n*-типу  $TTT(TCNQ)_2$  [9] мають вигляд темно-фіолетових голок довжиною 3 – 6 мм. Внутрішня структура кристалу утворена молекулярними ланцюжками *TTT* та *TCNQ*, розташованими уздовж одного напрямку провідність у якому найбільша, а саме вісі *c*. Параметри ґратки:  $c = 3.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.97 \text{ \AA}$  і  $a = 19.15 \text{ \AA}$ . Структура кристала також квазіодновимірна. Провідність ланцюжків *TCNQ* набагато вища, ніж у ланцюжків *TTT*, а носіями є електрони.

Перекрыття молекулярних орбіталей найближчих молекул уздовж ланцюжка *TCNQ* створює вузьку зону провідності шириною  $4w_1 = 0.5 \text{ eV}$  ( $\sim 19 k_0T_0$ ,  $T_0 = 300 \text{ K}$ ), де  $w_1$  – енергія переносу електрона з даної молекули на найближчу молекулу в напрямку *c*. У поперечних до ланцюжків напрямках енергії переносу малі, а механізм переносу носить стрибковий характер. Внутрішня структура кристалів  $TTT(TCNQ)_2$  аналогічна  $TTT_2I_3$ . Як у випадку з  $TTT_2I_3$ , розглядаються дві електрон-фононні взаємодії: одна по типу деформаційного потенціалу, а інша – аналогічна до поляронної. Розсіювання на домішках і дефектах описується параметром  $D_0$ . Чисельні розрахунки термоелектричних коефіцієнтів проводилися для кристалів різних ступенів чистоти, для яких, відповідно,  $D_0 = 0.1, 0.04, 0.02$  за кімнатної температури. Деякі набори значень для  $\sigma_n, S_n$  і  $\kappa_n$  представлені нижче в табл. 1, де  $\kappa_L = 0.4 \text{ Втм}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

Розглянемо термоелектричний модуль, що складається з *n*-віток, утвореної  $TTT(TCNQ)_2$  *n*-типу й *p*-віток з  $TTT_2I_3$ , що працює в режимі генерування потужності.

У таблиці числові дані для  $\sigma_n, \sigma_p, S_n, S_p, \kappa_n$ , і  $\kappa_p$  узяті з попередніх розрахунків. Добротність  $ZT_{av}$  *p-n*- модуля й максимальний ККД  $\eta_{max}$  були розраховані згідно (2) і (3).

Таблиця

Розрахунки  $ZT_{av}$  і максимального ККД  $\eta_{max}$  *p-n*- модуля

$\sigma_n$ , Ом <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	$\epsilon_F$ <i>n</i> -вітки	$S_n$ мкВК <sup>-1</sup>	$\kappa_n = \kappa_e + \kappa_L$ Втм <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\sigma_p$ Ом <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	$\epsilon_F$ <i>p</i> -вітки	$S_p$ мкВК <sup>-1</sup>	$\kappa_p = \kappa_e + \kappa_L$ Втм <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$ZT_{av}$	$\eta_{max}$ %
$3.0 \times 10^5$	0.90	-170	4.4	$7.5 \times 10^5$	0.09	300	3.1	2.53	13
$7.0 \times 10^5$	1.00	-181	6.5	$8.0 \times 10^5$	0.10	280	3.3	3.2	14
$7.5 \times 10^5$	1.05	-183	7.8	$12 \times 10^5$	0.15	226	4.3	2.5	13
$11 \times 10^5$	1.10	-182	8.5	$21 \times 10^5$	0.20	200	5.8	2.9	14
$13 \times 10^5$	1.15	-177	9.2	$26 \times 10^5$	0.25	145	7.3	2.1	12
$19 \times 10^5$	1.20	-161	9.8	$48 \times 10^5$	0.30	110	8.6	2.2	12
$25 \times 10^5$	1.25	-146	10.2	$54 \times 10^5$	0.35	60	9.6	1.5	9.8
$11 \times 10^5$	1.10	-182	8.5	$8.0 \times 10^5$	0.10	280	3.3	3.6	15
$13 \times 10^5$	1.15	-177	9.2	$8.0 \times 10^5$	0.10	280	3.3	3.7	15.7

Ці значення вищі, ніж реалізовані в *p-n*-модулі на базі телуриду вісмуту для  $\Delta T = 300 \text{ K}$  [11]. Більше того, розглянуті в даній роботі органічні матеріали могли б використовуватися в низькотемпературному каскаді ТЕ генераторів, що працюють за більшого  $\Delta T$ , для збільшення загального ККД.

З таблиці видно, що найвищий ККД досягається при оптимальних параметрах *n*- і *p*-віток.

## Висновки

Максимальний термоелектричний ККД  $\eta_{\max}$  було розраховано для *p-n*-модуля, отриманого з кристалів йодиду тетрагіотерацену *p*-типу,  $TTT_2I_3$ , і квазіодновимірних кристалів тетрагіотерацену-тетраціанохінодиметану *n*-типу,  $TTT(TCNQ)_2$ . Розглянуто дві електрон-фононні взаємодії: одна типу деформаційного потенціалу, а інша аналогічна поляронній. Розсіювання на домішках і дефектах описане параметром  $D_0$ . Розглянуті кристали зі збільшеним ступенем досконалості. Внаслідок порушення закону Відемана-Франца й зменшення числа Лоренца, у цих кристалах ріст електропровідності супроводжується зниженням швидкості зростання електронної теплопровідності. У табл. 1 представлені різні значення електропровідності  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$ , коефіцієнта Зеєбека  $S_n$ ,  $S_p$  і електронної теплопровідності  $\kappa_n$ ,  $\kappa_p$  для матеріалів *n*- і *p*-типу. Також представлені безрозмірна добротність *p-n*-модуля  $ZT_{av}$  й максимальний термоелектричний ККД  $\eta_{\max}$ . Прогнозуються значення ККД порядку 12 – 15 %, дуже перспективні для перетворення низькотемпературних відходів тепла в електричну енергію. Розглянуті в даній роботі органічні матеріали могли б також використовуватися в низькотемпературному каскаді ТЕ генераторів, що працюють у більш широких температурних інтервалах  $\Delta T$ , з метою поліпшення загального ККД.

Автори виражають вдячність за підтримку роботи Програмою FP7 Європейської Комісії в рамках гранту № 308768 і науковою програмою Академії наук Молдови в рамках проекту № 14.02.116 F.

## Список літератури

1. MARLOW INC., “Transmission Lasers (DWDM)”, доступно на сайті: <http://www.marlow.com/industries/telecommunications/transmission-lasers-dwdm.html>.
2. GENTHERM, “Climate Seats”, доступно на сайті: <http://www.gentherm.com/page/climate-seats>.
3. “KOOLATRON”, доступно на сайті: <http://www.koolatron.com/>.
4. Dresselhaus M.S., Heremans J.P. Recent Developments in Low-Dimensional Thermoelectric Materials in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, Ed. by D. M. Rowe*, CRC Press, 2006, Chap. 39 (and references therein).
5. Vining C.B.  $ZT \sim 3.5$ : Fifteen years progress and things to come. *Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoel.*, Odessa. 2007. P. 5 – 10.
6. Kim G-H., Shao L., Zhang K. and Pipe K. P. Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* 2013. 12. P. 719.
7. Troni P.J., HOCES I., et al., Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers. *Isr. J. Chem.* 2014. 54. P. 534.
8. Касіян А.І. Перспективи низькорозмірних органічних матеріалів для термоелектричних застосувань. / Касіян А.І., Пфлаум Й., Сандуляк І.І. // Термоелектрика. – 2015. – С. 16–26.
9. Sanduleac I., Casian A. Nanostructured  $TTT(TCNQ)_2$  Organic Crystals as Promising Thermoelectric *n*-Type Materials: 3D Modeling. *J. Electron. Mater.* 2015. 45. P. 1316 – 1320.
10. Анатычук Л.И. Термоэлектрические преобразователи мощности / Анатычук Л.И.. – Киев, Черновцы: Термоэлектричество, 2003. – 376 с. – (Институт термоэлектричества).
11. Hi-Z14 Thermoelectric Module. Доступно на сайті <http://www.hi-z.com/hz-14.html>
12. Snyder G. J., Soto M., Alley R., Koester D., Conner B. Hot Spot Cooling Using Embedded Thermoelectric Coolers. *22<sup>nd</sup> IEEE SEMI-THERM symposium* (Dallas, TX. 2006. P.135 – 143).
13. Casian A., Sanduleac I. Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-

- Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2012. 7. P. 706 – 711.
14. Casian A., Sanduleac I. Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities, *J. Thermoelectricity* 3. 2013. P. 11 – 20
15. Sanduleac I. I., Casian A. I., Pflaum J. Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* 9. 2014. P. 247 – 252.
16. Casian A., Sanduleac I. Thermoelectric properties of tetrathiotetracene iodide crystals: modeling and experiment, *J. Electron. Mat.* 2014. 43. P. 3740.
17. Casian A., Sanduleac I. Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals: 3D Modeling, *Mat. Today Proc.* 2. 2015. P. 504 – 509.

Надійшла до редакції 9.03.2017

**Касіян А. І. докт. техн. наук, Сандуляк І. І.**

Технический университет Молдовы, проспект Штефана чел Маре, 168,  
Кишинев, MD-2004, Республика Молдова  
*e-mail: acasian@mail.utm.md*

### **ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ККД *p-n*-МОДУЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

*Нами проанализированы термоэлектрические свойства кристаллов иодида тетратиотетрацена *p*-типа,  $TTT_2I_3$ , и кристаллов тетратиотетрацена-тетрацианохинодиметана *n*-типа,  $TTT(TCNQ)_2$ , в рамках более полной 3D физической модели. Показано, что для повышения термоэлектрического ККД концентрацию носителей необходимо уменьшить в кристаллах *p*-типа и увеличить в кристаллах *n*-типа по сравнению со стехиометрическими. Рассмотренные кристаллы могут иметь нестехиометрический состав. Определены оптимальные параметры для достижения как можно более высоких значений термоэлектрической добротности. Термоэлектрический ККД *p-n*-модуля моделируется как функция параметров кристалла. Библ. 17, табл. 1.*

**Ключевые слова:** органические кристаллы, термоэлектрический ККД, термоэлектрическая добротность, *p-n*-модуль, иодид тетратиотетрацена, тетратиотетрацен-тетрацианохинодиметан.

**A. I. Casian Doctor of Technical Sciences, I. I. Sanduleac**

Technical University of Moldova, Av. Stefan cel Mare 168,  
MD-2004, Chisinau, Rep. of Moldova  
*e-mail: acasian@mail.utm.md*

### **THERMOELECTRIC EFFICIENCY OF A *p-n*-MODULE FORMED FROM ORGANIC MATERIALS**

*We analyze the thermoelectric properties of *p*-type tetrathiotetracene-iodide crystals,  $TTT_2I_3$  and of *n*-*

type tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane crystals,  $TTT(TCNQ)_2$  in the frame of a more complete 3D physical model. It is shown that in order to increase the thermoelectric efficiency it is necessary to decrease the carrier concentration in crystals of p-type and to increase in those of n-type in comparison with the stoichiometric ones. Considered crystals admit nonstoichiometric composition. Optimal parameters are determined in order to achieve as high as possible values of thermoelectric figure of merit ZT. The thermoelectric efficiency of ap-n-module is modelled as function of crystal parameters. Bibl. 17, Tab. 1.

**Key words:** organic crystals, thermoelectric efficiency, thermoelectric figure of merit, p-n-module, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane.

## References

1. MARLOW INC. "Transmission Lasers (DWDM)". Retrieved from: <http://www.marlow.com/industries/telecommunications/transmission-lasers-dwdm.html>.
2. GENTHERM. "Climate Seats". Retrieved from: <http://www.gentherm.com/page/climate-seats>.
3. "KOOLATRON". Retrieved from: <http://www.koolatron.com/>.
4. Dresselhaus M.S., Heremans J.P. (2006). Recent developments in low-dimensional thermoelectric materials. Chapter 39. In: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*. D. M. Rowe (Ed.). Boca-Raton: CRC Press.
5. Vining C.B. (2007) ZT~ 3.5: Fifteen years progress and things to come. *Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoelectrics*. (Odessa, Ukraine, September 10-12, 2007) (pp. 5 – 10).
6. Kim G-H., Shao L., Zhang K., Pipe K. P. (2013). Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency. *Nat. Mater.*, 12, 719.
7. Troni P.J., HOCES I., et al. (2014). Thermoelectric Materials: A brief historical survey from metal junctions and inorganic semiconductors to organic polymers. *Isr. J. Chem.*, 54, 534.
8. Casian A.I., Pflaum J., Sanduleac I.I. (2015). Prospects of low-dimensional organic materials for thermoelectric applications. *J. Thermoelectricity*, 1, 16 – 26.
9. Sanduleac I., Casian A. (2015). Nanostructured  $TTT(TCNQ)_2$  Organic Crystals as Promising Thermoelectric n-Type Materials: 3D Modeling. *J. Electron. Mater.*, 5, 1316 – 1320.
10. Anatyshuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.
11. Hi-Z14 Thermoelectric Module. Retrieved from: <http://www.hi-z.com/hz-14.html>
12. Snyder G. J., Soto M., Alley R., Koester D., Conner B. (2006). Hot spot cooling using embedded thermoelectric coolers. *22<sup>nd</sup> IEEE SEMI-THERM symposium*. (Dallas, TX. 2006)(pp.135 – 143).
13. Casian A., Sanduleac I. (2012). Effect of interchain interaction on electrical conductivity in quasi-one-dimensional organic crystals of tetrathiotetracene-iodide. *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*, 7, 706 – 711.
14. Casian A., Sanduleac I. (2013). Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities. *J. Thermoelectricity*, 3. P. 11 – 20
15. Sanduleac I. I., Casian A. I., Pflaum J. (2014). Thermoelectric properties of nanostructured tetrathiotetracene iodide crystals in a two-dimensional model. *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*, 9, 247 – 252.
16. Casian A., Sanduleac I. (2014). Thermoelectric properties of tetrathiotetracene iodide crystals: modeling and experiment. *J. Electron. Mat.*, 43, 3740.
17. Casian A., Sanduleac I. (2015). Thermoelectric properties of nanostructured tetrathiotetracene iodide crystals: 3D modeling. *Mat. Today Proc.*, 2, 504 – 509.

Submitted 9.03.2017



Дейбук В.Г.

Дейбук В. Г.<sup>1,2</sup> докт. фіз.-мат. наук

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

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

## ТЕРМОДИНАМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТОНКИХ ЕПІТАКСІАЛЬНИХ ПЛІВОК $CdZnSb$

У статті наведено результати розрахунку діаграм спінодального розпаду та критичні температури розпаду епітаксіальних тонких плівок напівпровідникових твердих розчинів заміщення  $Cd_xZn_{1-x}Sb$  в моделі дельта-параметр ґратки з урахуванням як деформаційної енергії, так і ефектів пластичної релаксації, зумовлених дислокаціями невідповідності. В рамках запропонованої моделі показано, що порівняно з об'ємними зразками у плівках має місце звуження інтервалу спінодального розпаду та, як правило, пониження критичної температури розпаду. Досліджено вплив підкладки на вищезазначені процеси на прикладі підкладок  $CdSb$ ,  $ZnSb$ ,  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}Sb$ . Виникнення різного роду біаксіальних деформацій у псевдоморфних плівках веде до різного характеру композиційної залежності критичної товщини тонких плівок. З точки зору перспектив використання вказаних тонких плівок у термоелектричних пристроях, на думку автора, найбільш перспективними є плівки  $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0,5}Zn_{0,5}Sb$ , в яких область спінодального розпаду та критична температура розпаду лежать нижче технологічних температур вироцудвання. Створення й широке застосування таких матеріалів відкриває нові можливості тонкоплівкових термоелектричних перетворювачів енергії. Бібл. 20, рис. 3

**Ключові слова:** тонкі плівки,  $CdZnSb$ , термодинамічна стабільність, спінодальний розпад, біаксіальні деформації, термоелектричні перетворювачі.

### Вступ

Широке вивчення термоелектричних властивостей об'ємних матеріалів на основі сімейства сполук V-VI та напівпровідникових сплавів IV-VI, IV-IV привело до вражаючого прогресу у конструюванні різноманітних термоелектричних приладів [1, 2]. Ефективність термоелектричних пристроїв виражається безрозмірною величиною добротності, яка визначається як:

$$ZT = S^2 \sigma T / k, \quad (1)$$

де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – електрична провідність,  $k$  – теплопровідність,  $T$  – абсолютна температура зразка. В свою чергу теплопровідність  $k$  можна розглядати як адитивну величину, обумовлену електронною ( $k_e$ ) та ґратковою ( $k_l$ ) частинами:

$$k = k_e + k_l. \quad (2)$$

Підвищення добротності термоелектричних матеріалів, як випливає з (1), обумовлено підвищенням електропровідності та зменшенням теплопровідності матеріалів. Таке завдання є взаємно суперечливим оскільки, зокрема, згідно із законом Відемана-Франца, електронна



теплопровідність  $k_e$  прямо пропорційна до величини електропровідності. Тому підвищення  $ZT$  можливе за рахунок пониження ґраткової складової теплопровідності  $k_l$ . В той же час все більш жорсткі вимоги до мініатюризації та здешевлення таких пристроїв диктують потребу пошуку нових підходів до розв'язання вказаної проблеми. Останнім часом все більшу увагу привертають до себе такі перспективні об'єкти як топологічні діелектрики, тонкі плівки, надґратки та ін. [3 – 5]. Особливо актуальними такі матеріали можуть бути у зв'язку з розв'язанням дуже важливої проблеми охолодження елементів мікропроцесорних пристроїв сучасної комп'ютерної техніки. Ідея використання тонких плівок для термоелектричних приладів не нова [3]. Для покращення термоелектричної ефективності  $ZT$  кілька груп дослідників вивчали тонкі плівки та надґратки  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$ ,  $PbTe/PbSe$ ,  $Si/Ge$ ,  $Bi/Sb$  та інші [3 – 5]. Було показано, що зменшення фононної теплопровідності в таких матеріалах за рахунок відбивання на границях плівки та збільшення електропровідності завдяки особливостям електронної густини, внутрішньої термоелектронної емісії та ін., може призвести до суттєвого зростання  $ZT$  порівняно з об'ємними матеріалами. Широкі технологічні можливості отримання різноманітних за складом, товщиною, орієнтацією тонких плівок на різноманітних підкладках відкривають справді безмежні можливості для вдосконалення їх термоелектричних властивостей.

В той же час поза увагою дослідників залишається такий важливий клас сильно анізотропних тонких плівок твердих розчинів на основі напівпровідників II-V [6 – 11]. Серед термоелектричних матеріалів,  $CdSb$  та  $ZnSb$  є екологічно чистими і економічно ефективними в діапазоні температур 473 K – 673 K і можуть замінити токсичні і дефіцитні металічні сплави  $Pb-Te$ . Якщо термоелектричні властивості об'ємних матеріалів досліджено досить детально [12, 13], то тонкі плівки та надґратки на їх основі ще чекають на своє дослідження та використання в термоелектриці. Причин цьому є декілька і чи не однією з основних є проблема термодинамічної стійкості тонких плівок  $CdZnSb$ . Відомо, що об'ємні кристали  $CdZnSb$  утворюють неперервний ряд твердих розчинів заміщення [14]. Незважаючи на цей факт, експериментально виявлено явище термічної нестійкості структури розплаву, що проявляється в можливості кристалізації різних за ступенем стабільності фаз ( $CdSb$ ,  $Cd_3Sb_2$ ,  $Cd_4Sb_3$ ,  $ZnSb$ ,  $Zn_3Sb_2$ ,  $Zn_4Sb_3$ ) [14 – 16]. В той же час вирощування епітаксialьних плівок супроводжується утворенням різного роду дефектів структури та виникненням механічних напруг, що викликані неузгодженістю кристалічних ґраток підкладки і плівки (дислокації неузгодженості, острівці інших фаз тощо). Останні фактори змінюють вільну енергію твердого розчину, що в свою чергу веде до зміни меж розчинності компонентів і, безперечно, впливає на термодинамічну стабільність отриманих тонких плівок [17 – 19]. Термоелектричні властивості тонких плівок безпосередньо пов'язані з фазовими перетвореннями в цих плівках. Зокрема, у праці [6] показано, що тонкі плівки з різними фазами  $ZnSb$  та  $Zn_4Sb_3$  мають більші значення коефіцієнта Зеєбека, ніж однофазні плівки. Обговорення цих питань і буде предметом розгляду даної роботи.

### Врахування пружної енергії в розрахунку спінодального розпаду

Напівпровідникові сполуки II-V, зокрема  $CdSb$ ,  $ZnSb$  та їх тверді розчини  $Cd_xZn_{1-x}Sb$ , кристалізуються в орторомбічну структуру  $D_{2h}^{15} - Pbca$  з 16 атомами в елементарній комірниці, утворюючи дві ідентичні, але трансляційно-зсунуті одна відносно одної, підґратки [20]. Для термодинамічного опису псевдобінарних потрійних твердих розчинів розглянемо вільну енергію змішування Гібса ( $\Delta G$ ) в розрахунку на моль:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

де  $\Delta H$  – ентальпія змішування,  $T$  – абсолютна температура,  $\Delta S$  – ентропія змішування, яка в наближе-

нні регулярного твердого розчину може бути записана [18]:

$$\Delta S = -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}. \quad (4)$$

Для опису ентальпії змішування найчастіше використовуються дві моделі – модель регулярного розчину та модель “дельта параметру ґратки” (ДПГ) [17]. Відомо, що модель регулярного розчину добре описує термодинамічні властивості рідкої фази і має обмеження для випадку твердої фази, оскільки параметри взаємодії в моделі регулярного розчину залежать від складу сплаву ( $x$ ). В моделі ДПГ ентальпія змішування  $\Delta H$  залежить лише від параметру ґратки ( $a$ ). тому припускається, що різниця між розмірами атомів, що мають спільну підґратку, є визначальним фактором, який контролює вільну енергію змішування. Для  $A_{1-x}B_xC$  твердих розчинів  $\Delta H$  може бути записана у формі [18,19]:

$$\Delta H = E(\text{alloy}) - xE(BC) - (1-x)E(AC) = \Omega x(1-x), \quad (5)$$

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

де  $K$  – параметр моделі,  $a_{avg}$  – усереднений параметр ґратки,  $\Delta a$  – різниця між параметрами ґратки складових сполук твердого розчину. Оскільки параметри ґратки досліджуваного твердого розчину  $CdSb-ZnSb$  є достатньо близькими [20], то твердий розчин можна вважати майже ідеальним і параметр взаємодії  $\Omega$  та ентальпія змішування  $\Delta H$  є завжди додатними величинами. Твердий розчин буде зазнавати спінодального розпаду за умови, коли крива композиційної залежності вільної енергії має точку перегину [18]. Продуктами спінодального розпаду є два тверді розчини з різним складом. Критерій стійкості псевдобінарних сплавів можна записати як  $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$ . Область нестабільності визначається як геометричне місце точок, для якого виконується умова  $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$ .

Вільна енергія Гібса формування твердих розчинів  $CdSb-ZnSb$ , як було показано експериментально [16], значно відрізняється від ідеальної форми, змінюючи знак зі складом  $x$ . Існування додатної області залежності  $\Delta G(x)$  може зумовлювати розпад твердого розчину в певному діапазоні при температурах нижчих за критичну  $T_c$ . Для об'ємного твердого розчину крім хімічної частини вільної енергії необхідно враховувати і пружну складову, що виникає з вимоги когерентного спряження фаз [18] при врахуванні анізотропії кристалу. У працях [17, 18] на основі моделі регулярного твердого розчину показано, що в напівпровідникових твердих розчинах з додатною ентальпією їх утворення, при певних температурах відбувається когерентне розділення фаз із утворенням пружних концентраційних доменів зі змінним складом твердого розчину.

У випадку, коли твердий розчин представляє собою тонку епітаксialьну плівку, а термодинамічний процес проходить шляхом утворення дислокацій невідповідності, внаслідок неузгодженості постійних ґратки плівки з матеріалом підкладки в плівці будуть виникати біаксialьні деформації розтягу або стиску. В загальному випадку енергія пружної деформації одиниці об'єму деформованої плівки може бути записана [20]:

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

де  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  – нормальні напруги;  $\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{xz}$  – напруги зсуву;  $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$  – нормальні деформації;  $\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{xz}$  – деформації зсуву. Зазвичай вважають, що при епітаксialьному рості внаслідок невідповідності постійних ґратки підкладка-плівка виникають лише нормальні деформації та напруги вздовж двох перпендикулярних осей в площині плівки (001). Враховуючи взаємозв'язок між нормальними деформаціями та напругами на основі закону Гука, отримуємо:

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

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

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

Для кристалів орторомбічної сингонії матриця модулів пружності містить 9 незалежних компонент:

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

Компонента тензора напруги в перпендикулярному (z) напрямку може бути записана:

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

Беручи до уваги, що у напрямку росту плівки нормальна напруга  $\sigma_z = 0$ , з (10) отримаємо:

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

Отже, енергія пружної деформації одиниці об'єму епітаксialьної плівки (6), враховуючи (10)–(11) може бути записана так:

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

Таким чином, повна вільна енергія Гіббса системи в розрахунку на одиницю об'єму є сумою хімічної енергії ( $\Delta G$ ) та енергії пружної деформації ( $E_s$ ):

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

де  $N_v$  – кількість молів одиниці об'єму гомогенного твердого розчину до розпаду. Аналіз вільної енергії Гіббса як функції складу твердого розчину і товщини епішару разом з критерієм стабільності дозволяє розрахувати границі розчинності. Параметри, використані для розрахунків, були взяті з [20]. Залежність сталих ґратки від складу  $x$  враховувалась за законом Вегарда, який виконується для напівпровідникових твердих розчинів  $Cd_xZn_{1-x}Sb$  з високою точністю [20].

Описана вище ситуація спостерігається лише у випадку, коли товщина плівки ( $h$ ) є меншою за критичну товщину ( $h_c$ ). За умови  $h > h_c$ , у плівці мають місце процеси пластичної релаксації з утворенням дислокацій невідповідності, причому, чим товща плівка, тим меншою буде її деформація. Для визначення впливу вказаних ефектів на термодинамічну стійкість вибраних твердих розчинів зауважимо, що відповідно до моделі балансу сил [19], які діють на дислокації, можна записати:

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

тобто зі зростанням товщини епітаксialьної плівки величина відносної деформації зменшується і плівка поступово релаксує. Параметр  $A$  в (14) визначимо з умови неперервності функції  $\epsilon(h)$  в точці  $h = h_c$ , тоді із співвідношень (8), (11) і (14) отримаємо  $A = \epsilon_{\text{max}} h_c$ . Більшість напівпровідникових гетероепітаксialь вирощуються на поверхні (001) підкладки, тому саме таку орієнтацію ми будемо розглядати. Теоретичний вираз для критичної товщини  $h_c$  можна отримати на основі двох різних наближень, відомих як рівноважні теорії критичної товщини. Перше наближення ґрунтується на принципі мінімуму енергії і вперше було запропоноване Франком і Ван дер Мерве; друге, відоме як теорія балансу сил, належить Метьюзу та Блейкслі (див. огляд [19]). Згадані два підходи є еквівалентними і дають однакові величини критичної товщини плівки. В наших розрахунках ми використали модель балансу сил, в якій критична товщина епішару може бути оцінена згідно [19]:

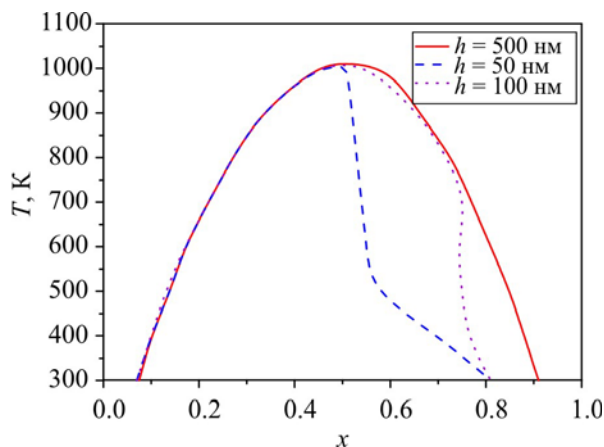
$$h_c = (b / \epsilon_m) 1 / 8\pi(1 + \nu) [\ln \alpha h_c / b + \beta] , \quad (15)$$

де – коефіцієнт Пуассона  $\alpha = 4$ ,  $\beta = 1$ ,  $b$  – модуль вектора Бюргерса. В напівпровідникових епішарах найчастіше зустрічаються  $60^\circ$  дислокації невідповідності в площині (001), тому справедливе співвідношення  $b = a_{\text{avg}} / \sqrt{2}$ . В області ядра дислокації напруги надто великі, щоб коректно описувати їх в рамках лінійної теорії пружності, тому ми ввели феноменологічний параметр  $\beta$  як міру такого відхилення.

### Система $Cd_xZn_{1-x}Sb/CdSb$

Розглянемо епітаксialьний шар  $Cd_xZn_{1-x}Sb$  на підкладці  $CdSb$  в рамках описаної вище моделі. При низьких температурах ненапружений сплав має додатну вільну енергію, яка зі зростанням температури знижується з утворенням двох мінімумів, які свідчать про можливість спінодального розпаду. Фазова діаграма спінодального розпаду ненапруженої плівки в цьому випадку представлена на рис.1,а (крива – по strain), звідки видно існування критичної температури ( $T_c = 1015$  К при  $x_c = 0.5$ ), вище якої спінодальний розпад не буде відбуватися.

Якщо епітаксialьна плівка повністю напружена, швидке зростання пружної енергії  $E_s$  (порівняно зі зміною хімічної енергії - перший доданок у формулі (8)) зі збільшенням вмісту  $Cd$  у плівці веде до того, що два мінімуми на композиційній залежності вільної енергії зливаються в один. Це свідчить про пружну стабілізацію плівки щодо спінодального розпаду [17] і має місце для тонких псевдоморфних плівок з товщиною, меншою за критичну ( $h < h_c$ ).



а)

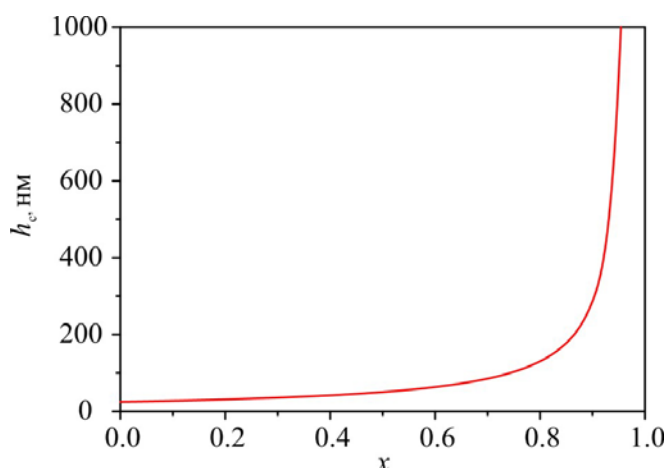


Рис. 1. Фазові діаграми спінодального розпаду (а) та композиційна залежність критичної товщини(б) епітаксialьних плівок  $Cd_xZn_{1-x}Sb/CdSb$ .

Однак, коли товщина епішару перевищує критичну ( $h > h_c$ ), починається релаксація плівки, тобто пружна енергія плівки (4) – (6) знижується зі зростанням товщини плівки. При цьому область існування спінодального розпаду ( $\partial^2 G/\partial x^2 < 0$ ) залишається, хоча і звужується (рис.1,а). Асиметричне звуження області спінодального розпаду можна пояснити, взявши до уваги композиційну залежність критичної товщини плівки  $Cd_xZn_{1-x}Sb$ , вирощеної на підкладці  $CdSb$  (рис. 1,б). Границя області незмішуваності з боку вищих концентрацій  $Cd$  є досить чутливою до зміни товщини плівки. Протилежна границя, де концентрація  $Cd$  менша, слабо змінюється з товщиною плівки, причиною чого є більша неузгодженість параметрів ґратки плівки та підкладки ( $CdSb$ ), а, отже, менша критична товщина (близька до кількох ангстрем). Тому плівки з практично довільною товщиною в цій області складів є повністю релаксованими, а залишкові напруги в них є дуже малими. З боку ж більших концентрацій  $Cd$  внаслідок сильної залежності  $h_c(x)$  напруги є достатньо чутливими до товщини епішару. Плівки  $Cd_xZn_{1-x}Sb/CdSb$  з товщиною, більшою  $200\text{\AA}$  є практично повністю релаксованими і за своїми термодинамічними властивостями наближаються до об'ємних зразків. Область спінодального розпаду ненапруженого твердого розчину  $Cd_xZn_{1-x}Sb$ , розрахована нами при  $T = 640\text{ K}$  складає  $0.2 < x < 0.7$  і добре узгоджується з експериментально отриманою областю додатних значень вільної енергії Гібса [16].

### Система $Cd_xZn_{1-x}Sb/ZnSb$

Аналогічну поведінку можна спостерігати і в сплавах  $Cd_xZn_{1-x}Sb$ , вирощених на підкладках  $ZnSb$ . Зокрема, для ненапруженого  $Cd_xZn_{1-x}Sb$  розрахована нами критична температура  $T_c = 1015\text{ K}$  при  $x_c = 0.5$ . З боку нижчих концентрацій  $Cd$  плівка є дуже чутливою до внутрішніх напруг, які на противагу до вище розглянутих епітаксialьних плівок у даному випадку зумовлені деформацією біаксialьного стиску, оскільки параметри ґратки підкладки ( $ZnSb$ ) більші за постійні ґратки псевдоморфної плівки ( $Cd_xZn_{1-x}Sb$ ). Останнє проявляється у значній зміні відповідної межі розчинності (рис. 2а) плівок різної товщини.

Зокрема, якщо для плівки товщиною  $100\text{ nm}$  інтервал незмішуваності при  $600\text{ K}$  за нашими розрахунками є  $0.24 < x < 0.81$ , то для плівки товщиною  $50\text{ nm}$  останній складає  $0.41 < x < 0.81$ . Значне звуження області спінодального розпаду припадає на технологічну область температур  $600 - 900\text{ K}$ . Немонотонний характер зміни границі розпаду зі зміною температури обумовлений конкуренцією хімічної та пружної складових вільної енергії плівки.

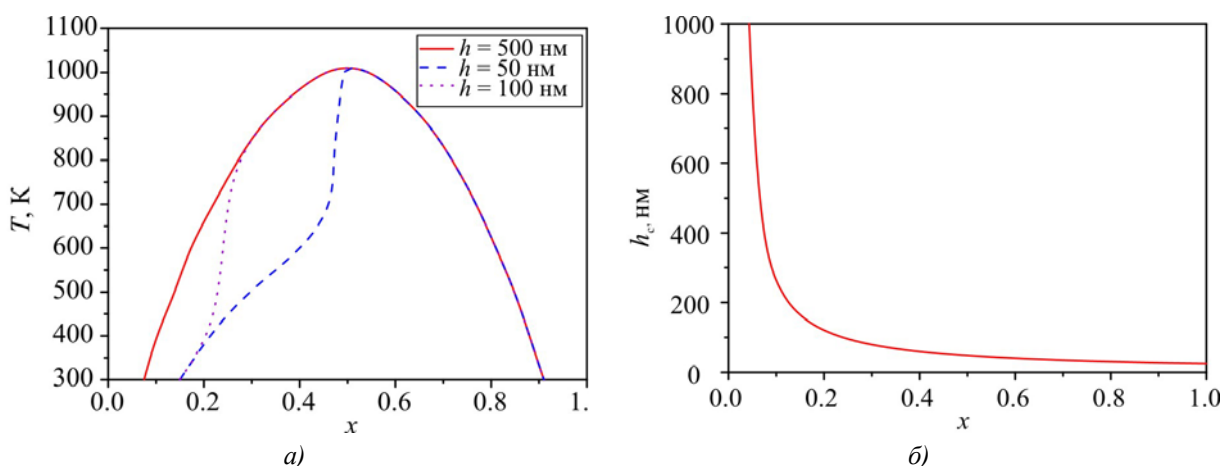


Рис. 2. Фазові діаграми спінодального розпаду (а) та композиційна залежність критичної товщини (б) епітаксialьних плівок  $Cd_xZn_{1-x}Sb/ZnSb$ .

Для  $h > 500\text{нм}$  діаграма розпаду практично співпадає з діаграмою об'ємного ненапруженого твердого розчину, тобто залишкові напруги у плівці близькі до нуля. Композиційна залежність критичної товщини плівки представлена на рис. 2б.

### Система $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$

До високоякісних плівок  $Cd_xZn_{1-x}Sb$ , необхідних для створення нових термоелектричних приладів, пред'являються вимоги майже повного узгодження постійних ґратки плівка-підкладка для забезпечення їх покращених властивостей. З цієї точки зору цікавою, на наш погляд, є система  $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ . В цьому випадку таким вимогам задовольняє підкладка  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ , яка є повністю узгодженою з плівкою при  $x = 0.5$ , в той час як в області  $0 < x < 0.5$  у псевдоморфній плівці має місце деформація біаксialьного розтягу, а при  $0.5 < x < 1$  – біаксialьного стиску. Розрахована нами композиційна залежність критичної товщини таких плівок представлена на рис. 3б.

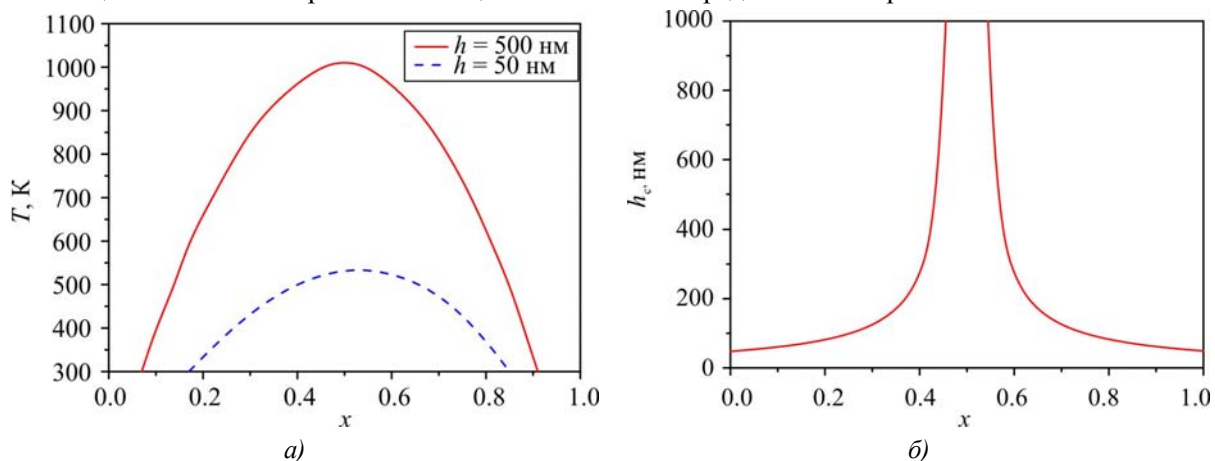


Рис. 3. Фазові діаграми спінодального розпаду (а) та композиційна залежність критичної товщини (б) епітаксialьних плівок  $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ .

Плівки товщиною 500 нм і вище є практично повністю релаксованими, в яких залишкові напруги близькі до нуля, однак область розпаду стає достатньо значною. Зменшення товщини епітаксialьних плівок веде до звуження області незмішуваності. Зокрема, для плівок товщиною 50 нм остання складає  $0.17 < x < 0.85$  при  $T = 300\text{ К}$ .

## Висновки

У роботі проведено теоретичний аналіз впливу біаксiальних деформацій з боку підкладки на області спінодального розпаду псевдоморфних плівок  $Cd_xZn_{1-x}Sb$  на підкладках  $CdSb$ ,  $ZnSb$ ,  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ . Оцінено композиційні залежності критичної товщини тонких плівок на основі моделі Метьюза-Блейкслі. Розраховано інтервали незмішуваності та критичні температури спінодального розпаду потрібної напівпровідникової системи  $Cd-Zn-Sb$  з урахуванням як деформаційної енергії, так і ефекту пластичної релаксації, обумовленого дислокаціями невідповідності. Показано, що врахування пружної енергії веде до звуження області спінодального розпаду та пониження критичної температури. Зокрема, для псевдоморфних плівок  $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$  товщиною 50 нм область розшарування взагалі зникає в технологічній області температур (600 – 900 К). Результати роботи є прогностичними для експериментальних досліджень тонких плівок на предмет їх застосування в термоелектричних пристроях.

Автор роботи вдячний акад. Л.І. Анатичуку за схвалення теми досліджень та інтерес до роботи.

## Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Анатичук Л.И.. – Киев, 1979. – 768 с.
2. X.Zang. Thermoelectric Materials Energy Conversion Between Heat and Electricity / X.Zang, L.-D.Zhao. // J. of Materiomics. – 2015. – P. 92–105.
3. H.Böttner. Aspects of Thin-Film Superlattice Thermoelectric Materials, Devices, and Applications / H.Böttner, G.Chen, R.Venkatasubramanian. // MRS Bulletin. – 2006. – С. 211 – 217.
4. L.Müchler, F.Casper, B.Yan, S.Chadov, and C.Felser, Topological Insulators and Thermoelectric Materials, *Phys. Status Solidi RRL* 2013. 7(1–2) P. 91 – 100.
5. Recent Progress in Electrodeposition of Thermoelectric Thin Films and Nanostructures / F.Xiao, C.Hangarter, B.Yoo [etc.]. // *Electrochimica Acta*. – 2008. – №53. – P. 8103 – 8117.
6. Enhanced Thermoelectric Properties of Mixed Zinc Antimonide Thin Films Via Phase Optimization. / Z.Zheng et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – 292. – P. 823 – 827.
7. On the Formation of Phases and Their Influence on the Thermal Stability and Thermoelectric Properties of Nanostructured Zinc Antimonide / P.Balasubramanian, M.Battabyal, D.Sivaprahasam, R. Gopalan. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – №50. – P. 015 – 602.
8. M.Komatsu. Preparation and Properties of *Cd-Sb* Thin Films / M.Komatsu. // *Mat. Res. Bull.*. – 1978. – №13. – P. 835 – 840.
9. High-Performance Zinc Antimonide Thin Films for Thermoelectric Applications / Y.Sun, M.Christensen, S.Johnsen [etc.]. // *Adv. Mater.* – 2012. – №24. – P. 1693 – 1696.
10. Thermoelectric Properties of  $Zn_4Sb_3$  Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, / L.T.Zhang, M.Tsutsui, K.Ito, M.Yamaguchi. // *Thin Solid Films*. – 2003. – 443(1-2). – P. 84 – 90.
11. Properties of *CdSb* Thin Films Obtained by RF Sputtering / A.I.Savchuk, V.V.Strebezhev, G.I.Kleto [etc.]. // *Surf. Coat. Technol.* – 2016. – №295. – С. 8–12.
12. L.Štourač. The Thermoelectric Efficiency of *CdSb* and Solid Solutions of  $Zn_xCd_{1-x}Sb$  with Hole Conductivity / L.Štourač. // *Czech. J. Phys. B*. – 1967. – №17. – P. 543 – 550.
13. Thermal and Vibrational Properties of Thermoelectric *ZnSb* – Exploring the Origin of Low Thermal Conductivity / A.Fisher, E.-W.Scheidt, W.Scherer [etc.]. // *Phys. Rev. B*. – 2015. – №91. – P. 224 – 309.
14. Дремлюженко С.Г. Системы на основе *CdSb*: диаграммы состояния, получение и свойства сплавов. Справочник. / Дремлюженко С.Г. – Черновцы, 2002. – 127 с.

15. M.C.Record. Phase Transformations in Zn-Cd-Sb System. / M.C.Record, V.Izrad, M.Bulanova, and J.-C.Tedenac // Intermetallics. 2003. – 11(11-12). – P. 1189 – 1194.
16. V.L.Goncharuk Thermodynamic Properties of Some Solid Solutions Formed by AIBVI and AIBV Semiconductor Compounds. / V.L.Goncharuk, V.R.Sidorko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 1996. – 35(7 – 8). – P. 392 – 396.
17. G.Stringfellow Thermodynamic Considerations for Epitaxial Growth of III-V Alloys. / G.Stringfellow // J. Cryst. Growth. – 2017. – 468. – P.11–16.
18. Фистуль В.И. Распад пересыщенных твердых растворов. / Фистуль В.И. – Москва, 1977. 240с.
19. R.Beanland. Plastic Relaxation and Relaxed Buffer Layers for Semiconductor Epitaxy / R.Beanland, D.J.Dunstan, P.J.Goodhew // Adv. Phys. – 1996. – 45(2). – P. 87 – 146.
20. Раранський М.Д. Пружні властивості та динаміка кристалічної ґратки деяких напівпровідникових монокристалів. / Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Ковалюк З.Д. – Чернівці – 2012. – 200 с.

Надійшла до редакції 15.02.2017

**Дейбук В. Г.<sup>1,2</sup>** докт. физ.-мат. наук

<sup>1</sup>Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю.Федьковича,

ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58000, Украина

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

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК CdZnSb

*В работе рассчитаны диаграммы спиnodального распада и критические температуры распада эпитаксиальных тонких пленок полупроводниковых твердых растворов замещения  $CdxZn_{1-x}Sb$  в модели дельта-параметра решетки с учетом как деформационной энергии, так и эффектов пластической релаксации, обусловленных дислокациями несоответствия. В рамках предложенной модели показано, что по сравнению с объемными образцами в пленках имеет место сужение интервала спиnodального распада и, как правило, понижение критической температуры распада. Исследована роль подложки на вышеупомянутые процессы на примере подложек CdSb, ZnSb,  $CdxZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ . Возникновение разного рода биаксиальных деформаций в псевдоморфных пленках ведет к разному характеру композиционной зависимости критической толщины тонких пленок. С точки зрения перспектив использования указанных тонких пленок в термоэлектрических устройствах, по мнению автора, наиболее перспективными есть пленки  $CdxZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ , в которых область спиnodального распада и критическая температура распада лежат ниже технологических температур выращивания. Создание и широкое применение таких материалов открывает новые возможности тонкопленочных термоэлектрических преобразователей энергии. Библ. 20, рис. 3*

**Ключевые слова:** тонкие пленки, CdZnSb, термодинамическая стабильность, спиnodальный распад, биаксиальные деформации, термоэлектрические преобразователи.

**V. G. Deibuk<sup>1,2</sup>** Doctor fiz.-mat. science

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES Ukraine,

Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;



Yu.Fedkovich Chernivtsi National University,  
 2Kotsyubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine  
 e-mail: v.deibuk@chnu.edu.ua

### ТHERMODYNAMIC STABILITY OF THIN CdZnSb EPITAXIAL FILMS

The diagrams of spinodal decomposition and critical temperatures of decomposition of epitaxial thin films of Cd-Zn-Sb semiconductor substitution solid solutions are calculated in the delta lattice parameter model with account of both deformation energy and plastic relaxation effects due to misfit dislocations. Within the framework of the proposed model it was shown that compared to the bulk samples, in the films there is a reduction of spinodal decomposition range and, as a rule, a reduction of critical temperature of decomposition. The effect of substrate on the above processes was investigated by the example of CdSb, ZnSb and Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Sb substrates. The emergence of various kinds of biaxial strains in pseudomorphic films leads to a different character of the composition dependence of critical thickness of thin films. From the perspective of the use of these thin films in thermoelectric devices, the most promising films, in the author's opinion, are Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Sb /Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Sb, where spinodal decomposition range and critical decomposition temperature are below the temperature of technological growth. Creation and widespread use of such materials opens up new possibilities for thin-film thermoelectric energy converters. Bibl. 20, Fig. 3

**Key words:** thin films, CdZnSb, thermodynamic stability, spinodal decomposition, biaxial deformation, thermoelectric converters.

#### References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
2. Zang X., Zhao L.-D. (2015). Thermoelectric materials energy conversion between heat and electricity. *J. of Materiomics*, 1(1), 92 – 105.
3. Böttner H., Chen G., Venkatasubramanian R.(2006). Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices and applications. *MRS Bulletin*, 31(3), 211 – 217.
4. Mücklich L., Casper F., Yan B., Chadov S., Felser C. (2013). Topological insulators and thermoelectric materials. *Phys. Status Solidi RRL*, 7(1–2), 91 – 100.
5. Xiao F., Hangarter C., Yoo B., Rheem Y., Lee K.-H., Myung N.V. (2008). Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures. *Electrochimica Acta*, 53(28), 8103 – 8117.
6. Zheng Z. et al. (2014). Enhanced thermoelectric properties of mixed zinc antimonide thin films via phase optimization. *Appl. Surf. Sci.*, 292, 823 – 827.
7. Balasubramanian P., Battabyal M., Sivaprahasam D., Gopalan R. (2017). On the formation of phases and their influence on the thermal stability and thermoelectric properties of nanostructured zinc antimonide. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 50(1), 015602.
8. Komatsu M. (1978). Preparation and properties of Cd-Sb thin films. *Mat. Res. Bull.*, 13(8), 835 – 840.
9. Sun Y., Christensen M., Johnsen S., Nong N.V., Sillassen Y.Ma., Zhang E., et al. (2012). Lowcost high-performance zinc antimonide thin films for thermoelectric applications. *Adv. Mater.*, 24(13), 693 – 1696.
10. Zhang, L.T., Tsutsui M., Ito K., Yamaguchi M. (2003). Thermoelectric properties of Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 443(1-2), 84 – 90.

11. Savchuk A.I., Strebezhev V.V., Kleto G.I., Khalavka Y.B., Yuriychuk I.M., Fochuk P.M. , et al. (2016). Properties of CdSb thin films obtained by RF sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 295, 8 – 12.
12. Štourač L. (1967). The thermoelectric efficiency of CdSb and solid solutions of  $Zn_xCd_{1-x}Sb$  with hole conductivity. *Czech. J. Phys. B*, 17(6), 543 – 550.
13. Fisher A., Scheidt E.-W., Scherer W., Benson D., Wu Y, Eklof D., et al. (2015). Thermal and vibrational properties of thermoelectric ZnSb – exploring the origin of low thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 91(22), 224309.
14. Dremluzhenko S.G. (2002). *Sistemy na osnove CdSb: diagrammy sostoiania, poluchenie I svoistva splyavov. Spravochnik [CdSb based systems: diagrams of state, preparation and properties of alloys. Reference book]*. Chernivtsi: Ruta [in Russian].
15. Record M.C., Izrad V., Bulanova M., Tedenac J.-C. (2003). Phase transformations in Zn-Cd-Sb system. *Intermetallics*, 11(11-12), 1189 – 1194.
16. Goncharuk V.L., Sidorko V.R. (1996). Thermodynamic properties of some solid solutions formed by AІІВVI and AІІВV semiconductor compounds. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 35(7 – 8), 392 – 396.
17. G.Stringfellow, Thermodynamic Considerations for Epitaxial Growth of III-V Alloys, *J. Cryst. Growth*. 2017. **468**. P.11–16.
18. Fistul V.I. (1977). *Raspad peresyshchennykh tverdyyh rastvorov [Breakdown of oversaturated solid solutions]*. Moscow: Metallurgia [in Russian].
19. Beanland R., Dunstan D.J., Goodhew P.J. (1996). Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy. *Adv. Phys.*, 45(2), 87 – 146.
20. Raranskyi M.D., Balaziuk V.N., Kovaliuk Z.D. (2012). Pruzhni vlastyvosti ta dynamika krystalichnoi gratky deiakykh napivprovidnykovykh monokrystaliv [Elastic properties and dynamics of crystal lattice of some semiconductor single crystals]. Chernivtsi: Zoloti Lytavry [in Ukrainian].

Submitted 15.02.2017

УДК 62-69



Максимук М.В.

**Максимук М. В.**

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

---

**ПРО ОПТИМІЗАЦІЮ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ  
ГЕНЕРАТОРНИХ МОДУЛІВ АВТОМОБІЛЬНОГО  
ПЕРЕДПУСКОВОГО НАГРІВНИКА**

---

*Наведено результати комп'ютерного проектування та експериментальних досліджень зі створення нової конструкції термоелектричного термодарного генераторного модуля «Алтек-1061» для підвищення теплопродуктивності термоелектричного автомобільного передпускового нагрівника. Проектування здійснено з урахуванням температурних залежностей параметрів матеріалів, теплових і електричних втрат на контактах і комутації модуля. Бібл. 13, рис. 10, табл. 1.*

**Ключові слова:** передпусковий нагрівник, термоелектричний генератор, комп'ютерне проектування, фізична модель, термоелемент.

### **Вступ**

Для подолання проблеми розрядки акумуляторної батареї автомобіля під час роботи передпускових нагрівників в Інституті термоелектрики створено експериментальний зразок термоелектричного генератора електричною потужністю 70 – 90 Вт, який працює від тепла передпускового нагрівника та забезпечує автономне живлення його компонентів [1 – 5]. Крім того надлишок електричної енергії термогенератора може використовуватись для підзарядження акумуляторної батареї та живлення іншого автомобільного обладнання (штатного вентилятора опалення, сигнальних систем, навігаторів і т.п.).

Експериментальні випробування нагрівника в стендових умовах довели працездатність конструкції та підтвердили коректність проведених в [3] теоретичних розрахунків. Проте дослідження зразка в умовах знижених температур показали, що тепла потужність, яка «перекачується» термоелектричними модулями є недостатньою для нагріву двигуна до оптимальної для його запуску температури [4]. Річ у тім, що за від'ємних температурах повітря в'язкість машинного масла зростає, тому перед запуском автомобіля двигун потрібно розігріти до температури не менше 70 °С, перш ніж відбудеться повне змащування деталей циліндро-поршневої групи [6]. В ході ж натурних досліджень термоелектричного нагрівника встановлено, що максимальна температура двигуна в режимі «передпусковий підігрів» складає 50°С, в режимі «передпусковий підігрів + опалення салону» – 30 °С. У зв'язку з цим актуальними є дослідження спрямовані на подальшу оптимізацію конструкції розробленого термоелектричного нагрівника.

Підвищити температуру прогріву охолоджуючої рідини двигуна (теплоносія) можна двома шляхами. Перший полягає у використанні всієї теплової потужності джерела тепла

нагрівника. Як показано в [4], в нагрівнику реалізовано лише такі режими роботи, за яких теплова потужність палика не перевищує 2.3 кВт. В протилежному випадку спостерігається перегрів гарячої сторони термоелектричної батареї і, як наслідок, вихід з ладу основних функціональних вузлів приладу. Тому для нарощування теплової потужності джерела тепла до максимальних 4кВт необхідно використовувати в конструкції нагрівника термобатарей, створену на основі середньотемпературних чи високотемпературних термоелектричних матеріалів [7 – 8]. Перспективним також є застосування комбінованих секційних, каскадних та проникних структур [9 – 10]. Однак, на нашу думку, такий підхід є не зовсім раціональним, оскільки для його реалізації необхідно кардинально змінювати вже відпрацьовану конструкцію нагрівника: здійснювати пошук оптимальних алгоритмів роботи як самого приладу, так і нових режимів роботи його компонент, створювати нову конструкцію електронного блоку і т.п.

Підвищити теплову потужність нагрівника можна в інший спосіб. Ідея даного підходу в тому, щоб за рахунок зменшення висоти віток термоелектричних модулів знизити їх тепловий опір і, відповідно, збільшити тепловий потік від джерела до теплоносія.

Конкуруючими факторами, що перешкоджають безперервному зменшенню висоти вітки, є контактні теплові й електричні опори. Так, зі зменшенням вітки значно зростають втрати перепадів температури в теплових контактах, а також значно більше проявляється негативний вплив тепла Джоуля, що виділяється в електричних контактних переходах термобатарей [11].

Тому метою даної роботи є аналіз впливу конструкції термоелектричного модуля на його енергетичні характеристики та створення на основі проведених досліджень нового варіанта термобатарей для термоелектричного передпускового нагрівника.

### Фізична модель термоелектричного модуля та її опис

В якості термоелектричної батареї в конструкції нагрівника використано 12 генераторних термопарних модулів «Алтек-1061», розроблених в Інституті термоелектрики [12], характеристики яких наведено на рис. 1.

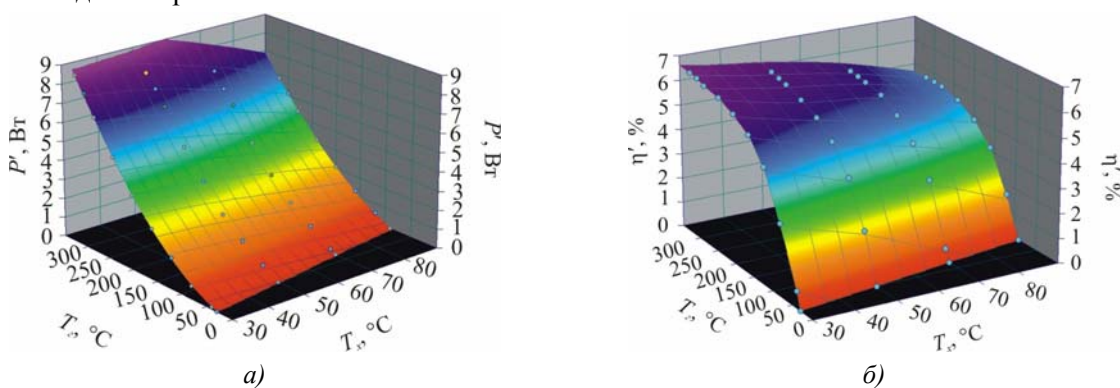


Рис. 1 Тривимірні залежності електричної потужності  $P$  (а) і ККД  $\eta$  (б) від температури гарячої  $T_2$  і холодної  $T_x$  сторін термоелектричного модуля «Алтек – 1061» [6].

З використанням наведених залежностей в [4] показано, що теплова потужність нагрівника  $Q$ , яка затрачається для нагрівання двигуна автомобіля від 0 °С до 50 °С складає в середньому 1500 Вт (125 Вт в розрахунку на один термоелектричний модуль). Відповідно, щоб нагріти двигун до температури 70°С необхідно визначити таку висоту вітки, при якій рівень теплової потужності модуля складатиме не менше 180 Вт. Дане припущення справедливе, оскільки рівняння, що описує процес нагрівання носить лінійний характер:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T, \quad (1)$$

де  $Q$  – кількість теплоти, отримана тілом при нагріванні,  $m$  – маса тіла, що нагрівається,  $\Delta T = T_1 - T_0$ , різниця кінцевої  $T_1$  і початкової  $T_2$  температури тіла.

Для розрахунків оптимальної висоти гілки термоелектричного генераторного модуля «Алтек-1061» (рис. 2а) використано структурну одиницю модуля – термоелемент, фізичну модель якого наведено на рис. 2б. Модель містить гілки  $n$ -типу 1 і  $p$ -типу 2 провідності, з'єднані в послідовне електричне коло комутаціями 3 і 4 на гарячій та холодній стороні відповідно. Електричні контакти 7 і 8 між вітками й комутаційними пластинами характеризуються електричними контактними опорами. Армваною основою термоелектричного модуля служать електроізоляційні теплопровідні пластини 5 і 6, які перебувають в тепловому контакті 9 і 10 з термостатом.

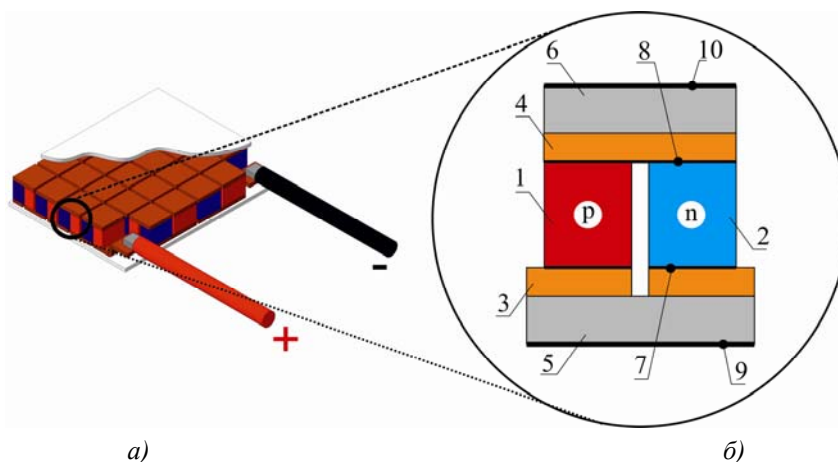


Рис. 2 Схематичне зображення термоелектричного модуля «Алтек-1061» (а) та фізична модель його елементарної структурної одиниці (б):

- 1 – гілка  $n$ -типу; 2 – гілка  $p$ -типу; 3, 4 – електричні комутації; 5, 6 – керамічні пластини;
- 7, 8 – електричні контакти між гілками й комутаційними пластинами;
- 9 – тепловий контакт між електроізоляційною пластиною й холодним термостатом;
- 10 – тепловий контакт між керамічною пластиною й гарячим термостатом.

Для знаходження розподілів температури в термоелементі використовується закон збереження енергії.

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

$$\vec{w} = \vec{q} + U\vec{j}. \quad (3)$$

В (2) і (3)  $\vec{w}$  – густина потоку енергії,  $\vec{q}$  – густина потоку тепла,  $U$  – електрхімічний потенціал,  $\vec{j}$  – густина електричного струму,

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

де  $\Pi$  – коефіцієнт Пельтьє,  $\kappa$  – питома теплопровідність.

$$\Pi = \alpha T, \quad (5)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт термоЕРС,  $T$  – температура.

Густина електричного струму знаходиться з рівняння

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T, \quad (6)$$

де  $\sigma$  – питома електропровідність.

Підставивши (3), (4) в (2), отримаємо

$$-\nabla(\kappa\nabla T) + (\nabla\Pi + \nabla U)\vec{j} = 0. \quad (7)$$

З виразу (7), використавши (5) і (6), отримаємо рівняння для знаходження розподілу температури

$$-\nabla((\sigma\alpha^2 T + \kappa)\nabla T) - \nabla(\sigma\alpha T\nabla U) = \sigma((\nabla U)^2 + \alpha\nabla T\nabla U). \quad (8)$$

Для знаходження розподілу електричного потенціалу застосовується законом збереження електричного заряду

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0. \quad (9)$$

Підставивши (5) в (8), отримаємо таке рівняння:

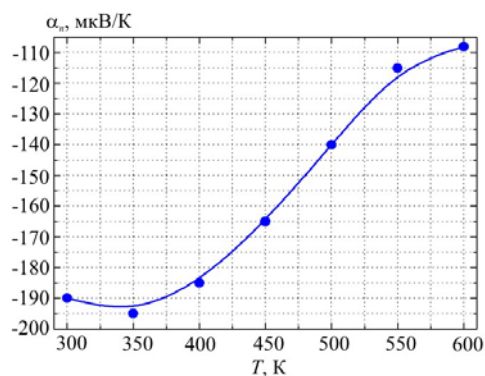
$$-\nabla(\sigma\alpha\nabla T) - \nabla(\sigma\nabla U) = 0. \quad (10)$$

Рівняння (8), (10) є системою диференціальних рівнянь зі змінними коефіцієнтами другого порядку в частинних похідних, що описує розподіл температури й потенціалу в неоднорідному термоелектричному середовищі.

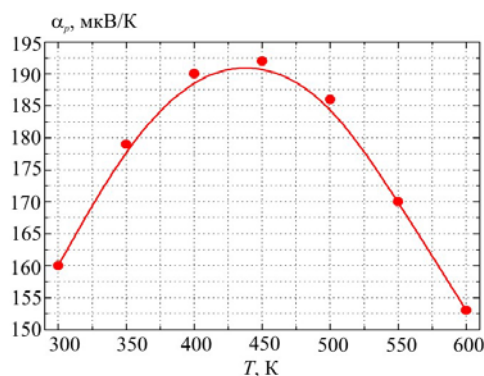
### Комп'ютерна модель термоелемента

Розв'язок системи рівнянь (8) та (10) реалізовувався в програмному середовищі «Comsol Multiphysics» [13] чисельним методом скінчених елементів. У процесі комп'ютерного проектування у якості вхідних даних використовувались наступні величини:

температурні залежності термоелектричних параметрів  $\alpha_n(T)$ ,  $\alpha_p(T)$ ,  $\sigma_n(T)$ ,  $\sigma_p(T)$ ,  $\kappa_n(T)$ ,  $\kappa_p(T)$  (стандартні для матеріалів на основі *n*- і *p*- $Bi_2Te_3$  (рис. 3 – 5);



а)



б)

Рис. 3 Залежність коефіцієнта термоЕРС від температури: а) *n*- $Bi_2Te_3$ ; б) *p*- $Bi_2Te_3$ .

- поперечний переріз гілок  $(a \times b) = (1.8 \times 4.2)$  мм;
- відстань між вітками  $d = 0.4$  мм;
- висота комутаційних пластин  $h_{com} = 0.25$  мм;
- висота ізоляційних пластин  $h_{ins} = 0.65$  мм.
- кількість пар гілок у модулі  $N = 56$  шт;
- тепловий контактний опір між термостатом та ізоляційними пластинами  $R = 4$  К/Вт;
- контактний електричний опір між вітками та комутаційними пластинами  $r = 10^{-5}$  Ом·см<sup>2</sup>.

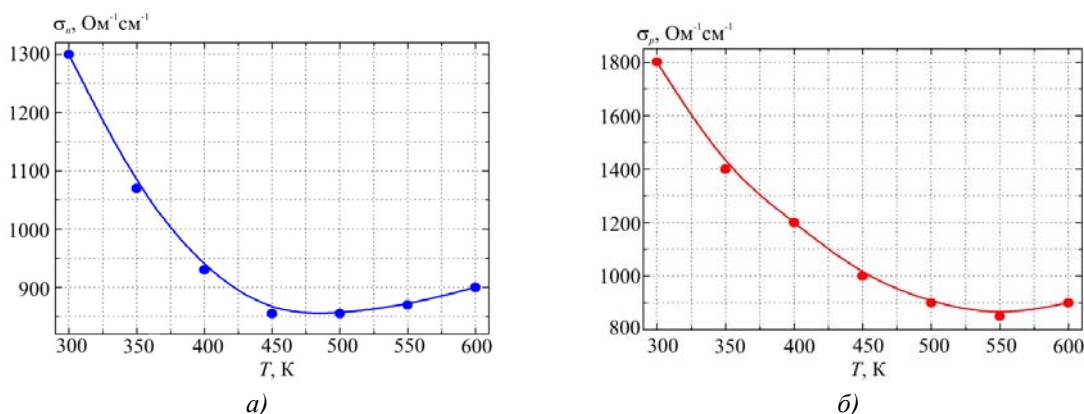


Рис. 4 Залежність коефіцієнта електропровідності від температури: а)  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ; б)  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ .

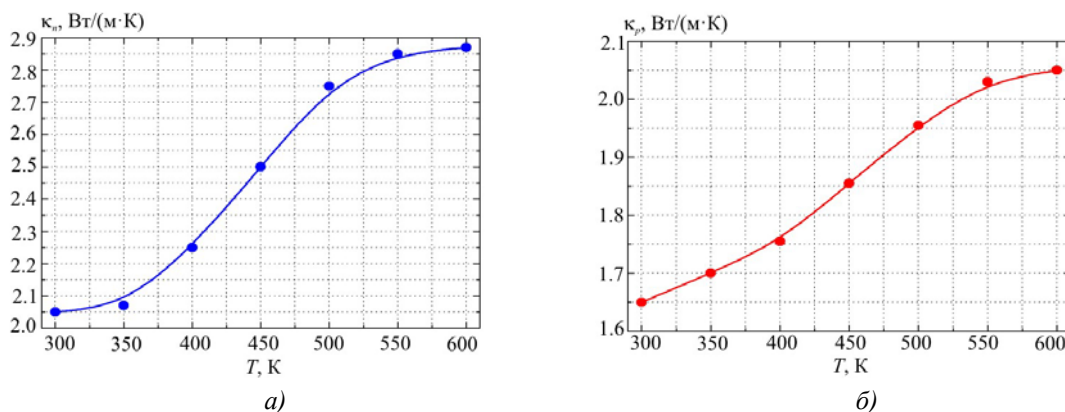


Рис. 5 Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури: а)  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ; б)  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ .

На рис. 6 зображено геометрію та сітку скінчених елементів, побудовані в Comsol, для моделювання термоелемента.

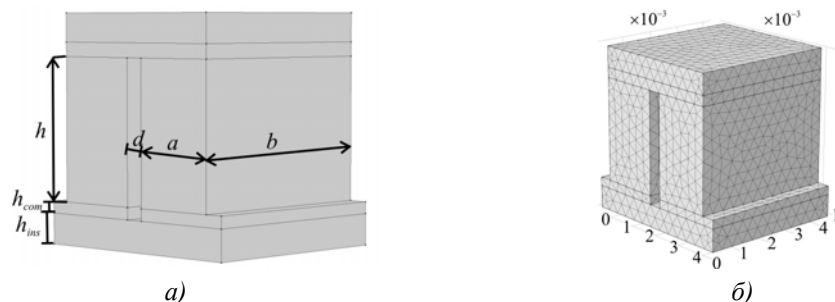


Рис. 6. Геометрія (а) та метод скінчених) елементів (б), побудовані в Comsol у застосуванні до моделі термоелемента.

Проектування здійснювали за висоти  $h$  гілки термоелемента, яку послідовно змінювали в діапазоні від 3 мм до 1 мм з кроком 0.5 мм.

Граничні умови для розв'язку рівнянь (8) і (10) вибиралися таким чином. Фіксувалися температури теплопоглинальної та тепловиділяючої поверхонь термоелемента  $T_h = 280^\circ\text{C}$  та  $T_c = 50^\circ\text{C}$ . На всіх інших границях накладалися умови адіабатичної теплової ізоляції. Задавалося нульове значення потенціалу на комутаційній пластині гілки  $n$ -типу провідності. На іншій комутаційній пластині гілки  $p$ -типу провідності задавалося значення  $U$ , яке становить половину термоЕРС, що генерується термоелементом. У свою чергу значення генерованої термоЕРС визначалося системою рівнянь (8) і (10) за відсутності протікання струму через термоелемент.

На границях гілок та контактному шару, контактному шару та комутаційних пластин, ізоляційних і комутаційних пластин враховувалися умови рівності температур та теплових потоків.

## Результати досліджень

В результаті моделювання отримано розподіли температури та електричного потенціалу в термоелементі генераторного модуля «Алтек-1061» (рис. 7).

На рис. 8, 9 наведено залежності енергетичних характеристик термоелектричного модуля «Алтек-1061» від висоти гілки термоелемента.

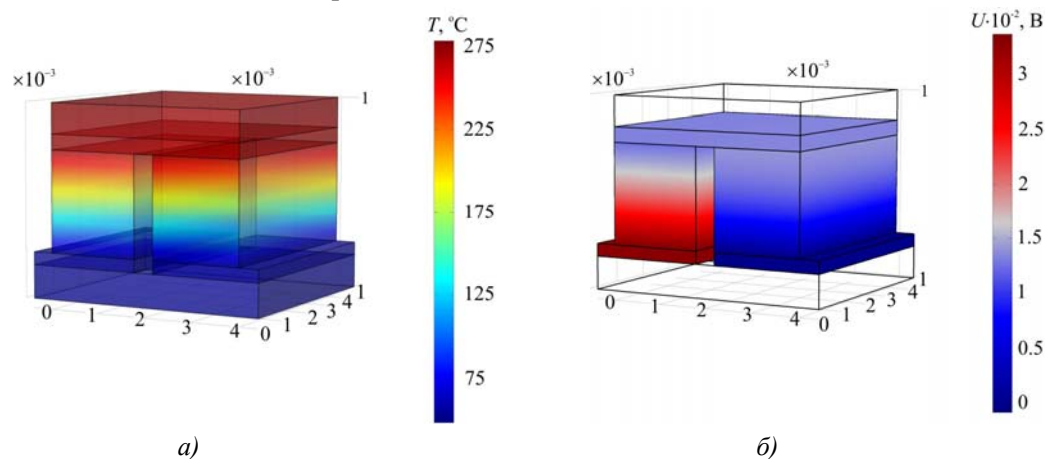


Рис. 7 Розподіл температури (а) та електричного потенціалу (б) в термоелементі генераторного модуля «Алтек-1061». Висота гілки  $h = 2$  мм.

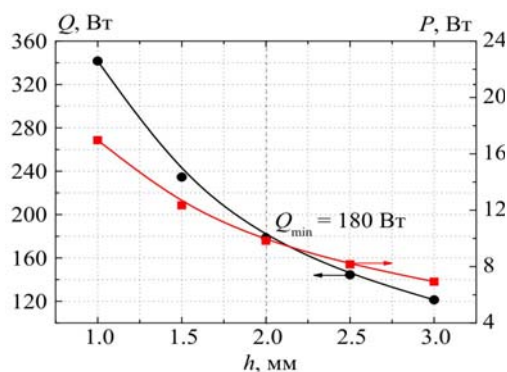


Рис. 8. Залежність теплової  $Q$  та електричної  $P$  потужності модуля «Алтек-1061» від висоти вітки  $h$ .



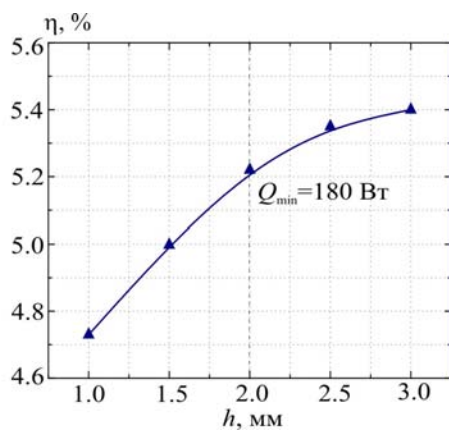


Рис. 9. Залежність ККД модуля «Алтек-1061» від висоти гілки  $h$ .

З представлених даних випливає, що зі зменшенням висоти гілки термоелемента в інтервалі 3 – 1 мм спостерігається ріст як теплової ( $Q_{h=3} = 120$  Вт –  $Q_{h=1} = 340$  Вт) так і генерованої електричної ( $P_{h=3} = 7$  Вт –  $P_{h=1} = 17$  Вт) потужності модуля, що спричинене зниженням його теплового опору. Причому необхідний рівень теплової потужності  $Q_{\min} = 180$  Вт досягається за висоти вітки термоелементів 2 мм. В цьому випадку електрична потужність модуля складає  $\sim 10$  Вт (рис. 8). Таким чином, для підвищення теплопродуктивності, в нагрівнику повинна використовуватись конструкція модуля «Алтек-1061» з гілками, висота яких не перевищує 2 мм. Проте, зменшення висоти також призводить і до посилення впливу контактних електричних та теплових опорів, що наочно демонструє поведінка ККД (рис. 9). Так, в інтервалі висот (3 – 2) мм ефективність модуля зменшується з 5.4 % до 5.2 %, в той час як на проміжку  $h = (2 - 1)$  мм зниження  $\eta$  є більш інтенсивним:  $\eta = 5.2$  % при  $h = 2$  мм,  $\eta = 4.4$  % при  $h = 1$  мм.

Тому, на наш погляд, використання в нагрівнику модулів з висотою гілок 2 мм є найраціональнішим варіантом, оскільки дозволяє забезпечити необхідний для передпускового нагріву рівень теплової потужності з найменшими втратами ККД приладу.

Доцільність застосування гілок з мінімальними втратами висоти цілком виправдане і з точки зору надійності. Зі зменшенням висоти, внаслідок градієнта температур вздовж гілки, дія теплового розширення посилюється, що спричиняє деформацію гілки та, відповідно, знижує механічну міцність модуля. Це особливо важливо в умовах експлуатації нагрівника на транспортних засобах під час їх руху, де вплив вібрацій, ударів та інших навантажень виявляється одночасно, що збільшує ризик виходу термобатареї нагрівника з ладу.

На основі результатів комп'ютерного проектування створено модифікований ряд термоелектричних генераторних модулів «Алтек-1061» з висотою гілки термоелементів 2 мм, які призначені для оптимізації термоелектричного передпускового нагрівника. Результати експериментальних досліджень енергетичних характеристик модуля за температури гарячої сторони  $280$  °С в інтервалі температур холодної сторони  $30 - 70$  °С представлено в таблиці.

Як видно з наведених в таблиці даних, експериментальні результати добре корелюють із комп'ютерними розрахунками (рис. 8, 9). Так, електрична  $P$  та тепла  $Q$  потужність модуля за  $T_h = 280$  °С і  $T_c = 50$  °С становлять 9 Вт та 190 Вт відповідно. Ефективність термоелектричного перетворення  $\eta = 4.5$  %. Розбіжність ( $\sim 13$  %) між розрахованим та отриманим ККД найімовірніше пов'язана з відхиленнями значень параметрів матеріалів  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  від стандартних температурних залежностей, а також із теплообміном бічних поверхонь гілок з навколишнім середовищем.

Таблиця

Залежність енергетичних характеристик термоелектричного модуля «Алтек-1061» з висотою вітки 2 мм від температури холодної сторони за  $T_h = 280$  °С

№ п/п	$T_c$ , °С	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт	$Q$ , Вт	$\eta$ , %
1	30	1.98	5.6	11.0	205	5.1
2	40	1.9	5.3	10.0	198	4.8
3	50	1.8	5.0	9.0	190	4.52
4	60	1.73	4.8	8.3	184	4.32
5	70	1.65	4.5	7.4	176	4.0

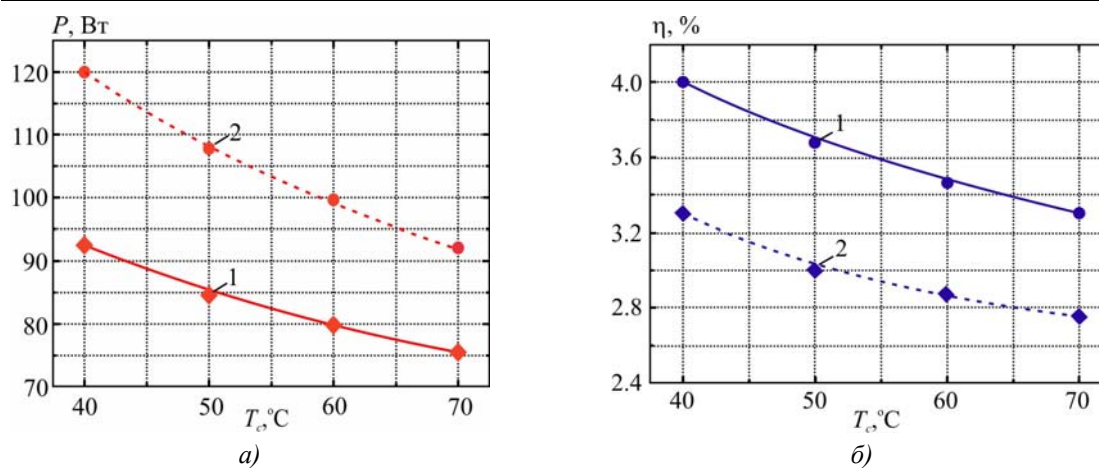


Рис. 10. Залежність максимальної електричної потужності  $P$  (а) та ККД  $\eta$  (б) термоелектричного нагрівника від температури холодного теплоносія  $T_c$ :  
1 – отримана в I варіанті нагрівника; 2 – прогнозована в II варіанті нагрівника.

Таким чином, використання в якості термоелектричної батареї модулів розробленої модифікації дає можливість збільшити теплову потужність термоелектричного передпускового нагрівника  $\sim$  в 1.5 рази, на рівень 2.3 кВт. При цьому в інтервалі температур холодного теплоносія (40 – 70) °С очікується підвищення генерованої електричної потужності нагрівника до (120 – 90) Вт (рис. 10а), а прогнозований діапазон значень ККД складатиме відповідно 3.3 % - 2.75% (рис. 10б).

## Висновки

1. Показано, що для передпускового підігріву двигуна автомобіля до оптимальної для його запуску температури 70 °С, теплова потужність термоелектричного нагрівника повинна складати не менше 2.2 кВт, в розрахунку на один термоелектричний модуль термобатареї нагрівника – не менше 180 Вт тепла.
2. Встановлено, що найраціональнішим варіантом є використання в термоелектричному передпусковому нагрівнику генераторних модулів «Алтек-1061» з висотою віток 2 мм. Це дозволяє забезпечити необхідний для попереднього нагріву рівень теплової потужності з найменшими втратами ККД та надійності приладу.
3. Визначено, що за температури гарячої сторони 280 °С та інтервалу температур холодної сторони 30 – 70 °С, електрична потужність модифікованих модулів «Алтек-1061» знаходиться в межах 11 Вт – 7.4 Вт, ефективність термоелектричного перетворення складає 5.1 % – 4 %.

4. Встановлено, що використання в якості термоелектричної батареї модулів розробленої модифікації дає можливість збільшити теплову потужність термоелектричного передпускового нагрівника на рівень 2.3 кВт. При цьому очікується підвищення генерованої електричної потужності нагрівника до 120 Вт – 90 Вт, а прогнозований діапазон значень ККД складає відповідно 3.3 % – 2.75 %.

## Література

1. Михайловський В.Я. Режими роботи автомобілів при понижених температурах. Необхідність використання нагрівачів та раціональність застосування термогенераторів для їх роботи. / Михайловський В.Я., Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2015. – № 3. – С. 20 – 31.
2. Михайловський В.Я. Раціональні потужності термогенераторів для передпускових нагрівачів транспортних засобів. / Михайловський В.Я., Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2015. – № 4. – С. 65 – 74.
3. Михайловський В.Я. Комп'ютерне проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. / Михайловський В.Я., Максимук М.В. // Термоелектрика. – 2016. – № 1. – С. 52 – 65.
4. Анатичук Л.І. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Максимук М.В., Андрусак І.С. // Термоелектрика. – 2016. – № 4. – С. 84 – 94.
5. Максимук М.В. Електронний блок керування термоелектричним передпусковим автомобільним нагрівником. / Максимук М.В., Андрусак І.С. // Термоелектрика. – 2016. – № 5. – С. 44 – 51.
6. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях. / Найман В.С. Москва. – 2017. – 213 с.
7. Вихор Л.М. Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла. / Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – № 1. – Т 15. – С. 206 – 213.
8. Термоелектричні генераторні модулі із матеріалів на основі *n-InSe* і *p-PbTe* для діапазону робочих температур 30 – 500 °С. / Михайловський В.Я., Кузь Р.В., Лисько В.В. [і. інш.]. // Термоелектрика. – 2014. – № 5. – С. 39 – 48.
9. Черкез Р.Г. Проектування термоелектричних проникних структур на основі силіцидів *Mg* і *Mn*. / Черкез Р.Г., Максимук М.В., Феняк П.П. // Термоелектрика. – 2013. – № 6. – С. 62 – 70.
10. Михайловський В.Я. Проектування термоелектричних каскадних модулів із секційними вітками на основі *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe-TAGS*. / Михайловський В.Я., Вихор Л.М., Максимук М.В., Мочернюк Р.М. // Термоелектрика. – 2015. – № 2. – С. 48 – 59.
11. Анатичук Л.І. Енергетичні й економічні показники термоелектричних генераторних модулів на основі *Bi-Te* для рекуперації відходів тепла. / Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Хванг Дж.Д. // Термоелектрика. – 2012. – № 4. – С. 75 – 82.
12. <http://inst.cv.ua>
13. [www.comsol.com](http://www.comsol.com)

Надійшла до редакції 15.03.2017

## Максимук Н. В.

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

### ОБ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРНЫХ МОДУЛЕЙ АВТОМОБИЛЬНОГО ПРЕДПУСКОВОГО НАГРЕВАТЕЛЯ

*Приведены результаты компьютерного проектирования и экспериментальных исследований по созданию новой конструкции термоэлектрического термодарного генераторного модуля «Алтек-1061» для повышения теплопроизводительности термоэлектрического автомобильного предпускового нагревателя. Проектирование осуществлено с учетом температурных зависимостей параметров материалов, тепловых и электрических потерь на контактах и коммутации модуля. Библ. 13, рис. 10, табл. 1.*

**Ключевые слова:** предпусковой нагреватель, термоэлектрический генератор, компьютерное проектирование, физическая модель, термоэлемент.

## M. V. Maksymuk

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

### ON THE OPTIMIZATION OF THERMOELECTRIC GENERATOR MODULES OF AUTOMOBILE STARTING PRE-HEATER

*The results of computer design and experimental research on creation of a new design of thermoelectric thermocouple generator module Altec-1061 for increasing heat production of thermoelectric automobile starting pre-heater are presented. The design is carried out with regard to temperature dependences of material parameters, thermal and electric losses on the contacts and module interconnects. Bible. 13, Fig. 10, Table 1.*

**Key words:** starting pre-heater, thermoelectric generator, computer design, physical model, thermoelement.

## References

1. Mykhailovskyi V.Ya., Maksymuk M.V. (2015). Rezhymy roboty avtomobiliv pry ponyzhenykh temperaturakh. Neobhidnist vykorystannia nahrivachiv ta ratsionalnist zastosuvannia termoheneratoriv dlia yikh roboty [Automobile operating conditions at low temperatures. The necessity of applying heaters and the rationality of using thermal generators for their work]. *Termoelektryka - J. Thermoelectricity*, 3, 20 – 31 [in Ukrainian].

2. Mykhailovskyi V.Ya., Maksymuk M.V. (2015). Ratsionalni potuzhnosti termoheneratoriv dlia peredpuskovykh nahrivachiv transportnykh zasobiv [Rational powers of thermal generators for starting pre-heaters of vehicles]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 4, 65 – 74 [in Ukrainian].
3. Mykhailovskyi V.Ya., Maksymuk M.V. (2016). Kompiuterne proektuvannia termoelektrychnoho avtomobilnoho peredpuskovoho nahrivacha na dyzelnomu palyvi [Computer design of thermoelectric automobile starting pre-heater operated with diesel fuel]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 1, 52 – 65 [in Ukrainian].
4. Anatychuk L.I., Mykhailovskyi V.Ya., Maksymuk M.V., Andrusiak I.S. (2016). Eksperymentalni doslidzhennia termoelektrychnoho avtomobilnoho peredpuskovoho nahrivacha na dyzelnomu palyvi [Experimental research on thermoelectric automobile starting pre-heater operated with diesel fuel]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 4, 84 – 94 [in Ukrainian].
5. Maksymuk M.V., Andrusiak I.S. (2016). Eektronnyi blok keruvannia termoelektrychnym avtomobilnym peredpuskovym nahrivachem [Electronic control unit for thermoelectric automobile starting pre-heater]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 5, 44 – 51 [in Ukrainian].
6. Naiman V.S. (2007). *Vse o predpuskovykh obogrevateliakh i otopiteliakh* [All about Starting Pre-Heaters and Heaters]. Moscow: ACT [in Russian].
7. Vykhor L.M., Mykhailovskyi V.Ya., Mochernyuk R.M. (2014). Optyimizatsia materialiv ta otsinka kharakterystyk heneratornykh moduliv dlia rekuperatoriv tepla [Optimization of materials and evaluation of characteristics of generator modules for heat recuperators]. *Fizyka i khimia tverdoho tila - Physics and Chemistry of the Solid State*, 15 (1), 206 – 213 [in Ukrainian].
8. Mykhailovskyi V.Ya., Kuz R.V., Lysko V.V., Maksymuk M.V., Mocherniuk R.M. (2014). Termoelektrychni heneratorni mofuli iz materialiv na osnovi *n-InSe* i *p-PbTe* dlia diapazonu robochykh temperatur 30 – 500 °C [Thermoelectric generator modules of n-InSe and p-PbTe-based materials for the level of operating temperatures 30-500°C]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 5, 39 – 48 [in Ukrainian].
9. Cherkez R.G., Maksymuk M.V., Feniak P.P. (2013). Proektuvannia termoelektrychnykh pronyknykh struktur na osnovi sylitsydiv *Mg* i *Mn* [Design of thermoelectric permeable structures based on *Mg* and *Mn* Silicides]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 6, 62 – 70 [in Ukrainian].
10. Mykhailovskyi V.Ya., Vykhor L.M., Maksymuk M.V., Mocherniuk R.M. (2015). Proektuvannia termoelektrychnykh kaskadnykh moduliv iz sektsiinymy vitkami na osnovi *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe-TAGS* [Design of thermoelectric staged modules with segmented legs based on *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe-TAGS*]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 2, 48 – 59 [in Ukrainian].
11. Anatychuk L.I., Kuz R.V., Hwang J.D. (2012). Energetychni i ekonomichni pokaznyky termoelektrychnykh heneratornykh moduliv na osnovi *Bi-Te* dlia rekuperatsii vidkhodiv tepla [The energy and economic parameters of *Bi-Te* Based thermoelectric generator modules for waste heat recovery]. *Termoelektryka - J.Thermoelectricity*, 4, 75 – 82 [in Ukrainian].
12. <http://inst.cv.ua>
13. [www.comsol.com](http://www.comsol.com)

Submitted 15.03.2017

УДК 537.32

**Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup> ак. НАН України, Кобилянський Р.Р.<sup>1,2</sup> канд. фіз.-мат. наук,  
Каденюк Т.Я.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЛОКАЛЬНОГО ТЕПЛОВОГО ВПЛИВУ НА ШКІРУ ЛЮДИНИ

---

*У роботі побудовано фізичну, математичну та комп'ютерну моделі локального теплового впливу на шкіру людини. Визначено розподіли температури у різних шарах шкіри в режимі охолодження. Отримані результати дають можливість оптимізувати конструкцію робочого інструменту приладу для лікування захворювань шкіри з метою досягнення необхідної глибини промерзання біологічної тканини та максимального ефекту при проведенні кріомасажу. Бібл. 24, рис. 7, табл. 1.*

**Ключові слова:** термоелектричне охолодження, кріомасаж, біологічна тканина, шкіра людини, комп'ютерне моделювання.

### Вступ

Відомо [1 – 5], що температурний вплив сприяє активізації процесів людського організму та є важливим чинником лікування різноманітних захворювань, а саме дерматологічних, алергічних, гінекологічних, захворювань серцево-судинної системи, органів дихання, опорно-рухового апарату та ін. Холод активізує обмін речовин, сприяє уповільненню процесу старіння шкіри, очищає і полегшує її дихання, прискорює кровообіг, допомагає видалити з поверхневих шарів шкіри продукти життєдіяльності організму, підтримує тонус м'язів тощо. Терапевтична дія холоду місцево знижує температуру шкіри, надає протизапальну, протисвербіжну, анальгезуючу дію, відлущує епідерміс, а при тривалій експозиції дає можливість видаляти доброякісні або злоякісні новоутворення тощо [6 – 10].

Наведена вище інформація про тепловий вплив на поверхню шкіри людини засвідчує перспективність застосування термоелектричного охолодження та нагріву в дерматології [11 – 13]. Це пов'язано із його перевагами: можливістю точно задавати необхідну температуру поверхні робочого інструменту, час температурного впливу на відповідну ділянку людського організму та забезпечувати циклічну зміну режимів охолодження і нагріву [14 – 16]. Однак використання понижених та підвищених температур у медичній практиці потребує всебічно глибокого вивчення особливостей теплового впливу на біологічну тканину, що є складною задачею, яка потребує створення точних фізичних і математичних моделей (з врахуванням кровообігу, процесів метаболізму і теплообміну) та застосування комп'ютерного моделювання.

Тому *метою роботи* є створення методики комп'ютерного моделювання, що даватиме можливість прогнозувати результати локального теплового впливу на шкіру людини, в тому числі при проведенні кріомасажу в дерматології.

### Фізична модель біологічної тканини з охолоджуючим елементом

Біологічна тканина тіла людини (рис. 1) представляє собою структуру із трьох шарів шкіри (епідерміс 1, дерміс 2, підшкірно-жирова клітковина 3) і внутрішньої тканини 4. Температури на границях відповідних шарів біологічної тканини товщиною  $h_1, h_2, h_3, h_4$  складають  $T_1, T_2, T_3, T_4$ , а питомі теплові потоки всередині  $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$ . Вільна поверхня ділянки шкіри (епідерміс 1) перебуває в стані теплообміну з навколишнім середовищем з температурою  $T_7$ . Питомий тепловий потік з вільної поверхні шкіри складає  $Q_6$ , а питомий тепловий потік внутрішніх органів людини –  $Q_5$ . Теплообмін шкіри шляхом випромінювання та потовиділення не враховується.

На поверхні біологічної тканини (епідерміс 1) з температурою  $T_5$  розміщено охолоджений елемент 5 висотою  $l$ , температура на поверхні контакту  $T_6$ .

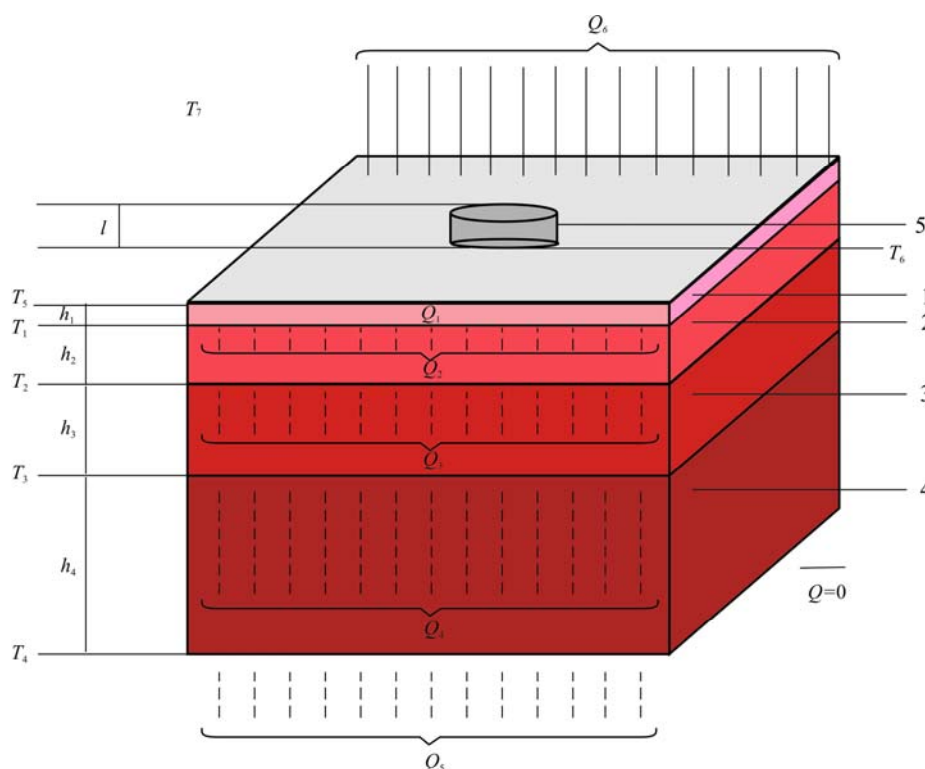


Рис. 1. Фізична модель біологічної тканини з охолоджуючим елементом: 1 – епідерміс, 2 – дерміс, 3 – підшкірно-жирова клітковина, 4 – внутрішня тканина, 5 – охолоджуючий елемент.

Оскільки фізична модель представляє ділянку біологічної тканини із чотирьох шарів, причому в інших сусідніх шарах відбуваються однакові біохімічні процеси, то можемо вважати, що перетікання тепла через бічні поверхні біологічної тканини не відбувається ( $Q=0$ ).

### Математичний опис моделі

Для опису процесу теплообміну у «живих» біологічних тканинах використовують модель Пеннеса [17]. Модель базується на чотирьох припущеннях:

- 1) теплообміном між кров'ю і біологічною тканиною в преартеріолах і поственулах нехтують;
- 2) потік крові в дрібних капілярах вважають ізотропним, напрямком кровотоку нехтують;

3) великі кровоносні судини в безпосередній близькості від капілярних судин не вносять вклад в обмін енергією між біологічною тканиною і капілярною кров'ю (тобто модель Пеннеса не враховує локальну геометрію судин);

4) температура крові в артеріолах рівна температурі тіла. Обмін енергією відбувається миттєво: температура крові вирівнюється з локальною температурою біологічної тканини.

Ґрунтуючись на вказаних вище припущеннях, Пеннес змоделивав вплив крові як ізотропного джерела тепла, пропорційного швидкості потоку крові та різниці між температурою тіла і локальною температурою тканини [18 – 20]:

$$\rho_{шкіра} C_{ршкіра} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_{шкіра} \nabla T) + (\rho C_p)_{кров} \omega_b (T_a - T) + q_m, \quad (1)$$

де  $\rho_{шкіра}$  – густина шкіри людини;  
 $C_{ршкіра}$  – питома теплоємність шкіри людини;  
 $\kappa_{шкіра}$  – теплопровідність шкіри людини;  
 $\rho_{кров}$  – густина крові людини;  
 $C_{ркров}$  – питома теплоємність крові людини;  
 $\omega_b$  – перфузія крові людини;  
 $T_a$  – температура артеріальної крові ( $T_a = 37^\circ\text{C}$ );  
 $T$  – температура біологічної тканини;  
 $q_m$  – тепло, що виділяється внаслідок метаболізму.

Генерація метаболічного тепла, що розглядається в цій моделі, передбачається однорідно розподіленою по всій тканині, перфузія крові також вважається однорідною та ізотропною. Згідно з моделлю Пеннеса теплова рівновага виникає безпосередньо в капілярному колі мікроциркуляторного русла (кров за температури  $T_a$  надходить у капіляри, де відбувається теплообмін і температура знижується до температури біологічної тканини  $T$ ).

Доданок у лівій частині рівняння (1) представляє собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у правій частині цього рівняння представляють собою відповідно швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності, перфузії крові та тепла метаболізму.

Для стаціонарного випадку  $\partial T / \partial t = 0$ , тому рівняння (1) спрощується до вигляду:

$$\nabla \cdot (\kappa_{шкіри} \nabla T) + (\rho C_p)_{кров} \omega_b (T_a - T) + q_m = 0. \quad (2)$$

Стаціонарне рівняння теплообміну в біологічній тканині (2) розв'язується з наступними граничними умовами (3), в результаті чого визначають розподіл  $T(x, y, z)$ .

$$\begin{cases} Q|_{x=0} = 0, \\ Q|_{x=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} Q|_{y=0} = 0, \\ Q|_{y=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} T|_{z=0} = 37^\circ\text{C}, \\ q|_{z=b} = \alpha \cdot (T_0 - T), \end{cases} \quad (3)$$

де  $Q$  – густина теплового потоку,  $T$  – абсолютна температура,  $T_0$  – температура оточуючого середовища,  $\alpha$  – коефіцієнт теплообміну.



Теплофізичні властивості шарів шкіри людини наведено в таблиці.

Таблиця

Теплофізичні властивості шарів шкіри людини [21 – 24]

Шари шкіри	Властивість	Значення	Одиниці вимірювання
Епідерміс	Теплопровідність, $k_{шкіри}$	0.24	Вт/(м·К)
	Густина, $\rho_{шкіри}$	1200	кг/м <sup>3</sup>
	Питома теплоємність, $C_{ршкіри}$	3590	Дж/(кг·К)
	Товщина, $h$	$8 \times 10^{-5}$	м
	Перфузія, $\omega_b$	0	с <sup>-1</sup>
Дерміс	Теплопровідність, $k_{шкіри}$	0.45	Вт/(м·К)
	Густина, $\rho_{шкіри}$	1200	кг/м <sup>3</sup>
	Питома теплоємність, $C_{ршкіри}$	3300	Дж/(кг·К)
	Товщина, $h$	$2 \times 10^{-3}$	м
	Перфузія, $\omega_b$	0.00125	с <sup>-1</sup>
Підшкірно-жирова клітковина	Теплопровідність, $k_{шкіри}$	0.19	Вт/(м·К)
	Густина, $\rho_{шкіри}$	1000	кг/м <sup>3</sup>
	Питома теплоємність, $C_{ршкіри}$	2500	Дж/(кг·К)
	Товщина, $h$	$1 \times 10^{-2}$	м
	Перфузія, $\omega_b$	0.00125	с <sup>-1</sup>
Внутрішня тканина	Теплопровідність, $k_{шкіри}$	0.5	Вт/(м·К)
	Густина, $\rho_{шкіри}$	1000	кг/м <sup>3</sup>
	Питома теплоємність, $C_{ршкіри}$	4000	Дж/(кг·К)
	Товщина, $h$	$3 \times 10^{-2}$	м
	Перфузія, $\omega_b$	0.00125	с <sup>-1</sup>

### Результати комп'ютерного моделювання

У циліндричній системі координат було створено тривимірну комп'ютерну модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент. Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [25], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з врахуванням кровообігу та метаболізму.

Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків в біологічній тканині здійснювався методом скінченних елементів, суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінченних елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференційним рівнянням другого порядку з

відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінченних елементів [25].

На рис. 2 та рис. 3 наведено розподіли температури в об'ємі та поперечному розрізі біологічної тканини тіла людини, на поверхні якого розміщено охолоджуючий елемент при температурі  $T = 30^{\circ}\text{C}$ .

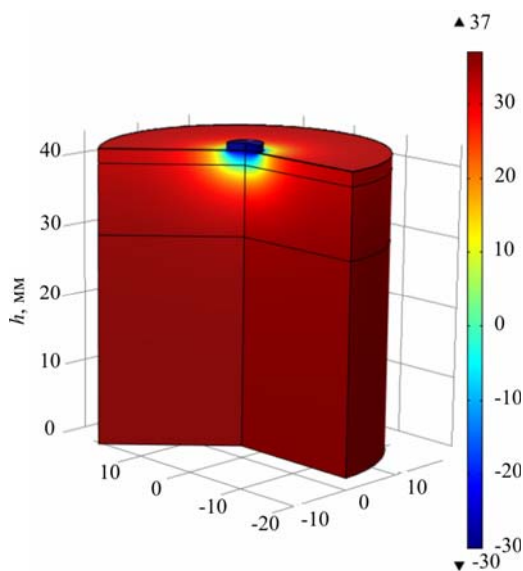


Рис. 2. Розподіл температури в об'ємі біологічної тканини, на поверхні якої розміщено охолоджуючий елемент при температурі  $T = -30^{\circ}\text{C}$ .

Комп'ютерним моделюванням також було отримано розподіл ізотермічних поверхонь в біологічній тканині (рис. 4) з врахуванням крайових ефектів у вдосконаленій тривимірній комп'ютерній моделі.

За допомогою комп'ютерного моделювання було отримано розподіл температури в біологічній тканині. Як приклад, на рис. 5 наведено вказаний розподіл температури в біологічній тканині при температурах охолоджуючого елемента в діапазоні  $T = +25 \div -30^{\circ}\text{C}$ .

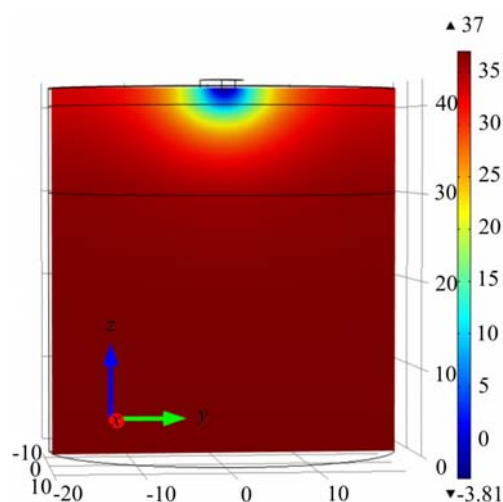


Рис. 3. Розподіл температури в поперечному розрізі біологічної тканини, на поверхні якої розміщено охолоджуючий елемент при температурі  $T = -30^{\circ}\text{C}$ .

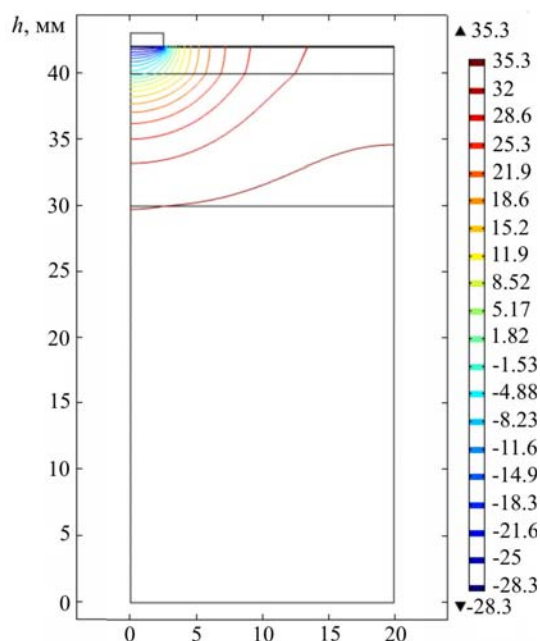


Рис. 4. Розподіл ізотермічних поверхонь в біологічній тканині, на поверхні якої розміщено охолоджуючий елемент при температурі  $T = -30$  °C.

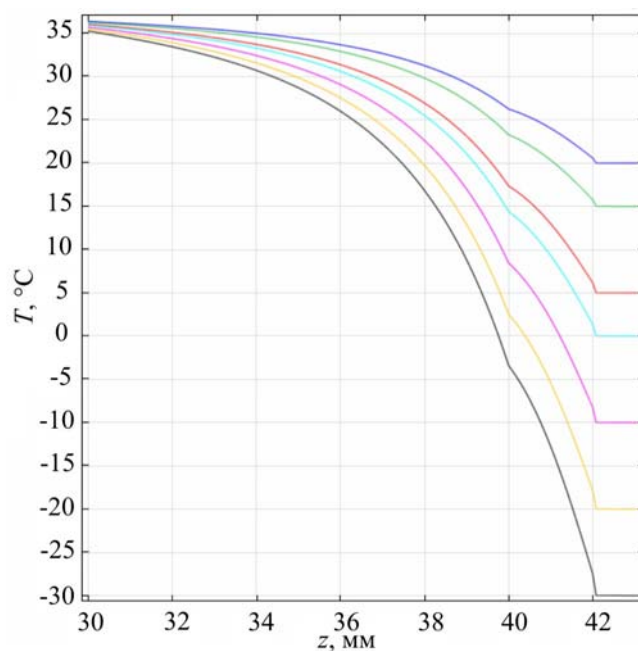


Рис. 5. Розподіл температури в біологічній тканині при температурах охолоджуючого елемента в діапазоні  $T = +25 \div -30$  °C.

Також було визначено залежність між температурою охолоджуючого елемента на поверхні шкіри і глибиною промерзання біологічної тканини (рис. 6). Встановлено, що для досягнення промерзання біологічної тканини на глибину 3 мм необхідно забезпечити температуру на поверхні шкіри  $T = -30$  °C.

Шляхом комп'ютерного моделювання було визначено залежність температури охолоджуючого елемента від теплової потужності, що відводиться від нього в оточуюче середовище (рис. 7).

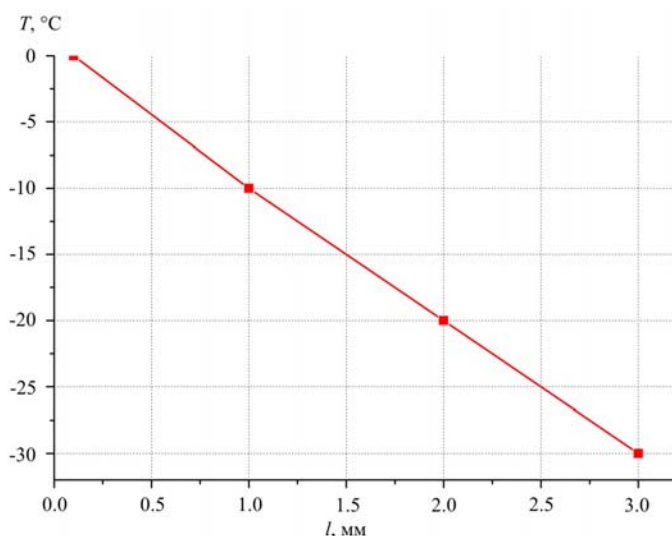


Рис. 6. Залежність температури охолоджуючого елемента на поверхні шкіри від глибини промерзання біологічної тканини.

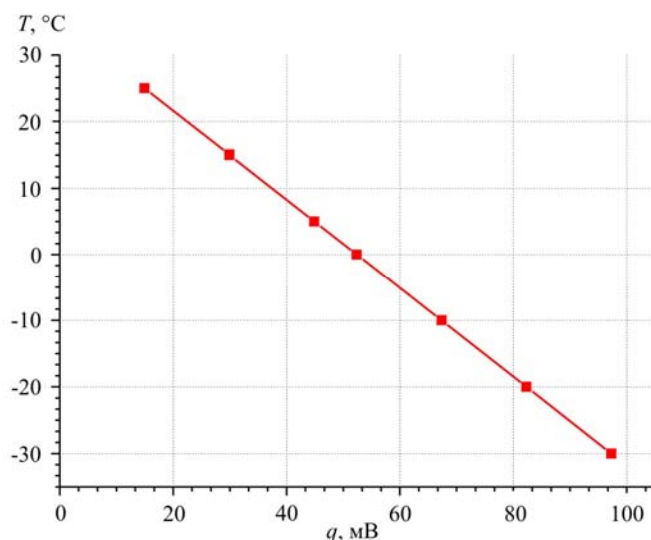


Рис. 7. Залежність температури охолоджуючого елемента від теплової потужності, що відводиться від нього в оточуюче середовище.

З рис. 7 видно, що для забезпечення температури на поверхні шкіри  $T = -30$  °C необхідно відводити  $W = 0.1$  Вт тепла. Отримані результати дають можливість визначити холодопродуктивність робочого інструменту приладу для лікування захворювань шкіри для забезпечення необхідного температурного режиму кріомасажу ( $0 \div +5$ ) °C в приповерхневому шарі біологічної тканини. Це, в свою чергу, дозволяє оптимізувати конструкцію робочого інструменту приладу для лікування захворювань шкіри з метою забезпечення необхідної глибини промерзання біологічної тканини та досягнення максимального ефекту при проведенні кріомасажу.

## Висновки

1. Розроблено методику комп'ютерного моделювання, що дає можливість прогнозувати результати локального теплового впливу на шкіру людини, в тому числі при проведенні

- кріомасажу в дерматології.
2. Шляхом комп'ютерного моделювання визначено розподіли температури у різних шарах шкіри в режимі охолодження. Встановлено, що температура робочого інструменту має становити  $T = -30^{\circ}\text{C}$  і холодопродуктивність  $q = 0.1$  Вт для забезпечення необхідного температурного режиму ( $0 \div +5^{\circ}\text{C}$ ) в приповерхневому шарі біологічної тканини при проведенні кріомасажу.

## Література

1. Машкиллейсон А.Л. Лечение кожных болезней. / Машкиллейсон А.Л. Москва. – 2000. – 250 с.
2. Грищенко В.И. Практическая криомедицина. / Грищенко В.И., Сандомирський Б.П., Колонтай Ю.Ю. Киев. – 1987. – 248 с
3. Дерматология, венерология. Учебник / Под редакцией. Степаненко В.И. Киев. – 2012. – 904 с.
4. Ахтямов С.Н. Практическая дерматокосметология. / Ахтямов С.Н., Бутов Ю.С. Учебное пособие. Москва. – 2003. – 394 с.
5. Буренина И.А. Современные методики криотерапии в клинической практике. Вестник современной клинической медицины. 2014 Том 7. приложение 1. 57 – 61 с.
6. Mourot L. Jacques regnard hyperbaric gaseous cryotherapy: effects on skin temperature and systemic vasoconstriction. archives of physical medicine and rehabilitation, / Mourot L., Cluzeau C. November 2007. – 1339 – 1343 p.
7. Deonizio J. Histological Comparison of Two Cryopeeling Methods for Photodamaged Skin. / Deonizio J., Werner B., Fabiane A. Mulinari-Brenner. // Hindawi Publishing Corporation. – 2014. – p. 1 – 5.
8. Задорожний Б.А. Криотерапия в дерматологии (Библиотека практического врача) / Задорожний Б.А. Киев. – 1985. – 72 с.
9. Земсков В.С. Низкие температуры в медицине / Земсков В.С., Гасанов Л.И. Киев. – 1988. – 278 с.
10. Анатичук Л.І. Про використання термоелектричного охолодження в дерматології та косметології. / Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Термоелектрика. – 2015. – № 3. – С. 57 – 71.
11. Кобилянський Р.Р. Про перспективи використання термоелектрики для лікування захворювань шкіри холодом. / Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. Чернівці: Чернівецький національний університет. – 2016. – С. 67–72.
12. Анатичук Л.І. Сучасні методи кріовпливу у дерматологічній практиці Клінічна та експериментальна патологія. - 2017. – Том XVI. – №1(59). – С. 150–156.
13. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Анатичук Л.И. Киев. – 1979. – 768 с.
14. Анатичук Л.И. Термоэлектрические преобразователи энергии / Анатичук Л.И.. – Киев, Черновцы: Термоэлектричество, 2003. – 376 с. – (Институт термоэлектричества).
15. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы / Коленко Е.А.. – Л: Наука, 1967. – 283 с.
16. Pennes H.H. Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm / Pennes H.H. J. Appl. Physiol. – 1948. – Vol. 1. – no. 2. – P. 93 – 122.
17. Fan L.T. A review on mathematical models of the human thermal system / Fan L.T., Hsu F.T., Hwang C.L. // IEEE Trans on Bio-Med. Eng. – 1971. – 18. – № 3. – P. 218 – 234.
18. Zanchini E. Heat transfer in circulatory system / Zanchini E., Mariotti M., Salvini S. // Ras-segna di Bioingegneria. – 1979. – № 8. – P. 33 – 44.
19. Chato J.C. Heat transfer to blood vessels. / Chato J.C. // Trans. ASME. J. Biomech. Eng. – 1980. – Vol. 102. – №2. – P. 110 – 118.

20. Gordon G. R. Mathematical model of the human temperature regulatory system. / Gordon G. R., Roemer R.B., Horvath S.M. // Transient cold expoasure response. IEEE Trans. Biomed. Eng. – 1976. – Vol. 23. – №5. – P. 434 – 444.
21. Jiang S.C. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries. / Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. // Burns. – 28. – 2002. – p. 713 – 717.
22. Cetingul M.P. Identification of skin lesions from the ransient thermal response using infrared imaging technique / Cetingul M.P., Herman C. // IEEE. – 2008. – p. 1219 – 1222.
23. Ciesielski M. Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose. / Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. // Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science. – 2011. – 1(10). – p. 11 – 20.
24. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. 2010. 804 p.

Надійшла до редакції 20.03.2017

**Анатичук Л.І.**<sup>1,2</sup> *ак. НАН України*, **Кобылянський Р.Р.**<sup>1,2</sup> *канд. фіз.-мат. наук*,  
**Каденюк Т.Я.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектричества, ул. Науки, 1, Черновці, 58029, Україна;  
*e-mail: anatykh@gmail.com;*

<sup>2</sup>Черновицький національний університет ім. Ю.Федьковича,  
ул. Коцюбинського, 2, Черновці, 58000, Україна  
*e-mail: anatykh@gmail.com*

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ТЕПЛООВОГО ВЛИЯНИЯ НА КОЖУ ЧЕЛОВЕКА

*В работе построены физическая, математическая и компьютерная модели локального теплового влияния на кожу человека. Определены распределения температуры в разных слоях кожи в режиме охлаждения. Полученные результаты дают возможность оптимизировать конструкцию рабочего инструмента прибора для лечения заболеваний кожи с целью достижения необходимой глубины промерзания биологической ткани и максимального эффекта при проведении криомассажа. Библ. 24, рис. 7, табл. 1.*

**Ключевые слова:** термоелектрическое охлаждение, криомассаж, биологическая ткань, кожа человека, компьютерное моделирование.

**L.I. Anatykhuk**<sup>1,2</sup> *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*,  
**R.R. Kobylanskyi**<sup>1,2</sup> *Candidate fiz.-mat. Science*, **T.Ya. Kadenyuk**<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Yu.Fedkovich Chernivtsi National University,  
Kotsyubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine  
*e-mail: anatykh@gmail.com*

## COMPUTER SIMULATION OF LOCAL THERMAL EFFECT ON HUMAN SKIN

*In this paper, the physical, mathematical and computer models of local thermal effect on human skin are constructed. Temperature distributions in different skin layers are determined for cooling mode. The results obtained allow optimization of a working tool of device for treatment of skin diseases in order to ensure the necessary depth of freezing of biological tissue and maximum effect when carrying out cryomassage. Bibl. 24, Fig. 7, Table. 1.*

**Key words:** thermoelectric cooling, cryomassage, biological tissue, human skin, computer simulation.

### References

1. Mashkilleison A.L. (2000). *Lechenie kozhnykh boleznei [Treatment of skin diseases]*. Moscow: Kron-Pres [in Russian].
2. Hryshchenko V.I., Sandomyrskiy B.P., Kolontai Yu.Yu. (1987). *Prakticheskaya kriomeditsina [Practical cryomedicine]*. Kyiv: Zdorovie [in Russian].
3. *Dermatologia, venerologia. Uchebnik [Dermatology, venerology. Textbook]*. Stepanenko V.I. (Ed.). (2012). Kyiv:KIM [in Russian].
4. Akhtiamov S.N., Butov Yu.S. (2003). *Prakticheskaya dermatokosmetologia. Uchebnoe posobie. [Practical Dermocosmetology. Manual]*. Moscow: Meditsina [in Russian].
5. Burenina I.A. (2014). Sovremennye metodiki krioterapii v klinicheskoi praktike [Modern cryotherapy methods in clinical practice]. *Vestnik sovremennoi klinicheskoi meditsiny – Bulletin of modern clinical medicine*, 7, 1, 57 – 61 [in Russian].
6. Mourot L., Cluzeau C., Regnard J. (2007). Hyperbaric gaseous cryotherapy: effects on skin temperature and systemic vasoconstriction. *Archives of physical medicine and rehabilitation*, November 2007, 1339 – 1343.
7. Deonizio J., Werner B., Fabiane A. Mulinari-Brenner. (2014). *Histological comparison of two cryopeeling methods for photodamaged skin*. Hindawi Publishing Corporation, 2014, 1–5.
8. Zadorozhnyi B.A. (1985). *Krioterapia v dermatologii (Biblioteka prakticheskogo vracha). [Cryotherapy in dermatology (Library of practicing physician)]*. Kyiv: Zdorovie [in Russian].
9. Zemskov V.S., Gasanov L.I. (1988). *Nizkie temperatury v meditsine [Low temperatures in medicine]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
10. Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskiy R.R., Kadeniuk T.Ya. (2015). Pro vykorystannia termoelektrychnoho okholodzhennia v dermatologii ta kosmetologii [On the use of thermoelectric cooling in dermatology and cosmetology]. *Termoelektryka - J. Thermoelectricity*, 3, 57 – 71 [in Ukrainian].
11. Kobylianskiy R.R., Kadeniuk T.Ya. (2016). Pro perspektyvy vykorystannia termoelektryky dlia likuvannia zakhvoriuvan shkiry kholodom [On the prospects of using thermoelectricity for treatment of skin diseases with cold]. *Naukovy visnyk Chernivetskogo universitetu: zbirnyk naukovykh prats. Fizyka. Elektronika - Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Collection of Scientific Papers. Physics. Electronics*, 5, 1, 67 – 72 [in Ukrainian].
12. Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskiy R.R., Kadeniuk T.Ya. , Perepichka M.P. (2017). Suchasni metody kriovpluvu u dermatologichnii practytsi [Modern cryotherapy methods in dermatology practice]. *Klinichna ta eksperymentalna patologia – Clinical and Experimental Pathology*, XVI, 1(59), 150 –156 [in Ukrainian].

13. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
14. Anatyshuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. T.2. Termoelektricheskie preobrazovateli energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
15. Kolenko E.A. (1967). *Termoelektricheskie okhlazhdaiushchie pribory [Thermoelectric cooling devices]*. Leningrad: Nauka [in Russian].
16. Pennes H.H. (1948). Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm *J. Appl. Physiol.*, 1(2), 93 – 122.
17. Fan L.T., Hsu F.T., Hwang C.L. (1971). A review on mathematical models of the human thermal system *IEEE Trans on Bio-Med. Eng.*, 18(3), 218 – 234.
18. Zanchini E., Mariotti M., Salvini S. (1979). Heat transfer in circulatory system *Ras-segna di Bioingegneria*, 8, 33 – 44.
19. Chato J.C. (1980). Heat transfer to blood vessels. *Trans. ASME. J. Biomech. Eng.*, 102(2), 110 – 118.
20. Gordon G. R., Roemer R.B., Horvath S.M. (1976). Mathematical model of the human temperature regulatory system. *Transient cold exposure response. IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 23(5), 434 – 444.
21. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. (2002). Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries *Burns*, 28, 713 – 717.
22. Cetingul M.P., Herman C. (2008). Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique *IEEE*, 1219 – 1222.
23. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. (2011). Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science*, 1(10), 11 – 20.
24. COMSOL Multiphysics User's Guide. COMSOLAB. 2010. 804 p.

Submitted 20.03.2017



**Ріферт В. Г.**<sup>1</sup> *докт. техн. наук*, **Анатичук Л. І.**<sup>2</sup> *акад. НАН України*,  
**Барабаш П. А.**<sup>3</sup> *канд. техн. наук*, **Усенко В. І.**<sup>3</sup> *докт. техн. наук*,  
**Стрикун А. П.**<sup>1</sup>, **Прибила А. В.**<sup>2</sup> *канд. фіз.-мат. наук*

<sup>1</sup>Компанія «Термодистиляція», Київ, Україна, *e-mail: v.grifert@ukr.net*;

<sup>2</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatysh@gmail.com*

<sup>3</sup>Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут, ім. І. Сікорського», Київ, Україна

## ПОКРАЩЕННЯ МЕТОДІВ ДИСТИЛЯЦІЇ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ВІДЦЕНТРОВИХ СИЛ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВОДИ ПІД ЧАС КОСМІЧНИХ ПОЛЬОТІВ

*Оцінка регенерації й чистоти відпрацьованої води належить до проблем, які необхідно розв'язати під час довгострокових польотів людини в космос. Найбільш перспективним методом одержання високоякісної води є імплементація вакуумної роторної дистиляції (VRD). Даний метод забезпечує високий ступінь концентрації залишку в порівнянні з іншими технологіями (зворотний осмос і випар на пористих мембранах). Також гарні результати відносно індексу споживання електроенергії дають методи багатокаскадної дистиляції (MVRD) і термоелектричного теплового насоса (ТНП). Даний звіт присвячений історії й еволюції розробки VRD та ТНП, починаючи із трьохкаскадного MVRD, розробленого й випробуваного в Київському політехнічному інституті (КПІ). В 1999 році компанія «Термодистиляція» (Україна) розробила 5-каскадний відцентровий дистилятор, який одержав назву каскадного дистилятора (CD). Приводиться аналіз результатів MVRD з 3 каскадами й CD; розглянуті роботи різних авторів, що вивчали характеристики CD. Представлені нові результати, що демонструють поліпшені характеристики MVRD з ТНП. Бібл. 29, рис. 4, табл. 5.*

**Ключові слова:** дистилятор, термоелектричний тепловий насос, гідравлічна схема.

### Вступ

Технологія роторних дистиляторів виникла в 1974 році в колишньому Радянському Союзі на кафедрі термічного опріснення КПІ. Перші роботи були спрямовані на фундаментальні дослідження гідродинаміки рідких плівок і тепломасопереносу в умовах конденсації й випару на обертовій поверхні [1 – 7]. У співробітництві із НДІ Хіммаш (Москва, Росія) був розроблений і випробуваний ряд роторних дистиляторів [8 – 13]. Конструкції варіювалися від одноступінчастої до багатоступінчастої для забезпечення внутрішньої регенерації тепла. Дистилятори були об'єднані з обладнаннями регенерації тепла, які включали термоелектричні теплові насоси.

За період з 2000 по 2006 роки були створено три системи MVRD з 5-каскадним дистилятором CD. Вони пройшли випробування на стендах «Термодистиляції» і «Honeywell». В 2007 році один з CD був установлений на іспитовому стенді НАСА, і, починаючи з 2009 року до сьогоднішнього дня, було опубліковано близько 20 звітів і різних видів інформації, пов'язаних з CDS. Ці публікації

головним чином стосувалися таких невід'ємних властивостей як питоме споживання енергії, продуктивність і якість очищеної води. Були початі спроби моделювання властивостей CDS.

У даній роботі звертається увага на характеристики CD і результати збільшення продуктивності й зменшення питомого споживання енергії без зміни конструкції CD.

### Історія й еволюція багатокаскадної вакуумної роторної дистиляції

Багатокаскадний роторний дистилятор був розроблений і виготовлений в 1988 році й включав три каскади. Схематичне зображення MVRD показано на рис. 1. Він складається з комплексного роторного вузла 20 на підшипниках 26, 27 і нерухомого вала 25, встановленого в корпусі 24. Випар і конденсація відбуваються в роторі. Теплий розсіл проходить по сполучних патрубках 2 і 3, а охолоджений дистилят проходить по сполучних патрубках 22 і 23, встановлених на нерухомому валу.

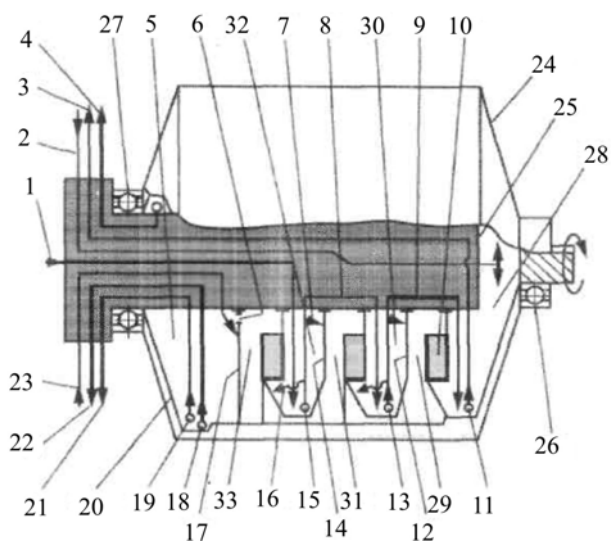


Рис. 1. Схема багатокаскадної системи вакуумної дистиляції (MVRD).

MVRD складається із трьох каскадів вакуумної дистиляції, послідовно з'єднаних з термоелектричним тепловим насосом для нагрівання й охолодження. Є три камери випаровування 28, 30 і 32 і три камери конденсації 29, 31 і 33. Камери розділено перегородками й роздільниками. Камери, випаровування й конденсації, що чергуються, утворюють різні каскади. Перший каскад складається з камер 28 і 29, другий каскад – з камер 30 і 31, а третій каскад – з камер 32 і 33. Поверхні 12, 14 і 17, що розділяють каскади, служать теплопередавальними. Саме тут відбувається рекуперация тепла за рахунок одночасного випару й конденсації на протилежних сторонах поверхонь. Така конструкція дозволяє здійснювати рекуперацию тепла шляхом послідовного розміщення каскадів вакуумної дистиляції, так що приховане тепло фазового перетворення може повторно застосовуватися кілька разів і є головною особливістю видатної продуктивності даної технології.

MVRD функціонує в такий спосіб. Перед початком роботи всі гази, що не конденсуються, видаляються через вакуумний отвір 4. Роторний привідний двигун підтримує постійну робочу швидкість. Теплий розсіл/урина від зовнішнього теплового насоса проходить через впускний патрубок 2 до камери випару першого каскаду 28. Під дією відцентрової сили рідина розтікається у вигляді тонкої плівки, рухаючись до периферії камери. Частина води в тонкій плівці, що рухається, випаровується в пару й проходить через вологоуловлювач до камери конденсації першого каскаду 29. У процесі випару розсіл проохолоджується. Більша частина рідкого розсолу переміщається до зовнішнього краю камери випару, де утворює рідкий шар на внутрішній стороні барабана камери й рухається зі швидкістю обертання. Нерухома трубка Піто (насос) 11 відкачує розсіл до зовнішнього

теплового насоса через випускний патрубок 3. Тепловий насос забезпечує процес тепловою енергією під час циркуляції розсолу. Пара від випарника першого каскаду конденсується на поверхні 12 відносно холодного випарника другого каскаду. Це, у свою чергу, викликає випар у випарнику другого каскаду 30. Отримана пара проходить через вологовідділювач до конденсатора другого каскаду 31. Вона конденсується на теплопередавальній поверхні 14 відносно холодного випарника третього каскаду 32. І знову випаровування відбувається у випарнику третього каскаду частково за рахунок конденсації в сусідній камері. Отримана пара надходить у камеру конденсації третього каскаду 33 і конденсується на первинній поверхні 17. Ця поверхня проохолоджується холодним дистиллятом.

Конденсат, що утворювався в кожному з каскадів 29, 31 і 33, надходить до зовнішнього барабана за рахунок відцентрових сил. Потрапивши на внутрішній бік барабана, він протікає від одного каскаду до наступного, доки не збереться в кінцевій камері конденсації 5. Тут він прокачується трубою Піто 18 через випускний патрубок дистилляту 22 до холодної сторони теплового насоса. Пройшовши через коригувальний охолоджувач, охолоджений дистиллят проходить через патрубок 23 та обприскує первинну поверхню 17. При цьому тепловий насос забезпечує нагрівання й охолодження з ефективністю, яка вимірюється його охолоджувальним коефіцієнтом (COP). Коли об'єм дистилляту збільшується за рахунок конденсації, він видаляється за допомогою трубки Піто для дистилляту 19 і патрубка для дистилляту 21.

Коли об'єм розсолу в циркуляційному контурі зменшується за рахунок випаровування, свіжа урина надходить через вхідний патрубок 1 до випарника третього каскаду 32. Ця рідина проходить до периферії за рахунок відцентрових сил і утворює рідинне кільце із внутрішньої сторони барабана камери. Вхідна урина частково випаровується й рідина охолоджується. Отримана пара проходить через вологовідділювач до камери конденсатора 33. Коли об'єм рідини збільшується, рідкий шар стає глибшим й накриває ропний насос третього каскаду Піто 15. Потім він перекачується до випарника другого каскаду 30 через канал 8 у нерухомому валу 25. Під час перекачування розсолу до наступного каскаду частина рідини розприскується на теплопередавальні поверхні в камері за допомогою форсунок 7 і 16. Це підсилює випаровування при нагріванні конденсату в сусідній камері. Цей процес повторюється у випарнику другого каскаду; розсіл, що надходить, утворює рідинний шар, який перекачується до першого каскаду через канал 9. У процесі перекачування відбувається його розприскування, випаровування та охолодження.

Унікальність технології багатокаскадної роторної дистиляції захищена патентами Росії [14], України [15] і США [16] і полягає в наступному:

- усі процеси, що відбуваються в MVRD (перенос тепла, відділення пари, зростання концентрації між каскадами, перекачування потоків рідини) забезпечуються відцентровими силами, що перевищують силу ваги у 100 та більше разів;
- тонкі плівки випаровуваної рідини та конденсату забезпечують високі коефіцієнти теплопередачі, низький тиск і перепади температури в каскадах і дистилляторі в цілому, що є актуальним для більш високої ефективності термоелектричного теплового насоса;
- специфіка конструкції каскадів під час відсутності сили ваги й обертання ротора запобігає самовільній міграції дистилляту й оброблюваної рідини в порожнині дистиллятора;
- випаровування у тонких плівках, що рухаються з високою швидкістю, запобігає формуванню відкладень на теплообмінних поверхнях, знижуючи вимоги до попередньої обробки рідких відходів, що надходять у дистиллятор.

У табл. 1 представлені результати випробування першої моделі багатокаскадного роторного дистиллятора, проведеного в компанії «Термодистиляція» в 1991, і випробування, спільно проведе-

ного компанією «Alliedsignal» і НДІ Хіммаш (Москва, Росія) в 1999 [17].

*Таблиця 1*

*Результати випробувань 3-каскадного відцентрового дистиллятора*

Дослідник	Рідина	Швидкість обертання, оборотів/хв	Потужність ТТН, Вт	Продуктивність, кг/година	Питоме споживання потужності, Вт·год./кг	Регенерація, %
Компанія Термодистилляція, 1991	Вода	1500	297	2.80	132	
	Урина	1550	310	2.50	154	91
НДІ Хіммаш + компанія Alliedsig-nal, 1999	Урина	1400	293	2.56	144	88

На початку 2000 року компанія «Термодистилляція» розробила, виготовила й випробувала новий роторний каскадний дистиллятор [19 – 21]. Це обладнання складається з п'яти каскадів, що забезпечують значне поліпшення характеристик. Принцип його роботи повністю збігається з описаним вище принципом роботи MVRD. Деякі конструктивні зміни дозволили збільшити теплообмінну поверхню кожного каскаду на 17%. В 2009 був отриманий патент США [18], де принципово новою була тільки схема контуру оброблюваної рідини. У цьому випадку вихідна рідина направлялася до першого каскаду, а максимальна концентрація мала місце в останньому каскаді.

На рис. 2 представлена гідравлічна схема CD [22].

Основні компоненти дистиллятора наступні. Обертова частина: ротор 19, розділений перегородками 18, 21 – 24 на п'ять каскадів (I – V) і кінцевий конденсатор (FC); поверхні теплообміну 8, 10, 13, 24, 25. Нерухома частина: вхід 17 з каналами для подачі й відводу рідини й пари; насоси Піто 4 – 7, 11, 12, 14 – 16, прикріплені до вала усередині кожного каскаду й кінцевого конденсатора.

Новий термоелектричний тепловий насос був також розроблений і виготовлений компанією «Алтек» (Чернівці, Україна). Компанія «Honeywell» спонсорувала й керувала розробкою CD і ТНР. Ці два пристрої були протестовані на іспитових майданчиках «Термодистилляції» у Києві за участю персоналу «Honeywell» з метою оцінки якості регенерації води.

Тепловим насосом служить термоелектрична батарея Алтек-7001, що використовує ефекти Пельтьє й Джоуля [22, 23]. Вона забезпечує відведення тепла від одного об'єкта й передачу цього тепла разом з теплом Джоуля іншому.

У батарею Алтек-7001 входять спеціальні рідинні теплообмінники, термоелектричні модулі й рідинні колектори, що формують рух рідин по теплообмінниках. Теплообмінники задовольняють високим технічним вимогам: вони повинні мати низький термічний опір і, з іншого боку, повинні бути виготовлені з матеріалів, стійких до впливу агресивних рідин. Такі матеріали звичайно мають підвищений термічний опір.

Оптимізація конструкції теплообмінників проводилася шляхом комп'ютерного моделювання. У результаті розроблено конструкції теплообмінників, що складаються з титанових трубок,

охоплених алюмінієвими концентраторами тепла. Для забезпечення турбулентного режиму руху рідини в титанові трубки вмонтовані спіральні титанові вставки. До термоелектричних модулів висуваються підвищені вимоги, особливо щодо надійності. З метою підвищення ресурсу теплового насоса елементи модулів включені в паралельно-послідовні ланцюги, що підвищують МТБФ у сотні раз.

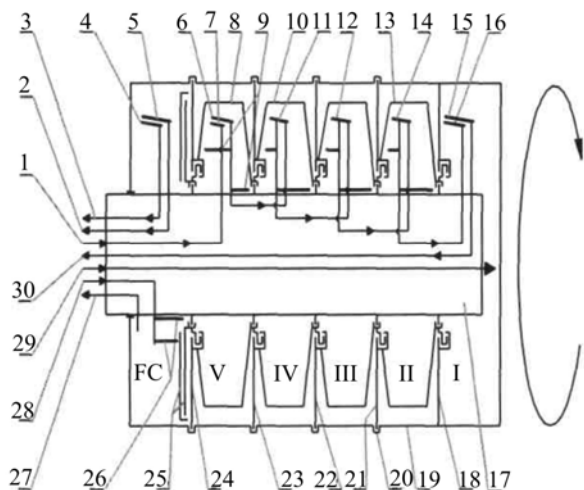


Рис. 2. Гідравлічна схема CD.

На рис. 3 представлена типові залежності ефективності термобатарей від електричного навантаження й різниці температур рідини на вході в термобатарей.

Ефективність, або опалювальний коефіцієнт був розрахований як відношення виходу теплового потоку з нагрівальної порожнини термобатарей до вхідної електричної потужності:

$$Q_h / N_{ip} = G_h c_h (T_{hout} - T_{hin}) / (IU),$$

де:  $G_h$  – масова витрата рідини в «гарячому» контурі, кг/год;  $c_h$  – теплоємність рідини в «гарячому» контурі, Дж/ кг-град;  $T_{hout}$  – температура рідини в «гарячому» контурі на виході з нагрівальної порожнини термобатарей, град;  $T_{hin}$  – температура рідини в «гарячому» контурі на вході в нагрівальну порожнину термобатарей, град;  $I$ ,  $U$  – електричний струм і напруга живлення термобатарей, відповідно.

З рис. 3 випливає, що зі збільшенням різниці температур  $\Delta T_{in} = T_{hout} - T_{hin}$  і збільшенням електричного навантаження ефективність зменшується. Тобто, збільшення кожного із цих факторів веде до зростання різниці температур на спаях термоелемента й погіршенню їх характеристик.

Систему каскадної дистиляції в спрощеному вигляді показано на рис. 4. Система складається із двох основних компонентів: багатокаскадного вакуумного роторного дистилятора й термоелектричного теплового насоса.

Вихідна рідина, наприклад, збережена урина, подається в багатокаскадний вакуумний роторний дистилятор (каскадний дистилятор), де відбувається випаровування і конденсація води. Множинні каскади працюють паралельно, забезпечуючи високу швидкість виробництва води. Енергія для цього процесу надходить від теплового насоса, де водний дистилат охолоджується, а технологічна рідина нагрівається. Обидва потоки прокачуються за допомогою CD у контурах до теплового насоса й повертаються до CD. Температури процесу становлять 35°C -45°C для гарячого контуру й 20°C -25°C для холодного. Інші компоненти системи використовуються для збереження й контролю рідин, використовуваних у процесі. Подача й відведення рідин контролюються за допомогою клапанів, керованих тиском, і цифрового контролю не вимагають.

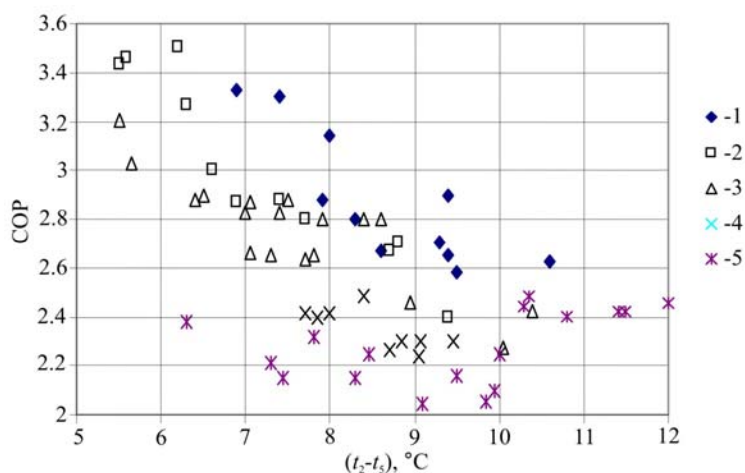


Рис. 3. Вплив електричного навантаження й різниці температур потоків рідини на вході в термобатарей на ефективність термобатарей: NTHP, Вт: 1 – 100; 2 - 150; 3 - 200; 4 - 300; 5 – 400.

Вихідна рідина зберігається в збірнику дистилатів і подається в гарячий контур за допомогою клапана, керованого тиском. Система працює у вакуумі, і коли об'єм гарячого контуру зменшується за рахунок дистиляції, тиск у ньому знижується й більше вихідної рідини всмоктується в CD. Очищена вода або конденсат надходить у бак для збору очищеної води за допомогою клапана, керованого тиском, який працює у зворотному напрямку. У цьому випадку бак для збору очищеної води також утримується при вакуумному тиску системи. Коли об'єм холодного контуру збільшується за рахунок дистиляції, тиск у ньому зростає й клапан відкривається для подачі очищеної води.

Даний процес здійснюється циклами для досягнення максимальної регенерації води з вихідної рідини. CD дистилує очищену воду з гарячого контуру, спустошуючи об'єм гарячого контуру. Вихідна рідина додається в гарячий контур для підтримки в ньому постійного об'єму. Цей процес триває доти, доки гарячий контур не буде заповнений концентрованим розсолом, а температура дистиляції підвищиться. У цей момент тепловий насос вимикається, а тиск відновлюється до атмосферного. Це зазвичай відбувається, коли понад 90% вихідної води дистилується й збирається в баку для збору очищеної води. Потім відбувається перекачування розсолу із системи в бак для розсолу й CD відключається. Типовий цикл включає обробку 10 літрів вихідної води, одержання 9 літрів очищеної води й одного літра розсолу.

У праці [27] описано іспитовий стенд, створений в «Honeywell» для системи розробки вдосконалених пристроїв регенерації води JSC (космічний центр Джонсона).

В 2007 «Honeywell» поставила в НАСА системи з CD і ТНР, розроблені ТОВ «Термодистиляція РВ».

З 10.10.2007 по 02.08.2008 співробітники «Honeywell» проводили випробування CDS з декількома рідинами [26, 27]. У табл. 2 наведені усереднені дані з опрісненню семи різних рідин.

В 2009 році проведена оцінка трьох конкуруючих технологій для застосування в системі замкнутого циклу, включаючи парокompресійну дистиляцію (VCD), CDS і плівковий обертовий диск (WFRD).

Ці три технології дистиляції пройшли порівняльні випробування у двох центрах НАСА: у Центрі космічних польотів імені Маршалла (MSFC) випробовували WFRD і VCD, а в Космічному центрі імені Джонсона (JSC) випробовували CDS відповідно до детальних вимог випробувань. Випробування полягало в обробці двох різних потоків відходів за допомогою кожної з технологій протягом періоду, еквівалентного 30 дням польоту.

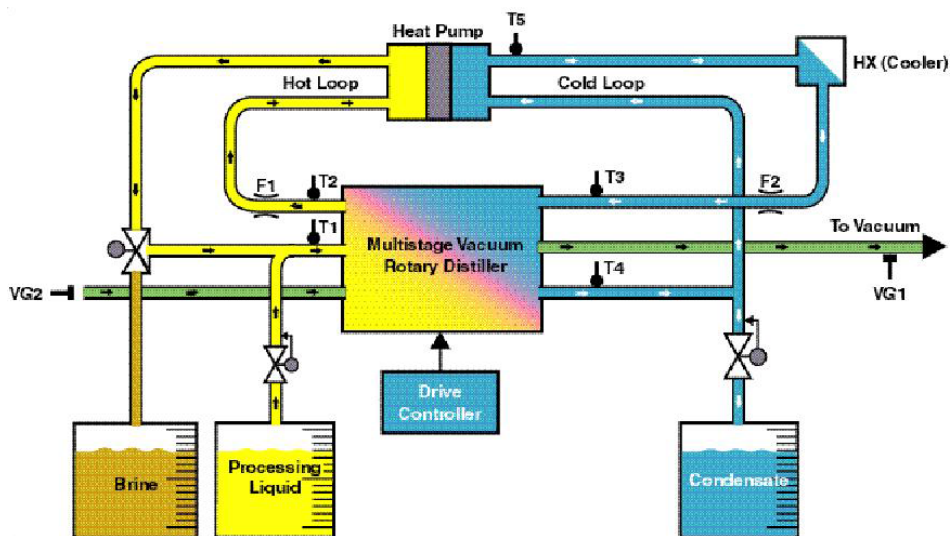


Рис. 4. Функціональна схема каскадної підсистеми

Таблиця 2

Резюме термодинамічних характеристик – перевірочні випробування розчинів

Тип розчину	Партия (кг)	Швидкість виробництва (кг/година)	Регенерація %	Питоме енергоспоживання (Вт*год/кг)
Деіонізована вода	6.10	4.53	91.3	93.2
Transit Ersatz	6.37	4.50	77.6	89.3
EPB, Ersatz	6.11	4.53	75.5	88.5
MSFC, істинний	6.21	4.27	75.9	94.1
Попередньо оброблена урина (UP)	9.11	4.10	84.4	99.9
TME (триметиолетан)	9.53	3.93	84.5	103.7
UP+вуглеводень	6.5	4.40	80.0	93.9

Випробування проводилося з метою збору достатньої кількості даних про продуктивність для адекватного порівняння трьох технологій. Перший потік відходів, розчин 1, складався з попередньо обробленої урини й попередньо обробленого конденсату вологи. Другий потік відходів, розчин 2, включав попередньо оброблені гігієнічні стічні води (після душу, миття рук, чищення зубів і вологого гоління) плюс попередньо оброблена урина й попередньо оброблений конденсат вологи. Дані про якість отриманої води після опріснення цих двох розчинів виявили більш високу якість CDS по всіх

параметрах. У таблицях 3 і 4 наведені дані по чотирьох параметрах питомого енергоспоживання для трьох випробуваних систем [28].

У табл. 5 і 6 наведені дані по питомому енергоспоживанню для трьох випробуваних систем.

Слід зазначити, що WFRD, як показано в [28], не підходить для роботи в умовах невагомості, оскільки спуск розсолу в цьому дистиляторі можливий тільки під дією сили ваги.

У роботі [29] також наведені такі критерії оцінки систем як імовірність успіху й ризику.

За прогнозами, технологія VCD була успішна на 84 – 90 %, з ризиком 3 % у результаті. За прогнозами, технологія CDS була успішна на 84 – 87 %, з ризиком 5 % у результаті. Успіх технології WFRD становив за прогнозами 52 – 61 %, а ризик – 7 %.

*Таблиця 3*

*Резюме аналітичних даних по розчину № 1 (усі одиниці наведені в мг/л, якщо не зазначене інше)*

Параметр	CDS			VCD			WFRD		
	Вихідна рідина	Дистилят	Розсіл	Вихідна рідина	Дистилят	Розсіл	Вихідна рідина	Дистилят	Розсіл
ТОС (загальний органічний вуглець)	9.28	0.04	146.23	10.47	0.08	84	9.7	0.1	81
Провідність (мС/см)	1586	18	25064	1417	24.5	21260	1428	25.5	21520
ТІС (токсичний промисловий хімікат)	<0.5	<0.5	<0.5	11.8	4.76	4.4	11.7	<0.5	5.8
Аміак	79	<0.5	1048	175	0.5	2392	65.3	1.5	169

*Таблиця 4*

*Резюме аналітичних даних по розчину № 2 (усі одиниці наведені в мг/л, якщо не зазначене інше)*

Параметр	CDS			VCD			WFRD		
	Вихідна рідина	Дистилят	Розсіл	Вихідна рідина	Дистилят	Розсіл	Вихідна рідина	Дистилят	Розсіл
ТОС (загальний органічний вуглець)	5.33	0.03	54.9	5.56	0.05	38.7	8.7	0.11	29.7



Продовження таблиці 4

Провідність (мС/см)	817	9.03	8350	649	15.3	6852	1348	18.2	3250
ТІС (токсичний промисловий хімікат)	<0.5	<0.5	<0.5	7.9	5.64	9.3	13.3	<0.5	10.4
Аміак	24.7	<0.5	265.8	51	0.6	263	9.3	<0.5	178.5

Для CDS, історія розробки якого нараховує близько 10 років, такі параметри досить гарні й наближені до параметрів VCD, історія якого перевищує 50 років.

### Удосконалення CDS

У плани НАСА й «Honeywell» входять розробка, виготовлення й випробування CD III покоління в 2020 році. Для досягнення якісного ефекту модернізації CDS необхідне глибоке розуміння принципів його роботи й впливу багатьох факторів на його ефективність. У всіх процитованих вище джерелах не аналізуються процеси CDS та їх вплив на характеристики системи. Те саме стосується даних щодо питомого енергоспоживання, продуктивності, COP, основних параметрів дистиллятора та ТНР. Повинно бути зрозумілим, що питома ефективність ТНР залежить від характеристик CD (швидкість обертання, число каскадів, конфігурація й розмір теплообмінної поверхні) та параметрів електричного й гідравлічного контурів ТНР.

Під час випробувань CD-1, CD-2 і CD-3 у компанії «Термодистиляція», було отримано всі дані, необхідні для майбутніх прогнозів і аналізу. До них належать:

- струм і напруга ТНР для розрахунків його потужності;
- струм і напруга приводу для розрахунків потужності приводу;
- кількість вихідної рідини, продукту;
- кількість вилученої рідини (дренаж або дистиллят);
- температури гарячої рідини на вході й виході з ТНР;
- температури холодної рідини на вході й виході з ТНР;
- витрата циркулюючої рідини в гарячому контурі,  $G_h$ ;
- витрата циркулюючої рідини в холодному контурі,  $G_c$ ;
- температура пари в зоні конденсації останнього каскаду;
- вміст солі в концентраті,  $C$  і температура охолоджуючої рідини, що надходить у зону конденсації останнього каскаду.

Усі ці дані були зафіксовані з 6-хв інтервалом протягом усього циклу випаровування. Цикли випробування (випаровування) становили 60, 120 і 180 хвилин.

У цілому було проведено 240 циклів випробування з водою, уриною й розчином  $NaCl$ .

Для подальшого аналізу процесів на підставі результатів вимірів було розраховано наступні параметри:

потужність –  $NTHP$ , потужність приводу –  $Nd$ ;

різниця температур в ТНР,  $\Delta t_{in} = t_{h1} - t_{h2}$ ;

різниця температур гарячої лінії (перегрів рідини),  $\Delta t_h = t_h - t_n$ ;

різниця температур холодної лінії,  $\Delta t_c = t_{c2} - t_{c1}$ ;

кількість тепла, виділеного на гарячій стороні ТНР,  $Q_h = cG_h \Delta t_h$  ;

кількість тепла, виділеного на холодній стороні ТНР,  $Q_{\bar{n}} = cG_{\bar{n}} \Delta t_{\bar{n}}$  ;

ККД ТНР,  $COP = Q_h / N_{ТНР}$  ; і питоме енергоспоживання  $S_e = (N_{ТНР} + N_h) / G_d$  .

Ще в 1990 – 1995рр. нами було розроблено програму проектування MRD з параметрами ТНР для оцінки як динамічних характеристик (зміни температури й тиску в конкретних точках системи дистиляції, продуктивність, питоме енергоспоживання, погіршення температури залежно від часу), так і інтегральних і середніх за цикл характеристик. Точність розрахунків очікуваних характеристик, насамперед, залежить від точності визначення коефіцієнта теплопередачі  $U$  в каскадах дистилятора. Величина  $U$  дозволяє визначити перепад температур  $\Delta T$  у кожному з каскадів і дистиляторі в цілому.  $\Delta T$  визначає перепад температур між гарячою й холодною сторонами ТНР.

Параметр COP як ефективність ТНР залежить від  $\Delta T_{in}$  . Коефіцієнт теплопередачі визначається як

$$U = 1 / (1 / \alpha_c + 1 / \alpha_i + \delta_u / \lambda_u) , \quad (1)$$

де  $\alpha_c$  – коефіцієнт теплопередачі при конденсації на обертових елементах каскаду;  $\alpha_i$  – коефіцієнт теплопередачі при випаровуванні рідкої плівки на обертових елементах каскадів;  $\delta_u$  і  $\lambda_u$  – товщина й теплопровідність теплообмінних поверхонь.

Теплопередачу в умовах конденсації на поверхні обертового диска або конуса (95 % теплообмінної поверхні в MRD) було теоретично й експериментально досліджено в [1 – 7].

У роботах [1, 2, 5 і 6] показано, що експериментальні дані перебувають у гарному узгодженні з теорією Нуссельта для ламінарної плівкової конденсації:

$$Nu = \alpha_c / \lambda_c (v^2 / g)^{1/3} = 0.66 Re_c^{-1/3} , \quad (2)$$

якщо замінити  $g$  відцентровим прискоренням  $\omega^2 R \sin \phi$  ( $\phi$  – кут між віссю обертання й поверхнею теплопередачі). В (2),  $Re = qR / (r\mu_c)$  .

Теплопередачу в умовах випару рідкої плівки на обертовій поверхні  $\alpha_v$  можна також визначити за допомогою (2), тому що на основній частині теплопередавальної поверхні  $Re = G_l / (2\pi r\mu_c) < 50$  , тобто має місце ламінарний потік випаровуваної рідини. Тут  $G_v$  – кількість рідини, яка обприскує поверхню випаровування каскаду за допомогою трубки Піто.

У період з 2001 по 2008 рік було досліджено кілька інтегральних характеристик CDS, таких як продуктивність  $Gd$  як функція потужності ТНР, швидкість ротора  $n$  і час роботи системи, ефективність ТНР (COP як функція  $N_{ННР}$  ). Ці дані не дозволяють проаналізувати вплив наступних параметрів опріснення: перепад температур у каскадах CD  $\Delta T_{ef}$  , ступінь концентрації  $C$  і пов'язане з нею погіршення температури  $\Delta T_{deg}$  , а також витрата циркулюючої рідини в холодному й гарячому контурах системи  $G_c$  і  $G_h$  , відповідно, на ці основні характеристики CDS.

У програмі, близькій до тієї, яка описана у звіті [20], створено модель для прогнозування ступеня концентрації рідини в кожному каскаді CD з врахуванням того, що максимальна концентрація має місце в першому каскаді дистилятора. Цей прогноз дозволяє визначити як погіршення температури  $\Delta T_{deg}$  в кожному каскаді, так і загальний перепад температур в 5 каскадах  $\sum \Delta T_{deg}$  у будь-якому інтервалі циклу.

У табл. 5А і 5В, як приклад, представлені експериментальні дані, пов'язані з локальними характеристиками технології концентрації урини, отриманої в 2006 році, оціночні дані по загальному

перепаду температур за рахунок теплопереносу  $\sum \Delta T_{ef}$ , експериментальний загальний перепад температур на вході в ТНР  $\Delta T_{in} = T_1 - T_5$  і оціночний загальний перепад температур у дистилляторі  $\sum \Delta T_{incal} = \sum \Delta T_{ef} + \sum \Delta T_{deg}$ , де  $T_1$  – експериментальне значення температури рідини на виході з 1-го каскаду CD, а  $T_5$  – температура конденсату, що надходить в ТНР з камери конденсації 5-го каскаду.

$$\sum \Delta T_{ef} = \sum Q_d / (U \Sigma F),$$

де  $\sum Q_d = G_d r$ ;  $\Sigma F = 0.35 m^2$  - загальна поверхня випару CD.

Таблиця 5

Резюме експериментальних і прогнозованих даних

	$\Phi_{ТНР}$	$\Phi_{SP}$ Вт-Г/кг	$G_{pr}$ кг/год	$\Delta T_{in}$ °C	$C$ %	$\Delta t_{deg}$ °C	$\sum \Delta t_{ef}$ °C	$\sum \Delta t_{cal}$ °C
A1	2.40	107	2.58	10.2	23	2.4	3.4	5.8
A2	2.02	116	4.26	14.4	26	2.6	5.5	8.1
B1	2.62	80	3.41	7.7	23	2.3	4.1	6.4
B2	2.35	94	5.40	10.8	18	1.8	6.4	8.2

У табл. 5: A1, B1:  $N_{ТНР} = 200$  Вт; A2, B2:  $N_{ТНР} = 400$  Вт.  $n = 1100 - 1200$  об/хв.  
 $G_h \approx G_c = 92$  л/х.

Як видно з таблиці, в обох випадках, даних для порівняння, експериментальний перепад температур на вході в ТНР  $\Delta T_{in}$  на кілька градусів вище оціночних значень.

Зі збільшенням швидкості ротора дистиллятора, витрата рідини, що циркулює в гарячому й холодному контурах CDS, також зростає. Це поліпшує конвективний теплообмін в ТНР і знижує загальний перепад температур  $\sum \Delta T$  ТНР, що, у свою чергу, збільшує COP. Це збільшення рівне 6...8 % при рості  $n$  від 800 до 1100 об/хв. У цьому випадку  $N_d$  збільшується в 2 рази. Отже, доцільно збільшити витрату в контурах циркуляції при високих навантаженнях ТНР (> 400 Вт), коли споживана потужність приводу набагато нижче, ніж потужність ТНР.

Виходячи з результатів випробувань для трьох систем CDS, ми перевірили кілька методів поліпшення характеристик CDS.

**Зниження перепаду температур на вході в ТНР**

Причини зниження температури конденсату в останньому каскаді на 3–5 °C нижче температури пари в кінцевому конденсаторі були встановлені й усунуті.

Випробування показують, що коли переохолодження конденсату в останньому каскаді (кінцевий конденсатор) менше, а температура конденсату  $t_5$  наближається до температури пари в останньому каскаді, перепад температур на вході в ТНР наближається до прогнозованої величини. У результаті, за рівних вихідних даних продуктивність ТНР в експериментах на 25–30 % вище, а питома витрата на 15–20 % нижче.

**Удосконалення ТНР: електрогідравлічна схема**

В 2015 році разом з Алтек – 7001 (Чернівці, Україна) ми розробили новий двокаскадний

ТНР2. Основна відмінність ТНР2 від ТНР, який ми використовували разом з компанією «Honeywell» в 2004 – 2010 роках, полягає в зниженні робочого струму майже вдвічі при тій же потужності ТНР.

Тестування нового ТНР2 було проведено на початку 2016 року на нашому іспитовому стенді в ТОВ «Термодистиляція РВ» при використанні MVRD із трьома каскадами шляхом випаровування води й розчину  $NaCl$  з концентрацією 2.8 % при  $NTHP = 200$  і 300 Вт.

Результати цих випробувань виявили збільшення COP на 30% і зниження питомого споживання енергії на 20 – 25 %.

В 5-каскадному CD із продуктивністю відновлення урини 5 л/ч застосування ТНР2 знизить питоме споживання енергії на 20 – 25 % до 80 – 85 Вт·год./л.

### **Збільшення витрати циркулюючої рідини в гарячому й холодному контурах**

Ефективність ТНР залежить як від різниці температур на вході  $\Delta t_m$ , так і від перепаду температур  $\Sigma \Delta t_m$  у самому модулі ТНР. Цей перепад може бути зменшений шляхом поліпшення конвективного теплообміну по обидва боки робочих модулів ТНР. В умовах турбулентного руху рідини коефіцієнт теплообміну  $\alpha_c$  пропорційний витраті циркулюючої рідини в степені 0.8, тобто  $\alpha_c = f(G^{0.8})$ . Витрату в контурах можна збільшити двома способами: шляхом модернізації трубки Піто й застосування додаткових насосів.

Раніше при випробуванні HVRD ми використовували додатковий насос, який збільшував витрату рідини в контурі в 1.3 – 1.4 раз при живленні не вище 10 Вт. Таким чином, охолоджувальний коефіцієнт збільшувався на 10 – 11 %.

### **Зменшення теплового опору на обертовій теплообмінній поверхні**

Цей метод дозволяє знизити перепад температур  $\Delta t_{st}$  у каскадах і, відповідно, перепад температур на вході в ТНР, що забезпечує збільшення коефіцієнта ефективності.

Конструкція існуючого CD дає можливість збільшити теплообмінну поверхню на 10 – 15 % і зменшити товщину обертових теплообмінних елементів на 20 %. Це забезпечує зменшення  $\Sigma \Delta t_{ef}$  приблизно на 15 %.

### **Висновок**

Представлена історія й еволюція технології багатокаскадної відцентрової вакуумної дистиляції для регенерації води з відходів у космічних системах життєзабезпечення.

Розробка цієї унікальної технології здійснена в Київському політехнічному інституті (Україна) в 1988 році.

Потім ця технологія була вдосконалена за рахунок застосування MRVD із трьома каскадами.

З 2000 року ТОВ «Термодистиляція РВ» розробила й виготовила три системи MRVD з п'ятьма каскадами. Ці системи, що одержали назву CDS, досліджуються дотепер з перспективою їх застосування в космічних польотах. Повідомляються результати поліпшення характеристик CDS при зниженні питомого споживання енергії на 20 – 25 %.

### **Список літератури**

1. Butuzov A.I. and Rifert V.G. An Experimental Study of Heat Transfer during Condensation of Steam at a Rotating Disk. *Heat Transfer-Soviet Research*. 1972. Vol.4. No. 6. November-December
2. Butuzov A.I. and Rifert V.G. Heat Transfer in Evaporation of Liquid from a Film on a Rotating Disk.

- Heat Transfer-Soviet Research*. 1973. Vol. 5. No. 1. January-February.
3. Butuzov A.I., Pukhovoy I.I. and Rifert V.G. Experimental Determination of the Minimum Irrigation Density in a Thin-Film Rotating Disk Apparatus. *Fluid Mechanics-Soviet Research*. 1976. Vol. 5. No. 1. January-February.
  4. Rifert V.G., Barabash P.A. and Goliyad N.N. Condensation of Steam on a Water Film Falling Down onto Rotating Surface. *Heat Transfer-Soviet Research*. 1984. Vol. 16 No. 3. May-June .
  5. Rifert V.G., Intensification of Heat Exchange at Condensation and Evaporation of Liquid in 5 Flowing-Down Films. Proc. of the 9<sup>th</sup> International Conference Heat Transfer, Israel. 1990. pp. 293 – 298.
  6. Rifert V.G., Pukhovoy I.I., and Nikitenko E.I. Character and Intensity of Heat Exchange at Evaporation of the Fluid Film on the Rotation Disk. *Proc. of the 2<sup>nd</sup> European Thermal- Sciences and the 14<sup>th</sup> UIT National Heat Transfer Conference*. Rome, Italy. 1996. May 29 – 31. Vol. 1. pp. 249 – 252.
  7. Rifert V.G., Barabash P.A., and Muzhilko A. Flow of Liquid Film over the Surface of a Rotation Disk. *Heat Transfer-Soviet Research*. 1983. Vol. 15. No. 5. pp. 1 – 6.
  8. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert, V.G., et al. Systems for Water Reclamation from Humidity Condensate and Urine for Space Station. SAE Paper 941536, 24th International Conference on Environmental Systems, and 5th European Symposium on Space Environmental Control Systems, Friedrichshafen, Germany. 1994. June
  9. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V.M., Rifert V.G., Barabash P.A., et al. Development of Urine Processor Distillation Hardware for Space Stations. SAE Paper 951605, the 25<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems, San Diego. 1995. July.
  10. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V.M, Rifert V.G., et al. Problems of Developing Systems for Water Reclamation from Urine for Prospective Space Stations. SAE Paper 961409, the 26<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems, Monterey. 1996. July.
  11. 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 27<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems, Lake Tahoe, July 1997.
  12. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V.M., et al. Experience in Development of Systems for Water Reclamation from Urine Based on Distillation with Heat Energy Recuperation. the 6<sup>th</sup> European Symposium on Space Environmental Control Systems, SP400. 1997. vol. 2.pp. 786 – 791. ESA.
  13. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert V.G., et al. Rationale and Selection of a Distillation Subsystem for Water Reclamation from Urine. SAE Paper 981714, the 28<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems, Danvers, MA. 1998. July.
  14. Samsonov, N.M., Bobe, L.S., Rifert, V.G., Barabash, P.A., et al. The system and Vacuum Centrifugal Distiller for Water Recovery from Urine Aboard of Spacecraft. Patent of Russia Federation for invention #2127627 of 21.07.1998.
  15. Rifert, V.G., Usenko, V.I., Strikun, A.P., and Zolotukhin, I.V. Multi-stage Centrifugal Distiller. Patent of Ukraine for invention # 35941A of 16.04.2001.
  16. Samsonov, N.M., Bobe, L.S., Rifert, V.G., Barabash, P.A., et al. System and Rotary Vacuum Distiller for Water Recovery from Aqueous Solutions, Preferably from Urine Aboard Spacecraft. Patent of US #6,258,215 B1. Date of Patent: Jul. 10, 2001.
  17. Lubman, A, Macknight, A., Reddig, M., Bobe.S.L., Pinski, B.Y., Rakov, V.V., and Edeen, M., "Performance Evaluation of a Three-Stage Vacuum Rotary Distillation Processor", SAE Paper 00ICES-292, the 30<sup>th</sup> International conference Environmental Systems, Tolouse, France. 2000. July.
  18. Apparatus and methods for water regeneration from waste. US Patent 7610768 -. November 4, 2009.

- Alex M. Lubman, Allen K. Macknight of Signal Hill, Calif, Volodimir G. Rifert, Ivan V. Zolotukhin, Vladimir I. Usenko, Petr A. Barabash and Aleksandr P. Strikun.
19. Rifert, V., V. Usenko, I. Zolotukhin, A. Macknight and A. Lubman, "Design Optimisation of Cascade Rotary Distiller with the Heat Pump for Water Reclamation from Urine", SAE Paper 2001-01-2248, the 31<sup>st</sup> International Conference on Environmental Systems, Orlando, July 2001.
  20. Rifert, V. G., V. I. Usenko, I. V. Zolotukhin, L. I. Anatyshchuk, A. Macknight and A. Lubman. Development and Test Cascade Centrifugal Distiller for Regeneration of Water from Urine. *Industrial Heat Engineering, International Scientific and Applied Journal, National Academy of Sciences of Ukraine*. 2001. Vol. 23. No. 4-5.
  21. Rifert, V. G., Lubman, A. M., Macknight, A. K., Usenko, V. I., and Zolotukhin, I. V. Water Recovery System from Brines and Wastewater for Extreme Living Conditions of the Man” – IDA World Congress on Desalination and Water Reuse. Manama, Bahrain. 2001. October 26 – 31.
  22. Anatyshchuk, L.I., Zolotukhin, I.V., Rifert, V.G., Rozver, Yu.Yu., and Usenko, V.I. Use of Thermopile in Water Recovery System for Manned Space Vehicles. *Journal of Thermoelectricity*, 2002. p. 69 – 73.
  23. Anatyshchuk, L.I., Barabash, P.A., Rifert, V.G., Rozver, Yu.Yu., Usenko, V.I., and Cherkez, R.G. Thermoelectric heat pump as a means of improving efficiency of water purification systems on space missions. *Journal of Thermoelectricity*. 2013. #6. pp. 72 – 76.
  24. A. Lubman, A. Macknight, V. Rifert, I. Zolotukhin, and K. Pickering. Wastewater Processing Cascade Distillation Subsystem Design and Evaluation. *SAE International*. 2006. 01 – 2273. July.
  25. A. Lubman, A. Macknight, V. Rifert, and P. Barabash. Cascade Distillation Subsystem Hardware Development for Verification Testing. *SAE International*. 2007. 01 – 3177. July.
  26. M. Callahan, A. Lubman, A. Macknight, H. Thomas, and K. Pickering. Cascade Distillation Subsystem Development Testing. *SAE International*. 2008. 01 – 2195. July.
  27. M. Callahan, A. Lubman, and K. Pickering, Cascade Distillation Subsystem Development: Progress toward a Distillation Comparison Test. *SAE International*. 2009. 01 -2401. July.
  28. Jeff Mcquillan, Karen D. Pickering, Molly Anderson, Layne Carter, Michael Flynn, Michael Callahan, Leticia Vega, Rama Allada and Jannivine Yeh. Distillation Technology Down-selection for the Exploration Life Support (ELS) Water Recovery Systems Element. *The 40<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems*. AIAA 2010 – 6125.
  29. 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 16.02.2017

**Риферт В. Г.**<sup>1</sup> докт. техн. наук, **Анатичук Л. І.**<sup>2</sup> акад. НАН України,  
**Барабаш П. А.**<sup>3</sup> канд. техн. наук, **Усенко В. І.**<sup>3</sup> докт. техн. наук,  
**Стрикун А. П.**<sup>1</sup>, **Прибыла А. В.**<sup>2</sup> канд. физ.-мат. наук

<sup>1</sup>Компанія «Термодистиляція», Київ, Україна, e-mail: v.grifert@ukr.net;

<sup>2</sup>Інститут термоелектричества НАН і МОН України,  
ул. Науки, 1, Черновці, 58029, Україна, e-mail: anatyshch@gmail.com

<sup>3</sup>Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», Київ, Україна

## **УЛУЧШЕНИЕ МЕТОДОВ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОДЫ ВО ВРЕМЯ КОСМИЧЕСКИХ ПОЛЕТОВ**

*Оценка регенерации и чистоты обработанной воды относится к числу проблем, которые необходимо решить во время долгосрочных полетов человека в космос (пилотируемых космических полетов). Наиболее перспективным методом получения высококачественной воды является имплементация вакуумной роторной дистиляции (VRD). Данный метод обеспечивает высокую степень концентрации остатка по сравнению с другими технологиями (обратный осмос и испарение на пористых мембранах). Также хорошие результаты в отношении индекса потребления электроэнергии дают методы многокаскадной дистиляции (MVRD) и термоэлектрического теплового насоса (ТНП). Данный отчет посвящен истории и эволюции разработки VRD and ТНП, начиная с трехкаскадного MVRD, разработанного и испытанного в Киевском политехническом институте (КПИ). В 1999 году компания «Термодистиляция» (Украина) разработала 5-каскадный центробежный дистилятор, который получил название каскадного дистилятора (CD). Приводится анализ результатов MVRD с 3 каскадами и CD; рассмотрены работы различных авторов, изучавших характеристики CD. Представлены новые результаты, демонстрирующие улучшенные характеристики MVRD с ТНП. Библ. 29, рис. 4, табл. 5.*

**Ключевые слова:** дистилятор, термоэлектрический тепловой насос, гидравлическая схема.

**V. G. Rifert**<sup>1</sup> *Doctor of Technical Sciences,*  
**L. I. Anatyshuk**<sup>2</sup> *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*  
**P. A. Barabash**<sup>3</sup> *Candidate of Technical Sciences,*  
**V. I. Usenko**<sup>3</sup> *Doctor of Technical Sciences,*  
**A. P. Strikun**<sup>1</sup>, **A. V. Prybyla**<sup>2</sup> *Candidate fiz. – mat Science*

<sup>1</sup>Thermodistillation Co., Kyiv, Ukraine, *e-mail: v.grifert@ukr.net;*

<sup>2</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES Ukraine,  
Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, *e-mail: anatysh@gmail.com*

<sup>3</sup>National Technical University of Ukraine

“Kyiv Polytechnic Institute”

## **IMPROVEMENT OF THE DISTILLATION METHODS BY USING CENTRIFUGAL FORCES FOR WATER RECOVERY IN SPACE FLIGHT APPLICATIONS**

*Validation of waste water recovery and purification takes its place among the problems to be solved in long-term human space missions. Implementation of vacuum rotary distillation (VRD) is the most promising method of getting high quality water. This method gives a high degree of residue concentration in comparison with other technologies (reverse osmosis and evaporation on porous membranes). The methods of multi-stage distillation (MVRD) and of thermal-electric heat pump (ТНП) give good results as to power consumption index as well. The report concerns the history and evolution of VRD and ТНП development starting from a 3-stage MVRD manufactured and tested in Kyiv Polytechnic Institute (KPI). In 1999 Thermodistillation Co., Ukraine, developed a 5-stage centrifugal distiller named cascade distiller*

(CD). The results of MVRD with 3 stages and CD are analyzed; the works of various authors who studied CDS characteristics are reviewed. New results demonstrating improved performance of MVRD with THP are represented. Bibl. 29, Fig. 4, Table. 5.

**Key words:** distiller, thermoelectric heat pump, hydraulic circuit.

## References

1. Butuzov A.I. and Rifert V.G. (1972). An experimental study of heat transfer during condensation of steam at a rotating disk. *Heat Transfer-Soviet Research*, 4(6), November-December.
2. Butuzov A.I. and Rifert V.G. (1973). Heat transfer in evaporation of liquid from a film on a rotating disk. *Heat Transfer-Soviet Research*, 5(1), January-February.
3. Butuzov A.I., Pukhovoy I.I. Rifert V.G. (1976). Experimental determination of the minimum irrigation density in a thin-film rotating disk apparatus. *Fluid Mechanics-Soviet Research*, 5(1), January-February.
4. Rifert V.G., Barabash P.A., Goliyad N.N. (1984). Condensation of steam on a water film falling down onto rotating surface. *Heat Transfer-Soviet Research*, 16 (3), May-June .
5. Rifert V.G.. (1990). Intensification of heat exchange at condensation and evaporation of liquid in 5 flowing-down films. *Proc. of the 9<sup>th</sup> International Conference Heat Transfer* (Israel, 1990) (pp. 293 – 298).
6. Rifert V.G., Pukhovoy I.I., Nikitenko E.I. (1996). Character and intensity of heat exchange at evaporation of the fluid film on the rotation disk. *Proc. of the 2<sup>nd</sup> European Thermal- Sciences and the 14<sup>th</sup> UIT National Heat Transfer Conference* (Rome, Italy, May 29 – 31, 1996). (Vol. 1. pp. 249 – 252).
7. Rifert V.G., Barabash P.A., and Muzhilko A. Flow of Liquid Film over the Surface of a Rotation Disk. *Heat Transfer-Soviet Research*. 1983. Vol. 15. No. 5. pp. 1 – 6.
8. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert, V.G., et al.(1994). Systems for water reclamation from humidity condensate and urine for space station. *SAE Paper 941536, 24th International Conference on Environmental Systems, and 5th European Symposium on Space Environmental Control Systems* (Friedrichshafen, Germany, June 1994).
9. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V.M., Rifert V.G., Barabash P.A., et al.(1995). Development of urine processor distillation hardware for space stations. *SAE Paper 951605, the 25<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems* (San Diego, July 1995).
10. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V.M, Rifert V.G., et al. Problems of developing systems for water reclamation from urine for prospective space stations. *SAE Paper 961409. The 26<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems* (Monterey, July 1996).
11. 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 27<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems* (Lake Tahoe, July 1997).
12. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V.M, et al. (1997). Experience in development of systems for water reclamation from urine based on distillation with heat energy recuperation. *The 6<sup>th</sup> European Symposium on Space Environmental Control Systems* (Noordwijk, The Netherlands, 20-22 May 1997) (vol. 2, pp. 786 – 791).
13. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert V.G., et al. (1998). Rationale and selection of a distillation subsystem for water reclamation from urine. *SAE Paper 981714. The 28<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems* (Danvers, MA, July 1998).
14. *Patent of RF № 35941A* (1998). Samsonov, N.M., Bobe, L.S., Rifert, V.G., Barabash, P.A., et al. The system and vacuum centrifugal distiller for water recovery from urine aboard of spacecraft.



15. *Patent of Ukraine № 35941A* (2001). Rifert, V.G., Usenko, V.I., Strikun, A.P., Zolotukhin, I.V. Multi-stage centrifugal distiller.
16. *Patent of US № 6,258,215 B1* (2001). Samsonov, N.M., Bobe, L.S., Rifert, V.G., Barabash, P.A., et al. System and rotary vacuum distiller for water recovery from aqueous solutions, preferably from urine aboard spacecraft.
17. Lubman, A., Macknight, A., Reddig, M., Bobe.S.L., Pinski, B.Y., Rakov, V.V., et al. Performance evaluation of a three-stage vacuum rotary distillation processor. SAE Paper 00ICES-292, *30<sup>th</sup> International Conference Environmental Systems* (Toulouse, France, July 2000).
18. *US Patent № 7610768* (2009). Apparatus and methods for water regeneration from waste. Alex M. Lubman, Allen K. Macknight, Volodimir G. Rifert, Ivan V. Zolotukhin, Vladimir I. Usenko, Petr A. Barabash, Aleksandr P. Strikun.
19. Rifert, V., Usenko V., Zolotukhin I., Macknight A., Lubman A. Design optimisation of cascade rotary distiller with the heat pump for water reclamation from urine. SAE Paper 2001-01-2248, *31<sup>st</sup> International Conference on Environmental Systems* (Orlando, Florida, July 2001).
20. Rifert, V. G., Usenko V.I., Zolotukhin I.V., Anatychuk L.I., Macknight A., Lubman A. (2001) Development and test cascade centrifugal distiller for regeneration of water from urine. *Industrial Heat Engineering, International Scientific and Applied Journal, National Academy of Sciences of Ukraine*, 23 (4-5).
21. Rifert, V. G., Lubman, A. M., Macknight, A. K., Usenko, V. I., Zolotukhin, I. V. (2001). Water recovery system from brines and wastewater for extreme living conditions of the man. *IDA World Congress on Desalination and Water Reuse* (Manama, Bahrain, October 26 – 31, 2001).
22. Anatychuk, L.I., Zolotukhin, I.V., Rifert, V.G., Rozver, Yu.Yu., Usenko, V.I. (2002). Primenenie termoelektricheskoi batarei v sisteme rekuperatsii vody dlia pilotiruemykh kosmicheskikh korabli [Use of thermopile in water recovery system for manned space vehicles]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, №1, 69 – 73 [in Russian].
23. Anatychuk, L.I., Barabash, P.A., Rifert, V.G., Rozver, Yu.Yu., Usenko, V.I., Cherkez, R.G.(2013) Termoelektricheskii teplovoi nasos kak sredstvo povyshchenia effektivnosti sistemy ochistki vody dlia biologicheskikh nuzhd pri kosmicheskikh polyotakh [Thermoelectric heat pump as a means of improving efficiency of water purification systems on space missions]. *Termoelektryka – J. Thermoelectricity*, 6, 72 – 76 [in Russian].
24. Lubman A., Macknight A., Rifert V., Zolotukhin, I., Pickering K. (2006). Wastewater processing cascade distillation subsystem design and evaluation. *SAE International*, 2006 01 – 2273, July 2006.
25. Lubman A., Macknight A., Rifert V., Barabash P. (2007). Cascade distillation subsystem hardware development for verification testing. *SAE International*, 2007-01 – 3177, July 2007.
26. Callahan M., Lubman A., Macknight A., Thomas H., Pickering K. (2008). Cascade distillation subsystem development testing. *SAE International*, 2008. 01 – 2195, July 2008.
27. Callahan M., Lubman A., Pickering K.. (2009). Cascade distillation subsystem development: progress toward a distillation comparison test. *SAE International*, 2009. 01 -2401, July 2009.
28. Mcquillan Jeff, Pickering Karen D., Anderson Molly, Carter Layne, Flynn Michael, Callahan Michael, Vega Leticia, Allada Rama, Yeh Jannivine. (2010). Distillation technology down-selection for the exploration life support (ELS) water recovery systems element. *The 40<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems* (Barcelona, Spain, 11-15 July 2010).
29. Callahan M., Patel V., Pickering K.. 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.

Submitted 16.02.2017

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

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

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

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

### Подання рукопису до журналу

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

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

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

До рукопису додається:

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

## Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

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

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

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

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

центру;

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

### **Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ**

#### Статті в журналах

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

#### Книги

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

#### Патенти

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

#### Матеріали конференцій

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

#### Автореферати дисертацій

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

### **Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES**

#### Статті в журналах

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

#### Книги

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

#### Патенти

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

#### Матеріали конференцій

Rifert V.G.. Intensification of heat exchange at condensation and evaporation of liquid in 5 flowing-down films. In: *Proc. of the 9<sup>th</sup> 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].