Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 6 *2017*

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський
Л.М. Вихор
В.В. Лисько
С.В. Мельничук
Б.І. Стадник
О.Я. Лусте
О.І. Рогачова
А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*
С.П. Ашмонтас, *Литва*
Ж.К. Теденак, *Франція*
Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*
Л. Чен, *Китай*
Т. Кайя, *США*
Ю. Грін, *Німеччина*
А.І. Касіян, *Молдова*
Т. Кадзікава, *Японія*
Т. Трітт, *США*
С.О. Філін, *Польща*
Д. Шарп, *США*
Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

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

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

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

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

Адреса редакції:
Україна, 58002, м.Чернівці, Головпоштамт, а/с 86
Тел. : + (380-372) 90 31 65.
Факс :+(380-3722) 4 19 17
E-mail: jt@inst.cv.ua
http://www.jt.inst.cv.ua

Підписано до друку: 25.01.2018 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

Теорія

Горський П.В. Ефективність термоелектричних матеріалів системи *Zn-Cd-Sb* на основі порошків 5

Матеріалознавство

Шафранюк В.П., Процак Т.В. Дослідження структурної досконалості термоелектричних матеріалів *CdSb X*-Ray дифракційними методами 12

Ромака В.А., Ромака Л.П., Рогль П.-Ф., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Горинь А.М., Романів І.М., Опірський І.Р. Електронна структура термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ 20

Конструювання

Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про Про холодильний коефіцієнт термоелектричних теплових насосів рідина-рідина з врахуванням енергії на переміщення теплоносія 34

Кшевецький О.С. Оцінка ефективності частинного випадку процесів тепломасообміну між тепловими насосами і рухомою речовиною, частина 1 41

Надійність

Зайков В.П., Мещеряков В.І., Журавльов Ю.І. Модель взаємозв'язку показників надійності однокаскадного охолоджувача з геометрією гілок термоелементів 57

Метрологія і стандартизація

Лисько В.В. Про похибки вимірювання електропровідності зразків термоелектричних матеріалів двозондовим методом 72

Термоелектричні вироби

Філін С.О. Порівняльний аналіз енергетичних характеристик сучасних термоелектричних холодильників 82

Новини

Мамедов М.М. (До 80-річчя від дня народження) 94

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: anatych@gmail.com

ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ *Zn-Cd-Sb* НА ОСНОВІ ПОРОШКІВ

У статті наведено результати розрахунку ефективності термоелектричних матеріалів системи Zn-Cd-Sb на основі порошків. У процесі розрахунків враховано розсіювання фононів одного на одному, обумовлене як нормальними процесами, так і процесами перекидання, а також розсіювання фононів на межах частинок порошку. Окрім того, враховано розсіювання носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів та на межах частинок порошку. При цьому ефективна маса носіїв заряду, тензор Грюнайзена, швидкості поздовжніх та поперечних фононів а також параметр перекидання вважаються ізотропними і рівними усередненим за напрямками значенням компонент відповідних тензорів. Також враховано залежність рухливості носіїв заряду від концентрації однозарядних легуючих акцепторних домішок. В результаті розрахунків показано, що без втрати термоелектричної ефективності для виготовлення гілок термопарних термоелементів замість монокристалів можна, якщо це технологічно доцільно, використовувати матеріали системи Zn-Cd-Sb на основі порошків з середнім діаметром частинок (2 ÷ 100)мкм. Результати розрахунків не лише якісно, а й кількісно узгоджуються з експериментальними даними. Бібл. 9, Рис. 4.

Ключові слова: система *Zn-Cd-Sb,* термоелектричний матеріал, термоелектрична ефективність, порошок, носії заряду, фонони, розсіювання, нормальні процеси, процеси перекидання, деформаційний потенціал акустичних фононів, концентраційна залежність рухливості носіїв заряду.

Вступ

Термоелектричні матеріали на основі порошків у порівнянні з монокристалічними матеріалами мають ту технологічну перевагу, що термоелектричні гілки з таких матеріалів можна виготовляти методами гарячого пресування, екструзії або електроіскрового плазмового спікання (SPS), надаючи їм будь-якої форми, яка диктується конструкцією конкретного термоелектричного пристрою. Окрім того застосування таких матеріалів замість монокристалів дозволяє автоматизувати і навіть роботизувати технологічний процес виготовлення виробів, а також забезпечити їх необхідну механічну міцність, особливо в разі зменшення розмірів. Такі матеріали можна виготовляти шляхом розмелювання полікристалічних зливків до потрібної крупності [1]. Однак в цьому випадку виникає питання про вплив структури матеріалу на його термоелектричну ефективність, і, отже, на вихідні характеристики готових пристроїв, наприклад, термоелектричних генераторів. Теоретичне дослідження такого впливу на матеріали системи *Zn-Cd-Sb* на прикладі антимоніду цинку є метою даної статті.

Розрахунок термоелектричної ефективності матеріалів системи *Zn-Cd-Sb* на основі порошків та обговорення його результатів

Даний розрахунок ми проведемо на основі підходів, розроблених у працях [2,3] з використанням результатів праці [4]. Для розрахунку термоелектричної ефективності ZT матеріалів на основі порошків нам необхідно знати зв'язок термоелектричних характеристик цих матеріалів, а саме термоЕРС, електропровідності та теплопровідності з середнім радіусом частинки порошку. Для отримання такого зв'язку при розрахунку вказаних характеристик необхідно взяти до уваги не лише механізми розсіювання носіїв заряду та фононів, притаманні монокристалові, але й додаткове розсіювання на межах частинок порошку. Це розсіювання стає істотним, якщо середній радіус частинок порошку стає співставним з довжинами вільного пробігу носіїв заряду та фононів, притаманними монокристалові.

Почнемо з обчислення термоЕРС. Як показують попередні теоретичні праці та експериментальні дані [5,6], коректно вважати, що розсіювання носіїв заряду у матеріалах системи *Zn-Cd-Sb* в актуальній для практичного застосування області температур відбувається з незалежним від енергії перерізом. Тому для матеріалів з параболічним зонним спектром відповідний показник розсіювання $r = -0.5$. З цього випливає, що термоЕРС матеріалу не залежить від середнього радіусу частинок порошку, і, отже, дорівнює:

$$\alpha = \frac{k_B}{e}\left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta\right], \tag{1}$$

де k_B – стала Больцмана, e – заряд електрона, η – зведений хімічний потенціал, $F_m(\eta)$ – інтеграл Фермі, який визначається наступним чином:

$$F_m(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^m dx}{\exp(x-\eta)+1}. \tag{2}$$

Зведений хімічний потенціал визначається з рівняння:

$$\frac{8\pi N_v \sqrt{2}\left(m^* k_B T\right)^{3/2} F_{1/2}(\eta)}{h^3 n_0} - 1 = 0, \tag{3}$$

де N_v – число еквівалентних долин, m^* – ефективна маса носіїв заряду, яку ми у випадку порошку вважаємо ізотропною, T – абсолютна температура, h – стала Планка, n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду, яку ми вважаємо рівною концентрації однозарядних легуючих домішок.

Електропровідність визначається, виходячи із загальної формули:

$$\sigma = e n_0 b. \tag{4}$$

При цьому рухливість носіїв заряду з урахуванням їх розсіювання на межах частинок порошку визначається зі співвідношення:

$$b = \frac{elF_0(\eta)}{2\sqrt{m^* k_B T}F_{1/2}(\eta)}\int_0^1\int_{-1}^1 \frac{(r/l)y^2\sqrt{y^2-2zy+1}}{(r/l)\sqrt{y^2-2zy+1}+1}\,dz\,dy, \tag{5}$$

де l – залежна від температури та концентрації домішок, а, отже, і носіїв заряду, довжина вільного пробігу носіїв заряду, притаманна монокристалові, r – середній радіус частинок порошку, які ми вважаємо сферичними. Тому частина теплопровідності матеріалу, пов'язана з вільними носіями заряду, визначається так:

$$\kappa_{cc} = L\sigma T\,, \tag{6}$$

де L – число Лоренца, яке дорівнює:

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2\left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)}\right]. \tag{7}$$

У відповідності з підходом, викладеним у праці [4], довжина вільного пробігу носіїв заряду у нанометрах в залежності від температури та концентрації носіїв заряду визначається таким напівемпіричним співвідношенням:

$$l = 9519T^{-1}\left(n_0/10^{16}\right)^{-0.08552}, \tag{8}$$

де n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду у см$^{-3}$.

Граткова теплопровідність при врахуванні розсіювання носіїв заряду на межах частинок порошку визначається так:

$$\kappa_l = \frac{3\pi\rho\hbar}{64\gamma^2\theta^3 k_B T_D^2}\int_0^1\int_0^1\int_{-1}^1 \frac{x^4\exp(x/\theta)}{(\exp(x/\theta)-1)^2}\left[\frac{v_l^4 k_l^*\sqrt{y^2-2zy+1}}{1+k_l^* Q_l(x)\sqrt{y^2-2zy+1}} + \frac{2v_t^4 k_t^*\sqrt{y^2-2zy+1}}{1+k_t^* Q_t(x)\sqrt{y^2-2zy+1}}\right] y^2\,dz\,dy\,dx\,, \tag{9}$$

де $k_l^* = 16\gamma^2 k_B^5 T T_D^4 r/\left(3\pi\rho v_l^6\hbar^4\right)$, $k_t^* = 16\gamma^2 k_B^5 T T_D^4 r/\left(3\pi\rho v_t^6\hbar^4\right)$, T_D – температура Дебая, γ – усереднений за напрямками параметр Грюнайзена, ρ – густина кристалу, $\theta = T/T_D$, v_l та v_t – відповідно усереднені за напрямками швидкості розповсюдження поздовжніх та поперечних звукових хвиль. При цьому частотні поліноми $Q_l(x)$ та $Q_t(x)$ визначаються так:

$$Q_l(x) = x^4 + \mu x\,, \tag{10}$$

$$Q_t(x) = x\left(3.125\theta^3 + \mu\right). \tag{11}$$

У підсумку термоелектрична ефективність ZT матеріалу визначається так:

$$ZT = \alpha^2\sigma T/\left(\kappa_{cc} + \kappa_l\right). \tag{12}$$

Результати розрахунків, виконаних у відповідності зі співвідношеннями (1 – 11) для порошків антимоніду цинку з радіусом частинок 0.1 – 50мкм наведено на рис. 1 – 4.

У процесі розрахунків використовувались такі усереднені за напрямками значення параметрів монокристалічного антимоніду цинку: $m^* = 0.343\ m_0$, $N_v = 2$, $T_D = 225$ К, $\rho = 630$ кг/м^3, $v_l = 3890$ м/с, $v_t = 2222$ м/с, $\gamma = 1.08$, $\mu = 4.925$ [5 – 8, 9].

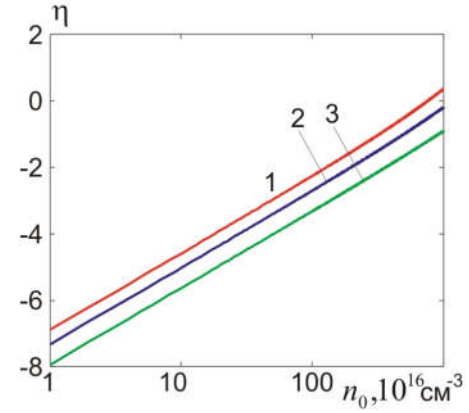


Рис.1. Концентраційні залежності хімічного потенціалу газу носіїв заряду за температур:1 – 300; 2 – 400; 3 – 600 К

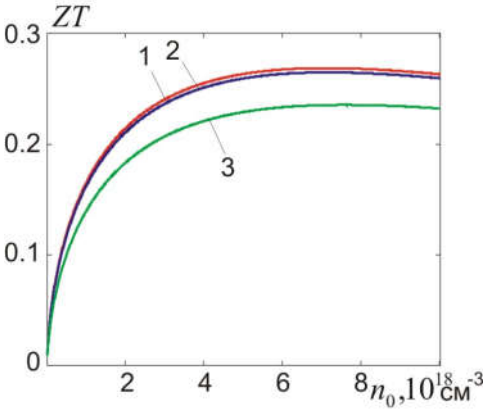


Рис.2. Концентраційні залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку за температури 300К для частинок порошку радіусом: 1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм

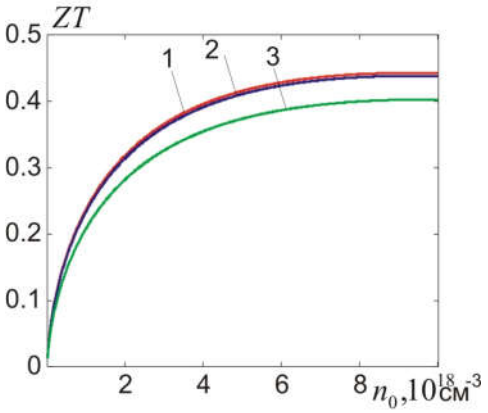


Рис.3. Концентраційні залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку за температури 400К для частинок порошку радіусом: 1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм

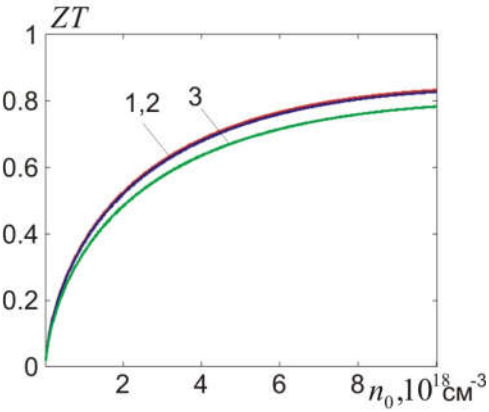


Рис.4. Концентраційні залежності термоелектричної ефективності антимоніду цинку за температури 600К для частинок порошку радіусом: 1 – 50 мкм; 2 – 1 мкм; 3 – 0.1 мкм

З рисунків, по-перше, видно, що у дослідженому інтервалі концентрацій газ носіїв заряду є невиродженим або слабко виродженим. По-друге видно, що зміна радіусу частинок порошку в діапазоні $(1 \div 50)$ мкм або діаметру в діапазоні $(2 \div 100)$ мкм практично на змінює

термоелектричної ефективності матеріалу. І лише перехід до субмікронних частинок радіусом 0.1 мкм або діаметром 0.2 мкм знижує термоелектричну ефективність матеріалу. Це зниження має місце головним чином тому, що коефіцієнт перекидання μ, який визначає скінчену граткову теплопровідність матеріалів системи *Zn-Cd-Sb*, істотно більший за одиницю, а у цих матеріалах саме граткова теплопровідність є визначальною.

Окрім того видно, що за температур 300 та 400 К у дослідженому інтервалі концентрацій носіїв заряду існують максимуми термоелектричної ефективності матеріалів, а за температури 600 К максимальні значення термоелектричної ефективності матеріалів досягаються у кінці інтервалу.

Що ж стосується конкретних числових значень максимальної термоелектричної ефективності матеріалів системи *Zn-Cd-Sb* на основі порошків, то у розглянутому випадку антимоніду цинку за радіуса частинок порошку, рівного, наприклад, 50мкм, ці значення за температур 300, 400 та 600К складають 0.268, 0.443 та 0.832 відповідно і досягаються за концентрацій носіїв заряду, рівних $(6.1 \div 8.2)\cdot 10^{18}$, $9\cdot 10^{18}$ та 10^{19} $см^{-3}$відповідно. Цей результат не лише якісно, а й кількісно узгоджується з експериментальними даними [1].

Висновки

1. Перехід від монокристалів системи *Zn-Cd-Sb* до відповідних матеріалів на основі порошків з діаметром частинок (2÷100) мкм практично не змінює термоелектричної ефективності матеріалів.
2. Зниження термоелектричної ефективності матеріалів системи *Zn-Cd-Sb* при переході від монокристалів до порошків з діаметром частинок меншим за 2мкм зумовлене головним чином тим, що коефіцієнт перекидання, який відповідає за розсіювання фононів одного на одному за високих температур, і, отже, формує скінчене значення граткової теплопровідності, у вказаних матеріалах істотно більший за одиницю.
3. Максимальні значення термоелектричної ефективності ZT порошкових матеріалів на основі антимоніду цинку з діаметром частинок порошку 100мкм в інтервалі концентрацій носіїв заряду ($10^{16}\div 10^{19}см^{-3}$) за температур 300, 400 та 600К складають 0.268, 0.443 та 0.832 відповідно, що узгоджується з експериментальними даними.

Литература

1. Федоров М.И. Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшенай-Северин Д.А., Шабалдин А.А. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида ZnSb // ФТП. – 2014. – Т.48. – Вып.4. – С.448-453.
2. Горський П.В., Михальченко В.П. Зниження граткової теплопровідності термоелектричного матеріалу шляхом оптимізації формоутворюючого елемента // Термоелектрика. – 2013. – №1. – С.19-27.
3. Горський П.В., Михальченко В.П. Про електропровідність контактуючих часток термоелектричного матеріалу // Термоелектрика. – 2013. – №2. – С.13-19.
4. Горський П.В. Оптимізація матеріалів на основі антимоніду цинку для термопарних термоелементів // Термоелектрика. – 2017. – № 4 (прийнята до друку).
5. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{V}$. – М.: Наука,1978. – 256с.
6. Mlnarikova L., Triska A., Storac L. The transport phenomena of pure and doped p-type ZnSb// Czech. J. Phys. – 1970. – Vol.B20. – P.63-72.

7. Бокий Г.Б. Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ / Г.Б. Бокий, И. П. Воронина, Г.Г. Дворянкина // М.: Изд-во стандартов. – 1973. – 208с.
8. Михальченко В.П. Рентген-дифрактометрические и акустические исследования некоторых ангармонических эффектов в кристаллах. – Дисс. д.ф.-м.н. – Черновцы-1976. -314с.
9. Горський П.В. Граткова теплопровідність термоелектричних матеріалів на основі Zn-Cd-Sb // Термоелектрика. – 2016. – №5. – С.13-19.

Надійшла до редакції 19.12.2017

Горский П. В., *докт. физ.-мат. наук*

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

В статье приведены результаты расчетов эффективности термоэлектрических материалов системы Zn-Cd-Sb на основе порошков. В процессе расчетов учтено рассеяние фононов друг на друге, обусловленное как нормальными процессами, так и процессами переброса, а также рассеяние фононов на границах частиц порошка. Кроме того, учтено рассеяние носителей заряда на деформационном потенциале акустических фононов и на границах частиц порошка. При этом эффективная масса носителей заряда, тензор Грюнайзена, скорости продольных и поперечных фононов, а также параметр переброса предполагаются изотропными и равными усредненным по направлениям значениям компонент соответствующих тензоров. Также учтена зависимость подвижности носителей заряда от концентрации однозарядных легирующих акцепторных примесей. В результате расчетов показано, что без потерь термоэлектрической эффективности для изготовления ветвей термопарных термоэлементов вместо монокристаллов можно, если это технологически целесообразно, использовать материалы системы Zn-Cd-Sb на основе порошков со средним диаметром частиц (2 ÷ 100) мкм. Результаты расчетов не только качественно, но и количественно согласуются с экспериментальными данными. Библ. 9, Рис. 4.

Ключевые слова: система *Zn-Cd-Sb,* термоэлектрический материал, термоэлектрическая эффективность, порошок, носители заряда, фононы, рассеяние, нормальные процессы, процессы переброса, деформационный потенциал акустических фононов, концентрационная зависимость подвижности носителей заряда.

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: anatych@gmail.com*

The paper presents the results of calculating the thermoelectric figure of merit of powder-based thermoelectric materials of the Zn-Cd-Sb system. In the process of calculations, we consider phonon-phonon scattering due to normal and Umklapp processes, as well as phonon scattering on the boundaries of powder particles. Moreover, charge carrier scattering on the acoustic phonon deformation potential and on the boundaries of powder particles is taken into account. In so

doing, the effective mass of charge carriers, the Gruneisen tensor, the longitudinal and transverse phonon velocities, as well as Umklapp parameter are considered to be isotropic and equal to the direction-averaged values of components of corresponding tensors. Also, the dependence of charge carrier mobility on the concentration of single-charge doping acceptor impurities is taken into account. As a result of calculations, it is shown that, without sacrificing the thermoelectric figure of merit, for the manufacture of legs of thermocouple thermoelements, instead of single crystals, if it is technologically expedient, one can use powder-based materials of the Zn-Cd-Sb systems with the average particle diameter (2÷100) μm. The results of calculations are not only qualitatively but also quantitatively consistent with the experimental data. Bibl. 9, Fig. 4.
Key words: *Zn-Cd-Sb* system, thermoelectric material, thermoelectric figure of merit, powder, charge carriers, phonons, scattering, normal processes, Umklapp processes, acoustic phonon deformation potential, concentration dependence of charge carrier mobility.

References

1. Fedorov M.I., Prokofieva L.V., Ravich Yu.I., Konstantinov P.P., Pshenai-Severin D.A., Shabaldin A.A. (2014). Termoelektricheskaia effektivnost intermetallida ZnSb [Thermoelectric figure of merit of ZnSb intermetallide]. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov – Semiconductors*, 48(4), 448-453 [in Russian].
2. Gorskyi P.V., Mikhalchenko V.P. (2013). Reduction of thermoelectric material lattice thermal conductivity using shape-forming element. *J.Thermoelectricity*, 1, 19 - 27.
3. Gorskyi P.V., Mikhalchenko V.P. (2013). On the electric conductivity of contacting particles of thermoelectric material. *J.Thermoelectricity,* 2, 13-19.
4. Gorskyi P.V. (2017). Optimization of materials based on zinc antimonide for thermocouple thermoelements. *J.Thermoelectricity,* 4 (accepted for publ).
5. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyie soiedineniia $A^{II}B^{V}$ [Semiconductor compounds $A^{II}B^{V}$]*. Moscow: Nauka [in Russian].
6. Mlnarikova L., Triska A., Storac L. (1970). The transport phenomena of pure and doped p-type ZnSb. *Czech. J. Phys*., B20, 63-72.
7. Bokii G.B. , Voronina I.P., Dvoriankina G.G. (1973). *Kristallochimicheskiie, fiziko-khimicheskiie i fizicheskiie svoistva poluprovodnikovykh veshchestv [Chrystal-chemical, physico-chemical and physical properties of semiconductor substances]*. Moscow: Izdatelstvo standartov [in Russian].
8. Mikhalchenko V.P. (1976). Rentgen-difraktometricheskiie i akusticheskiie issledovaniia nekotorykh angarmonicheskikh effektov v kristallakh [X-ray diffraction and acoustic studies of some anharmonic effects in crystals*]. Doctors' thesis (Phys-Math).* Chernivtsi [in Russian].
9. Gorskyi P.V. (2016). Lattice thermal conductivity of thermoelectric materials based on Zn-Cd-Sb. *J.Thermoelectricity*, 5, 13-19.

Submitted 19.12.2017

УДК 537.32

Шафранюк В.П.

Шафранюк В.П. *доц.канд. фіз.-мат. наук*,
Процак Т.В. *доц. канд. медичних наук*

Вищий державний навчальний заклад України, «Буковинський державний медичний університет», Театральна площа, 2, м. Чернівці,58000, Україна
e-mail: Petro.gryg@yahoo.com

Процак Т.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ *CdSb X*-Ray ДИФРАКЦІЙНИМИ МЕТОДАМИ

У статті представлено результати дослідження структурної досконалості кристалів CdSb з різною концентрацією домішок Te з використанням взаємодоповнюючих X –Ray дифракційних методів, і встановлено, при якій концентрації ці кристали є досить досконалими. Доказом їх високої структурної досконалості є те, що з допомогою них були одержані маятникові смуги, динамічні осциляції інтенсивності X-Ray променів. Такі досконалі кристали з певним вмістом домішок, можуть бути успішно використані для створення термоелектричних приладів. Бібл. 10, Рис. 4.

Ключові слова: домішки *Te*, *X*-Ray дифракційні методи, маятникові смуги, дислокація, динамічні осциляції інтенсивності, криві гойдання, клиноподібні зразки.

Вступ

Виготовлення оптико-термоелектричних приладів, термоелектричних компараторів, термоелектричних елементів індикації променевих потоків, активних фотоелектричних пристроїв, термоелектричних сенсорних елементів та ін. [1 – 5], вимагають високодосконалих профільованих чи пластинчастих монокристалів *CbSb* різних геометричних форм. Однією з головних причин, яка обмежує використання даних матеріалів є складність отримання великих і структурно досконалих монокристалів *CbSb* з відтворюваними стабільними характеристиками. Так, у кристалах *CbSb* легованих сріблом, індієм, телуром, утворюються молекули *CbTe*, *InSb*, а їх окремі фази виступають центрами зародження в об'ємі кристалу окремих блоків двійників, дислокаційних скупчень, включень других фаз [6], що призводили до різкого погіршення структури.

Метою даної роботи є дослідження природи дефектів структури кристалів *CbSb* їх структурної досконалості від технологічних умов вирощування.

Для дослідження кристалічної структури було використано такі взаємодоповнюючі методи, як *X*-Ray дифракційна топографія на відбивання (метод Берга-Баррета) і на проходження (метод Ланга) [7] для візуалізації дефектів, які виникають в процесі вирощування (двійники, малокутові границі, дислокації, включення другої фази тощо), маятникових смуг [8], метод двокристального спектрометра (ДКС) [7] для визначення розорієнтації між блоками . Необхідно відмітити, що ці методи є експресними і не руйнівними і дають можливість

одержати найбільш повну інформацію про кристалічну досконаліть *CbSb*, що дозволяє корегувати технологічні процеси вирощування.

Експериментальні результати та їх обговорення

Технологогічні процеси вирощування кристалів *CbSb* коригувались результатами досліджень їх рентгенівськими методами. Структурні дослідження менш досконалих кристалів проводились модифікованим методом Берга-Баррета з використанням симетричних (200), (400) та асиметричних відбивань. У даному методі використовувалась гострофокусна рентгенівська трубка БСМ-1 з розмірами фокуса 50 мкм, що дало можливість одержати високу роздільну здатність близько 0.5 мкм. Кристали *CbSb* з добавкою 0.5 ат. % *Te* після зонного вирівнювання при швидкості руху розплавленої зони 2 см/год від орієнтованої затравки містили блоки, двійники і напруги всередині кристалу, що свідчило про розмитість зображень на топограмах. При зменшенні швидкості руху зони до 0.5 см/год і зменшенні кількості домішок до 0.05 ат. % *Te*, кристали *CbSb* були більш досконалими, містили великі блоки до 1 см, з розорієнтацією – 30 кут. сек.

Для створення термоелектричних компараторів використовувався метод одночасного вирощування багатьох профільованих пластин від однієї затравки. Більш досконалі кристали *CbSb* одержували тоді, коли стінки комбінованого контейнера були максимально гладкими, що досягалося покриттям їх піролітичним графітом. Перегородки між вирощуваними пластинами були виготовлені із кварцу для плоскопаралельних пластин і з графіту та штампованого піреxсу. Окислів, які утворюються при синтезі і вирощуванні в інертній атмосфері, можна позбутися за рахунок асиметрії зонних нагрівників, які створюють нахил фронту кристалізації під кутом до напрямку росту з випередженням утворення твердої фази у нижній частині зливку. Тоді область поверхні розплаву кристалізується в останню чергу перпендикулярно до дна перерізу, і стан поверхні розплаву не призводить до утворення блочної структури.

На рис. 1 представлено топограму, одержану методом Берга-Баррета від безблочногокристалу- пластини *CbSb*: 0.005 ат. % *Te.*

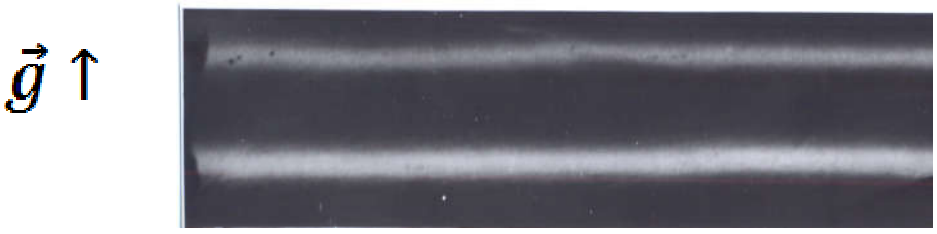


Рис. 1 Топограма кристалу CbSb: 0.005 ат. % Te. CuKα - випромінювання, відбивання (004). x12.

Кристали, які не містили блоків, двійників та інших дефектів, досліджувались методом ДКС (*n*,-*m*) – *Si* (220). На цих же кристалах з використанням ДКС (*n, -m*) - *Si* (220) було знято величини півширини кривих гойдання для відбивань {200}, {400}. Кількісну оцінку ступеня досконалості досліджуваних кристалів здійснювали шляхом порівняння з експериментально отриманими значеннями півширини кривих гойдання $\theta_{екс}$ з теоретично обчисленою величиною $\theta_{теор}$, яка визначається півширинами ліній монохроматора (*Si*) $\theta_м$ і зразка *CdSb* ($\theta_{зр}$) та дисперсією приладу $D^2\Delta\lambda^2$:

$$\theta_{теор} = (\theta^2{}_м + \theta^2{}_{зр} + D^2\Delta\lambda^2)^{1/2} \quad (1)$$

Внесок напівширини кривої гойдання для ідеального кристалу визначається за формулою:

$$\Theta_{кр} = (2 \cdot C \cdot \chi_h) / (\sin 2\theta),$$

де $C = 1$, для σ-поляризації; $C = \cos 2\theta$, для π-поляризації, χ_h – Фур'є-компонента кристала.

Для відбивань (200), (400) ідеального кристала *CdSb* теоретичне значення напівширини кривої гойдання відповідно дорівнюють ~ 14.5",12.3". Для реальних кристалів $\theta_{екс} > \theta_{теор}$, що зумовлено наявністю дефектів структури і мікропорушень. По уширенню кривих гойдання Δθ, визначалась густина дислокацій $N_д$, яка слугує кількісною оцінкою досконалості кристалів:

$$N_д = \Delta\theta^2 / 9.42b^2, \quad (2)$$

де $\Delta\theta = (\theta^2_{екс} - \theta^2_{теор})^{1/2}$, b – вектор Бюргерса.

З обчислень випливає, що середня густина дислокацій в кристалах *CdSb* знаходиться в межах $3 \cdot 10^2$ -$\cdot 10^3$ см$^{-2}$. Кількість різних дефектів структури залежить від умов вирощування і вмісту легуючих домішок.

Для більш чіткого уявлення про дислокаційну структуру найбільш досконалих кристалів *CdSb*, використовувався метод Ланга для тонких зразків, в яких $\mu t < 1$, μ – лінійний коефіцієт поглинання, t – товщина кристалу, метод маятникових смуг, а також динамічних осциляцій рентгенівських променів методом нахилу кристалу [8]. Для кристалів *CbSb* коефіцієнт поглинання μ становить~380см$^{-1}$, тому товщина зразків у методі Ланга не повинна перевищувати 50мкм. Дослідження дислокаційної структури кристалів проводились на клиноподібних і плоскопаралельних зразках. Клиноподібні і плоскопаралельні зразки готувались механічним шліфуванням з подальшим видаленням порушеного шару хіміко-механічним поліруванням і хімічним травленням. Вхідні поверхні зразків були перпендикулярними до кристалографічних напрямків [100], [001]. Зразки у формі клину мали кут ~2°. Кромка клину для зразків із вхідною площиною(100) збігалася з напрямом[010], для зразків з вхідною площиною (001), збігалася з напрямом [100]. На рис. 2,*а*,*б* представлені топограми маятникових смуг від клиноподібних зразків пластинчастих монокристалів *CbSb* легованих *Te* в кількості 0.005 ат. %, вирощених при швидкості 0.5 см/год.

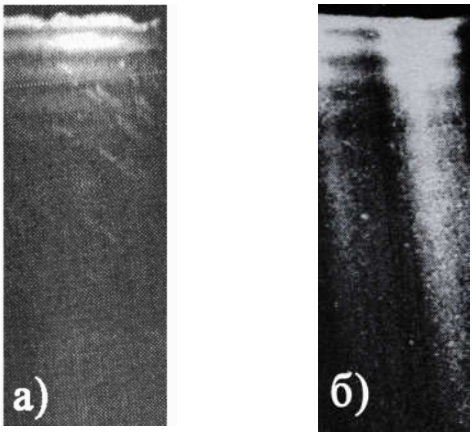
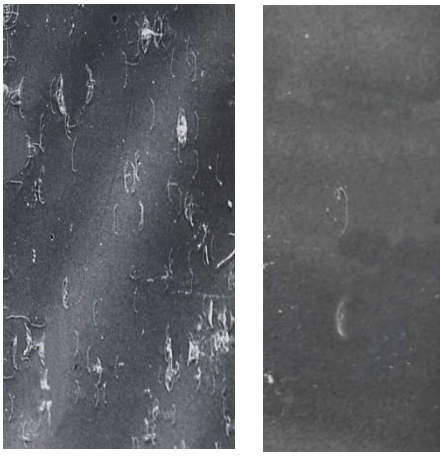


Рис. 2. Маятникові смуги від клиноподібних зразків пластинчатих кристалів CdSb.
а)- середня частина пластини, б)- край пластини. Мо Кα –випромінювання, відбивання (004). х*16.*

Наявність маятникових смуг і досить чітке їх зображення свідчить про високу структурну досконаліть цих кристалів, густина дислокацій є досить малою і вони близькі до бездислокаційних. На таких кристалах, як показано у працях [8, 9], можна отримати явище

динамічних осциляцій (Pendelosung) при дифракції *X*-Ray променів, а також спостереження динамічних осциляцій при дифракції X-Ray променів методом нахилу тонкого кристалу. Тонкі зразки $\mu t < 1$ *CbSb*, легованого *Te* в кількості 0.005 % ат. %, виготовлялись за допомогою спеціального способу, який полягав у тому, що на плоскопаралельній пластині з одного боку вишліфовувався проріз шириною 10 мм на глибину 1/3 товщини пластини. Після повороту пластини на 90° з протилежної сторони, вишліфовувався такий самий проріз на глибину 1/3 товщини пластини, внаслідок чого товщина "вікна" у центрі пластини (досліджуваного зразка становила 1/3 товщини пластини), а огранка (матриця) мала товщину 2/3 пластини. Обробка проводилась на абразивних порошках М-5 і доводилась на алмазних пластах АСМ-2/1 з остаточним видаленням пошкодженого шару шляхом хімічного травлення на глибину 30-50 мкм. Вхідні поверхні були перпендикулярними до кристалографічних напрямів [001], [100]. Такий спосіб виготовлення тонких зразків дав можливість уникнути деформацій при кріплені їх під час дослідження.



а) *б)*

Рис. 3. Топограми тонких пластинчатих зразків CdSb.
Відбивання (004), а- край зразка, б – центр зразка. х*12.*

На рис. 3 *а*,*б* наведено топограми від плоских зразків *CdSb*: 0.005 ат. % *Te* у Мо $K_{\alpha 1}$- випромінюванні з використанням відбивання (004). На топограмах спостерігаються дислокації у вигляді світлих ліній, середня густина яких не перевищує 10^2 лін/см^2. Контраст дислокацій максимальний, якщо вектори дифракції g і вектор Бюргерса b паралельні, і зникає, коли вони взаємно перпендикулярні. Зняття топограм від одного і того місця кристалу, з використанням різних відбивань, дало можливість встановити, що переважний напрямок дислокацій збігається з [010].

Від бездислокаційних місць кристалу *CdSb* (рис. 3*б*) методом нахилу кристалу (товщина кристалу зростає) були отримані динамічні осциляції при дифракції Мо$K_{\alpha 1}$–випромінювання (рис. 4). Відомо [4, 5], що для поглинаючого досконалого кристалу у симетричному випадку Лауе залежність інтегрального коефіцієнту відбивання від товщини у двохвильовому наближенні можна подати у такому вигляді:

$$R_H^y = \frac{\pi}{2}\exp\{-\mu_0 t/(\cos\theta_0\cos\alpha)\}\left\{\int_0^{2A_\perp} J_0(X)dx + I_0(2A_\perp k) - 1 + bc\left[\int_0^{2A_\parallel} J_0(x)dx + I_0(2A_\parallel k) - 1\right]\right\}, \quad (3)$$

де C =1 (cosθ) для σ(π) поляризації, $J_0(x)$ – функція Бесселя нульового порядку, $I_0(x)$ – модифікована функція Бесселя нульового порядку, $k = F_{Hi}/F_{Hr}$, b = 1 для неполяризованного падаючого випромінювання, $A = e^2\lambda|F_H|e^{-M}ct/mc^2V\cos\theta\cos\alpha$, F_H – структурний фактор. Інші позначення загальноприйняті. Для непоглинаючого кристалу функція R^y_H за великих значень аргументу $2A$ є періодичною з періодом, який дорівнює усередненій за поляризаціями екстинційній відстані:

$$\Lambda = 2\pi t(1+\cos 2\theta)^{-1} A_{\perp}^{-1}, \qquad (4)$$

Метод нахилу кристалу полягає у тому, щоб збільшити шлях променів у кристалі $t = t_o$ secα/cosθ повертанням його навколо нормалі до відбиваючих площин при збереженні умови дифракції. Основним критерієм виставлення кристалу була незмінність брегівського кута відбивання у процесі нахилу кристалу. За допомогою мікрометричних гвинтів проводився плавний нахил кристалу з точністю до 20 дугових хвилин, що дало можливість одержати експериментальну залежність інтенсивності симетричних лауевських відбивань від товщини кристалу *CdSb* (рис. 4).

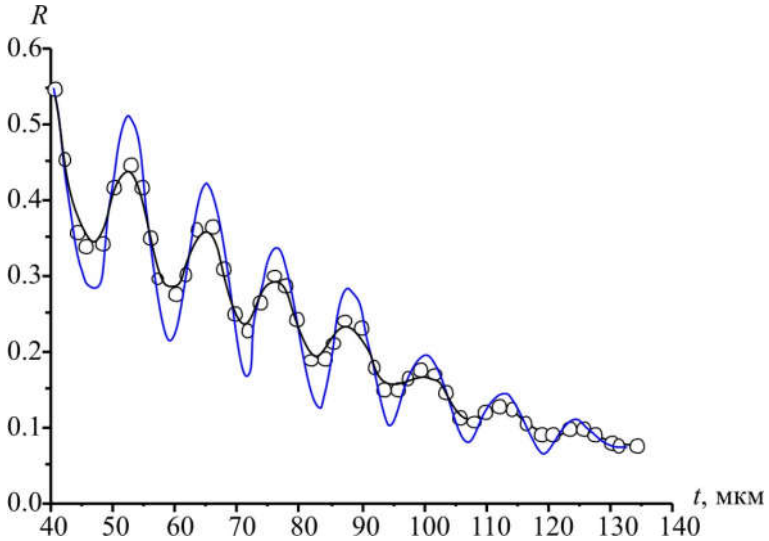


Рис. 4.Експериментальна та розрахункова залежності інтенсивностей від товщини кристалу CdSb. МоКα$_1$ - випромінювання, відбивання (004).

З рис. 4 видно, що із збільшенням товщини кристалу відбувається затухання осциляцій, що викликано поляризаційним ефектом. Чітко спостерігається зсув максимумів інтенсивності в тонку частину кристалу, а мінімумів – в область товстої частини кристалу. Порівнюючи експериментальні дані з розрахованими по формулі (3), бачимо добрий збіг положень максимумів і мінімумів.

Необхідно зазначити, що залежність $R^Y_H(t)$ є аперіодичною функцією і місцеположення екстремумів визначається з рівняння $dR^Y_H(t)/d(2A_{\perp}) = 0$. Координати екстремумів функції $R^Y_H(2A_{\perp})$ залежать від поглинання і поляризації падаючого на кристал випромінювання. Визначення з експерименту положення максимумів і мінімумів дає можливість визначити значення структурних амплітуд, використовуючи співвідношення:

$$|F_H| = \frac{2A^n}{t^n}\frac{V\cos\theta}{2r_0\lambda\exp\{-M\}} \qquad (5)$$

де t^n – виміряна товщина кристалу, яка відповідає n – му екстремуму функції $R^Y_H(t)$. При обчисленні за формулою (5) значення $|F_{004}|$ дорівнює 512.6 ± 0.4. Вимірювання проводилося за температури 293 К з врахуванням температурного множника $\exp\{-M\} = 0.981$. Для інших відбивань значення структурних амплітуд визначених з динамічних осциляцій при дифракції *X*-Ray методом нахилу кристалу *CdSb* дорівнюють: $F_{200} = 218.5 \pm 0.4$, $F_{020} = 246.8 \pm 0.2$, $F_{004} = 512.6 \pm 0.4$, $F_{040} = 353.7 \pm 0.5$. Визначені нами структурні амплітуди з динамічних осциляцій методом нахилу кристалу *CdSb* добре співпадають з теоретично розрахованими [10].

Монокристали *CdSb*: $0.003 \div 0.005$ ат. % *Te* були досить досконалими з густиною дислокацій від 10 до 100 лін/см^2 , які успішно можуть використовуватися для виготовлення термоелекричних приладів, інфрачервоних фільтрів, поверхні яких збігаються в основному з (100). У цьому напрямку [100] кристали-пластини є механічно найміцніші. Запропонований спосіб виготовлення тонких зразків дає можливість одержувати достовірну інформацію про структурну досконаліть монокристалів *CdSb*. Наявність маятникових смуг і динамічних осциляцій при дифракції *X*-Ray променів дає можливість стверджувати, що монокристали *CdSb* є майже бездислокаційними.

Висновки

За допомогою взаємодоповнюючих рентгенівських дифракційних методів визначено вміст легованих домішок $10^{-3} – 10^{-5}$ ат. %, які рівномірно розподіляються в монокристалах *CdSb* і густина дислокацій в них становить приблизно 10^2 см$^{-2}$, які можуть бути використані для виготовлення термоелектричних та оптичних пристроїв. На цих кристалах були одержані маятникові смуги і динамічні осциляції дифракції рентгенівських променів, що свідчить про їх високу досконаліть.

Література

1. Anisotropic thermoelectric batteries based on cadmium antimonide. / A.A. Ascheulov, I.V. Gutsul, A.I. Rarenko, N.K. Voronka // Journal of Thermoelectricity. – 1997. - № 3. – P.65-68.
2. Ащеулов А.А. Анизотропный термоелемент внутреннего оптического отражения. / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, А.И. Раренко // УФЖ. 1993. – Т.38. – С.923.
3. Ащеулов А.А.Исследование электродвижущей силы и коэффициента полезного действия анизотропных оптикотермоэлементов. / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, А.И. Раренко // УФЖ. – 1998. – Т.77. – №3. С.538-541
4. Ащеулов А.А. Координатно-чувствительный анизотропный датчик лазерного излучения. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, А.И. Раренко // – 1998. – №3. – С.42.
5. Ащеулов А.А. Метод «прозрачной стенки» для контроля лучистых потоков различной мощности.Технология и конструирование в электронной аппаратуре. / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, А.И. Раренко // Одесса. – 1999. - № 2-3. – С. 33-36.
6. Косенков Є.М. Дослідження структурної досконалості кристалів *CdSb* для термоелектричних перетворювачів взалежності від технології їх вирощування і легування. / Є.М. Косенков, А.І. Раренко, В.П. Шафранюк, І.І. Заєць // Термоелектрика. - 2004. - №3. – С.52-59.
7. Shafranyuk V. Tehnologicalconditionseffect on structural perfection $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals. / V. Shafranyuk, S. Dremlyuzhnko, S. Solodin, P. Fochuk // Functionalsmaterials. – 2017. – 24. – №4. – С.649-653.

8. Шафранюк В. Фрагменти кристалів та реальна структура в *CdTe*. Інформаційні технології, економіка та право: стан та перспективи розвитку. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції. / В. Шафранюк Чернівці. – 2014. –С.33.
9. Kato N. A theoretical study of pendellösung fringes. Part II. Acta Cryst. / N. Kato – 1961. – V.14. – pt 5. – p. 526-532.
10. Cromer D. T. Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. Acta Cryst. / D. T. Cromer. – 1965. – v.18. – №1. – p. 17-23.

Надійшла до редакції 29.12.2017

Шафранюк В.П. *доц., канд. физ.-мат. наук*,
Процак Т.В. *доц., канд. медицинских наук*

Высшее государственное учебное заведение Украины,
«Буковинский государственный медицинский университет»,
Театральная площадь, 2, г. Черновцы,58000, Украина
e-mail: Petro.gryg@yahoo.com

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ *CdSb* РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

В работе представлены результаты исследования структурного совершенства кристаллов CdSb с различной концентрацией примесей Te с использованием взаимодополняющих рентгенодифракционных методов, и установлено, при какой концентрации эти кристаллы являются достаточно совершенными. Доказательством их высокого структурного совершенства служит то, что с помощью их были получены маятниковые полосы и динамические осцилляции интенсивности рентгеновского излучения. Такие совершенные кристаллы с определенным содержанием примесей, могут быть успешно использованы для создания термоэлектрических приборов. Библ. 10, Рис. 4.

Ключевые слова: примеси *Te*, рентгенодифракционные методы, маятниковые полосы, дислокация, динамические осцилляции интенсивности, кривые качания, клинообразные образцы.

Shafraniuk V.P. *Docent, cand. phys.-mate sciences,*
Protsak T.V. *Docent, cand. medical sciences.*

Higher State Educational Institution of Ukraine“Bukovinian
State Medical University”, 2, Theatre Square, Chernivtsi, 58000, Ukraine;
e-mail: Petro.gryg@yahoo.com

RESEARCH ON STRUCTURAL PERFECTION OF *CdSb* THERMOELECTRIC MATERIALS USING X-RAY DIFFRACTION METHODS

In this paper, the results of research on structural perfection of CdSb crystals with different concentration of Te impurities using complementary X – ray diffraction methods are presented and it is established at which concentration these crystals are sufficiently perfect. The proof of their high structural perfection is that they were used to obtain Pendellösung fringes, dynamic oscillations of X-ray beams. Such perfect crystals with a certain content of impurities can be successfully used to create thermoelectric devices. Bibl. 10, Fig. 4.

Key words: *Te* impurities, X-ray diffraction methods, Pendellösung fringes, dislocation, dynamic oscillations of intensity, rocking curves, wedge-like samples.

References

1. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I., Voronka N.K. (1997). Anisotropic thermoelectric batteries based on cadmium antimonide. *J.Thermoelectricity*, 3, 65-68.
2. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. (1993). Anisotropnyi termoelement vnutrennego opticheskogo otrazheniia [Anisotropic thermoelement of internal optical reflection]. *Ukrainian J. of Physics*, 38(6), 923 [in Russian].
3. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. (1998). Issledovaniie eletrodvizhushchei sily i koeffitsienta poleznogo deistviia anisotropnykh optikotermoelementov [Research on the electromotive force and efficiency of anisotropic optothermoelements]. *Ukrainian J. of Physics*, 77(3), 538-541 [in Russian].
4. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. (1998). Koordinatno-chuvstvitelnyi anizotropnyi datchik lazernogo izlucheniia [Coordinate-sensitive anisotropic sensor of laser radiation]. *Tekhnologiia i Konstruirovaniie v Elektronnoi Apparature*, 3, 42 [In Russian].
5. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Rarenko A.I. (1999). Metod “prozrachnoi stenki” dlia kontrolia luchistykh potokov razlichnoi moshchnosti [The “transparent wall” method for control of radiant fluxes of various power]. *Tekhnologiia i Konstruirovaniie v Elektronnoi Apparature,* 2-3, 33-36 [In Russian].
6. Kosenkov E.M., Rarenko A.I., Shafraniuk V.P., Zaiets I.I. (2004). Research on structural perfection of CdSb crystals for thermoelectric converters depending on the technology of their growth and doping. *J.Thermoelectricity*, 3, 52-59.
7. Shafraniuk V., Dremliuzhenko S., Solodin S., Fodchuk P. (2017). Technological conditions’ effect on structural perfection of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ crystals. *Functional Materials,* 24(4), 649-653.
8. Shafraniuk V. (2014). Maiatnykovi polosy v krystalakh i realna struktura CdTe [Pendellösung fringes in crystals and real structure in *CdTe*.] Materialy mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii “Informatsiini tekhnologii, ekonomika i pravo: stan ta perspektyvy rozvytku” – *Proc. of international scientific and practical conference “Information technologies, economics and justice: state-of-the art and development prospects”* (Chernivtsi, 2014). [in Ukrainian].
9. Kato N. (1961). A theoretical study of Pendellösungfringes. Part II. *Acta Cryst*., 14 (5), 526-532.
10. Cromer D. T. (1965). Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Cryst*., 18(1), 17-23.

Subminited 29.12.2017

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А. *док. техн. наук.*[1,2], **Ромака Л.П.** *канд. хім. наук.*[3], **Рогль П.-Ф.** *док. фізики*[4], **Ромака В.В.** *док. техн. наук.*[2,4], **Стадник Ю.В.** *канд. хім. наук.*[3], **Горинь А.М.** *канд. хім. наук.*[3], **Романів І.М.**[3], **Опірський І.Р.** *канд. техн. наук.*[2]

[1]Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Я.С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна, *e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua*;
[2]Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна, *e-mail: vromakal@gmail.com*;
[3]Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна, *e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua*;
[4]Віденський університет, вул. Верінгерштрасе, 42, Відень, А-1090, Австрія, *e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at.*

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Досліджено особливості електронної та кристалічної структур термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, в основі яких одночасне генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано механізм генерування структурних дефектів донорної природи та відповідної донорної зони ε_D^2 в n-ZrNiSn як результат зайняття атомами Ніетраедричних пустот структури (вакансій). Заміщення в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ в позиції 4c атомів Ni на Rhгенерує структурні дефекти акцепторної природи та породжує у забороненій зоні домішкову акцепторну зону ε_A^1, що разом з існуючою донорною зоною ε_D^2 робить напівпровідник сильно легованим та сильно компенсованим. Встановлена залежність ширини забороненої зони ε_g n-ZrNiSn та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ від концентрації атомів Ніутетраедричних пустотах, а також у випадку появи вакансій у позиції 4a атомів Zr при генеруванні акцепторної зони ε_A^2. Бібл. 10, Рис. 8.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

При дослідженні напівпровідникового термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ [1] виявлено цікаву особливість поведінки рівня Фермі ε_F у залежності від температури та концентрації домішкових атомів *Rh*, якими легували базовий напівпровідник *n-ZrNiSn* при оптимізації кінетичних характеристик для отримання максимальної ефективності

перетворення теплової енергії в електричну [2]. Це дозволило авторам висунути припущення, що, або в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ одночасно з акцепторами ε_A генеруються донори ε_D^2 невідомого походження з більшою, ніж у акцепторів, енергією іонізації, або ці донори ε_D^2 існують вже у базовому напівпровіднику *n-ZrNiSn*. Причому механізм генерування донорів ε_D^2 відрізняється від механізму «апріорного легування» [3], згідно з яким кристалічна структура сполуки *ZrNiSn* (стр.тип *MgAgAs*, пр. група $F\bar{4}3m$ [4]) є невпорядкованою у результаті часткового, до 1% ($z = 0.01$), заповнення атомами *Ni* ($3d^84s^2$) позиції 4*a* атомів *Zr* ($4d^25s^2$), що генерує донори ε_D^1(у *Ni* більше *d*-електронів).

В [1] встановили, що в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за температури $T = 80$ К та найменшої концентрації *Rh* ($x = 0.005$) знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ є додатним, оскільки заміщення атомів *Ni* на *Rh*($4d^85s^1$) генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи (у *Rh* менше *s*-електронів), а рівень Фермі ε_F розташовується поблизу валентної зони ε_V. У напівпровіднику така зміна знаку $\alpha(x)$ відбувається, коли, наприклад, концентрація акцепторів перевищує концентрацію донорів за умови близьких значень їх енергій іонізації, або, коли енергія іонізації донора є більшою, ніж акцептора, а температура є достатньою для іонізації акцепторів і замала для переходу електрона у зону провідності (іонізації донора) [5]. У свою чергу, поведінка рівня Фермі $\varepsilon_F ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ за температури $T = 80$ К – класична реакція напівпровідника *n*-типу провідності, легованого акцепторами, що робить його сильно легованим та сильно компенсованим [5]. Зазначимо, що подібними були поведінки рівня Фермі ε_F та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x) ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ і за більших концентрацій *Rh*, зокрема, для $x = 0.01$ та $x = 0.03$.

Однак, в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x = 0.005$, $x = 0.01$ та $x = 0.03$ при підвищенні температури, $T_{\text{inv.}} \geq 254$ К, $T_{\text{inv.}} \geq 295$ К та $T_{\text{inv.}} \geq 362$ К, відповідно, знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ ставав від'ємним (як в *n-ZrNiSn*[3]). Це означає, що за цих концентрацій *Rh* рівень Фермі ε_F термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ з ростом температури дрейфує від валентної зони ε_V (низькі температури) до зони провідності ε_C (високі температури), перетинаючи при цьому середину забороненої зони ε_g (повна компенсація напівпровідника) за температур $T_{\text{inv.}} \approx 254$ К, $T_{\text{inv.}} \approx 295$ К та $T_{\text{inv.}} \approx 362$ К. І це при тому, що концентрація акцепторів набагато перевищує концентрацію донорів ε_D^1 «апріорного легування» [3] *n-ZrNiSn*. Така поведінка рівня Фермі ε_F $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ показує, що у кристалі одночасно з акцепторами ε_A присутні донори ε_D^2 невідомого походження з більшою, ніж в акцепторів, енергією іонізації, а зміна температури приводить до зміни ступеню компенсації (співвідношення іонізованих акцепторів та донорів) напівпровідникового термоелектричного матеріалу.

Автори [1] окреслили найбільш ймовірні варіанти просторового розташування атомів в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, що породжує у кристалі акцептори та донори. Зокрема, термодинамічні розрахунки показали, що енергетично доцільним є зайняття атомами *Rh* кристалографічної позиції 4*c* атомів *Ni*, що генерує структурні дефекти акцепторної природи, та акумулювання частини атомів *Ni* у тетраедричних пустотах, що породжує структурні дефекти донорної природи. Однак, цієї інформації виявилося замало для остаточного розуміння механізму генерування донорів ε_D^2, оскільки результати термодинамічних розрахунків безпосередньо стосуються структурних досліджень $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ і не дають можливості прив'язати їх до електрокінетичних досліджень [1].

Запропонована робота розв'язує дану проблему. На основі розрахунків розподілу густини електронних станів (DOS) для всіх можливих варіантів просторового розташування атомів у вузлах елементарної комірки та у міжвузлях $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ знайдено механізм

генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які породжують у забороненій зоні відповідні енергетичні рівні (зони) ε_A та ε_D[2], а також узгоджуються з результатами кінетичних досліджень [1].

Методики досліджень

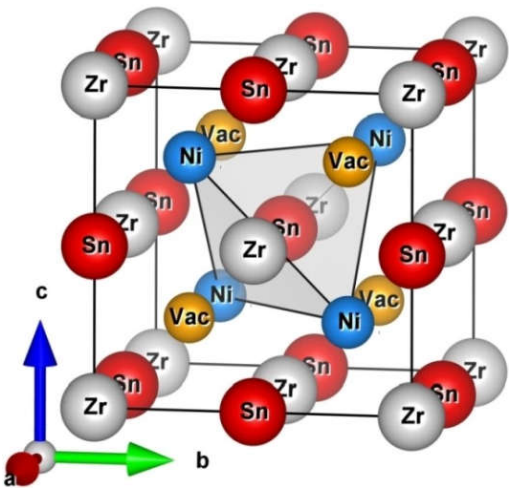
Розрахунки електронної структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ проведено методом Карінга-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [6]. Використовували значення постійної елементарної комірки у *k*-просторі розміром $10 \times 10 \times 10$ та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [7]. Ширина енергетичного вікна становила 22 еВ, а точність розрахунку положення рівня Фермі ε_F становила ± 8 меВ для 1000 значень енергії.

Дослідження електронної структури$ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

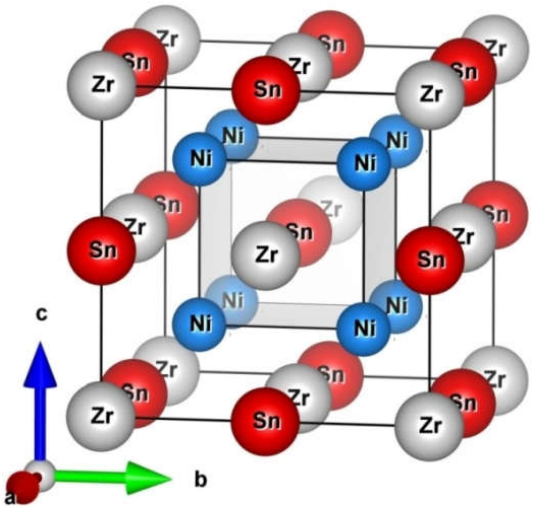
Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F, ширини забороненої зони ε_g, а також кінетичних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) для кількох варіантів просторового розташування атомів у вузлах елементарної комірки (або їхньої відсутності – вакансій) та у міжвузлях.

а) В «ідеальній» (упорядкованій) моделі структури *n-ZrNiSn* (рис. 1*а*) атоми займають позиції у відповідності до структурного типу *MgAgAs* [4]. Легування *n-ZrNiSn* акцепторною домішкою *Rh* (заміщення у позиції 4*c* атомів *Ni*), генерує структурні дефекти акцепторної природи та породжує домішкову акцепторну зону ε_A[1]. Таке легування змушує рівень Фермі ε_F дрейфувати від зони провідності ε_C до валентної зони ε_V, яку він перетне за концентрації $x \approx 0.05$ (рис. 2): відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона [5, 8]).

Розрахунки показують, що за найменших концентрацій атомів *Rh* густина електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ спочатку зменшиться, проходячи через мінімум при перетині ε_F середини забороненої зони $\varepsilon_g(x \approx 0.025)$, а далі монотонно зростатиме. Окрім того, при перетині рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони ε_gта при подальшому дрейфі у напрямі валентної зони ε_V зміниться тип провідності $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ через зміну ступеня компенсації (дірки стануть основними носіями струму) та зменшуватиметься ширина забороненої зони ε_g.



а)



б)

Рис. 1. Перетворення кристалічної структури сполуки ZrNiSn (а) в $ZrNi_2Sn$(б) при акумулюванні надлишкових атомів Niy тетраедричних пустотах структури (зайняття Vac атомами Ni).

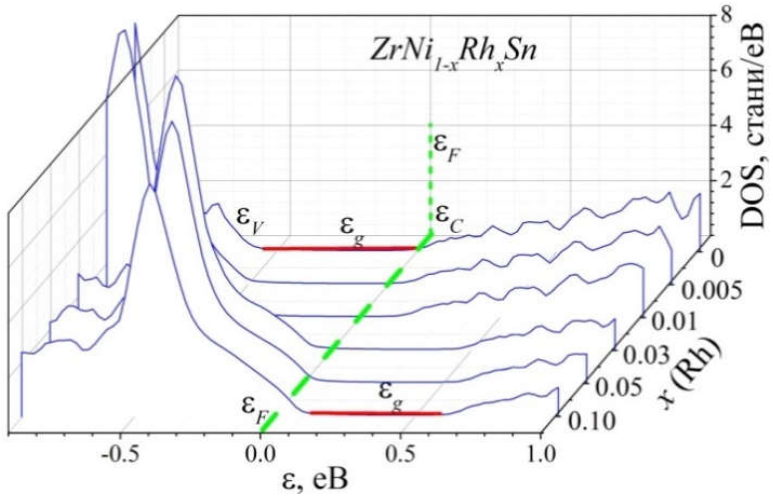


Рис. 2. Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для «ідеальної» (упорядкованої) моделі структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Модель електронної структури $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ (рис. 2), розрахована на основі впорядкованої кристалічної структури (рис. 1*а*), не може бути взята за основу при аналізі результатів електрокінетичних досліджень [1], оскільки в принципі не передбачає появи донорів, наявність яких доводять результати експерименту.

б) У роботах [9, 10] автори вперше звернули увагу на особливості кристалічної структури *ZrNiSn*, які ведуть до суттєвого перерозподілу густини електронних станів DOS та дослідили їх (рис. 3).

За результатами експериментальних досліджень [1] встановлено, що в електропровідності $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, $x \geq 0.01$, беруть участь електрони, які у моделі «апріорного легування» [3] за таких концентрацій *Rh* мають бути відсутніми через упорядкування структури. Це змушує більш детально розглянути механізм генерування структурних дефектів

донорної природи. Особливістю кристалічної структури *ZrNiSn* є наявність тетраедричних пустот (рис. 1*a*), які займають ~24 % об'єму елементарної комірки.

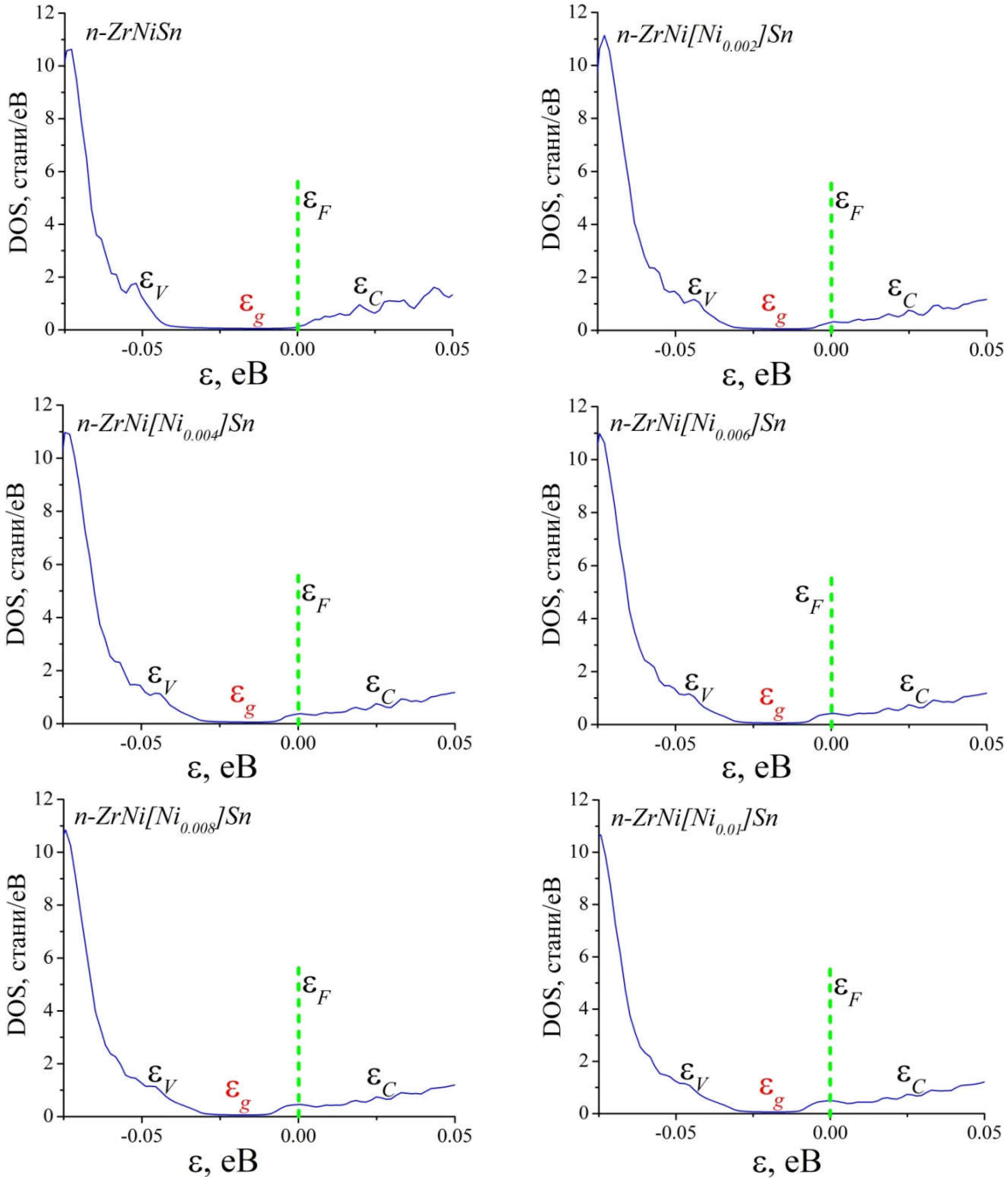


Рис. 3.Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $ZrNi[Ni_y]Sn$.

Автори [9, 10] виявили ефект акумулювання додаткових атомів Ni_{1+y} (надалі $[Ni_y]$) у пустотах структури *ZrNiSn* без зміни структури до концентрацій $y \leq 0.30$, а формула сполуки трансформується в $ZrNi[Ni_y]Sn$.

З іншого боку, аналіз діаграми фазових рівноваг системи *Zr-Ni-Sn* показав, що поруч зі сполукою *ZrNiSn* існує *споріднена* сполука $ZrNi_2Sn$ (стр. тип $MnCu_2Al$, пр. група $Fm\bar{3}m$ [4]). Під терміном «*споріднена*» розуміють наступне. Якщо припустити, що тетраедричні пустоти в

структурі *ZrNiSn* (рис. 1*а*) займають атоми *Ni* і розглядати пустоту як вакансію (Vac) кристалографічної позиції 4*d* структури $ZrNi_2Sn$ (рис. 1*б*), то зайняття атомами [Ni_y] позиції 4*d* (заповнення вакансії) змінить симетрію кристалу, а за певних концентрацій *Ni* утвориться сполука $ZrNi_2Sn$. У даному контексті важливо зазначити, що через різну симетрію сполук *ZrNiSn* та $ZrNi_2Sn$ між ними не існує неперервного твердого розчину [4]. Це означає, що до концентрацій $y \le 0.30$ атоми [Ni_y] генерують структурні дефекти донорної природи в *ZrNiSn*, а за більших концентрацій ($y > 0.30$) вже у структурі сполуки $ZrNi_2Sn$ додаткові атоми *Ni* будуть заповнювати кристалографічну позицію 4*d*. Виявилося також, що ширина забороненої зони ε_g $ZrNi[Ni_y]Sn$ залежить від концентрації [Ni_y] у пустотах.

На рис. 3 показано результати уточненого розрахунку *DOS* $ZrNi[Ni_y]Sn$. Річ у тому, що в [9, 10] при розрахунках DOS ширина енергетичного вікна становила 16 еВ, що є недостатньою величиною для отримання вичерпної інформації про розподіл густини електронних станів. З цієї причини ми провели розрахунки DOS $ZrNi[Ni_y]Sn$ для ширини енергетичного вікна у 22 еВ, результати яких показано на рис. 3. Можемо бачити, що в *n-ZrNiSn* рівень Фермі ε_F розташований біля зони провідності ε_C, а за найменших концентрацій *Ni* у позиції 4*d* поблизу зони ε_C формується донорна зона ε_D^2, на якій розташовується ε_F. Таке легування супроводжується зменшенням ступеню компенсації та ширини забороненої зони ε_g термоелектричного матеріалу (рис. 4).

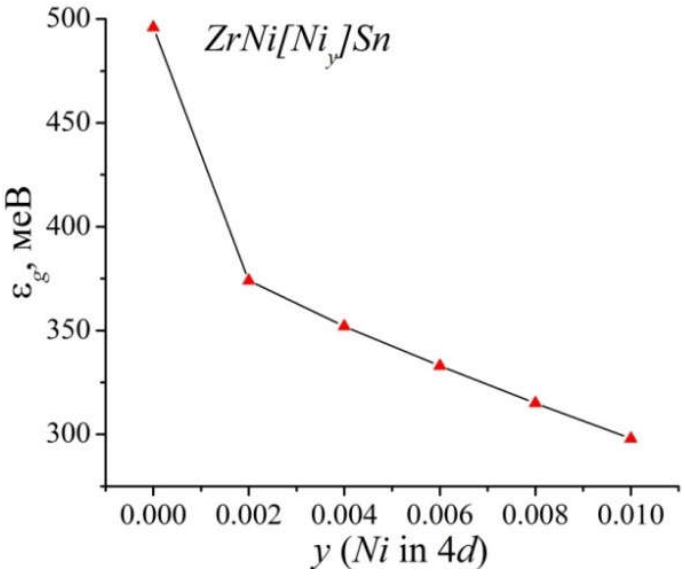


Рис. 4. Зміна значень ширини забороненої зони $\varepsilon_g ZrNi[Ni_y]Sn$.

При збільшенні концентрації [Ni_y] рівень Фермі ε_F перетне дно зони провідності ε_C: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал (перехід Андерсона) [5,8]. Зазначимо, що в експериментальних дослідженнях [1] сильне легування *n-ZrNiSn* домішкою *Rh* також приводило до зменшення (у ~2.5 рази) значень ширини забороненої зони ε_g $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$.

Важливо уточнити, що в експериментальних дослідженнях ступінь компенсації визначається як співвідношення іонізованих акцепторів та донорів, а сам процес іонізації (перехід носіїв у зони неперервних енергій) залежить від температури (енергії носія). У випадку розрахунків, *apriori* приймають, що акцептори іонізовані, тому ступінь компенсації визначається як відношення концентрацій акцепторів та донорів. Окрім того, під терміном «ширина забороненої зони» ε_g ми розуміємо енергетичну щілину між вершинами зон

неперервних енергій, а не між порогами рухливості [8] цих зон або «хвостами» зон [5].Таким чином, зайняття атомами *Ni* тетраедричних пустот ([Ni_y]) структури сполуки *ZrNiSn* є ефективним механізмом генерування структурних дефектів донорної природи, зменшуючи одночасно значення ширини забороненої зони ε_g та ступінь компенсації.

в). У третій моделі досліджено вплив на розташування рівня Фермі ε_F та значення ε_g заміщення атомів *Ni* на *Rh* у кристалографічній позиції 4*c* за наявності у тетраедричних пустотах різних концентрацій атомів *Ni*: $ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn$ (рис. 5) і $ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn$ (рис. 6).

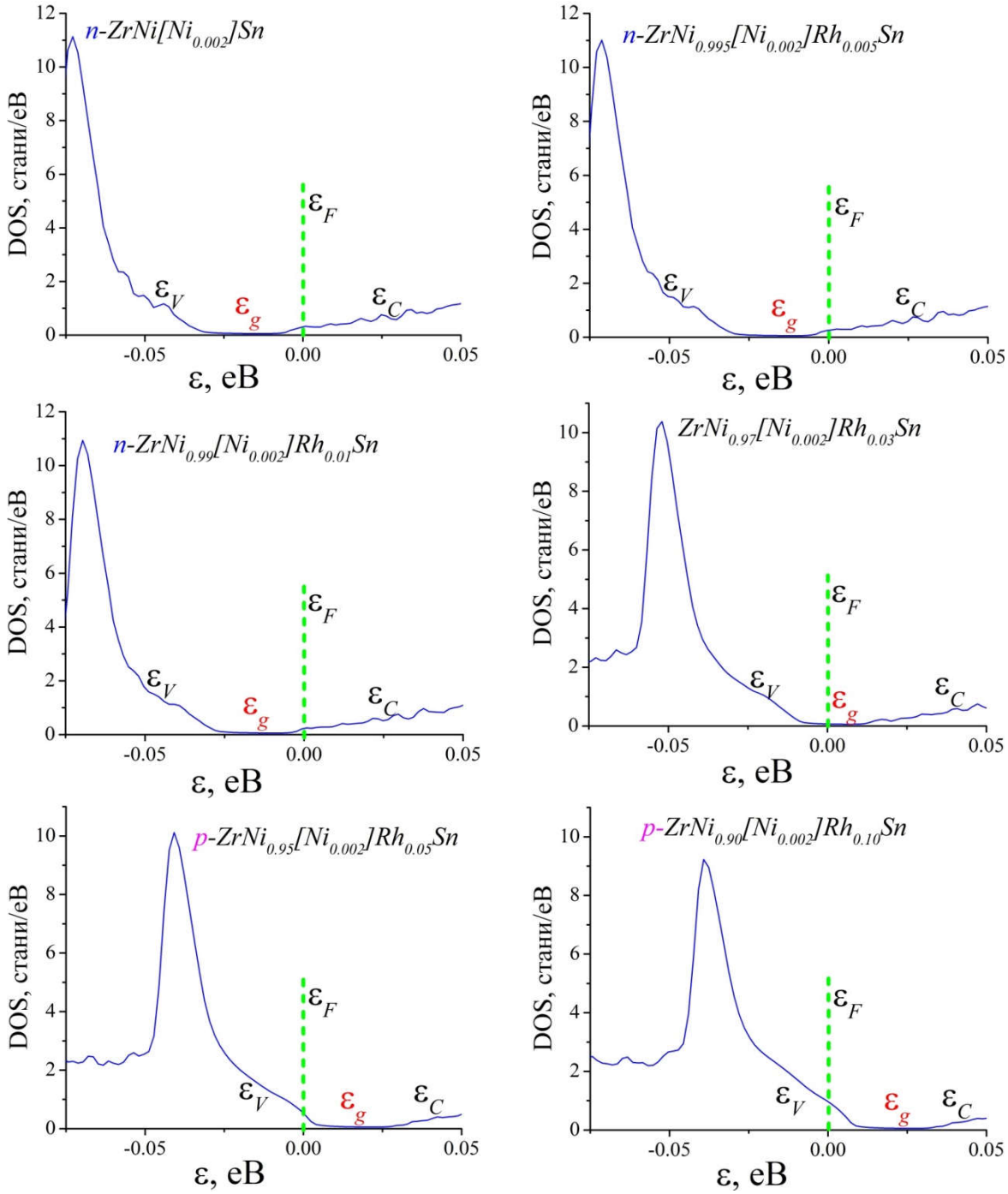


Рис. 5.Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn$.

Як видно з рис. 5, в $ZrNi[Ni_{0.002}]Sn$ рівень Фермі ε_F розташований у донорній зоні ε_D[2] поблизу дна зони провідності ε_C. Уведення в $ZrNi[Ni_{0.002}]Sn$ найменшої в експерименті концентрації домішки *Rh* ($x = 0.005$) генерує структурні дефекти акцепторної природи та

домішкову акцепторну зону ε_A[1], що не приводить до помітного руху рівня Фермі ε_F від зони провідності у глибину забороненої зони ε_g.В експериментальних дослідженнях при іонізації акцепторів та донорів електропровідність $ZrNi_{0.995}Rh_{0.005}[Ni_{0.002}]Sn$ визначатимуть електрони, що обумовить від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$. Подібним чином веде себе рівень Фермі ε_F і за більших концентрацій домішки *Rh* в $ZrNi_{0.99}Rh_{0.01}[Ni_{0.002}]Sn$.

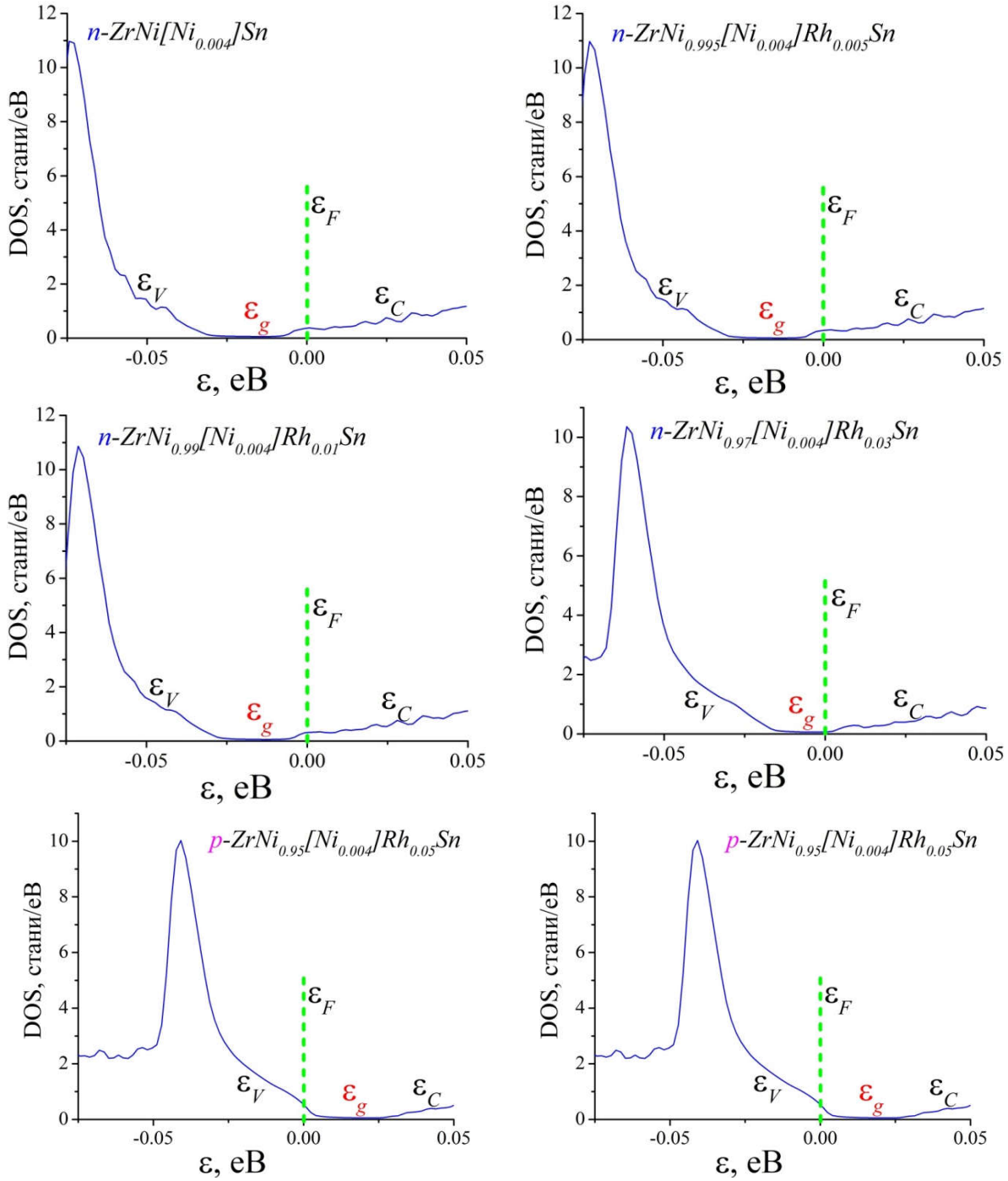


Рис. 6.Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn$.

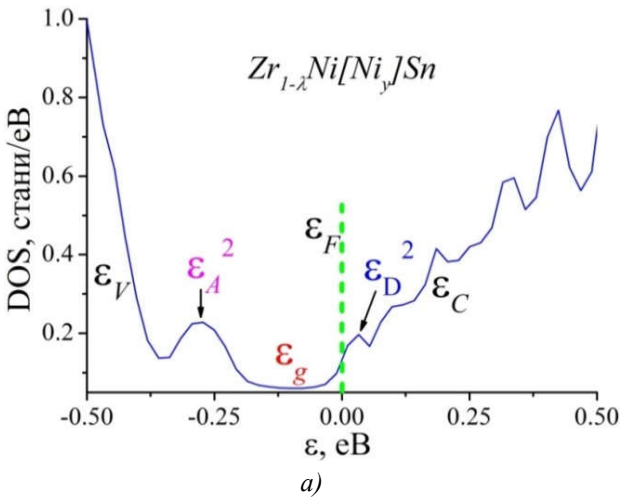
У випадку $ZrNi_{0.97}Rh_{0.03}[Ni_{0.002}]Sn$ рівень Фермі ε_F розташовується поблизу середини забороненої зони ε_g, а знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ є надзвичайно чутливий до найменших змін ступеню компенсації напівпровідника. І лише за співвідношення концентрацій *Ni*/*Rh*

термоелектричного матеріалу $ZrNi_{0.95}Rh_{0.05}[Ni_{0.002}]Sn$ рівень Фермі ε_F підійде до стелі валентної зони ε_V, що приведе до інверсії типу електропровідності, а основними носіями струму стануть дірки. При збільшенні концентрації домішки *Rh* ($x = 0.10$) рівень Фермі ε_F перетне валентну зону ε_V, а провідність $ZrNi_{0.90}Rh_{0.10}[Ni_{0.002}]Sn$ буде носити металічний характер (відбудеться перехід Андерсона [5, 8]). Зазначимо, що отримані результати розрахунку поведінки рівня Фермі ε_F, ширини забороненої зони ε_g, коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.002}]Sn$ співпадають з результатами експериментальних досліджень[1].

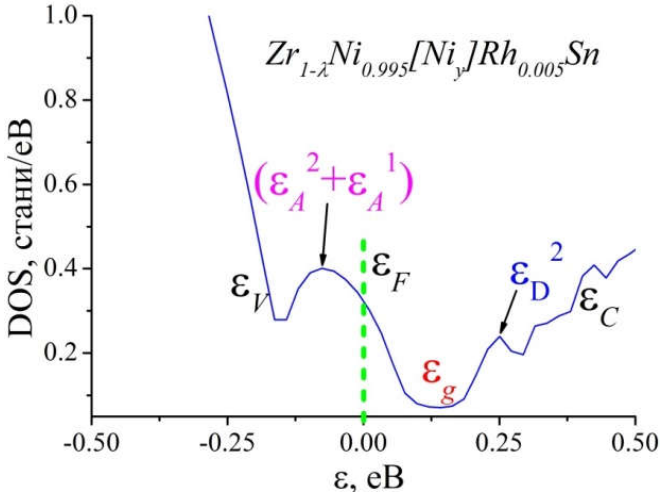
Для порівняння наведемо результати розрахунку DOS для більшої концентрації атомів *Ni* ($y = 0.004$) у тетраедричних пустотах (рис. 6). Так, через значну концентрацію генерованих структурних дефектів донорної природи та відсутності домішкових атомів *Rh* рівень Фермі $\varepsilon_F ZrNi[Ni_{0.004}]Sn$ розташовується в утвореній донорній зоні ε_D^2, яка злилася з дном зони провідності ε_C, утворивши «хвіст» зони [5] (або поріг рухливості [8]). При збільшенні концентрації *Rh* до значень $x = 0.005 – 0.03$, відбудеться нейтралізація донорів і зросте ступінь компенсації $ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn$, що змусить рівень Фермі ε_F вийти з домішкової донорної зони ε_D^2 та дрейфувати у напрямі середини забороненої зони ε_g. Інверсія типу провідності $ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn$ відбудеться за концентрацій *Rh* $x \geq 0.05$, коли основними носіями стануть дірки. Зазначимо, що поведінка рівня Фермі ε_F у моделі $ZrNi_{1-x}Rh_x[Ni_{0.004}]Sn$ відрізняється від результатів експерименту [1].

г). Розглянемо ще один варіант просторового розташування атомів у *ZrNiSn* та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, який демонструє механізми генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, а також дозволяє ефективно керувати положенням рівня Фермі ε_F та шириною забороненої зони ε_g термоелектричного матеріалу. Нагадаємо, що механізм «апріорного легування» *n-ZrNiSn* [3] передбачає наявність вакансій у кристалографічній позиції 4*a* атомів *Zr*, які зайняті атомами *Ni*, генеруючи при цьому донорну зону ε_D^1.Ми поцікавилися тим, яким чином буде змінюватися DOS, положення рівня Фермі ε_F та ширина забороненої зони ε_g в *n-ZrNiSn* та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ у випадку, якщо вакансії (λ) у позиції 4*a* атомів*Zr* не зайняті атомами *Ni*, однак частина атомів *Ni* заповнить тетраедричні пустоти структури ($[Ni_y]$).

На рис. 7 наведено результати розрахунку DOS для $Zr_{1-\lambda}Ni[Ni_y]Sn$ (*а*) та $Zr_{1-\lambda}Ni_{1-x}Rh_x[Ni_y]Sn$(*б*) за наявності вакансій (λ) у позиції 4*a* атомів *Zr*, а також атомів *Ni* у позиції 4*d* ($[Ni_y]$). В обох випадках концентрація вакансій в 4*a*та атомів *Ni*в 4*d* є однаковою: $\lambda = 0.0016$, $y = 0.0018$.



а)



б)

Рис. 7.Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS $Zr_{1-\lambda}Ni[Ni_y]Sn$ (а) та $Zr_{1-\lambda}Ni_{1-x}Rh_x[Ni_y]Sn$ (б) за концентрацій: λ=0.0016 таy=0.0018.

У випадку $Zr_{1-\lambda}Ni[Ni_y]Sn$ вакансії генерують у забороненій зоні енергетичні акцепторні рівні, а поблизу валентної зони ε_V (рис. 7*а*) сформувалася акцепторна зона $\varepsilon_A{}^2$. У той же час атоми *Ni* упозиції 4*d* генерують донорні рівні, а поблизу зони провідності ε_C з'являється донорна зона $\varepsilon_D{}^2$. Оскільки концентрація донорів (y = 0.0018) є більшою, ніж концентрація акцепторів (λ = 0.0016), рівень Фермі ε_F зафіксований у донорній зоні $\varepsilon_D{}^2$.

Наявність вакансій у позиції 4*a*(λ) атомів *Zr*, як і атомів *Ni* у тетраедричних пустотах структури приводить до зменшення значень ширини забороненої зони ε_g*n-ZrNiSn* (як в експерименті [1]) та є механізмом генерування дефектів акцепторної та донорної природи. На рис. 8 показано залежність ширини забороненої зони ε_g $Zr_{1-\lambda}Ni[Ni_{0.002}]Sn$ від концентрації вакансій (λ). Видно, що значення ε_g зменшуються від значень $\varepsilon_g(y = 0.002) = 244$ меВ до $\varepsilon_g(y = 0.003) = 220$ меВ та $\varepsilon_g(y = 0.01) = 146$ меВ.

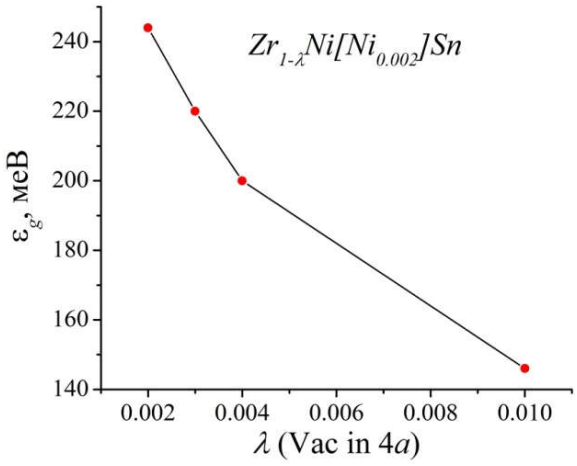


Рис. 8.Зміна значень ширини забороненої зони ε_g в $Zr_{1-\lambda}Ni[Ni_{0.002}]Sn$.

Збільшивши концентрацію донорів у *n-ZrNiSn* шляхом збільшення концентрації *Ni* в тетраедричних пустотах до y = 0.003, можна загальмувати зменшення значень ширини забороненої зони $\varepsilon_g Zr_{1-\lambda}Ni[Ni_{0.003}]Sn$, наприклад, від значень $\varepsilon_g(y = 0.002)$ = 249 меВ до $\varepsilon_g(y = 0.003)$=226 меВ. Зазначимо, що в представленому на рис. 7*а* розрахунку DOS у напівпровіднику $Zr_{1-\lambda}Ni[Ni_y]Sn$, λ=0.0016 та y = 0.0018, ширина забороненої зони ε_g = 252 меВ.

У випадку термоелектричного матеріалу $Zr_{1-\lambda}Ni_{0.995}Rh_{0.005}[Ni_{0.0018}]Sn$, λ=0.0016, рівень Фермі ε_F вийшов з донорної зону $\varepsilon_D{}^2$ (рис. 7*б*) та розташувався на краю акцепторної зони, сформованої двома зонами $\varepsilon_A{}^1$ та $\varepsilon_A{}^2$. Видно, що в $Zr_{1-\lambda}Ni_{0.995}Rh_{0.005}[Ni_{0.0018}]Sn$ донорна зона така ж, як у випадку $Zr_{1-\lambda}NiSn$, а акцепторна зона стала більш потужною через більшу концентрацію акцепторів ($\varepsilon_A{}^1$ та $\varepsilon_A{}^2$). Така трансформація акцепторної зони зрозуміла, оскільки у напівпровідниковому термоелектричному матеріалі одночасно існує два механізми генерування акцепторів:

– заміщення атомів *Ni* на *Rh*у позиції 4*c* (генерування акцепторної зони $\varepsilon_A{}^1$);

– наявність вакансій (λ) у позиції 4*a* атомів *Zr* (генерування акцепторної зони $\varepsilon_A{}^2$) .

Представлений підхід моделювання енергетичних рівнів (зон) у забороненій зоні напівпровідникового термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ демонструє надзвичайну чутливість його фундаментальних параметрів, зокрема, положення рівня Фермі ε_F, густину станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, ширину забороненої зони ε_g тощо від найменших структурних змін матеріалу. З іншого боку, ймовірність існування значного числа вакансій у багатокомпонентній сполуці за наявності домішкових атомів невеликого розміру є незначною.

Висновки

Проведені дослідження свідчать про складні зміни у кристалічній та електронній структурах напівпровідникового термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, основу яких визначає одночасне генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано механізм генерування структурних дефектів донорної природи та відповідної донорної зони $\varepsilon_D{}^2$ в *n-ZrNiSn* як результат розміщення атомів *Ni* в тетраедричних пустотах (вакансіях). Заміщення в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ в позиції 4*c* атомів *Ni* на *Rh* генерує структурні дефекти акцепторної природи та породжує у забороненій зоні домішкову акцепторну зону $\varepsilon_A{}^1$, що разом з існуючою донорною зоною $\varepsilon_D{}^2$ робить напівпровідник сильно легованим та сильно компенсованим. Встановлено залежність ширини забороненої зони ε_g*n-ZrNiSn* та $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ від концентрації *Ni* у тетраедричних пустотах ([Ni_y]), а також у випадку появи вакансій у позиції 4*a* атомів *Zr*, що узгоджується з результатами експерименту [1]. Отримані результати дозволять цілеспрямовано оптимізувати характеристики термоелектричного матеріалу для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну [2].

Робота виконана у рамках грантів МОН України (№ 0118U003609) та Austrian BMWFW ErnstMachgrant (ICM-2017-06580).

Література

1. Ромака В.А., Ромака Л.П.,Рогль П.-Ф., Ромака В.В., Стадник Ю.В, Горинь А.М., Опірський І.Р. Особливості механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, Термоелектрика, № 5, 24-40 (2017).
2. Анатычук Л.И.Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев, Наукова думка, 1979, 768 с.

3. Romaka V.A.,Fruchart D., HlilE. K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Krayjvskii R.V. Features of an Intermetallic *n-ZrNiSn* Semiconductor Heavily Doped with Atomsof Rare-EarthMetals,Semiconductors, 44(№ 3), 293–302 (2010).
4. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. Львів, Львівська політехніка, 2015, 224 с.
5. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. Москва, Наука, 1979, 416 с.
6. 6.Schroter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, Phys. Rev. B 52, 188–209 (1995).
7. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated Electronic Properties of Metals, NY, 1978, 348 P.
8. Мотт Н.,Дэвис Т. Электронные процессы в некристаллических веществах, Москва, Мир, 1982, 368 с.
9. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., KraiovskiiV.Ya., and Goryn' A.M. Effect of the Accumulation of Excess *Ni* Atoms in the Crystal Structure of the Intermetallic Semiconductor *n-ZrNiSn*, Semiconductors, 47(№ 7), 892–898 (2010).
10. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarites of Structural defects in ordering *Zr*- and *Hf*- Containing Heusler and Half-heusler Stannides, Intermetallics, 35, 45-52 (2013).

Надійшла до редакції 11.12.2017

Ромака В.А. *док. техн. наук.*[1,2], **Ромака Л.П.** *канд. хим. наук.*[3],
Рогль П.-Ф. *док. физики*[4], **Ромака В.В.** *док. техн. наук.*[2,4],
Стадник Ю.В. *канд. хим. наук.*[3], **Горинь А.М.** *канд. хим. наук.*[3],
Романив И. М.[3],**Опирский И.Р.** *канд. техн. наук.*[2]

[1]Институт прикладных проблем механики и математики
им. Я.С. Пидстригача НАН Украины, ул. Научная, 3-б,
Львов, 79060, Украина, *e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua*;
[2]Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина,
e-mail: vromakal@gmail.com;
[3]Львовский национальный университет им. І. Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,
e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua;
[4]Венский университет, ул. Верингерштрассе, 42,
Вена, А-1090, Австрия,
e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Исследованы особенности электронной и кристаллической структур термоэлектрического материала $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$, в основе которых одновременное генерирование структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Показан механизм генерирования структурных дефектов донорной природы и соответствующей донорной зоны ε_D^2 в n-ZrNiSnb как результат занятия атомами Ni тетраэдрических пустот структуры (вакансий). Замещение в $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ в позиции 4c атомов Ni на Rh генерирует структурные дефекты акцепторной природы и порождает в запрещенной зоне примесную акцепторную зону ε_A^1, что вместе с существующей донорной зоной εD^2делает полупроводник сильно легированным и сильно компенсированным. Установлена зависимость ширины запрещенной зоны ε_g n-ZrNiSn и $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ от концентрации атомов Ni в тетраэдрических пустотах, а также в случае появления вакансий в позиции 4a атомов Zr при генерировании акцепторной зоны ε_A^2. Библ. 10, Рис. 8.
Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

V.A. Romaka *Doctor tech sciences*[1,2], **L.P. Romaka** *Candidate chem sciences*[3], **P.-F.Rogl** *Doctor physics*[4], **V.V. Romaka** *Doctor tech sciences*[2,4], **Yu.V.Stadnyk** *Candidate chem sciences*, **A.M.Horyn** *Candidate chem sciences*, **I.M.Romaniv**[3], **I.R.Opirskyy** *Candidate tech. science*[2]

[1]Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine; *e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua*;
[2]National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine; *e-mail: vromakal@gmail.com*;
[3]Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine; *e-mail: stadnyk_yuriy@franko.lviv.ua*;
[4]Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich; *e-mail: peter.franz.rogl@univie.ac.at.*

ELECTRONIC STRUCTURE OF $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ THERMOELECTRIC MATERIAL

The features of the electronic and crystalline structures of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ thermoelectric material which are based on the simultaneous generation of structural defects of acceptor and donor nature are studied. The mechanism of generating structural defects of the donor nature and the corresponding donor zone ε_D^2 is shown, as a result of the occupation by the Ni atoms of tetrahedral vacant sites (vacancies). Substitution of Ni by Rh in the 4c position of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ generates structural defects of acceptor nature and generates in the bandgap the impurity acceptor zone ε_A^1, which together with the existing donor zone ε_D^2 makes the semiconductor heavily doped and strongly compensated. The dependence of the bandgap εg of n-ZrNiSn and $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ is determined as a function of Ni concentration at tetrahedral vacant sites, and also in the case of vacancies in the 4a position of Zr atoms and acceptor zone ε_A^2. Bibl. 10, Fig. 8.
Key words: electronic structure, resistivity, Seebeck coefficient.

References

1. Romaka V.A., Romaka L.P., Rogl P.-F., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Horyn A.M., Opirskyy I.R. (2017). Features of electrical conductivity mechanisms of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ thermoelectric material. *J.Thermoelectricity*, 5, 24 – 40.
2. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
3. RomakaV.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., RomakaV.V., Kuzhel B.S. and Krayjvskii R.V. (2010). Features of an intermetallic *n-ZrNiSn s*emiconductor heavily doped with atoms of rare-earth metals. *Semiconductors*, 44 (3), 293 – 302.
4. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkisnozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare-earth and transient metals]*. Lviv: Lvivska Politechnika [In Ukrainian].
5. Shklovskyi B.I., Efros A.L. (1979). *Elektronnnyie svoistva legirovannykh poluprovodnikov [Electronic properties of doped semiconductors]*. Moscow: Nauka [in Russian].
6. Schroter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B* 52, 188 – 209.
7. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). Calculated electronic properties of metals. NY.
8. Mott H., Davis T. (1982). *Elektronnyiie processy v nekristallicheskikh veshchestvakh [Electronic processes in noncrystalline substances]*. Moscow: Mir [Russian transl].
9. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Krayovskyy V.Ya., and Horyn A.M. (2010). Effect of the accumulation of excess *Ni a*toms in the crystal structure of the intermetallic semiconductor *n-ZrNiSn. Semiconductors*, 47(7), 892 – 898 .
10. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. (2013). Peculiarites of structural disorder in *Zr*- and *Hf*-containing Heusler and half-Heusler stannides. *Intermetallics*, 35, 45 – 52.

Submitted 11.12.2017

УДК 536.24

Анатичук Л.І. *ак. НАН України*,[1,2]
Прибила А.В. *кандидат фіз.-мат. наук*[1,2]

Анатичук Л.І.

[1]Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatych@gmail.com;
[2]Чернівецький національний університет імені
Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна
e-mail: anatych@gmail.com

Прибила А.В.

ПРО ХОЛОДИЛЬНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕПЛОВИХ НАСОСІВ РІДИНА-РІДИНА З ВРАХУВАННЯМ ЕНЕРГІЇ НА ПЕРЕМІЩЕННЯ ТЕПЛОНОСІЯ

У роботі наводяться результати досліджень холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насоса рідина-рідина з врахуванням енергії на переміщення теплоносія, зокрема для його використання у якості високоефективного нагрівника для приладу очистки води космічного призначення. Бібл. 9, Рис. 2.

Ключові слова: термоелектричний тепловий насос, ефективність, дистилятор, теплообмінник.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Застосування термоелектричних теплових насосів (ТТН) у системах кондиціювання повітря й рідини, випарниках спеціального призначення пов'язане з їх унікальними перевагами [1 – 5].

Прикладом ефективного використання термоелектричних теплових насосів є системи регенерації води з рідких відходів життєдіяльності на борту пілотованих космічних апаратів (урини, конденсату атмосферної вологи, санітарно-гігієнічної води) [4, 5].

У роботі [6] наводяться результати розрахунків граничних можливостей термоелектричних теплових насосів рідина-рідина із використанням сучасних методів комп'ютерного проектування. В [7] виконані дослідження впливу на ефективність термоелектричного теплового насоса якості системи теплообміну, що забезпечує передачу теплового потоку до і від термоелектричних модулів. Проте вказані дослідження були проведені без врахування впливу енергії на переміщення теплоносія в системі теплообміну термоелектричного теплового насоса, що є істотним в умовах даної задачі.

Метою роботи є дослідження холодильного коефіцієнта термоелектричного теплового насоса рідина-рідина з врахуванням енергії на переміщення теплоносія, що дозволить визначити оптимальне співвідношення між енергією затраченою на прокачування теплоносія і загальною ефективністю термоелектричного теплового насоса.

Фізична модель ТТН

Фізична модель термоелектричного теплового насоса рідина-рідина представлена на

рис. 1. Вона складається з системи теплообмінників 1, що забезпечують проходження теплового потоку $Q_Г$ через гарячу сторону термоелектричних модулів, власне термоелектричних модулів 3, теплообмінників 2, що забезпечують проходження теплового потоку Q_X через холодну сторону термоелектричних модулів і системи гідравлічно зв'язаних каналів 4, що забезпечують циркуляцію рідини в термоелектричному тепловому насосі.

В моделі враховано втрати перепаду температур у теплообмінниках, а також витрати енергії на прокачування через систему теплообміну теплоносія.

Для забезпечення оптимальної роботи термоелектричних модулів, кожен з них має індивідуальне джерело живлення.

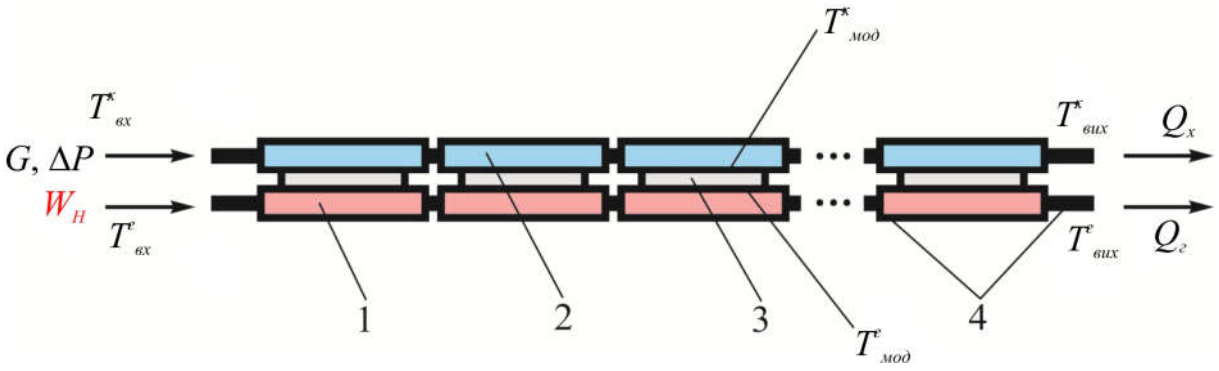


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного теплового насоса.

Математичний та комп'ютерний опис моделі

Для опису потоків тепла й електрики скористаємося законами збереження енергії

$$div\vec{E} = 0 \tag{1}$$

й електричного заряду

$$div\vec{j} = 0, \tag{2}$$

де

$$\vec{E} = \vec{q} + U\vec{j}, \tag{3}$$

$$\vec{q} = \kappa\nabla T + \alpha T\vec{j}, \tag{4}$$

$$\vec{j} = -\sigma\nabla U - \sigma\alpha\nabla T. \tag{5}$$

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

Враховуючи (3) – (5), можна одержати

$$\vec{E} = -(\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma)\nabla T - (\alpha\sigma T + U\sigma)\nabla U. \tag{6}$$

Тоді закони збереження (1), (2) набувають вигляду:

$$-\nabla\left[(\kappa+\alpha^2\sigma T+\alpha U\sigma)\nabla T\right]-\nabla\left[(\alpha\sigma T+U\sigma)\nabla U\right]=0, \tag{7}$$

$$-\nabla(\sigma\alpha\nabla T)-\nabla(\sigma\nabla U)=0. \tag{8}$$

Цими нелінійними диференціальними рівняннями другого порядку в частинних похідних (7) і (8) визначаються розподіли температури T й потенціалу U у термоелементах.

Рівняння, що описує процес переносу тепла в стінках теплообмінників у стаціонарному випадку, записується в такий спосіб:

$$\nabla(-k_1\cdot\nabla T_1)=Q_1. \tag{9}$$

Тут k_1 – коефіцієнт теплопровідності стінок теплообмінника, ∇T_1 – градієнт температури, Q_1 – тепловий потік.

Процеси тепло- і масообміну теплоносіїв у каналах теплообмінників у стаціонарному випадку описуються рівняннями [8]

$$-\Delta p-f_D\frac{\rho}{2d_h}v|\vec{v}|+\vec{F}=0, \tag{10}$$

$$\nabla(A\rho\vec{v})=0, \tag{11}$$

$$\rho AC_p\vec{v}\cdot\nabla T_2=\nabla\cdot Ak_2\nabla T_2+f_D\frac{\rho A}{d_h}|\vec{v}|^3+Q_2+Q_{wall}, \tag{12}$$

де p – тиск, ρ – щільність теплоносія, A – поперечний переріз труби, $\vec{F}$ – сума всіх сил, C_p – теплоємність теплоносія, T_2 – температура, $\vec{v}$ – вектор швидкості, k_2 – теплопровідність теплоносія, f_D – коефіцієнт Дарсі, $d=\frac{4A}{Z}$ – ефективний діаметр, Z – периметр стінки труби, Q_2 – тепло, яке виділяється за рахунок в'язкого тертя [Вт/м] (з одиниці довжини теплообмінника), Q_{wall} – тепловий потік, що надходить від теплоносія до стінкам труби [Вт/м]

$$Q_{wall}=h\cdot Z\cdot(T_1-T_2), \tag{13}$$

де h – коефіцієнт тепловіддачі, який визначається з рівняння

$$h=Nu\cdot k_2/d. \tag{14}$$

Для визначення числа Нуссельта використовується рівняння Gnielinski ($3000<Re<6\cdot10^6$, $0.5<Pr<2000$)

$$Nu=\left(\frac{f_d}{8}\right)(Re-1000)\,Pr\Big/1+12.7\left(\frac{f_d}{8}\right)^{\frac{1}{2}}\left(Pr^{\frac{2}{3}}-1\right), \tag{15}$$

де $Pr=\frac{C_p\mu}{k_2}$ – число Прандтля, μ – динамічна в'язкість, $Re=\frac{\rho vd}{\mu}$ – число Рейнольдса.

Для визначення коефіцієнта Дарсі f_D використовуємо рівняння Churchill для всього спектру чисел Рейнольдса й усіх значень e/d (e – шорсткість поверхні стінки)

$$f_D = 8\left[\left(\frac{8}{Re}\right)^{12} + (A+B)^{-1.5}\right]^{1/12}, \tag{16}$$

де $A = \left[-2.457\cdot\ln\left(\left(\frac{7}{Re}\right)^{0.9} + 0.27(e/d)\right)\right]^{16}$, $B = \left(\frac{37530}{Re}\right)^{16}$.

З розв'язку рівняння (7 – 12) ми одержимо розподіли температур, електричного потенціалу (для термоелементів), швидкостей і тиску (для теплоносія).

Для розв'язку розглянутих вище диференціальних рівнянь із відповідними граничними умовами був використаний пакет прикладних програм Comsol Multiphysics.

Результати комп'ютерного моделювання

Нижче наведено результати розрахунків параметрів термоелектричного насосу відповідно до фізичної моделі зображеної на рис.1. Було досліджено вплив затрат енергії $W_{\text{нас}}$ на прокачування теплоносія через систему теплообміну на інтегральний холодильний коефіцієнт ε^{int} термоелектричного теплового насоса. Було визначено оптимальну кількість термоелектричних модулів N для забезпечення необхідної холодопродуктивності Q_0, а також оптимальний струм живлення $I_{опт}$ кожного з модулів, що забезпечує найвищий інтегральний холодильний коефіцієнт ε^{int}.

Вхідні дані для розрахунків:

холодопродуктивність – 600 Вт;

температура теплоносія на вході в гарячий теплообмінний контур – 36 ºС;

температура теплоносія на вході в холодний теплообмінний контур – 31 ºС;

витрати теплоносія в кожному контурі – 22 мл/с.

Отже, в результаті моделювання встановлено, що з ростом потужності живлення рідинного насоса, що забезпечує циркуляцію теплоносія в системі теплообміну, інтегральний холодильний коефіцієнт термоелектричного теплового насоса зростає (ε на рис.2), що зумовлено зменшенням втрат перепаду температур у системі теплообміну внаслідок зростання швидкості циркуляції теплоносія v_m.

Врахування у виразі для холодильного коефіцієнту термоелектричного теплового насоса (17) витрат енергії на прокачування теплоносія (18) призводить до того, що холодильний коефіцієнт спочатку різко зростає, досягає максимуму $\varepsilon \approx 2.12$ в області $W_{нас} = 15$ Вт (що відповідає швидкості прокачування теплоносія $v_m = 0.4$ м/с), а потім поступово знижується внаслідок того, що витрати енергії на перекачування теплоносія починають досягати рівня витрат енергії на функціонування термоелектричних модулів.

$$\varepsilon = Q_0 / W_{тм}, \tag{17}$$

$$\varepsilon_{втр} = Q_0 / W_{тм} + W_{нас}, \tag{18}$$

де Q_0 – холодопродуктивність ТТН, $W_{тм}$ – потужність живлення термоелектричних модулів,

$W_{нас}$ – потужність живлення рідинних насосів системи теплообміну.

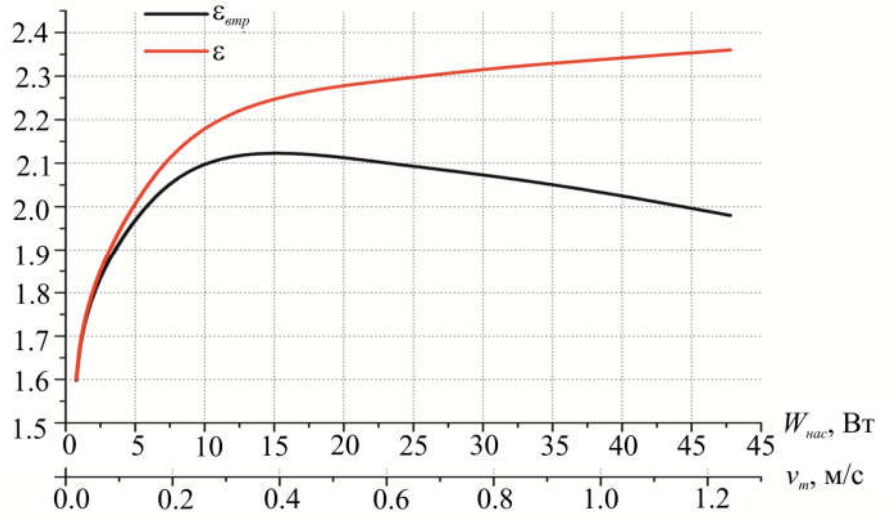


Рис. 2. Залежність інтегрального холодильного коефіцієнту термоелектричного теплового насоса (з врахуванням затрат енергії на прокачування $\varepsilon_{втр}$ і без її врахування ε) від енергії необхідної на прокачування теплоносія $W_{нас}$ (швидкості прокачування теплоносія у каналах теплообмінника v_m)

Порівняння отриманих результатів із результатами експериментальних досліджень термоелектричного теплового насоса [9], свідчить про те, що досягнуте на сьогоднішній день значення холодильного коефіцієнту ТТН $\varepsilon = 1.85$ відповідає швидкості прокачування теплоносія $v_m \approx 0.1$ м/с (що відповідає рівню затрат енергії на прокачування теплоносія $W_{нас} \approx 4$ Вт). Це дозволяє зробити висновок про можливість подальшого покращення ефективності ТТН шляхом оптимізації живлення його системи теплообміну.

Висновки

1. Встановлено, що з ростом потужності живлення рідинного насоса інтегральний холодильний коефіцієнт термоелектричного теплового насоса (без врахування витрат енергії на прокачування теплоносія) зростає до теоретично можливого максимуму ε ~ 2.5, що зумовлено зменшенням втрат перепаду температур у системі теплообміну внаслідок зростання швидкості циркуляції теплоносія v_m.
2. Врахування витрат енергії на прокачування теплоносія призводить до того, що холодильний коефіцієнт ТТН спочатку різко зростає, досягає максимуму ε≈2.12 в області $W_{нас} = 15$ Вт (що відповідає швидкості прокачування теплоносія v_m =0.4 м/с), а потім поступово знижується.
3. Порівняння отриманих результатів із результатами експериментальних досліджень ТТН, свідчить про те, що досягнуте на сьогоднішній день значення холодильного коефіцієнту ТТН $\varepsilon = 1.85$ відповідає швидкості прокачування теплоносія $v_m \approx 0.1$ м/с (що відповідає рівню затрат енергії на прокачування теплоносія $W_{нас} \approx 4$ Вт).

Література

1. Розвер Ю. Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів / Ю. Ю. Розвер. // Термоелектрика. – 2003. – №2 – С. 52–53.

2. Анатычук Л. И. Исследование характеристик термоэлектрического охладителя потоков жидкости или газа / Л. И. Анатычук, Л. Н. Вихор, Ю. Ю. Розвер. // Термоэлектричество. – 2004. – №1. – С. 73–80.
3. Анатичук Л. І. Термоелектричний кондиціонер для приміщень / Л. І. Анатичук, Н. Сузукі, Ю. Ю. Розвер. // Термоелектрика. – 2005. – №3. – С. 53–56.
4. Разработка и испытание системы регенерации воды из жидких отходов жизнедеятельности на борту пилотируемых космических аппаратов с использованием термоэлектрического теплового насоса / В.Г. Риферт, В.И. Усенко, П.А. Барабаш [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 2. – С. 63 – 74.
5. Термоэлектрический тепловой насос как средство повышения эффективности систем очистки воды при космических полетах / Анатычук Л.И., Барабаш П.А., Риферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.И., Черкез Р.Г. // Термоэлектричество. – 2013. – № 6. – С. 78 – 83.
6. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про граничні можливості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. – №4. – С. 33 – 39.
7. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про вплив якості теплообмінників на властивості термоелектричних теплових насосів рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. №5. – С. 27 – 33.
8. Michael V. Lurie. Modeling of Oil Product and Gas Pipeline Transportation, WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. Kgaa, Weinheim, 2008. – P. 214.
9. Анатичук Л.І., Розвер Ю.Ю., Прибила А.В. Експериментальне дослідження термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. – № 3. – С. 33 – 39.

Надійшла до редакції 10.01.2018

Анатычук Л.И.[1,2] *ак. НАН Украины*,
Прибыла А.В.[1,2] *канд.физ.-мат. наук*

[1]Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина; *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58000, Украина *e-mail: anatych@gmail.com*

О ХОЛОДИЛЬНОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ С УЧЕТОМ ЭНЕРГИИ НА ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

В работе приводятся результаты исследований холодильного коэффициента термоэлектрического теплового насоса жидкость-жидкость с учетом затрат энергии на перемещение теплоносителя, в частности для его использования в качестве высокоэффективного нагревателя для прибора очистки воды космического назначения. Библ. 9, Рис. 2.

Ключевые слова: термоэлектрический тепловой насос, эффективность, дистиллятор, теплообменник.

L.I. Anatychuk[1,2] *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*,
A.V. Prybyla[1,2] *Candidate Phys.-math. Sciences*

[1]Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine
e-mail: anatych@gmail.com

ON THE COEFFICIENT OF PERFORMANCE OF THERMOELECTRIC LIQUID-LIQUID HEAT PUMPS WITH REGARD TO ENERGY LOSS FOR HEAT CARRIER TRANSFER

This paper presents the results of research on the coefficient of performance of thermoelectric liquid-liquid heat pump with regard to energy loss for heat carrier transfer, in particular, for its use as a high-performance heater for space –purpose water regeneration device. Bibl. 9, Fig. 2.
Key words: thermoelectric heat pump, efficiency, distillation unit, heat exchanger.

References

1. Rozver Yu.Yu. (2003). Thermoelectric air-conditioner for vehicles. *J. Thermoelectricity*, 2, 52 – 56.
2. Anatychuk L.I., Vikhor L.N., Rozver Yu.Yu. (2004). Investigation on performance of thermoelectric cooler of liquid or gas flows. *J. Thermoelectricity*, 1, 73 – 80.
3. Anatychuk L.I., Sudzuki N., Rozver Yu.Yu. (2005). Thermoelectric indoor air-conditioner. *J. Thermoelectricity*, 3, 53 – 56.
4. Rifert V.G., Usenko V.I., Barabash P.A., et al. (2011). Development and test of water regeneration system from liquid biowaste on board of manned spacecrafts with the use of thermoelectric heat pump. *J. Thermoelectricity*, 2, 63 – 74.
5. Anatychuk L.I., Barabash P.A., Rifert V.G., Rozver Yu.Yu., Usenko V.I., Cherkez R.G. (2013). Thermoelectric heat pump as a means of improving efficiency of water purification systems on space missions. *J. Thermoelectricity*, 6, 78 – 83.
6. Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2017). Limiting possibilities of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J. Thermoelectricity,* 4, 33 – 39.
7. Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2017). The influence of quality of heat exchangers on the properties of thermoelectric liquid-liquid heat pumps. *J. Thermoelectricity*, 5, 27 – 33.
8. Lurie Michael V. (2008). *Modeling of oil product and gas pipeline transportation*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. Kgaa.
9. Anatychuk L.I., Rozver Yu.Yu., Prybyla A.V. (2017). Experimental study of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J. Thermoelectricity*, 3, 33-39.

Submitted 10.01.2018

УДК 621.1

Кшевецький О.С. *канд. фіз.-мат. наук, доцент*

Кшавецький О.С.

Чернівецький торговельно-економічний інститут Київського національного торговельно-економічного університету,
Центральна площа, 7, м. Чернівці, 58002, Україна
e-mail: kshevos@gmail.com

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЧАСТИННОГО ВИПАДКУ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОМАСООБМІНУ МІЖ ТЕПЛОВИМИ НАСОСАМИ І РУХОМОЮ РЕЧОВИНОЮ, ЧАСТИНА 1

Отримано математичні вирази для оцінки ефективності роботи частинного випадку способу тепломасообміну між рухомою речовиною і тепловими насосами з їх теплообмінними частинами, при якому рухому речовину (або принаймні частину цієї рухомої речовини) приводять у тепловий контакт з теплопоглинаючою і тепловиділяючою теплообмінними частинами принаймні двох реальних теплових насосів. Бібл. 16, Рис. 3.

Ключові слова: тепловий насос, термоелектричний тепловий насос, рухома речовина, тепломасообмін, ефективність, енергоефективність.

Вступ

Відомо, що значення холодильного та опалювального коефіцієнтів типових теплових насосів (ТН) при зменшенні перепаду температур між їх теплопоглинаючою та тепловиділяючою теплообмінними частинами (ТЧ) за фіксованої температурі однієї із ТЧ ТН зростають [1, 2]. У зв'язку з цим актуальним, зокрема, з точки зору енергоефективності, є пошук таких застосувань ТН, зокрема, термоелектричних ТН, при яких би ці ТН могли б працювати при по можливо менших, відносно невеликих перепадах температур між їх теплопоглинаючою та тепловиділяючою ТЧ.

Розглянемо процеси за участю рухомої речовини (РР), в яких необхідно цю РР нагрівати та/або охолоджувати. В таких процесах для нагрівання та/або охолодження РР, а також для зменшення енерговитрат, які необхідні для нагрівання та/або охолодження РР можуть використовуватися ТН [3 – 16].

Різні способи тепломасообміну між РР і одним або декількома ТН з відповідними ТЧ, які не передбачають те, що РР (або принаймні частину цієї РР) приводять у тепловий контакт (ТК) з теплопоглинаючою і тепловиділяючою ТЧ принаймні двох ТН описані, наприклад, в [3 – 13].

У [12] РР приводять у ТК з двома металевими теплообмінниками (ТЧ ТН), які мають ТК з чотирма термоелектричними модулями. При цьому має місце ТК між термоелектричними модулями через вказані їх спільні металеві теплообмінники. Тому у цьому випадку чотири термоелектричні модулі, які мають тільки одну спільну теплопоглинаючу і тільки одну спільну тепловиділяючу ТЧ можна функціонально розглядати як один ТН на основі чотирьох термоелектричних модулів, які паралельно з'єднані у тепловому відношенні.

Як і в [12], в [13] – також використовують декілька термоелектричних модулів. Але, на відміну від [12], в [13] – кожен термоелектричний модуль має свої окремі ТЧ, які теплоізольовані

одна від одної. Це дає змогу говорити тут про декілька ТН. Але при цьому різні ТЧ кожного із окремо взятих ТН використовують для теплообміну з різними РР.

Якщо ж розглянути процеси, в яких РР (або принаймні частину цієї РР) приводять у ТК з теплопоглинаючою і тепловиділяючою ТЧ принаймні двох ТН, то в деяких із цих процесів [14 – 16] можлива реалізація ситуації, коли ці ТН будуть працювати при відносно невеликих перепадах температур між їх теплопоглинаючою та тепловиділяючою ТЧ. В [14 – 15] наведені математичні вирази для наближеного оціночного розрахунку розподілу температур РР при використанні у цих процесах ідеальних ТН, які працюють за циклом Карно. В той же час добре відомо, що ефективність роботи реальних ТН може відрізнятися від ефективності роботи ТН, які працюють за циклом Карно [2].

Метою цієї роботи є отримання математичних виразів для оцінки ефективності (в першу чергу – енергоефективності) частинного випадку способу тепломасообміну між РР і ТН з їх ТЧ, при якому РР (або принаймні частину цієї РР) приводять у ТК з теплопоглинаючою і тепловиділяючою ТЧ принаймні двох ТН [14 – 16] (далі по тексту для того, щоб вказати на цей частинний випадок способу тепломасообміну між РР і ТН з їх ТЧ будемо використовувати словосполучення «*досліджуваний спосіб тепломасообміну*») з використанням реальних ТН.

Загальні опис та особливості *досліджуваного способу тепломасообміну*

Загальну схему *досліджуваного способу тепломасообміну* представлено на рис. 1. ТН на схемі умовно позначені прямокутниками. Кожний окремо взятий ТН має 1-у ТЧ та 2-у ТЧ. Одна з цих ТЧ є теплопоглинаючою, а інша – тепловиділяючою. Яка з цих ТЧ є теплопоглинаючою, а яка – тепловиділяючою тут не конкретизується. ТЧ на цій схемі та на подальших схемах окремо не позначені. РР згідно із схемою рис. 1 рухається від входу до виходу таким чином, що почергово мають місце ТК і відповідні процеси теплообміну цієї РР з усіма ТЧ всіх ТН. Вхідним потоком РР на цій та подальших схемах будемо вважати потік РР між точками 1.0 та 1.*n*. А вихідним потоком РР на цій та подальших схемах будемо вважати потік РР між точками 2.*n* та 2.0.

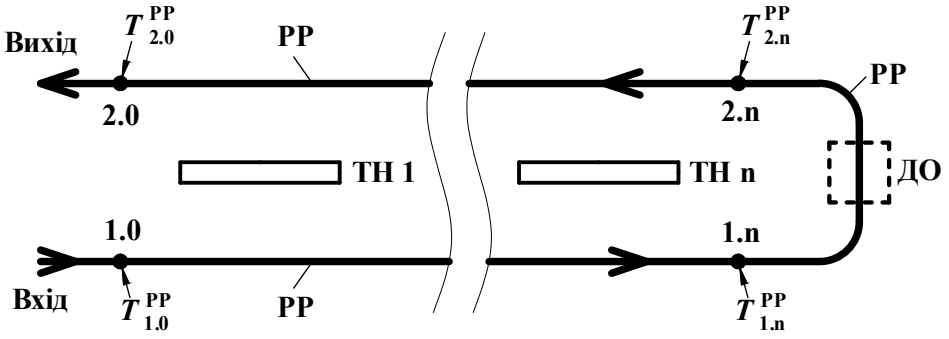


Рис. 1. Схема досліджуваного способу тепломасообміну: напрям руху РР – вказаний стрілками; ТН 1, ..., ТН n – ТН загальною кількістю n; ДО – додатковий об'єм (наприклад, камера сушіння пристрою для сушіння, приміщення або салон транспортного засобу), в якому РР може приймати участь в тепломасообмінних процесах з іншою речовиною або з навколишнім середовищем; 1.0, 1.n, 2.n, 2.0 – точки, які відповідають послідовним положенням РР у процесі її руху (1.0 – безпосередньо перед ТК РР з 1-ю ТЧ ТН 1, 1.n – одразу ж після ТК РР з 1-ю ТЧ ТН n, 2.n – безпосередньо перед ТК РР з 2-ю ТЧ ТН n, 2.0 – одразу ж після ТК РР з 2-ю ТЧ ТН 1); $T^{PP}_{1.0}$, $T^{PP}_{1.n}$, $T^{PP}_{2.n}$, $T^{PP}_{2.0}$ *– температури РР у відповідних точках.*

Для подальших оціночних розрахунків будемо використовувати спрощену модель за наступних припущеннями.

1. Теплообмін між ТН здійснюється тільки завдяки руху РР.

2. Теплообмін ТН та РР з навколишнім середовищем відсутній (за виключенням можливого теплообміну РР з навколишнім середовищем з використанням ДО).

3. Зміни температури в межах кожної окремо взятої ТЧ ТН – відсутні.

4. Теплообмін РР з ТЧ (поверхнями, радіаторами) ТН такий, що РР після її ТК з певною ТЧ відповідного ТН набуває температуру цієї ТЧ.

5. В ТК з кожною окремо взятою ТЧ всіх ТН почергово приводять всю РР.

6. Для всіх положень РР у процесі її руху справедливе співвідношення:

$$\Delta T^{PP} = d \cdot Q^{PP}, \tag{1}$$

де Q^{PP} – тепловий потік від або до РР на певній ділянці її руху, значення якого завжди невід'ємне; ΔT^{PP} – різниця температур РР на цій ділянці її руху, яку будемо визначати (тут і аналогічно далі по тексту) віднімаючи від температури РР, яка має більше значення, температуру РР, яка має менше значення; d – коефіцієнт пропорційності. Це може мати місце, якщо, наприклад, теплоємність РР постійна у всьому процесі тепломасообміну та відсутні різні процеси (наприклад, фазові переходи, зміни тиску), які супроводжуються виділенням або поглинанням тепла.

7. Кількість РР у процесі її руху не змінюється.

8. Всі ТН працюють в таких умовах, що температура теплопоглинаючої ТЧ кожного окремо взятого ТН менша ніж температура тепловиділяючої ТЧ того ж ТН.

Також в окремих випадках будемо використовувати наступне допущення.

9. Всі зміни температури РР в результаті її ТК з кожною окремо взятою ТЧ ТН у вхідному потоці цієї РР однакові.

Про використання цього допущення 9, будемо спеціально зазначати.

З використанням відповідних допущень (описаних вище), зокрема, співвідношення (1), для холодильного коефіцієнта ε_i та для опалювального коефіцієнта μ_i довільного *i*-го ТН можна записати наступні співвідношення:

$$\varepsilon_i = \frac{Q^{TH}_{cool,i}}{W^{TH}_i} = \frac{Q^{TH}_{cool,i}}{Q^{TH}_{hot,i} - Q^{TH}_{cool,i}} = \frac{\Delta T^{PP}_{cool,i}}{\Delta T^{PP}_{hot,i} - \Delta T^{PP}_{cool,i}}; \tag{2}$$

$$\mu_i = \frac{Q^{TH}_{hot,i}}{W^{TH}_i} = \frac{Q^{TH}_{hot,i}}{Q^{TH}_{hot,i} - Q^{TH}_{cool,i}} = \frac{\Delta T^{PP}_{hot,i}}{\Delta T^{PP}_{hot,i} - \Delta T^{PP}_{cool,i}}, \tag{3}$$

де $Q^{TH}_{cool,i}$ – тепловий потік, який *i*-й ТН поглинає (завдяки відповідній своїй теплопоглинаючій ТЧ) від РР; $Q^{TH}_{hot,i}$ – тепловий потік, який *i*-й ТН віддає (завдяки відповідній своїй тепловиділяючій ТЧ) РР; W^{TH}_i – потужність, яку споживає і, завдяки якій працює *i*-й ТН (наприклад, це може бути електрична потужність, яку *i*-й ТН споживає від зовнішнього окремого джерела живлення); $\Delta T^{PP}_{cool,i}$, $\Delta T^{PP}_{hot,i}$ – перепади температур РР, які утворюються внаслідок теплового контакту РР з відповідно теплопоглинаючою та тепловиділяючою ТЧ *i*-го ТН на відповідних ділянках її руху.

Холодильний та опалювальний коефіцієнти реальних ТН можуть бути меншими ніж відповідно холодильний та опалювальний коефіцієнти ідеальних ТН, які працюють за циклом Карно [2]. Для того, щоб це врахувати приймемо, що для *i*-го ТН його холодильний коефіцієнт ε_i та його опалювальний коефіцієнт μ_i визначаються за співвідношеннями:

$$\varepsilon_i = A_i \cdot \varepsilon_{K,i} = A_i \cdot \frac{Q_{cool,i}^{TH^K}}{W_i^{TH^K}} = A_i \cdot \frac{T_{cool,i}^{TH_i^K}}{T_{hot,i}^{TH_i^K} - T_{cool,i}^{TH_i^K}},\ A_i \le 1; \tag{4}$$

$$\mu_i = B_i \cdot \mu_{K,i} = B_i \cdot \frac{Q_{hot,i}^{TH^K}}{W_i^{TH^K}} = B_i \cdot \frac{T_{hot,i}^{TH_i^K}}{T_{hot,i}^{TH_i^K} - T_{cool,i}^{TH_i^K}},\ B_i \le 1, \tag{5}$$

при умовах, що:

$$W_i^{TH^K} = W_i^{TH}; \tag{6}$$

$$T_{cool,i}^{TH^K} = T_{cool,i}^{TH}; \tag{7}$$

$$T_{hot,i}^{TH^K} = T_{hot,i}^{TH}, \tag{8}$$

де A_i – безрозмірний множник, який враховує особливості конструкції та використання *i*-го ТН, які зумовлюють відмінність холодильного коефіцієнта цього ТН від холодильного коефіцієнта ідеального ТН, який за тих самих умов працює за циклом Карно; B_i – безрозмірний множник, який враховує особливості конструкції та використання *i*-го ТН, які зумовлюють відмінність опалювального коефіцієнта цього ТН від опалювального коефіцієнта ідеального ТН, який за тих самих умов працює за циклом Карно; $\varepsilon_{K,i}$ – холодильний коефіцієнт ідеального ТН, який працює за циклом Карно в тих самих умовах, як і *i*-й ТН; $\mu_{K,i}$ – опалювальний коефіцієнт ідеального ТН, який працює за циклом Карно в тих самих умовах, як і *i*-й ТН; $Q_{cool,i}^{TH^K}$ – тепловий потік, який поглинає ідеальний ТН, який працює за циклом Карно (TH^K) в тих самих умовах, як і *i*-й ТН; $Q_{hot,i}^{TH^K}$ – тепловий потік, який віддає ідеальний ТН, який працює за циклом Карно (TH^K) в тих самих умовах, як і *i*-й ТН; $W_i^{TH^K}$ – потужність, яку споживає і, завдяки якій працює ідеальний ТН, який працює за циклом Карно (TH^K) в тих самих умовах, як і *i*-й ТН; $T_{cool,i}^{TH^K}$ – температура теплопоглинаючої ТЧ ідеального ТН, який працює за циклом Карно (TH^K) в тих самих умовах, як і *i*-й ТН; $T_{cool,i}^{TH}$ – температура теплопоглинаючої ТЧ *i*-го ТН; $T_{hot,i}^{TH^K}$ – температура тепловиділяючої ТЧ ідеального ТН, який працює за циклом Карно (TH^K) в тих самих умовах, як і *i*-й ТН; $T_{hot,i}^{TH}$ – температура тепловиділяючої ТЧ *i*-го ТН.

З виразів (4), (7) та (8), а також з виразів (5), (7) та (8) відповідно випливає:

$$\varepsilon_i = A_i \cdot \frac{T_{cool,i}^{TH}}{T_{hot,i}^{TH} - T_{cool,i}^{TH}},\ A_i \le 1; \tag{9}$$

$$\mu_i = B_i \cdot \frac{T^{TH}_{hot,i}}{T^{TH}_{hot,i} - T^{TH}_{cool,i}},\ B_i \le 1. \tag{10}$$

Добре відомо, що ε_i та μ_i, а також $\varepsilon_{K,i}$ та $\mu_{K,i}$ пов'язані співвідношеннями:

$$\mu_i = \varepsilon_i + 1; \tag{11}$$

$$\mu_{K,i} = \varepsilon_{K,i} + 1. \tag{12}$$

Якщо використати співвідношення (11), (12), а також співвідношення (9), (10) можна знайти співвідношення між A_i та B_i:

$$A_i = (B_i - 1)\frac{T^{TH}_{hot,i}}{T^{TH}_{cool,i}} + 1; \tag{13}$$

$$B_i = (A_i - 1)\frac{T^{TH}_{cool,i}}{T^{TH}_{hot,i}} + 1. \tag{14}$$

На основі виразів (2) та (9), а також на основі виразів (3) та (10) можна записати відповідно наступні співвідношення, які можна використати для визначення температурного режиму роботи *i*-го ТН:

$$\frac{\Delta T^{PP}_{cool,i}}{\Delta T^{PP}_{hot,i} - \Delta T^{PP}_{cool,i}} = A_i \frac{T^{TH}_{cool,i}}{T^{TH}_{hot,i} - T^{TH}_{cool,i}}; \tag{15}$$

$$\frac{\Delta T^{PP}_{hot,i}}{\Delta T^{PP}_{hot,i} - \Delta T^{PP}_{cool,i}} = B_i \frac{T^{TH}_{hot,i}}{T^{TH}_{hot,i} - T^{TH}_{cool,i}}. \tag{16}$$

Далі розглянемо два частинних випадки *досліджуваного способу тепломасообміну*.

Випадок охолодження РР у її вхідному потоці всіма ТН

Схема випадку *досліджуваного способу тепломасообміну*, в якому РР у її вхідному потоці охолоджують всіма окремо взятими ТН представлена на рис. 2.

Для цього випадку *досліджуваного способу тепломасообміну* враховуючи те, що РР відповідно до схеми рис. 2 у її вхідному потоці охолоджують всіма окремо взятими ТН, а у її вихідному потоці нагрівають всіма окремо взятими ТН запишемо (з використанням позначень, які використовуються на рис. 2):

$$T^{TH}_{cool,i} = T^{TH}_{1.i},\ i = 1 \div n; \tag{17}$$

$$T^{PP}_{cool,(i-1)} = T^{PP}_{1.(i-1)},\ T^{PP}_{cool,i} = T^{PP}_{1.i},\ i = 1 \div n; \tag{18}$$

$$T^{TH}_{hot,i} = T^{TH}_{2.i},\ i = 1 \div n; \tag{19}$$

$$T^{PP}_{hot,(i-1)} = T^{PP}_{2.(i-1)},\ T^{PP}_{hot,i} = T^{PP}_{2.i},\ i = 1 \div n; \tag{20}$$

$$\Delta T^{PP}_{cool,i} = T^{PP}_{cool,(i-1)} - T^{PP}_{cool,i}; \tag{21}$$

$$\Delta T^{PP}_{hot,i} = T^{PP}_{hot,(i-1)} - T^{PP}_{hot,i}, \tag{22}$$

де $T^{PP}_{cool,(i-1)}$ – температура РР у процесі її руху безпосередньо перед її ТК з теплопоглинаючою ТЧ *i*-го ТН; $T^{PP}_{cool,i}$ – температура РР у процесі її руху одразу ж після її ТК з теплопоглинаючою ТЧ *i*-го

ТН; $T^{PP}_{hot,(i-1)}$ – температура РР у процесі її руху одразу ж після її ТК з тепловиділяючою ТЧ *i*-го ТН; $T^{PP}_{hot,i}$ – температура РР у процесі її руху безпосередньо перед її ТК з тепловиділяючою ТЧ *i*-го ТН.

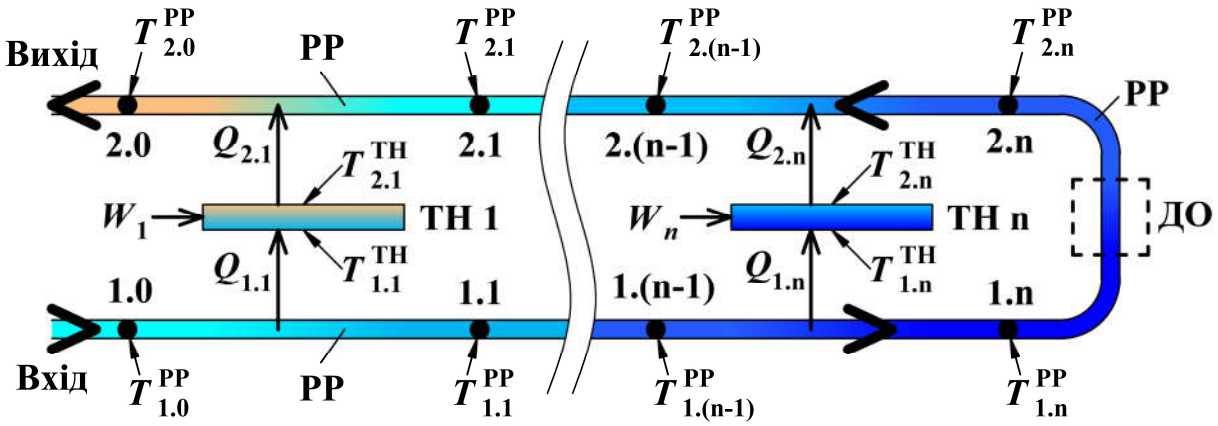


Рис. 2. Схема досліджуваного способу тепломасообміну для випадку охолодження РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТН: 1.0, …, 1.n, 2.n, …, 2.0 – точки, які відповідають послідовним положенням РР у процесі її руху (1.0 – безпосередньо перед ТК РР з 1-ю (теплопоглинаючою) ТЧ ТН 1, 1.1 – одразу ж після ТК РР з 1-ю ТЧ ТН 1, …, 1.(n-1) – безпосередньо перед ТК РР з 1-ю (теплопоглинаючою) ТЧ ТН n, 1.n – одразу ж після ТК РР з 1-ю ТЧ ТН n, 2.n – безпосередньо перед ТК РР з 2-ю (тепловиділяючою) ТЧ ТН n, 2.(n-1) – одразу ж після ТК РР з 2-ю ТЧ ТН n, …, 2.1 – безпосередньо перед ТК РР з 2-ю (тепловиділяючою) ТЧ ТН 1, 2.0 – одразу ж після ТК РР з 2-ю ТЧ ТН 1); $T^{PP}_{1.0}$, …, $T^{PP}_{1.n}$, $T^{PP}_{2.n}$, …, $T^{PP}_{2.0}$ – температури РР у відповідних точках; W_1, …, W_n – потужності живлення (наприклад, електричного) відповідних ТН; $Q_{1.1}$, …, $Q_{1.n}$ – теплові потоки від РР до 1-х (теплопоглинаючих) ТЧ відповідних ТН; $Q_{2.n}$, …, $Q_{2.1}$ – теплові потоки від 2-х (тепловиділяючих) ТЧ відповідних ТН до РР; $T^{TN}_{1.1}$, …, $T^{TH}_{1.n}$ – температури 1-х (теплопоглинаючих) ТЧ відповідних ТН; $T^{TH}_{2.1}$, …, $T^{TH}_{2.n}$ – температури 2-х (тепловиділяючих) ТЧ відповідних ТН; інші позначення на цьому рисунку аналогічні до відповідних позначень на рис. 1.

Згідно з рис. 2 для цього випадку *досліджуваного способу тепломасообміну* позначимо:

$$\Delta T^{PP}_{cool} = \sum_{i=1}^{n} \Delta T^{PP}_{cool,i} = T^{PP}_{1.0} - T^{PP}_{1.n} = \Delta T^{PP}_{1}, \tag{23}$$

$$\Delta T^{PP}_{hot} = \sum_{i=1}^{n} \Delta T^{PP}_{hot,i} = T^{PP}_{2.0} - T^{PP}_{2.n} = \Delta T^{PP}_{2}; \tag{24}$$

де ΔT^{PP}_{cool} – різниця температур РР, яка утворюється внаслідок охолодження РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТН; ΔT^{PP}_{1} – відповідно до схеми рис. 2 різниця температур РР, яка утворюється внаслідок ТК РР у її вхідному потоці з ТЧ всіх окремо взятих ТН; ΔT^{PP}_{hot} – різниця температур РР, яка утворюється внаслідок нагрівання РР у її вихідному потоці всіма окремо взятими ТН; ΔT^{PP}_{2} – відповідно до схеми рис. 2 різниця температур РР, яка утворюється внаслідок ТК РР у її вихідному потоці з ТЧ всіх окремо взятих ТН.

Якщо використати відповідні допущення, зокрема, допущення 4, тоді для випадку, коли РР у вхідному потоці охолоджують всіма окремо взятими ТН відповідно до схеми рис. 2 можна записати:

$$T_{hot,(i-1)}^{PP} = T_{hot,i}^{TH}; \tag{25}$$

$$T_{cool,i}^{PP} = T_{cool,i}^{TH}. \tag{26}$$

Вирази (13) та (14), які встановлюють співвідношення між A_i та B_i для цього випадку *досліджуваного способу тепломасообміну* згідно з рис. 2 та з використанням виразів (22), (25) та (26) набудуть вигляду:

$$A_i = (B_i - 1)\frac{T_{hot,i}^{PP} + \Delta T_{hot,i}^{PP}}{T_{cool,i}^{PP}} + 1; \tag{27}$$

$$B_i = (A_i - 1)\frac{T_{cool,i}^{PP}}{T_{hot,i}^{PP} + \Delta T_{hot,i}^{PP}} + 1. \tag{28}$$

Перетворимо праві частини виразів (15) та (16) з використанням виразів (22), (25), (26):

$$A_i \frac{T_{cool,i}^{TH}}{T_{hot,i}^{TH} - T_{cool,i}^{TH}} = A_i \frac{T_{cool,i}^{PP}}{T_{hot,i}^{PP} + \Delta T_{hot,i}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}}; \tag{29}$$

$$B_i \frac{T_{hot,i}^{TH}}{T_{hot,i}^{TH} - T_{cool,i}^{TH}} = B_i \frac{T_{hot,i}^{PP} + \Delta T_{hot,i}^{PP}}{T_{hot,i}^{PP} + \Delta T_{hot,i}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}}. \tag{30}$$

Для того, щоб отримати вираз для визначення $\Delta T_{hot,i}^{PP}$, до складу якого буде входити множник A_i з використанням виразу (29) перепишемо вираз (15) і отримаємо наступне співвідношення:

$$\frac{\Delta T_{cool,i}^{PP}}{\Delta T_{hot,i}^{PP} - \Delta T_{cool,i}^{PP}} = A_i \frac{T_{cool,i}^{PP}}{T_{hot,i}^{PP} + \Delta T_{hot,i}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}}. \tag{31}$$

В результаті математичних перетворень виразу (31) отримаємо наступне співвідношення для визначення температурного режиму роботи *i*-го ТН (вираз, який пов'язує температури РР до та після її ТК з ТЧ *i*-го ТН):

$$\Delta T_{hot,i}^{PP} = \frac{T_{hot,i}^{PP} - (1 - A_i)T_{cool,i}^{PP}}{\frac{A_i T_{cool,i}^{PP}}{\Delta T_{cool,i}^{PP}} - 1}. \tag{32}$$

У випадку використання ТН, холодильний коефіцієнт яких задається виразом (9), згідно із схемою рис. 2 сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці на основі виразів (24) і (32):

$$\Delta T_{hot}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_{hot,i}^{PP} - (1 - A_i) T_{cool,i}^{PP}}{\frac{A_i T_{cool,i}^{PP}}{\Delta T_{cool,i}^{PP}} - 1}. \tag{33}$$

Для випадку, коли *i*-й ТН працює за циклом Карно (при цьому $A_i = 1$) вираз (32) спроститься:

$$\Delta T_{hot,i}^{PP} = \frac{T_{hot,i}^{PP}}{\frac{T_{cool,i}^{PP}}{\Delta T_{cool,i}^{PP}} - 1}. \tag{34}$$

І тоді у цьому випадку сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці на основі виразів (24) і (34):

$$\Delta T_{hot}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_{hot,i}^{PP}}{\frac{T_{cool,i}^{PP}}{\Delta T_{cool,i}^{PP}} - 1}. \tag{35}$$

Для того, щоб отримати вираз для визначення $\Delta T_{hot,i}^{PP}$ до складу якого буде входити множник B_i з використанням виразу (30) перепишемо вираз (16) і отримаємо наступне співвідношення:

$$\frac{\Delta T_{hot,i}^{PP}}{\Delta T_{hot,i}^{PP} - \Delta T_{cool,i}^{PP}} = B_i \frac{T_{hot,i}^{PP} + \Delta T_{hot,i}^{PP}}{T_{hot,i}^{PP} + \Delta T_{hot,i}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}}. \tag{36}$$

В результаті математичних перетворень виразу (36) для визначення $\Delta T_{hot,i}^{PP}$ отримаємо квадратне рівняння:

$$(1 - B_i)\left(\Delta T_{hot,i}^{PP}\right)^2 + \left((1 - B_i) T_{hot,i}^{PP} + B_i \Delta T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}\right)\Delta T_{hot,i}^{PP} + B_i T_{hot,i}^{PP} \Delta T_{cool,i}^{PP} = 0. \tag{37}$$

Таке ж саме рівняння також можна отримати, якщо вираз для A_i (27) підставити в вираз (32).
Корінь цього квадратного рівняння, який має фізичний зміст:

$$\Delta T_{hot,i}^{PP} = \frac{T_{cool,i}^{PP} - (1 - B_i) T_{hot,i}^{PP} - B_i \Delta T_{cool,i}^{PP} - \sqrt{D_{cool,i}}}{2(1 - B_i)}, \tag{38}$$

де $D_{cool,i} = \left((1 - B_i) T_{hot,i}^{PP} + B_i \Delta T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}\right)^2 - 4(1 - B_i) B_i T_{hot,i}^{PP} \Delta T_{cool,i}^{PP}$.

У випадку використання ТН, опалювальний коефіцієнт яких задається виразом (10), згідно із схемою рис. 2 сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці на основі виразу (38):

$$\Delta T_{hot}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_{cool,i}^{PP} - (1 - B_i) T_{hot,i}^{PP} - B_i \Delta T_{cool,i}^{PP} - \sqrt{D_{cool,i}}}{2(1 - B_i)}. \tag{39}$$

Якщо *i*-й ТН у схемі рис. 2 працює за циклом Карно (при цьому $B_i = 1$), тоді квадратне рівняння спроститься до наступного рівняння:

$$\left(\Delta T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}\right)\Delta T_{hot,i}^{PP} + T_{hot,i}^{PP} \Delta T_{cool,i}^{PP} = 0. \tag{40}$$

З рівняння (40) для визначення $\Delta T_{hot,i}^{PP}$ можна отримати вираз (34).

Розглянемо випадок, який відповідає допущенню 9 (коли всі зміни температури РР в результаті її ТК з кожною окремо взятою ТЧ ТН у вхідному потоці цієї РР однакові) і схема рис. 2 містить *n* ТН. Тоді для такого випадку згідно з рис. 2 та з використанням виразу (23):

$$\Delta T_{cool}^{PP} = n \cdot \Delta T_{cool,i}^{PP}. \tag{41}$$

Для випадку, коли схема рис. 2 містить *n* ТН, холодильні коефіцієнти яких задаються виразом (9) і при цьому виконується допущення 9 сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці з використанням виразів (33), (41) становитиме:

$$\Delta T_{hot}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_{hot,i}^{PP} - (1 - A_i) T_{cool,i}^{PP}}{\dfrac{A_i T_{cool,i}^{PP}}{\dfrac{1}{n}\Delta T_{cool}^{PP}} - 1}. \tag{42}$$

А для випадку використання ТН, опалювальні коефіцієнти яких задаються виразом (10), згідно із схемою рис. 2 при використанні допущення 9 сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці з використанням виразів (39), (41) буде таким:

$$\Delta T_{hot}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_{cool,i}^{PP} - (1 - B_i) T_{hot,i}^{PP} - \dfrac{1}{n} B_i \Delta T_{cool}^{PP} - \sqrt{D_{9,cool,i}}}{2(1 - B_i)}, \tag{43}$$

де $D_{9,cool,i} = \left((1 - B_i) T_{hot,i}^{PP} + \dfrac{1}{n} B_i \Delta T_{cool}^{PP} - T_{cool,i}^{PP} \right)^2 - \dfrac{4}{n} (1 - B_i) B_i T_{hot,i}^{PP} \Delta T_{cool}^{PP}$.

Для випадку, коли схема рис. 2 містить *n* ТН, кожний з яких працює за циклом Карно так, що виконується допущення 9 з використанням виразів (34) та (41) отримаємо наступне співвідношення для визначення температурного режиму роботи *i*-го ТН:

$$\Delta T_{hot,i}^{PP} = \frac{T_{hot,i}^{PP}}{\dfrac{T_{cool,i}^{PP}}{\dfrac{1}{n}\Delta T_{cool}^{PP}} - 1}. \tag{44}$$

Можна показати, що для цього випадку *досліджуваного способу тепломасообміну*, коли всі ТН у схемі рис. 2 працюють за циклом Карно і, коли всі зміни температури РР в результаті її ТК з кожною окремо взятою ТЧ ТН у вхідному потоці цієї РР однакові (допущення 9), тоді всі зміни температури РР в результаті її ТК з кожною окремо взятою ТЧ ТН у вихідному потоці цієї РР також будуть однакові:

$$\Delta T_{hot,(i-1)}^{PP} = \Delta T_{hot,i}^{PP}. \tag{45}$$

Тоді для цього випадку на основі виразів (24), (45) та (44) отримаємо наступний вираз для визначення сумарного перепаду температур РР у її вихідному потоці:

$$\Delta T_{hot}^{PP} = n \cdot \Delta T_{hot,i}^{PP} = \frac{T_{hot,i}^{PP}}{\dfrac{T_{cool,i}^{PP}}{\Delta T_{cool}^{PP}} - \dfrac{1}{n}}. \tag{46}$$

Якщо застосувати безпосередні позначення схеми рис. 2, а також вирази (18), (20), (23), (24), то вираз (46) набуде вигляду:

$$\Delta T_2^{PP} = \frac{T_{2.i}^{PP}}{\dfrac{T_{1.i}^{PP}}{\Delta T_1^{PP}} - \dfrac{1}{n}}. \tag{47}$$

Випадок нагрівання РР у її вхідному потоці всіма ТН

Схема випадку *досліджуваного способу тепломасообміну*, в якому РР у її вхідному потоці нагрівають всіма окремо взятими ТН представлена на рис. 3.

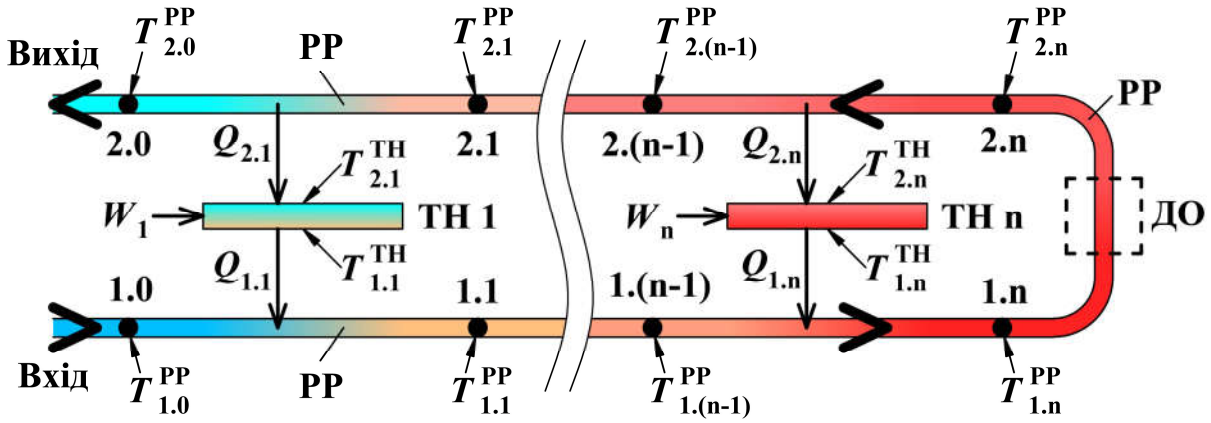


Рис. 3. Схема досліджуваного способу тепломасообміну для випадку нагрівання РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТН: 1.0, …, 1.n, 2.n, …, 2.0 – точки, які відповідають послідовним положенням РР у процесі її руху (1.0 – безпосередньо перед ТК РР з 1-ю (тепловиділяючою) ТЧ ТН 1, 1.1 – одразу ж після ТК РР з 1-ю ТЧ ТН 1, …, 1.(n-1) – безпосередньо перед ТК РР з 1-ю (тепловиділяючою) ТЧ ТН n, 1.n – одразу ж після ТК РР з 1-ю ТЧ ТН n, 2.n – безпосередньо перед ТК РР з 2-ю (теплопоглинаючою) ТЧ ТН n, 2.(n-1) – одразу ж після ТК РР з 2-ю ТЧ ТН n, …, 2.1 – безпосередньо перед ТК РР з 2-ю (теплопоглинаючою) ТЧ ТН 1, 2.0 – одразу ж після ТК РР з 2-ю ТЧ ТН 1);
$T^{PP}_{1.0}$, …, $T^{PP}_{1.n}$, $T^{PP}_{2.n}$, …, $T^{PP}_{2.0}$ – температури РР у відповідних точках;
$Q_{1.1}$, …, $Q_{1.n}$ – теплові потоки від 1-х (тепловиділяючих) ТЧ відповідних ТН до РР; $Q_{2.n}$, …, $Q_{2.1}$ – теплові потоки від РР до 2-х (теплопоглинаючих) ТЧ відповідних ТН; $T^{TH}_{1.1}$, …, $T^{TH}_{1.n}$ – температури 1-х (тепловиділяючих) ТЧ відповідних ТН; $T^{TH}_{2.1}$, …, $T^{TH}_{2.n}$ – температури 2-х (теплопоглинаючих) ТЧ відповідних ТН; інші позначення на цьому рисунку аналогічні до відповідних позначень на попередніх рисунках.

Для цього випадку *досліджуваного способу тепломасообміну* враховуючи те, що РР відповідно до схеми рис. 3 у її вхідному потоці нагрівають всіма окремо взятими ТН, а у її вихідному потоці охолоджують всіма окремо взятими ТН запишемо:

$$T_{hot,i}^{TH} = T_{1.i}^{TH},\ i = 1 \div n; \tag{48}$$

$$T_{hot,(i-1)}^{PP} = T_{1.(i-1)}^{PP},\ T_{hot,i}^{PP} = T_{1.i}^{PP},\ i = 1 \div n; \tag{49}$$

$$T_{cool,i}^{TH} = T_{2.i}^{TH},\ i = 1 \div n; \tag{50}$$

$$T_{cool,(i-1)}^{PP} = T_{2.(i-1)}^{PP},\ T_{cool,i}^{PP} = T_{2.i}^{PP},\ i = 1 \div n; \tag{51}$$

$$\Delta T_{hot,i}^{PP} = T_{hot,i}^{PP} - T_{hot,(i-1)}^{PP}; \tag{52}$$

$$\Delta T_{cool,i}^{PP} = T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,(i-1)}^{PP}, \tag{53}$$

де $T_{hot,(i-1)}^{PP}$ – температура РР у процесі її руху безпосередньо перед її ТК з тепловиділяючою ТЧ *i*-го ТН; $T_{hot,i}^{PP}$ – температура РР у процесі її руху одразу ж після її ТК з тепловиділяючою ТЧ *i*-го ТН; $T_{cool,(i-1)}^{PP}$ – температура РР у процесі її руху одразу ж після її ТК з теплопоглинаючою ТЧ *i*-го ТН; $T_{cool,i}^{PP}$ – температура РР у процесі її руху безпосередньо перед її ТК з теплопоглинаючою ТЧ *i*-го ТН.

Для цього випадку *досліджуваного способу тепломасообміну* згідно з рис. 3 позначимо:

$$\Delta T_{hot}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \Delta T_{hot,i}^{PP} = T_{1.n}^{PP} - T_{1.0}^{PP} = \Delta T_1^{PP}; \tag{54}$$

$$\Delta T_{cool}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \Delta T_{cool,i}^{PP} = T_{2.n}^{PP} - T_{2.0}^{PP} = \Delta T_2^{PP}, \tag{55}$$

де ΔT_{hot}^{PP} – різниця температур РР, яка утворюється внаслідок нагрівання РР у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТН; ΔT_1^{PP} – відповідно до схеми рис. 3 різниця температур РР, яка утворюється внаслідок ТК РР у її вхідному потоці з ТЧ всіх окремо взятих ТН; ΔT_{cool}^{PP} – різниця температур РР, яка утворюється внаслідок охолодження РР у її вихідному потоці всіма окремо взятими ТН; ΔT_2^{PP} – відповідно до схеми рис. 3 різниця температур РР, яка утворюється внаслідок ТК РР у її вихідному потоці з ТЧ всіх окремо взятих ТН.

Якщо використати відповідні допущення, зокрема, допущення 4, тоді для випадку, коли РР у вхідному потоці нагрівають всіма окремо взятими ТН відповідно до схеми рис. 3 можна записати:

$$T_{hot,i}^{PP} = T_{hot,i}^{TH}; \tag{56}$$

$$T_{cool,(i-1)}^{PP} = T_{cool,i}^{TH}. \tag{57}$$

Вирази (13) та (14), які встановлюють співвідношення між A_i та B_i для цього випадку *досліджуваного способу тепломасообміну* згідно з рис. 3 та з використанням виразів (53), (56), (57) набудуть вигляду:

$$A_i = (B_i - 1)\frac{T_{hot,i}^{PP}}{T_{cool,i}^{PP} - \Delta T_{cool,i}^{PP}} + 1; \tag{58}$$

$$B_i = (A_i - 1)\frac{T_{cool,i}^{PP} - \Delta T_{cool,i}^{PP}}{T_{hot,i}^{PP}} + 1. \tag{59}$$

Подібно до того, як ми отримали математичні вирази для визначення температурного режиму роботи *досліджуваного способу тепломасообміну* у попередньому випадку, в якому РР у її вхідному потоці охолоджують всіма окремо взятими ТН згідно з рис. 2 можна отримати також і наступні математичні вирази для випадку *досліджуваного способу тепломасообміну*, в якому РР у її вхідному потоці нагрівають всіма окремо взятими ТН згідно з рис. 3.

Для випадку використання ТН, опалювальні коефіцієнти яких задаються виразом (10), згідно із схемою рис. 3 співвідношення для визначення температурного режиму роботи *i*-го ТН наступне:

$$\Delta T_{cool,i}^{PP} = \frac{T_{cool,i}^{PP} + (B_i - 1)T_{hot,i}^{PP}}{\frac{B_i T_{hot,i}^{PP}}{\Delta T_{hot,i}^{PP}} + 1}. \tag{60}$$

Для цього ж випадку сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці:

$$\Delta T_{cool}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_{cool,i}^{PP} + (B_i - 1)T_{hot,i}^{PP}}{\frac{B_i T_{hot,i}^{PP}}{\Delta T_{hot,i}^{PP}} + 1}. \tag{61}$$

У випадку використання ТН, холодильний коефіцієнт яких задається виразом (9), згідно із схемою рис. 3 співвідношення для визначення температурного режиму роботи *i*-го ТН наступне:

$$\Delta T_{cool,i}^{PP} = \frac{(1 - A_i)T_{cool,i}^{PP} - T_{hot,i}^{PP} - A_i \Delta T_{hot,i}^{PP} + \sqrt{D_{hot,i}}}{2(1 - A_i)}, \tag{62}$$

де $D_{hot,i} = \left(T_{hot,i}^{PP} - (1 - A_i)T_{cool,i}^{PP} + A_i \Delta T_{hot,i}^{PP}\right)^2 + 4(1 - A_i)A_i \Delta T_{hot,i}^{PP} T_{cool,i}^{PP}$.

Для цього ж випадку сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці:

$$\Delta T_{cool}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{(1 - A_i)T_{cool,i}^{PP} - T_{hot,i}^{PP} - A_i \Delta T_{hot,i}^{PP} + \sqrt{D_{hot,i}}}{2(1 - A_i)}. \tag{63}$$

Для випадку, коли *i*-й ТН працює за циклом Карно співвідношення для визначення температурного режиму роботи *i*-го ТН наступне:

$$\Delta T_{cool,i}^{PP} = \frac{T_{cool,i}^{PP}}{\frac{T_{hot,i}^{PP}}{\Delta T_{hot,i}^{PP}} + 1}. \tag{64}$$

Також для випадку, коли *i*-й ТН працює за циклом Карно сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці:

$$\Delta T_{cool}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_{cool,i}^{PP}}{\frac{T_{hot,i}^{PP}}{\Delta T_{hot,i}^{PP}} + 1}. \tag{65}$$

Для випадку, який відповідає допущенню 9 і схема рис. 3 містить *n* ТН співвідношення між сумарним перепадом температур РР у її вхідному потоці і перепадом температур РР, який утворюється внаслідок ТК РР з тепловиділяючою ТЧ довільного *i*-го ТН наступне:

$$\Delta T_{hot}^{PP} = n \cdot \Delta T_{hot,i}^{PP}. \tag{66}$$

Для випадку, коли схема рис. 3 містить *n* ТН, опалювальні коефіцієнти яких задаються виразом (10) і при цьому виконується допущення 9 сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці:

$$\Delta T_{cool}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_{cool,i}^{PP} + (B_i - 1)T_{hot,i}^{PP}}{\frac{B_i T_{hot,i}^{PP}}{\frac{1}{n}\Delta T_{hot}^{PP}} + 1}. \tag{67}$$

А для випадку, коли схема рис. 3 містить *n* ТН, холодильні коефіцієнти яких задаються виразом (9) і при цьому виконується допущення 9 сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці:

$$\Delta T_{cool}^{PP} = \sum_{i=1}^{n} \frac{(1-A_i)T_{cool,i}^{PP} - T_{hot,i}^{PP} - \frac{1}{n}A_i\Delta T_{hot}^{PP} + \sqrt{D_{9,hot,i}}}{2(1-A_i)}, \tag{68}$$

де $D_{9,hot,i} = \left(T_{hot,i}^{PP} - (1-A_i)T_{cool,i}^{PP} + \frac{1}{n}A_i\Delta T_{hot}^{PP}\right)^2 + \frac{4}{n}(1-A_i)A_i\Delta T_{hot}^{PP}T_{cool,i}^{PP}$.

Для випадку, коли схема рис. 3 містить *n* ТН, кожний з яких працює за циклом Карно так, що виконується допущення 9 співвідношення для визначення температурного режиму роботи *i*-го ТН наступне:

$$\Delta T_{cool,i}^{PP} = \frac{T_{cool,i}^{PP}}{\frac{T_{hot,i}^{PP}}{\frac{1}{n}\Delta T_{hot}^{PP}} + 1}. \tag{69}$$

У випадку, коли всі ТН у схемі рис. 3 працюють за циклом Карно і, коли всі зміни температури РР в результаті її ТК з кожною окремо взятою ТЧ ТН у вхідному потоці цієї РР однакові (допущення 9), тоді всі зміни температури РР в результаті її ТК з кожною окремо взятою ТЧ ТН у вихідному потоці цієї РР також однакові:

$$\Delta T_{cool,(i-1)}^{PP} = \Delta T_{cool,i}^{PP}. \tag{70}$$

Для цього ж випадку сумарний перепад температур РР у її вихідному потоці:

$$\Delta T_{cool}^{PP} = n \cdot \Delta T_{cool,i}^{PP} = \frac{T_{cool,i}^{PP}}{\frac{T_{hot,i}^{PP}}{\Delta T_{hot}^{PP}} + \frac{1}{n}}. \tag{71}$$

З використанням безпосередніх позначень схеми рис. 3 вираз (71) має вигляд:

$$\Delta T_{2}^{PP} = \frac{T_{2.i}^{PP}}{\frac{T_{1.i}^{PP}}{\Delta T_{1}^{PP}} + \frac{1}{n}}. \tag{72}$$

Висновок

1.Отримано математичні вирази для оцінки ефективності використання *досліджуваного способу тепломасообміну* для створення і підтримування різниці температур між різними частинами РР.

2.З попереднього аналізу цих математичних виразів можна зробити висновок про принципову можливість використання принаймні двох ТН замість одного ТН у схемах рис. 2, рис. 3 для підвищення енергоефективності відповідних енергозатратних процесів тепломасообміну.

3.В той же час для прийняття рішень стосовно практичних застосувань описаного тут способу тепломасообміну можуть знадобитися подальші теоретичні та/або експериментальні дослідження.

Література

1. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Порівняльний аналіз термоелектричних та компресійних теплових насосів для індивідуальних кондиціонерів. *Термоелектрика*. 2016. №2. С.33–42.
2. Bonin J. *Heat Pump Planning Handbook*. London and New York, Routledge, 2015. 326 p.
3. Анатичук Л.І., Прибила А.В., Розвер Ю.Ю. Експериментальне дослідження термоелектричного

теплового насоса рідина-рідина. *Термоелектрика*. 2017. №3. С.47–53.

4. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про граничні можливості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина. *Термоелектрика*. 2017. №4. С.49–54.
5. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про вплив якості теплообмінників на властивості термоелектричних теплових насосів рідина-рідина. *Термоелектрика*. 2017. №5. С.59–64.
6. Гаврилюк М.В., Константинович І.А. Термоелектричний прилад для електрофорезу. *Науковий вісник Чернівецького університету*. 2013. Том 3, випуск 1. *Фізика*. *Електроніка*. С.33–42.
7. Lee HoSung *Thermoelectrics : design and materials.* Chichester, UK ; Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2016. 440 p.
8. Alves-Filho O. *Heat Pump Dryers. Theory, Design and Industrial Applications*. Boca Raton, CRC Press, 2015. 345 p.
9. Акулич П. В. *Расчеты сушильных и теплообменных установок.* Минск, Беларус. навука, 2010. 443 с.
10. Снежкин Ю. Ф., Чалаев Д. М., Шапарь Р. А., Дабижа Н. А. *Особенности использования тепловых насосов в процессах сушки*. Материалы научно-технической конференции «Теплонасосные технологии в Украине. Состояние и перспективы внедрения» (23–25 мая 2012, г. Киев), *Электронный журнал ЭСКО*. 2012. №6. http://journal.esco.co.ua/2012_6/art365.pdf
11. Снєжкін Ю. Ф., Пазюк В. М., Петрова Ж. О., Чалаєв Д. М. *Теплонасосна зерносушарка для насіннєвого зерна*. Київ, ТОВ «Поліграф-Сервіс», 2012. 154 с.
12. *Patent* US 9700835 B2. Barnwell J.W. Thermoelectric compressed air and/or inert gas dryer.
13. *Patent* US 4065936 A. Fenton J.W., Lee J.S., Buist R.J. Counter flow thermoelectric heat pump with discrete sections.
14. Кшевецький О. С. *Оцінка енергоефективності способу тепломасообміну між рухомою речовиною і тепловими насосами*. Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції "Інноваційні технології в готельно-ресторанному бізнесі" (22–23 березня 2017, м. Київ), Київ, НУХТ, 2017. С.172–174.
15. Кшевецький О. С. *Про можливість підвищення енергоефективності процесів тепломасообміну, які передбачають нагрівання та охолодження рухомої речовини*. Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції (26–30 червня 2017, м. Львів), Львів, Видавництво Львівської політехніки, 2017. С.96–97.
16. Кшевецький О. С., Штангеєва Н. І. *Про можливість використання декількох теплових насосів для підвищення енергоефективності деяких процесів тепломасообміну*. Тези доповідей X-ї Міжнародної конференції «Проблеми теплофізики та теплоенергетики» (23–26 травня 2017 м. Київ, Україна), *Промышленная теплотехника*. 2017. Том 39, №7. С. 79–80.

Надійшла до редакції 03.01.2018

Кшевецкий О.С. *канд. физ.-мат наук, доцент*

Черновицкий торгово-экономический институт
Киевского национального торгово-экономического университета,
Центральная площадь, 7, г. Чернівці, 58002, Украина
e-mail: kshevos@gmail.com

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЧАСТНОГО СЛУЧАЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАСООБМЕНА МЕЖДУ ТЕПЛОВЫМИ НАСОСАМИ И ПОДВИЖНЫМ ВЕЩЕСТВОМ, ЧАСТЬ 1

Получены математические выражения для оценки эффективности работы частного случая процесса тепломассообмена между подвижным веществом и тепловыми насосами с их теплообменными частями, при котором подвижное вещество (или по крайней мере часть этого подвижного вещества) приводят в тепловой контакт с теплопоглощающей и тепловыделяющей теплообменными частями по крайней мере двух реальных тепловых насосов. Библ. 16, Рис. 3.
Ключевые слова: тепловой насос, термоэлектрический тепловой насос, подвижное вещество, тепломассообмен, эффективность, энергоэффективность.

O.S. **Kshevetsky** PhD in Physics and Mathematics, assistant professor

Chernivtsi Institute of Trade and Economics of Kyiv National
University of Trade and Economics, 7, Tsentralna Square, Chernivtsi,
58002, Ukraine, *e-mail: kshevos@gmail.com*

ESTIMATION OF THE EFFICIENCY OF PARTIAL CASE OF HEAT AND MASS TRANSFER PROCESSES BETWEEN HEAT PUMPS AND MOVING SUBSTANCE, PART 1

Mathematical expressions have been obtained for estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer between moving substance and heat pumps with their heat exchangers, whereby moving substance (or at least part of this moving substance) is brought into thermal contact with the heat absorbing and heat releasing heat exchangers of at least two real heat pumps. Bibl. 16, Fig. 3.
Key words: heat pump, thermoelectric heat pump, moving substance, heat and mass transfer, efficiency, energy efficiency.

References

1. Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air-conditioners. *J. Thermoelectricity,* 2, 33–42.
2. Bonin J. (2015). *Heat pump planning handbook*. London and New York: Routledge.
3. Anatychuk L.I., Prybyla A.V., Rozver Yu.Yu. (2017). Experimental study of thermoelectric liquid- liquid heat pump. *J. Thermoelectricity,* 3, 47–53.

4. Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2017). Limiting possibilities of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J.Thermoelectricity,* 4, 49–54.
5. Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2017). The influence of quality of heat exchangers on the properties of thermoelectric liquid-liquid heat pumps. *J. Thermoelectricity,* 5, 59–64.
6. Havryliuk M.V., Konstantynovych I.A. (2013). Termoelektrychnyi prylad dlia elektroforezu [Thermoelectric device for electrophoresis]. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho Universitetu. Fizyka. Elektronika – Scientific Bulletin of Chernivtsi University. Physics. Electronics,* 3(1), 33-42 [in Ukrainian].
7. Lee HoSung. (2016). *Thermoelectrics: design and materials.* Chichester, UK; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
8. Alves-Filho O. (2015). *Heat pump dryers. Theory, design and industrial applications*. Boca Raton: CRC Press.
9. Akulich P.V. (2010). *Raschioty sushilnykh i teploobmennykh ustanovok [Calculations of drying and heat exchange installations]*. Minsk: Belarus navuka [in Russian].
10. Snezhkin Yu.F., Chalaiev D.M., Shapar R.A., Dabizha N.A. (2012). Osobennosti ispolzovaniia teplovykh nasosov v processakh sushki [Peculiarities of using heat pumps in drying processes].” *Materialy nauchno-tekhnicheskoi konferentsii “Teplonasosnyie tekhnologii v Ukraine. Sostoianiie i perspektivy vnedreniia” – Proc. of scientific and practical conference “Heat pump technologies in Ukraine. Current state and introduction prospects* (Ukraine, Kyiv, May 23–25, 2012). *Electronic journal ESCO, 6*. http://journal.esco.co.ua/2012_6/art365.pdf
11. Snezhkin Yu.F., Paziuk V.M., Petrova Zh.O., Chalaiev D.M. (2012). *Teplonasosna zernosusharka dlia nasinnevoho zerna [Heat pump grain dryer for seed grain]*. Kyiv: TOV Poligraph-Service [In Ukrainian].
12. *Patent* US 9700835 B2. Barnwell J.W. Thermoelectric compressed air and/or inert gas dryer.
13. *Patent* US 4065936 A. Fenton J.W., Lee J.S., Buist R.J. Counter flow thermoelectric heat pump with discrete sections.
14. Kshevetsky O.S. (2017). Otsinka energoefektyvnosti sposobu teplomasoobminu mizh rukhomoiu rechovynoiu i tepolvymy nasosamy [Estimation of energy efficiency of a method for heat and mass transfer between moving substance and heat pumps]. *Materialy Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii “Innovatsiini tekhnolohii v hotelno-restorannomu biznesi” – Proc. of All-Ukrainian scientific and practical conference “Innovation technologies in hotel and restaurant business”* (Ukraine, Kyiv, March 22–23). Kyiv: NUFT [in Ukrainian].
15. Kshevetsky O.S. (2017). Pro mozhlyvist pidvyshchennia enerhoefektyvnosti procesiv teplomasoobminu, yaki peredbachaiiut nahrivannia ta okholodzhennia rukhomoi rechovyny [On the possibility of increasing the energy efficiency of heat and mass transfer processes which involve heating and cooling of moving substance]. *Khimichna tekhnologiia ta inzheneriia: zbirnyk tez dopovidei Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii - Chemical Technology and Engineering: collection of abstracts of International scientific and practical conference* (Ukraine, Lviv, June 26–30, 2017). Lviv: Lvivska Politekhnika [in Ukrainian].
16. Kshevetsky O.S., Shtangeieva N.I. (2017). Pro mozhlyvist vykorystannia dekilkokh teplovykh nasosiv dlia pidvyshchennia enerhoefektyvnosti deiakykh procesiv teplomasoobminu [On the possibility of using several heat pumps for increasing energy efficiency of some heat and mass transfer processes]. Tezy dopovidei X Mizhnarodnoi konferentsii “Problemy teplofizyky ta teploenerhetyky” – Abstracts of X International conference “Problems of thermophysics and heat power engineering” (Ukraine, Kyiv, May 23–26, 2017). *Promyshlennaia teploteknika – Industrial Heat Engineering,* 39(7), 79–80 [in Ukrainian].

Subminited 03.01.2018

УДК 621.362.192

Зайков В.П. *канд. техн. наук.*[1],
Мещеряков В.І. *доктор техн. наук.*[2],
Журавльов Ю.І. *канд. техн. наук*[3]

[1]Науково-дослідний інститут ШТОРМ,
вул. Терешкової, 27, Одеса, Україна;
e-mail: grand@i.ua;
[2]Одеський державний екологічний університет,
вул. Львівська, 15, Україна; *e-mail: grand@ua.fm;*
[3]Національний університет «Одеська морська академія»,
вул. Дідріхсона, 8, Україна; *e-mail: zhuravlov.y@ya.ru.*

МОДЕЛЬ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ ПОКАЗНИКІВ НАДІЙНОСТІ ОДНОКАСКАДНОГО ОХОЛОДЖУВАЧА З ГЕОМЕТРІЄЮ ГІЛОК ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ

Роботу присвячено підвищенню показників надійності однокаскадного термоелектричного охолоджувача конструктивним методом шляхом розробки та аналізу надійнісно-орієнтованої моделі, що зв'язує показники надійності з геометрією термоелементів. Дослідження проведено для різних перепадів температури, фіксованого теплового навантаження для різних режимів роботи. Показано, що зі зменшенням відношення висоти термоелемента до перерізу збільшується максимальна потужність охолодження, зменшується кількість термоелементів і підвищується ймовірність безвідмовної роботи. При цьому не змінюється існуюча технологія виготовлення охолоджувачів, зберігаються результати існуючих механічних і кліматичних випробувань, матеріал термоелементів, вартість модулів. Бібл. 12, Рис. 11, Табл. 3.

Ключові слова: термоелектричний охолоджувач, геометрія термоелементів, показники надійності, потужність охолодження, перепад температур.

Вступ

Надійність належить до найважливіших показників засобів забезпечення теплових режимів теплонавантаженої радіоелектронної апаратури [1]. За масогабаритними показниками, швидкодією, кліматичними та механічними умовами експлуатації термоелектричні пристрої (ТЕП) мають незаперечну перевагу перед компресійними охолоджувачами [2]. Математичне моделювання показників надійності ТЕП на всіх етапах життєвого циклу стало обов'язковою умовою створення бортової апаратури, вимоги до функціонування якої постійно зростають [3]. Розробка та аналіз моделей дозволяє врахувати вплив технології виготовлення [4], вологи [5], механічних [6] та кліматичних [7] факторів, теплового навантаження [8], матеріалів термоелементів [9] на показники надійності, оскільки саме на стадії моделювання закладається потенціал зниження ступеня їх впливу [10]. Разом з тим, у літературі недостатньо висвітлено питання впливу конструктивної складової на показники експлуатаційної надійності термоелектричних пристроїв. При проектуванні термоелектричних охолоджувальних пристроїв застосовується декілька підходів:

1. Задано геометрію гілок термоелементів *l*/*s* = const, де *l* – висота, *s* – площа поперечного перерізу гілки термоелемента. У цьому випадку, варіюючи величиною робочого струму *I*, можна забезпечити функціонування ТЕП в різних режимах роботи від Q_{0max} до Q_0 = 0 і тим самим підвищити надійність [11].

2. У той же час у термоелектричному приладобудуванні застосовуються різні конструкції уніфікованих модулів з різною геометрією гілок термоелементів $l/s = \text{var}$, і перед розробником виникає питання про вибір геометрії гілок термоелементів у ТЕП для різних умов функціонування, що дозволяє підвищити показники надійності. Раціональний вибір геометрії гілок термоелементів з урахуванням всіх обмежувальних вимог є досить актуальним завданням.

Метою роботи є розробка математичної моделі термоелектричного охолоджувача, що зв'язує показники надійності з геометрією гілок термоелементів, аналіз якої дозволяє оптимізувати показники надійності при різних перепадах температур і режимах функціонування.

Розробка й аналіз моделі взаємозв'язку показників надійності, конструктивних і енергетичних параметрів у режимах λ_{min}, ΔT_{max} і теплового насоса (ΔT = 0 К).

Розглянемо вплив геометрії гілок термоелементів на основні параметри й показники надійності однокаскадного ТЕП для різних перепадів температури ΔT від 0 К 60 К.

Як відомо, холодопродуктивність ТЕП Q_0 можна записати у вигляді виразу

$$Q_0 = nI^2{}_{\max} R(2B - B^2 - \Theta) = n\gamma(2B - B^2 - \Theta), \tag{1}$$

де *n*– кількість термоелементів, шт.;

$I_{\max}$ – максимальний робочий струм, $I_{\max} = \overline{e}T_0/R$, А;

R – електричний опір гілок термоелемента, $R = I/\overline{\sigma}\, s$, Ом;

$\overline{e}$, $\overline{\sigma}$ – відповідно, усереднений коефіцієнт термоЕРС, В/К, та електропровідність гілок термоелемента, См/см;

T_0 – температура теплопоглинального спаю, К;

B – відносний робочий струм $B = I/I_{\max}$ у відносних одиницях;

I – величина робочого струму, А;

Θ – відносний перепад температури, $\Theta = \Delta T/\Delta T_{\max} = (T - T_0)/\Delta T_{\max}$ у відносних одиницях;

T – температура тепловиділяючого спаю, К;

$\Delta T_{\max}$ – максимальний перепад температури, $\Delta T_{\max} = 0,5\overline{z}T_0^2$, К;

$\overline{z}$ – усереднена термоелектрична ефективність гілок термоелемента, $К^{-1}$

γ – максимальна термоелектрична потужність охолодження, $\gamma = I_{\max}^2 R = \overline{e}^2\overline{\sigma}T_0^2\, s/l$, Вт.

Потужність споживання ТЕП можна записати у вигляді:

$$W = 2n\gamma B(B + (\Delta T_{\max}/T_0)\Theta \tag{2}$$

Охолоджувальний коефіцієнт *E* визначається виразом

$$E = Q_0/W = \left(2B - B^2 - \Theta\right)\Big/2B\left(B + \left(\Delta T_{\max}/T_0\right)\Theta\right) \tag{3}$$

Відносну величину інтенсивності відмов λ / λ_0 [12] можна подати у вигляді:

$$\lambda/\lambda_0 = \frac{nB^2\left(\Theta + C\right)\left(B + \left(\Delta T_{\max}/T_0\right)\Theta\right)^2}{\left(1 + \left(\Delta T_{\max}/T_0\right)\Theta\right)^2} K_T \qquad (4)$$

де λ_0 – номінальна інтенсивність відмов, год$^{-1}$,

C – відносна величина теплового навантаження, $C = Q_0/(nI^2_{\max}R) = Q_0/n\gamma$;

K_T – коефіцієнт значущості, що залежить від температури.

Імовірність безвідмовної роботи ТЕП можна визначити за відомою формулою

$$P = \exp\left(-\lambda t\right) \qquad (5)$$

де t – призначений ресурс, год.

Режим $\lambda_{\min}$

У табл. 1 наведено результати розрахунків основних параметрів і показників надійності однокаскадного ТЕП для різних відношень l/s у режимі $\lambda_{\min}(B = \eta\Theta)$.за наступних вихідних даних:

– теплове навантаження $Q_0 = 2{,}0$ Вт;

– температура тепловиділяючого спаю $T = 300$ К;

– перепад температури $\Delta T = 0$ К, 20 К, 40 К, 60 К;

– усереднена термоелектрична ефективність $\bar{z}_M = 2{,}4\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$;

– $\lambda_0 = 3\cdot10^{-8}$ год$^{-1}$; $t = 10^4$ год.

За однакового теплового навантаження Q_0 та перепаду температури ΔT для різної геометрії гілок термоелемента (l/s = var) величина $n\gamma$ = const.

Таблиця 1

Результати розрахунків основних параметрів і показників надійності однокаскадного ТЕП для різних перепадів температури ΔT і геометрій гілок термоелементів (l/S) при T = 300 K, Q_0 = 2.0 Вт, $\bar{z}$ = 2.4·10^{-3} K^{-1}; l = 4 мм у режимі λ_{min}

l/S, см$^{-1}$	γ, Вт	n, шт.	R,10^{-3} Ом	$I_{\max}$, А	I, А	U, В	λ/λ_0	λ,10^{-8}, 1/год	P	$S = (a \times b)$, мм
ΔT= 10 К										
$\Theta = 0.10$; $B = 0.071$; $\Delta T_{\max} = 100.9$ К; $\Delta T_{\max}/T_0 = 0.35$; $W = 0.81$ Вт; $E = 2.46$; $K_T = 1.007$; $\bar{z} = 2.4\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$										
40.0	0.0762	709.4	44.4	1.31	0.093	8.83	0.0052	0.0155	0.99999845	1.0×1.0
20.0	0.162	335.5	22.2	2.70	0.192	4.23	0.00245	0.00735	0.99999926	1.5×1.5
10.0	0.324	167.0	11.1	5.40	0.383	2.12	0.00122	0.00366	0.99999963	2.1×2.1
4.5	0.720	75.1	5.0	12.0	0.852	0.953	0.00055	0.00164	0.99999984	3.1×3.1
3.25	0.997	54.3	3.61	16.6	1.18	0.69	0.00040	0.00119	0.99999988	3.6×3.6
2.0	1.62	33.4	2.22	27.0	1.92	0.423	0.000243	0.00073	0.99999993	4.6×4.6
1.0	3.24	16.7	1.11	54.0	5.0	0.212	0.000122	0.000365	0.999999964	6.5×6.5
ΔT= 20 К										
$\Theta = 0.214$; $B = 0.146$; $\Delta T_{\max} = 93.3$ К; $\Delta T_{\max}/T_0 = 0.33$; $W = 2.23$ Вт; $E = 0.90$; $KT = 1.01$; $\bar{z} = 2.38\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$										

Продовження таблиці 1

40.0	0.071	499.4	42.6	1.29	0.19	11.7	0.1179	0.354	0.999965	1.0×1.0
20.0	0.143	246.7	21.3	2.60	0.38	5.90	0.059	0.177	0.999982	1.4×1.4
10.0	0.286	123.3	10.64	5.2	0.76	2.90	0.030	0.089	0.9999911	2.0×2.0
4.5	0.676	52.2	4.79	11.5	1.70	1.33	0.0125	0.038	0.9999963	3.1×3.1
3.25	0.880	40.0	3.46	15.9	2.30	0.96	0.0096	0.029	0.9999971	3.5×3.5
2.0	1.43	24.7	2.13	25.9	3.80	0.60	0.0059	0.018	0,9999982	4.5×4.5
1.0	2.86	12.3	1.06	52.0	9.9	0.30	0.0030	0.0089	0.99999911	6.3×6.3
ΔT = 40 К $\Theta = 0.5$; $B = 0.40$; $\Delta T_{max} = 79.8$ К; $\Delta T_{max}/T_0 = 0.31$; $W = 6.34$ Вт; $E = 0.315$; $K_T = 1.022$; $\bar{z} = 2.37 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$										
40.0	0.0625	228.6	40.8	1.24	0.494	12.8	5.52	16.56	0.99835	1.0×1.0
20.0	0.125	114.3	20.4	2.47	1.0	6.40	2.76	8.30	0.99917	1.4×1.4
10.0	0.249	57.4	10.2	4.95	2.0	3.20	1.39	4.20	0.99958	2.0×2.0
4.5	0.554	25.8	4.59	11.0	4.4	1.44	0.625	1.87	0.99981	3.0×3.0
3.25	0.767	18.6	3.32	15.2	6.1	1.04	0.45	1.35	0.999865	3.5×3.5
2.0	1.246	11.5	2.04	2.47	10.0	0.64	0.28	0.84	0.999917	4.5×4.5
1.0	2.49	5.70	1.02	49.5	19.8	0.32	0.14	0.42	0.999958	6.3×6.3
ΔT= 60 К $\Theta = 0.9$; $B = 0.855$; $\Delta T_{max} = 66.8$ К; $\Delta T_{max}/T_0 = 0.28$; $W = 47.9$ Вт; $E = 0.042$; $KT = 1.035$; $\bar{z} = 2.32 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$										
40.0	0.053	477.8	38.8	1.17	1.0	47.9	276.6	830	0.9204	1.0×1.0
20.0	0.106	238.8	19.4	2.34	2.0	24.0	138.3	414.8	0.9594	1,4×1,4
20.0	0.106	238.8	19.4	2.34	2.0	24.0	138.3	414.8	0.9594	1.4×1.4
10.0	0.212	119.4	9.71	4.67	4.0	12.0	69.15	207.5	0.9795	2.0×2.0
4.5	0.471	53.8	4.37	10.4	8.90	5.40	31.1	93.3	0.99071	3.0×3.0
3.25	0.625	38.8	3.16	14.3	12.3	3.90	22.4	67.3	0.9933	3.5×3.5
2.0	1.06	23.9	1.94	23.4	20.0	2.40	13.8	41.4	0.9959	4.5×4.5
1.0	2.12	11.9	0.97	46.8	40.0	1.20	6.9	20.6	0.9979	6.3×6.3

Аналіз розрахункових значень основних параметрів і показників надійності показав, що зі зменшенням відношення l/s за заданого перепаду температури ΔTта теплового навантаження Q_0 в режимі λ_{min}:

– збільшується величина робочого струму I (рис. 1*а*);

– збільшується максимальна потужність охолодження γ (рис. 1*а*);

– зменшується спад напруги U (рис. 1, b);

– зменшується інтенсивність відмов λ і збільшується ймовірність безвідмовної роботи P (рис. 2).

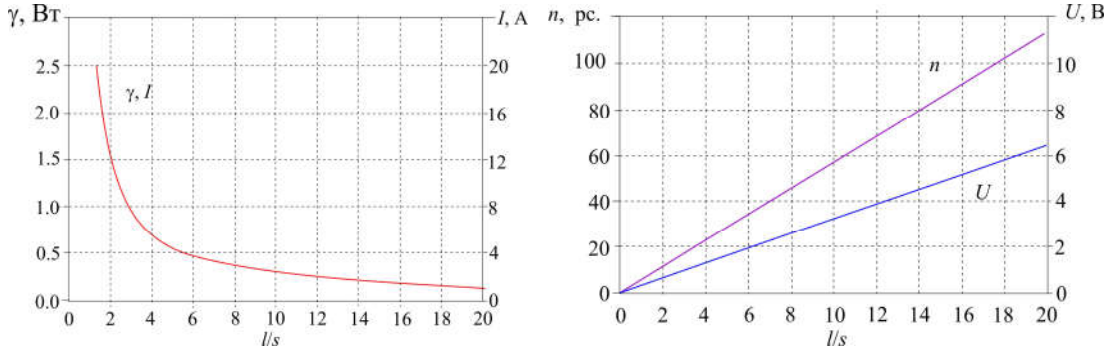
Зі зростанням перепаду температури ΔTдля різних значень l/s у режимі λ_{min}:

– зменшується максимальна термоелектрична потужність охолодження γ;

– збільшується величина робочого струму I (рис. 3*а*);

– функціональна залежність кількості термоелементів n у ТЕП від перепаду температури ΔT має мінімум для різних значень відношення l/s (рис. 3*б*), що можна пояснити зростанням

холодопродуктивності у розрахунку на один термоелемент Q_0/n при $\Delta T_{опт}$ в точці мінімуму;



а) *б)*

Рис. 1. Залежність параметрів γ, I (а) та n, U (b) однокаскадного ТЕП від значення відношення l/s при T = 300 K, ΔT = 40 K і Q_0 = 2,0 Вт у режимі λ_{min}

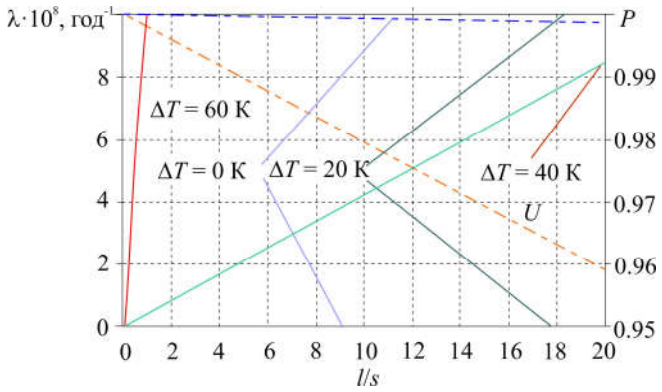
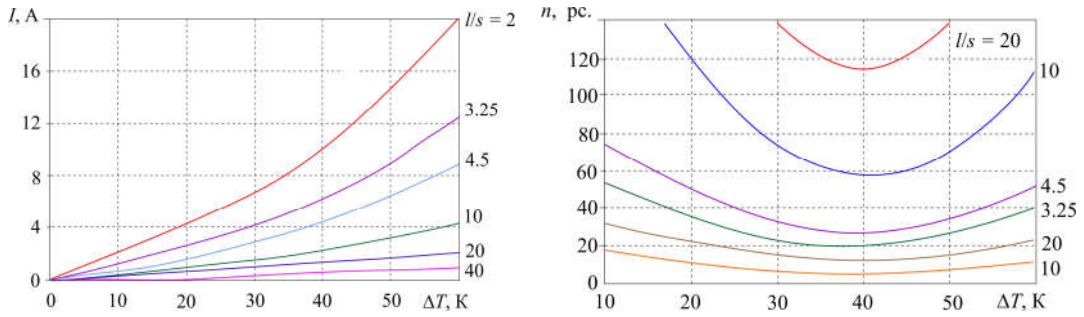


Рис. 2. Залежність інтенсивності відмов λ (суцільні лінії) та ймовірності безвідмовної роботи P (пунктирні лінії) однокаскадного ТЕП від значення відношення l/s при T = 300 K, Q_0 = 2,0 Вт, $\lambda_0 = 3 \cdot 10^{-8}$ год$^{-1}$, t = 10^4 год і різних значеннях ΔT у режимі λ_{min}

– збільшується інтенсивність відмов λ/λ_0 і зменшується ймовірність безвідмовної роботи P (рис. 4).



а) *б)*

Рис. 3. Залежність робочого струму I (а) і кількості термоелементів n (б) однокаскадного ТЕП від перепаду температури Δt при T = 300 K, Q_0 = 2.0 Вт і різних значеннях відношення l/s у режимі $\lambda_{min.}$

Слід зазначити, що зі зменшенням відношення l/s збільшується робочий струм I (рис. 5).

Для режиму λ_{min} за $\Delta T = 40$ К та $Q_0 = 2.0$ Вт зменшення відношення l/s від 20 К 10 К зволяє знизити інтенсивність відмов удвічі (з $8.3\cdot10^{-8}$ до $4.2\cdot10^{-8}$ год$^{-1}$), а, отже, збільшити ймовірність безвідмовної роботи P. При цьому кількість термоелементів n зменшується в 2 рази, робочий струм I збільшується від 1 до 2 А, а потужність споживання та охолоджувальний коефіцієнт не змінюються ($W = 6.34$ Вт, $E = 0.315$).

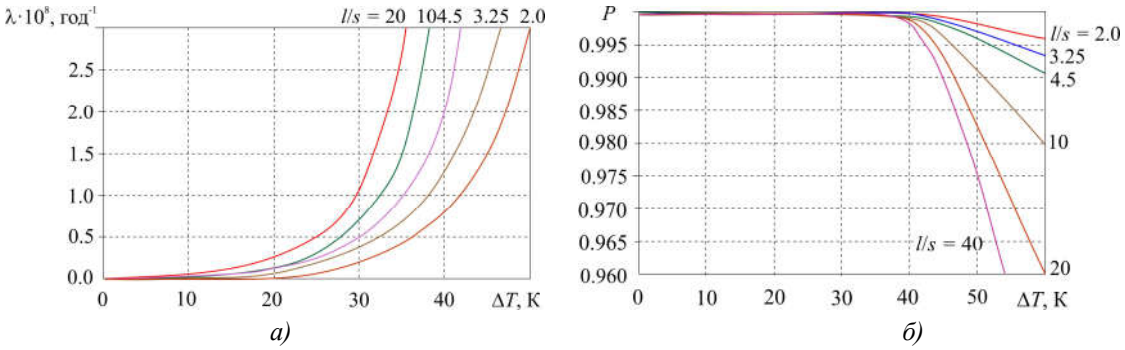


Рис. 4. Залежність інтенсивності відмов λ(а) та ймовірності безвідмовної роботи P (б) однокаскадного ТЕП від перепаду температури ΔT за T = 300 K, Q_0 = 2,0 Вт, $\lambda_0 = 3\cdot10^{-8}$ год$^{-1}$, $t = 10^4$ год та різних значеннях відношення l/s у режимі λ_{min}

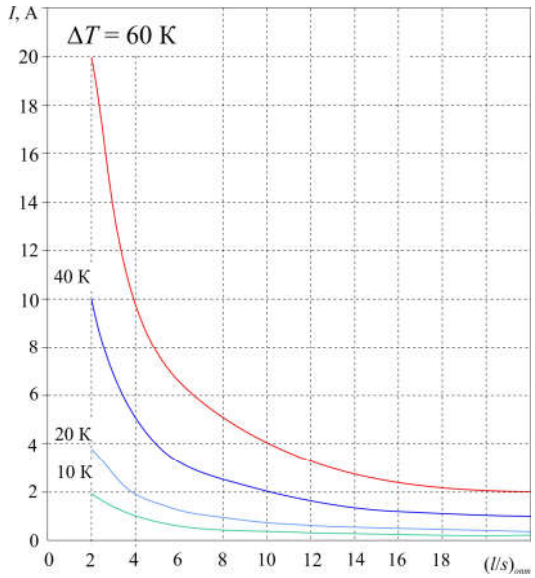


Рис. 5. Залежність робочого струму I від оптимального відношення $(l/s)_{опт}$ однокаскадного ТЕП за T = 300 K, Q_0 = 2.0 Вт та різних значеннях ΔT у режимі λ_{min}

Режим $\Delta T_{max}(Q_0 = 0)$**.** Розглянемо однокаскадний ТЕП та визначимо оптимальну геометрію гілок термоелементів, що забезпечує максимальний перепад температури ΔT_{max}.

Для цього скористаємося відомими співвідношеннями [12].

Холодопродуктивність Q_0 охолоджувального термоелемента можна записати так:

$$Q_0 = 2n\left[\bar{e}lT_0 - \frac{1}{2}\frac{I^2(l/s)}{\bar{\sigma}} - \frac{\bar{\chi}}{(l/s)}(T - T_0)\right] \qquad (6)$$

де $\overline{e}, \overline{\sigma}, \overline{\chi}$ – усереднені значення, відповідно, коефіцієнта термоЕРС, В/К, електропровідності, См/см та коефіцієнта теплопровідності гілки термоелемента, Вт/(см·К).

Тоді залежність температури теплопоглинального спаю T_0 від геометрії гілок термоелементів за заданої величини робочого струму I можна подати у вигляді:

$$T_0 = \frac{I^2 (l/s)^2 + 2\overline{\chi}\overline{\sigma}T + (Q_0\overline{\sigma}l/ns)}{2\overline{\sigma}\left[\overline{\chi}^2 + \overline{e}I(l/s)\right]} \tag{7}$$

З умови $dT_0/d(l/s) = 0$ можна визначити оптимальну геометрію гілок термоелементів $(l/s)_{опт}$, що забезпечує максимальний перепад температури $\Delta T_{max} = T - T_{0max}$ за заданого робочого струму I:

$$(l/s)_{opt} = \frac{\overline{\chi}}{\overline{e}I}\left[\sqrt{1 + 2\overline{z}T\left(1 - \frac{Q_0}{2n\overline{e}IT}\right)} - 1\right] \tag{8}$$

З цього виразу видно, що зі зростанням теплового навантаження Q_0 величина $(l/s)_{опт}$ зменшується, а за $Q_0 \to 0$, тобто за відсутності теплового навантаження, вона набуде вигляду:

$$(l/s)_{опт} = \frac{\overline{\chi}}{\overline{e}I}\left[\sqrt{1 + 2\overline{z}T} - 1\right] \tag{9}$$

Легко показати, що значення $(l/s)_{opt}$, яке забезпечує максимальний перепад температури ΔT_{max}, практично таке ж, як і в режимі Q_{0max} $(\Theta \to 1.0)$, коли воно дорівнює:

$$(l/s)_{опт} = \overline{e}\overline{\sigma}T_0/I \tag{10}$$

Як видно з рис. 6, у режимі ΔT_{max} зі зменшенням l/s робочий струм I збільшується.

Для розрахунків основних параметрів і показників надійності однокаскадного ТЕП скористаємося вищенаведеними співвідношеннями. Результати розрахунків за оптимальної геометрії гілок термоелементів наведено у табл. 2

Таблиця 2

Результати розрахунків основних параметрів і показників надійності однокаскадного ТЕП з оптимальною геометрією гілок термоелементів за $T = 300$ К; $T_{0min} = 235$ К; $Q_0 = 0$ Вт; $\Delta T_{max} = 65$ К; $K_T = 1{,}04$, $\overline{z} = 2.4 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$; $\overline{e} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ В/К; $\overline{\sigma} = 900$ См/см; $\overline{\chi} = 1.5$ Вт/(м·К) у режимі ΔT_{max}

$(l/s)_{опт}$	R, 10^3 Ом	$I = I_{max}$, А	n, шт.	λ/λ_0	λ, 10^{-8} год$^{-1}$	P	l, мм	$S = (a \times b)$, мм	γ, Вт
38.0	35.5	1.25	3	3.12	9.36	0.99906	4.0	1.0 × 1.0	0.055
			9	9.36	28.1	0.9972	3.0	0.8 × 0.8	
							2.0	0.7 × 0.7	
			27	28.1	84.2	0.99162	1.5	0.6 × 0.6	
							1.0	0.5 × 0.5	
19.0	17.7	2.25	3	3.12	9.36	0.99906	4.0	1.45 × 1.45	0.110
			9	9.36	28.1	0.9972	3.0	1.25 × 1.25	

Продовження таблиці 2

							2.0	1.0 × 1.0	
			27	28.1	84.2	0.99162	1.5	0.9 × 0.9	
							1.0	0.7 × 0.7	
9.4	8.85	5.0	3	3.12	9.36	0.99906	4.0	2.0 × 2.0	0.220
			9	9.36	28.1	0.9972	3.0	1.7 × 1.7	
							2.0	1.4 × 1.4	
			27	28.1	84.2	0.99162	1.5	1.2 × 1.2	
							1.0	1.0 × 1.0	
4.3	4.0	11.0	3	3.12	9.36	0.99906	4.0	3.0 × 3.0	0.484
			9	9.36	28.1	0.9972	3.0	2.6 × 2.6	
							2.0	2.1 × 2.1	
			27	28.1	84.2	0.99162	1.5	1.8 × 1.8	
							1.0	1.5 × 1.5	
1.9	1.8	25.0	3	3.12	9.36	0.99906	4.0	4.5 × 4.5	1.089
			9	9.36	28.1	0.9972	3.0	3.9 × 3.9	
							2.0	3.2 × 3.2	
			27	28.1	84.2	0.99162	1.5	2.7 × 2.7	

Режим теплового насоса ($\Delta T = 0$)**.** Одним з можливих застосувань термоелектрики є використання термоелектричних модулів як теплового насоса для відведення теплової потужності при $\Delta T = 0$ К.

Основною характеристикою такого режиму є так званий тепловий коефіцієнт μ, який являє собою відношення величини теплової потужності Q_N, яка відводиться, до витраченої (споживаної) W за $\Delta T = 0$ К:

$$\mu = Q_N = Q_0 / W = 2 - B / B \qquad (11)$$

На рис. 7*а* представлена залежність теплового коефіцієнта μ від відносного робочого струму B в режимі теплового насоса. З ростом відносного робочого струму B коефіцієнт μ зменшується й при $B = 1.0$ стає рівним $\mu = 0.5$, тобто досягає свого мінімального значення.

За заданої величині теплової потужності Q_N, що виділяється, можна використовувати модулі або ТЕП з різною кількістю термоелементів n за $T = 300$ К, $\Delta T = 0$ К

На рис. 7*б* наведено залежність теплового коефіцієнта μ від кількості термоелементів n для різної величини теплової потужності Q_N, яка відводиться при $T = 300$ К, $\Delta T = 0$ К. Зі зростанням кількості термоелементів n тепловий коефіцієнт μ збільшується для різних значень теплової потужності Q_N, яка відводиться. Зі зростанням величини Q_N теплової потужності, яка відводиться, за заданої кількості термоелементів n тепловий коефіцієнт μ зменшується.

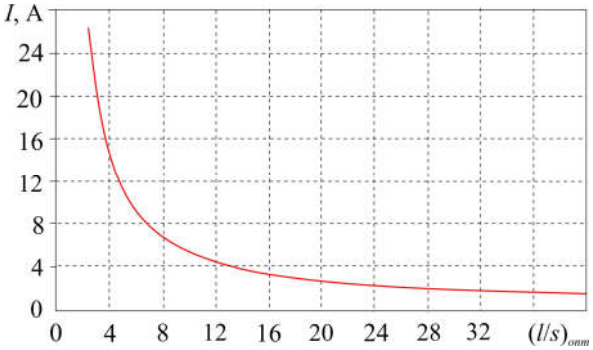


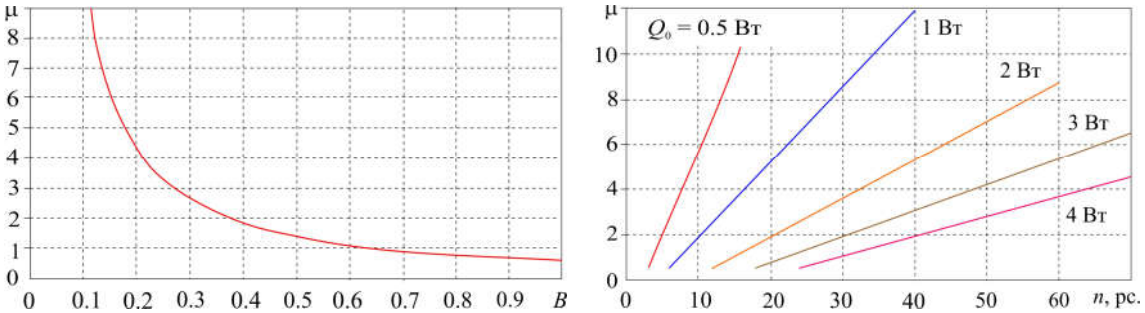
Рис. 6. Залежність робочого струму I від оптимального відношення $(l/s)_{опт}$ однокаскадного ТЕП за $T = 300$ К, $Q_0 = 2.0$ Вт у режимі ΔT_{max}

Величину відносного робочого струму B для різних величин Q_N та n можна визначити з виразу

$$B = 1 - \sqrt{1 - C} \tag{12}$$

де $C = \dfrac{Q_N}{nI_{\max}^2 R} = \dfrac{Q_N}{n\gamma}$;

$$\gamma = I_{\max}^2 R \tag{13}$$



а) *б)*

Рис. 7. Залежність теплового коефіцієнта μ однокаскадного ТЕП від відносного робочого струму B (а) та кількості термоелементів n для різних значень теплової потужності, що відводиться (б) за T = 300 K, l/s = 20 у режимі теплового насоса (ΔT = 0 K)

На рис. 8 представлено залежність відносного робочого струму B від кількості термоелементів n для різної теплової потужності Q_N, що відводиться, за $T = 300$ К, $\Delta T = 0$ К. Зі зростанням кількості термоелементів n відносний робочий струм B зменшується для різних Q_N. За заданої кількості термоелементів n зі зростанням теплової потужності Q_N, що виділяється, відносний робочий струм B збільшується.

Відносну величину інтенсивності відмов λ/λ_0 однокаскадного ТЕП в режимі теплового насоса ($\Delta T = 0$ К) можна подати у вигляді [12]:

$$\lambda/\lambda_0 = nB^4C \tag{14}$$

На рис. 9 представлено залежності відносної величини інтенсивності відмов λ/λ_0 та ймовірності безвідмовної роботи P однокаскадного ТЕП від кількості термоелементів n для різних значень теплової потужності Q_N, яка відводиться, в режимі теплового насосу.

Розглянемо вплив геометрії гілок термоелементів однокаскадного теплового насоса на його основні параметри та показники надійності за заданої кількості термоелементів n = 27 у ТЕП та різної теплової потужності Q_N, яка відводиться, а саме 1.0; 2.2; 2.9; 4.0; 8.8 Вт.

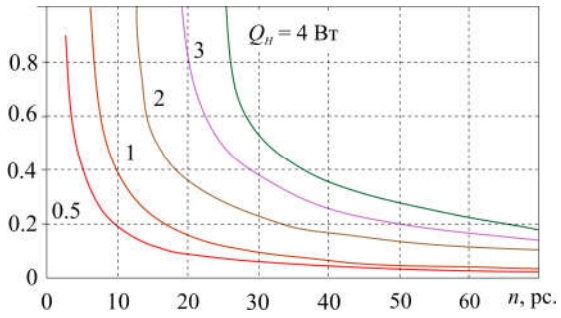
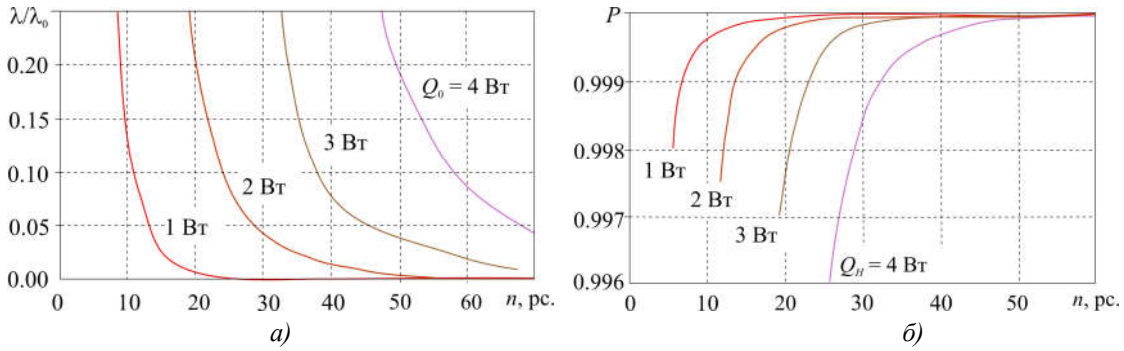


Рис. 8. Залежність відносного робочого струму B однокаскадного ТЕП від кількості термоелементів n за T = 300 K, l/s = 20 та різних значень теплової потужності Q_N, яка відводиться



а) *б)*

Рис. 9. Залежність відносної інтенсивності відмов λ/λ_0 (а) та ймовірності безвідмовної роботи P (б) однокаскадного ТЕП від кількості термоелементів n за T = 300 К, l/s = 20, $\lambda_0 = 3\cdot10^{-8}$ год$^{-1}$, t = 10^4 год та різних значень теплової потужності, яка відводиться, у режимі теплового насоса ΔT = 0 К).

Результати розрахунків основних параметрів і показників надійності однокаскадного ТЕП в режимі теплового насоса наведено в табл. 3.

Зі зростанням кількості термоелементів *n* інтенсивність відмов λ/λ_0 зменшується. За заданої кількості термоелементів *n* інтенсивність відмов λ/λ_0 збільшується зі збільшенням Q_N від 1.0 до 4.0 Вт. Зі зростанням кількості термоелементів *n* у ТЕП ймовірність безвідмовної роботи *P* збільшується для різних значень Q_N.

За заданої кількості термоелементів *n* імовірність безвідмовної роботи *P* однокаскадного ТЕП зменшується зі зростанням теплової потужності Q_N, яка відводиться.

Аналіз результатів розрахунків показав, що зі зменшенням відношення *l*/*s* за заданого *n* для різної потужності Q_N, яка відводиться, у режимі теплового насоса:

– зменшується відносний робочий струм *B* (рис. 10);
– збільшується максимальний робочий струм I_{max};
– зменшується робочий струм *I*;
– зменшується витрачена потужність *W*;
– зменшується спадання напруги *U*;
– збільшується тепловий коефіцієнт μ;
– зменшується інтенсивність відмов λ/λ_0 і збільшується ймовірність безвідмовної роботи *P* (рис. 11).

Таблиця 3

Результати розрахунків основних параметрів і показників надійності однокаскадного ТЕП для різної геометрії гілок термоелементів за T= 300 К, n= 27, Q_N = 2.2 Вт, $\bar{z} = 2.4\cdot10^{-3}$К$^{-1}$; $\bar{e} = 2.0\cdot10^{-4}$ В/К; $\bar{\sigma}$ = 900 См/см; $\bar{\chi}$ = 1.5 Вт/(м·К) та різного теплового навантаження в режимі теплового насоса (ΔT = 0 К)

l/*s*	*R*, 10^{-3} Ом	*B*	I_{max}, А	*I*, А	*C*	*W*, Вт	*U*, В	μ	λ/λ0	λ·10^8, год$^{-1}$	*P*
$Q_н$ = 1.0 Вт											
40.0	44.4	0.26	1.35	0.36	0.458	0.30	0.84	3.3	0.06	0.18	0.999982
30.0	33.3	0.189	1.80	0.34	0.343	0.21	0.61	4.8	0.012	0.036	0.9999965
20.0	22.2	0.122	2.70	0.33	0.229	0.13	0.39	7.7	$1.37\cdot10^{-3}$	$4.1\cdot10^{-11}$	0.99999959
10.0	11.1	0.059	5.40	0.32	0.114	0.061	0.19	16.4	$3.73\cdot10^{-5}$	$11.2\cdot10^{-13}$	≈ 1.0
4.5	5.0	0.026	12.0	0.31	0.0514	0.026	0.085	38.0	$6.3\cdot10^{-7}$	$19.0\cdot10^{-15}$	≈ 1.0

Продовження таблиці 3

2.0	2.22	0.0115	27.0	0.305	0.023	0.0116	0.037	86.2	$1.1\cdot10^{-8}$	$3.3\cdot10^{-16}$	≈ 1.0
$Q_н$ = 2.2 Вт											
40.0	44.4	1.0	1.35	1.35	1.0	4.37	3.2	0.50	27.0	81.0	0.9919
30.0	33.3	0.0	1.80	0.90	0.752	1.46	1.62	1.50	1.27	3.81	0.99962
20.0	22.2	0.29	2.70	0.79	0.50	0.735	0.33	3.0	0.0955	0.286	0.9999714
10.0	11.1	0.134	5.40	0.72	0,25	0.314	0.44	7.0	0.0022	0.0065	0.99999935
4.5	5.0	0.058	12.0	0.69	0.113	0.131	0.19	16.7	0.000034	0.0001	0.999999990
2.0	2.22	0.025	2.70	0.68	0.05	0.056	0.082	39.1	$5.53\cdot10^{-7}$	$1.65\cdot10^{-6}$	→1.0
$Q_н$ = 2.9 Вт											
30.0	33.3	0.93	1.80	1.67	0.996	5.0	3.0	0.58	19.8	59.3	0.9941
20.0	22.2	0.42	2.70	1.13	0.664	1.54	1.36	1.88	0.56	1.67	0.99983
10.0	11.1	0.182	5.40	0.98	0.332	0.58	0.59	5.0	0.01	0.030	0.9999970
4.5	5.0	0.078	12.0	0.94	0.149	0.237	0.25	12.8	$1.49\cdot10^{-4}$	0.00045	0.999999956
2.0	2.22	0.034	27.0	0.92	0.0664	0.101	0.11	28.7	$2.4\cdot10^{-6}$	$7.2\cdot10^{-14}$	→1.0
$Q_н$ = 4.0 Вт											
20.0	22.2	0.708	2.7	1.91	0,915	4.38	2.3	0.91	6.2	18.6	0.9981
10.0	11.1	0.263	5.4	1.42	0.458	1.21	0.85	3.3	0.06	0.18	0.999982
4.5	5.0	0.109	1.0	1.31	0.206	0.46	0.35	8.7	$7.85\cdot10^{-4}$	$2.36\cdot10^{-12}$	1.0
2.0	2.22	0.047	27.0	1.27	0.0915	0.193	0.152	20.7	$1.2\cdot10^{-5}$	$3.6\cdot10^{-13}$	1.0
$Q_н$ = 8.8 Вт											
10.0	11.1	1.0	5.4	5.4	1.0	17.5	3.24	0.50	27.0	81.0	0.9919
4.5	5.0	0.26	12.0	3.12	0.453	2.63	0.84	3.35	0.056	0.17	0.999983
2.0	2.22	1.106	27.0	2.86	0.89	2.21	0.77	4.0	$3\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-12}$	→1.0

Так, наприклад, при необхідності відводу теплової потужності Q_N = 2.2 Вт використання модуля М40-27 замість модуля М30-27 дозволяє зменшити інтенсивність відмов λ в 21 раз і при цьому в 3 рази зменшити споживану потужність.

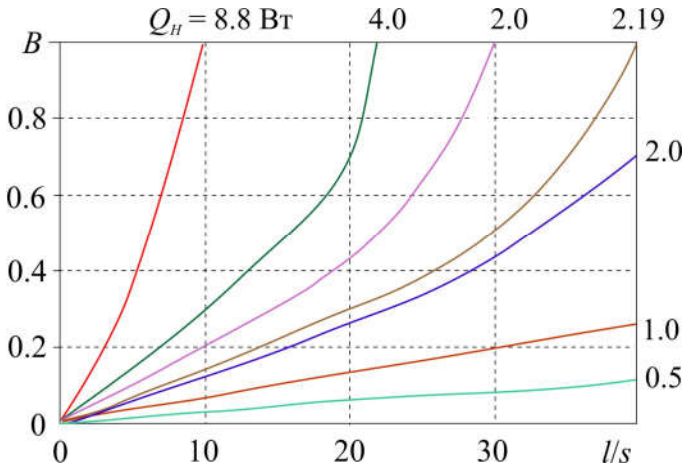
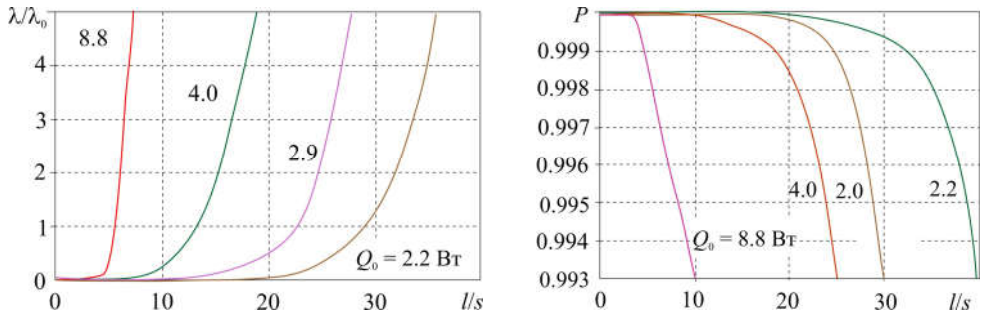


Рис. 10. Залежність відносного робочого струму B однокаскадного ТЕП від відношення l/s при T = 300 K, n = 27 і різних значеннях теплової потужності, що приділяється, у режимі теплового насоса (ΔT = 0 K).



а) *б)*

Рис. 11. Залежність відносної інтенсивності відмов λ/λ_0(а) та ймовірності безвідмовної роботи P (б) однокаскадного ТЕПвід відношення l/s при T = 300 К, $\lambda_0 = 3\cdot10^{-8}$ год$^{-1}$, t = 10^4 год, n = 27 і різних значеннях теплової потужності, що приділяється, у режимі теплового насоса(ΔT = 0 К)

Обговорення результатів досліджень.

Аналіз даних, отриманих розрахунковим шляхом, засвідчив, що:

1. Зі зменшенням відношення (*l*/*s*) гілки термоелемента однокаскадного ТЕП для різних перепадів температури ΔT за заданого теплового навантаження Q_0 в режимі $\lambda_{\min}$:

– збільшується максимальна потужність охолодження γ;

– зменшується необхідна кількість термоелементів *n*;

– збільшується величина робочого струму *I*;

– зменшується величина падіння напруги *U*;

– зменшується інтенсивність відмов λ;

– збільшується ймовірність безвідмовної роботи *P*.

З ростом перепаду температури ΔT за заданого теплового навантаження Q_0 для різних значень відношення *l*/*s* гілки термоелемента однокаскадного ТЕП в режимі $\lambda_{\min}$:

– зменшується максимальна потужність охолодження γ;

– збільшується необхідна кількість термоелементів $n(Q_{0\max})$; функціональна залежність $n = f(\Delta T)$ має яскраво виражений мінімум, що можна пояснити наявністю максимума холодопродуктивності за оптимального ΔT .

– збільшується величина робочого струму *I*(крім режиму $Q_{0\max}$);

– збільшується величина падіння напруги *U*;

– збільшується інтенсивність відмов λ;

– зменшується ймовірність безвідмовної роботи *P*.

2. Зі зменшенням відношення *l*/*s* гілки термоелемента однокаскадного ТЕП за Q_0= 0 Вт:

– зменшується електричний опір R_B ;

– збільшується максимальний робочий струм $I_{\max}$;

– максимальний перепад температури $\Delta T_{\max}$ не змінюється;

– інтенсивність відмов λ залишається сталою величиною для заданої кількості термоелементів *n*.

3. Зі зменшенням відносини *l*/*s* гілки термоелемента однокаскадного ТЕП за заданого *n*:

– зменшується відносний робочий струм *B* та величина робочого струму *I*;

– збільшується тепловий коефіцієнт μ;

– зменшується інтенсивність відмов λ і, отже, збільшується ймовірність безвідмовної роботи *P*.

4. Зі збільшенням кількості термоелементів *n* у ТЕП за заданого відношення *l*/*s* та величини

теплового навантаження Q_N :

– підвищується тепловий коефіцієнт μ;
– зменшується відносний робочий струм *B*;
– зменшується величина робочого струму *I*;
– зменшується інтенсивність відмов λ;
– збільшується ймовірність безвідмовної роботи *P*.

Висновки

1. Запропоновано та обґрунтовано модель взаємозв'язку показників надійності й основних параметрів однокаскадного ТЕП за варіації геометрії гілок термоелементів для різних перепадів температури ΔT за фіксованого теплового навантаження для режимів роботи λ_{min}, ΔT_{max} ($Q_0 = 0$) і теплового насоса ($\Delta T = 0$).
2. Визначена можливість підвищення показників надійності однокаскадного ТЕП як у режимі λ_{min} за рахунок вибору геометрії гілок термоелементів з меншим відношенням *l/s*.
3. Максимальний перепад температури ΔT_{max} не залежить від геометрії гілок термоелементів *l/s* у ТЕП, а залежить лише від термоелектричної ефективності вихідних матеріалів.
4. Інтенсивність відмов λ охолоджувального термоелемента в режимі ΔT_{max} не залежить від геометрії гілок термоелементів *l/s* за заданої їх кількості *n* у ТЕП, а, отже, і ймовірність безвідмовної роботи *P* залишається сталою.
5. Для підвищення показників надійності однокаскадного теплового насоса слід використовувати термоелектричні модулі з більшою кількістю термоелементів *n* і малим відношенням *l/s*.

Література

1. Моисеев, В. Ф. Системы обеспечения тепловых режимов радиоэлектронной аппаратуры специального назначения / В. Ф. Моисеев // ТРиО. – 2003. – Вып. 1. – С. 43–48.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
3. Tsarev, A.V., Chugunkov, V.V. Investigation of thermoelectric devices characteristics for temperature control systems launch facilities. *Actual problems of Russian cosmonautics: Materials of XXXII Academic Conference on Astronautics, Moscow: The Board of RAS,* 2008, 320 –321.
4. Rowe, D. M. Thermoelectrics and its Energy Harvesting. Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics. *Boca Raton: CRC Press*, 2012, 544.
5. Hyoung –Seuk Choi. Prediction of reliability on thermoelectric module through accelerated life test and Physics –of –failure. *Electronic Materials Letter*, 2011, 7, 271.
6. Wereszczak A. A., Wang H. Thermoelectric Mechanical Reliability. *Vehicle Technologies Annual Merit Reviewand Peer Evaluation Meeting. – Arlington*, 2011, 18.
7. Melcor Thermoelectric Cooler Reliability Report. (2002). *Melcor Corporation*, April 9th., 36.
8. Singh, R. (2008). Experimental Characterization of Thin Film Thermoelectric Materials and Film Deposition VIA Molecular Beam Epitaxial. *University of California*, 54.
9. Jurgensmeyer, A. L. High Efficiency Thermoelectric Devices Fabricated Using Quantum Well Confinement Techniques. *Colorado State University*, 2011, 54.
10. Ping Yang. Approach on thermoelectricity reliability of board –level backplane based on the orthogonal experiment design. *International Journal of Materials and Structural Integrity*,2010,4(2–4), 170–185.
11. Zaykov V., Mescheryakov V., Zhuravlov Yu. Analysis of the model of interdependence of thermoelement

branch geometry and reliability indicators of the single–stage cooler. *Eastern – EuropeanJournalofEnterpriseTechnologies*, 2017, 1/1 (85), P. 26–33.

12. Зайков, В. П. Прогнозирование показателей надежности термоэлектрических охлаждающих устройств. Книга 1. Однокаскадные устройства / В. П. Зайков, Л. А. Киншова, В. Ф. Моисеев // Одесса: Политехпериодика, 2009 г. – 120 с.

Надійшла до редакції 19.01.2018

Зайков В.П. *канд. техн. наук.*[1],
Мещеряков В.И. *доктор техн. наук.*[2],
Журавлев Ю.И. *канд. техн. наук*[3]

[1]Научно-исследовательский институт ШТОРМ, ул. Терешковой, 27,
Одесса, Украина; *e-mail: grand@i.ua;*
[2]Одесский государственный экологический университет,
ул. Львовская, 15, Украина; *e-mail: grand@ua.fm;*
[3]Национальный университет «Одесская морская академия»,
ул. Дидрихсона, 8, Украина; *e-mail: zhuravlov.y@ya.ru.*

МОДЕЛЬ ВЗАИМОСВЯЗИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ОДНОКАСКАДНОГО ОХЛАДИТЕЛЯ С ГЕОМЕТРИЕЙ ВЕТВЕЙ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

Работа посвящена повышению показателей надежности однокаскадного термоэлектрического охладителя конструктивным методом путем разработки и анализа надежностно-ориентированной модели, связывающей показатели надежности с геометрией термоэлементов. Исследования проведены для различных перепадов температуры, фиксированной тепловой нагрузки для различных режимов работы. Показано, что с уменьшением отношения высоты термоэлемента к сечению увеличивается максимальная мощность охлаждения, уменьшается количество термоэлементов и повышается вероятность безотказной работы. При этом не изменяется существующая технология изготовления охладителей, сохраняются результаты существующих механических и климатических испытаний, материал термоэлементов, стоимость модулей. Библ. 12, Рис. 11, Табл. 3.

Ключевые слова: термоэлектрический охладитель, геометрия термоэлементов, показатели надежности, мощность охлаждения, перепад температур.

V.P.Zaykov[1], *Candidate of Tech. science*,
V.I.Mescheryakov[2], *Doctor of Tech. science*,
Yu. I. Zhuravlov[3], *Candidate of Tech. science*

[1]SHTORM Research Institute, 27, Tereshkova str.,
Odesa, Ukraine; *e-mail: grand@i.ua;*
[2]Odesa State Ecological University, 15, Lvivska str,, Ukraine;
e-mail: grand@ua.fm;
[3]National University “Odesa Maritime Academy”, 8,
Didrikhson str., Ukraine; *e-mail: zhuravlov.y@ya.ru.*

MODEL OF INTERRELATION BETWEEN RELIABILITY INDICATORS OF A SINGLE-STAGE COOLER AND THE GEOMETRY OF THERMOELEMENT LEGS

The paper deals with improving the reliability indicators of a single-stage thermoelectric cooler using a constructive method by developing and analyzing a reliability-oriented model relating reliability indicators to the geometry of thermoelements. The investigations were carried out for various temperature differences, a fixed thermal load for various operating modes. It is shown that with decreasing the ratio of thermoelement height to its cross section, the maximum cooling power is increased, the number of thermoelements is decreased and the probability of failure-free operation is increased. At the same time, the existing technology of manufacturing coolers does not change, the results of existing mechanical and climatic tests, the material of thermoelements, the cost of modules remain unvaried. Bibl. 12, Fig. 11, Table. 3.

Key words: thermoelectric cooler, geometry of thermoelements, reliability indicators, cooling power, temperature difference.

References

1. Moiseev V.F. (2003). Systems for providing of thermal modes for special-purpose radioelectronic equipment. *TRiO*, 1, 43–48 [in Russian].
2. Anatychuk L.I. (1979). Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian]. .
3. Tsarev, A.V., Chugunkov, V.V.(2008). Investigation of thermoelectric devices characteristics for temperature control systems launch facilities. *Actual problems of Russian cosmonautics: Materials of XXXII Academic Conference on Astronautics.* Moscow: The Board of RAS [in Russian].
4. Rowe, D. M. (2012). *Thermoelectrics and its energy harvesting. Materials, preparation, and characterization in thermoelectrics.* Boca Raton: CRC Press.
5. Hyoung –Seuk Choi. (2011). Prediction of reliability on thermoelectric module through accelerated life test and physics –of –failure. *Electronic Materials Letter*, 7, 271.
6. Wereszczak A. A., Wang H. (2011). Thermoelectric mechanical reliability. *Vehicle Technologies Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting. Arlington*, 2011.
7. Melcor thermoelectric cooler reliability report. (2002). *Melcor Corporation*, April 9th., 36.
8. Singh, R. (2008). *Experimental characterization of thin film thermoelectric materials and film deposition VIA molecular beam epitaxial.* University of California, 54.
9. Jurgensmeyer, A. L. (2011). *High efficiency thermoelectric devices fabricated using quantum well confinement techniques.* Colorado State University, 2011.
10. Ping Yang. (2010). Approach on thermoelectricity reliability of board –level backplane based on the orthogonal experiment design. *International Journal of Materials and Structural Integrity*, 4(2–4), 170–185.
11. Zaikov V., Mescheryakov V., Zhuravlov Yu. (2017). Analysis of the model of interdependence of thermoelement branch geometry and reliability indicators of the single–stage cooler. *Eastern – European Journal of Enterprise Technologies*, 1/1 (85), 26–33 [in Russian].
12. Zaikov V.P., Kinshova L.A., Moiseev V.F. (2009). *Prediction of reliability figures of thermoelectric cooling devices. Vol.1. Single-state devices.* Odessa: Politekhperiodica [in Russian].

Submitted 19.01.2018

УДК 53.082

Лисько В.В. *канд. фіз.-мат. наук* [1,2]

Лисько В.В.

[1]Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна
e-mail: anatych@gmail.com

ПРО ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ЗРАЗКІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДВОЗОНДОВИМ МЕТОДОМ

Представлено результати комп'ютернихдосліджень похибок, які виникають при вимірюванні електропровідності за допомогою двозондового методу. Визначено умови мінімізації похибок вимірювання електропровідності, пов'язаних з неоднорідністю густини струму у зразку. Досліджено можливість зменшення похибок вимірювання електропровідності, пов'язаних з неоднорідністю густини струму у зразку, за допомогою металевих шарів, нанесених на торці зразка. Досліджено похибки вимірювання електропровідності, викликані впливом ефекту Пельтьє,визначено умови їх мінімізації. Бібл. 7, Рис. 1505.

Ключові слова: електропровідність, ефект Пельтьє, похибка, термоелектричний матеріал.

Вступ

Загальна характеристика проблеми.

Важливу роль при розробці та виготовленні термоелектричних перетворювачів енергії, а також приладів на їх основі, відіграє контроль якості вихідноготермоелектричного матеріалу. Він здійснюється шляхом визначення термоелектричних параметрів матеріалу – електропровідності, теплопровідності, термоЕРС та добротності. При цьому найкращими, з точки зору точності вимірювань, є комплексні вимірювання всіх цих параметрів на одному зразку. Такі вимірювання можуть бути реалізовані з використанням абсолютного методу [1].

В основу визначення електропровідності покладено двозондовий метод вимірювання, при якому струм пропускається через торцеві поверхні зразка, а електричний потенціал на його поверхні вимірюється двома зондами з відомою відстанню між ними [2, 3]. Електропровідність обчислюється за значеннями струму і різниці потенціалів між зондами з урахуванням геометричних розмірів (площі перерізузразка і відстані між зондами). Такий метод вважається загальновизнаним для дослідження напівпровідникового матеріалу (міжнародний стандарт SEMI MF397-02 «Test Method for Resistivity of Silicon Bars Using a Two-Point Probe»).

Аналіз літератури.

У роботах [4, 5] розглянуто основні джерела похибок двозондового методу для випадку довгих стрижнів (злитків) термоелектричного матеріалу:

- неоднорідність густини струму у злитку через підведення струму до торця злитка не рівномірно по всій його поверхні, а тільки в місцях контакту з струмопідводами;

- неізотермічні умови, викликані впливом ефектів Пельтьє і Джоуля, а також теплообміном з навколишнім середовищем.

З цим борються шляхом розташування вимірювальних зондів по можливості далі від струмових контактів, де електричне поле найбільш одновимірне. Однак, при цьому зменшується відстань між зондами, і, відповідно, зменшується різниця потенціалів, що знижує точність вимірювань. Стає більш складним і точне визначення відстані між зондами, що також впливає на похибку вимірювань.

Ще складніше задовольнити умову ізотермічності зразків. При протіканні струму його порушення призводить до виникнення на зондах крім різниці потенціалів ще і термоЕРС. При чому неізотермічність в першу чергу виникає через дії ефекту Пельтьє в місцях електричних з'єднань зразка з струмовими контактами. При цьому різниця потенціалів між зондами від протікання струму і термоЕРС від неізотермічності зразка можуть бутивеличинами одного порядку, що призводить до досить грубих помилок. Для зменшення цієї похибки рекомендується пропускати через зразок змінний струм достатньо високої частоти, який повинен запобігти впливу ефекту Пельтьє. Однак, в цьому випадку виникають труднощі у вимірюванні різниці потенціалів на змінному струмі, викликані недостатньою точністю вимірювальної апаратури і всілякими наводки. Використовуються також і вимірюванняспаду напруги в момент включення струму, коли вплив ефекту Пельтьє буде незначним через теплоємність матеріалу.

Метою роботи є визначення величин похибок вимірювання електропровідності зразків термоелектричного матеріалу двозондовим методом, пов’язаних з неоднорідністю густини струму у зразку та впливом ефекту Пельтьє, та знаходження умов мінімізації цих похибок.

Фізична модель двозондового методу вимірювання електропровідності та її математичний опис

Фізична модель двозондового методу наведена на рис. 1. Вона містить зразок термоелектричного матеріалу, через який за допомогою двох струмопідводів пропускається електричний струм величиною I. Спад напруги U вимірюється між двома зондами, розташованими на бічній поверхні зразка.

Електропровідність матеріалу зразка визначається за формулою

$$\sigma = \frac{I}{U}\frac{l}{S}, \tag{1}$$

де S – площа поперечного перерізу зразка, l – відстань між вимірювальними зондами.

У фізичній моделі враховано теплоти $Q_1 - Q_{10}$, які мають місце при проведенні вимірювань. Це тепло Джоуля, що виділяється у зразку та струмопідводах, тепло Пельтьє, яке виділяється та поглинається на протилежних торцям зразка, теплообмін зразка з оточуючим середовищем.

Для дослідження похибок вимірювань та впливу на них різних факторів необхідним є знаходження розподілів електричного потенціалу та температури у зразку. При чому, оскільки для усунення впливу ефекту Пельтьє застосовуються миттєві вимірювання, то задача є нестаціонарною.

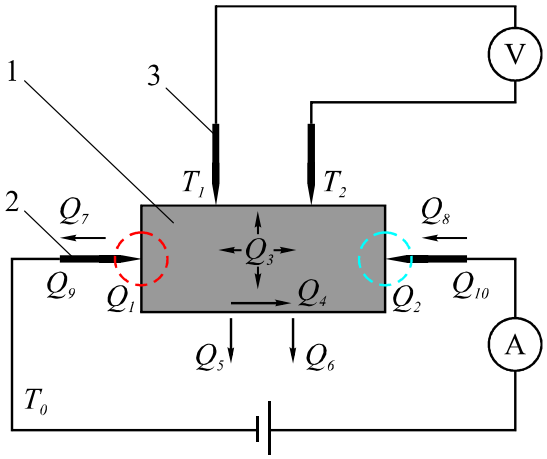


Рис. 1. Фізична модель двозондового методу вимірювання електропровідності термоелектричного матеріалу. 1 – досліджуваний зразок термоелектричного матеріалу; 2 – струмопідводи; 3 – вимірювальні зонди.

Рівняння для знаходження електричного потенціалуU та температури Tу цьому випадку матимуть вигляд

$$\begin{cases} \rho C\dfrac{\partial T}{\partial t}-\nabla\left(\left(\sigma\alpha^2T+\kappa\right)\nabla T\right)-\nabla\left(\sigma\alpha T\nabla U\right)=\sigma\left(\left(\nabla U\right)^2+\sigma\nabla T\nabla U\right) \\ \nabla\left(\sigma\alpha\nabla T\right)+\nabla\left(\sigma\nabla U\right)=-\nabla\left(\varepsilon\nabla\dfrac{\partial U}{\partial t}\right) \end{cases}, \qquad (2)$$

де ρ – густина, C – теплоємність, σ – електропровідність, α – коефіцієнт термоЕРС, κ – теплопровідність, ε – діелектрична проникність.

Розв’язавши систему (2) з відповідними граничними умовами, отримаємо розподіли електричного потенціалу та температури у зразку. Для розрахунку температурних та електричних полів, а також впливу наних різних факторів, були використані комп’ютерні методи об’єктно-орієнтованого моделювання, зокрема, пакет прикладних програм COMSOLMultiphysics [6].

Похибки вимірювання електропровідності, пов’язані з неодномірністю густини струму у зразку

За допомогою комп’ютерного моделювання було отримано залежності похибок вимірювання електропровідності, пов’язаних з неоднорідністю густини струму від геометрії досліджуваного зразка. Розглядався зразок з термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te* (σ = 1000 Ом$^{-1}$см$^{-1}$, α = 200 мкВ/К, κ = 1.4 Вт/(м·К), ρ = 7740 кг/м^3, C = 154 Дж/(кг·К) [7]).

Залежності похибки $\delta\sigma_1$ вимірювання електропровідності, пов’язаної з неоднорідністю густини струму, від довжини зразка L, діаметра зразка d та відстані між зондами a наведено на рис. 2 – 4.

На рис. 5 приведено узагальнена залежність похибки $\delta\sigma_1$ від співвідношення довжини та діаметра зразка при різних значеннях відстані між зондами. Як видно з рисунка, для мінімізації похибок довжина зразка повинна бути не менш як у 2 – 2.5 рази більшою за діаметр зразка, а відстань між зондами не повинна перевищувати ¾ діаметра зразка.

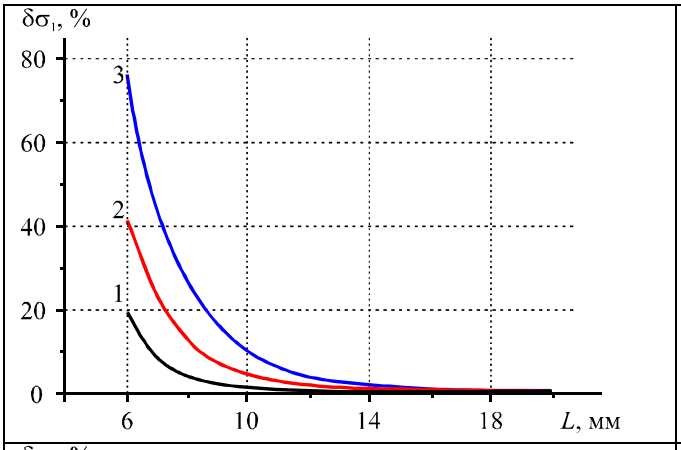


Рис. 2. Залежність похибки $\delta\sigma_1$вимірювання електропровідності, пов'язаної з неоднорідністю густини струму, від довжини зразка L для різних значень діаметра зразка d(відстань між зондамиа = 5 мм). 1 – d = 4мм;
2 – d = 6мм; 3 – d = 8мм.

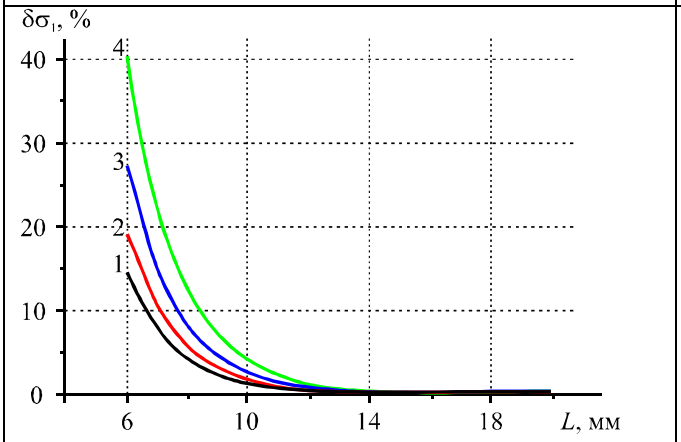


Рис. 3. Залежність похибки $\delta\sigma_1$вимірювання електропровідності, пов'язаної з неоднорідністю густини струму, від довжини зразка L для різних значень відстані між зондамиа(діаметра зразка d = 6 мм). 1 – a = 2мм; 2 – a = 3мм;
3 – a = 4мм; 4 – a = 5мм.

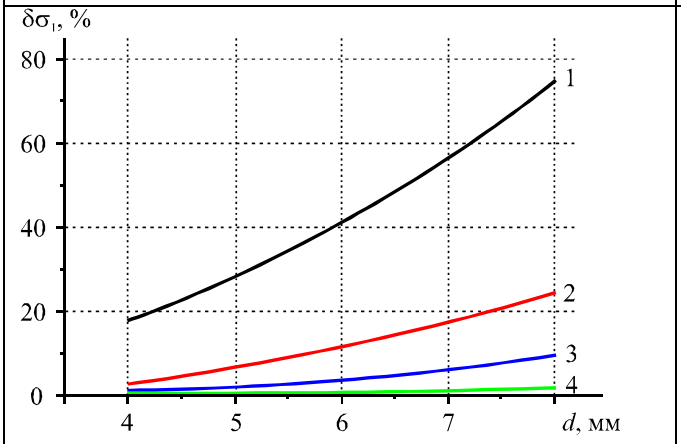


Рис. 4. Залежність похибки $\delta\sigma_1$вимірювання електропровідності, пов'язаної з неоднорідністю густини струму, від діаметра зразкаdдля різних значень довжини зразка L (відстань між зондамиа = 5 мм).1 – L = 6мм;
2 – L = 10 мм;
3 – L = 15мм; 4 – L = 20 мм.

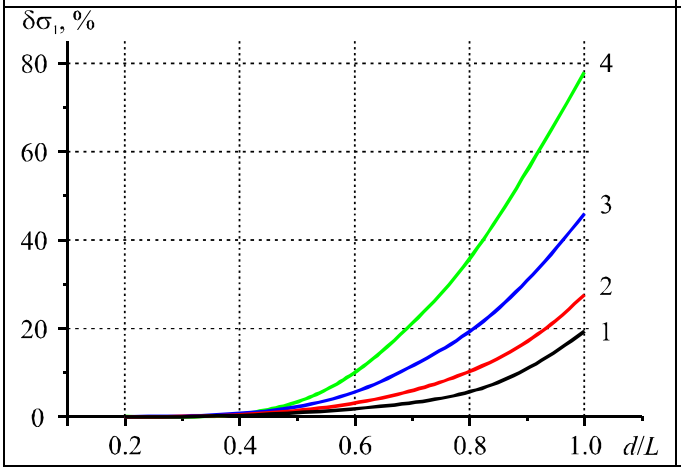


Рис. 5. Залежність похибки $\delta\sigma_1$вимірювання електропровідності, пов'язаної з неоднорідністю густини струму, від відношення діаметра зразка d до його довжини L для різних значень відстані між зондами.1 – a = 2мм; 2 – a = 3мм;
3 – a = 4мм; 4 – a = 5мм.

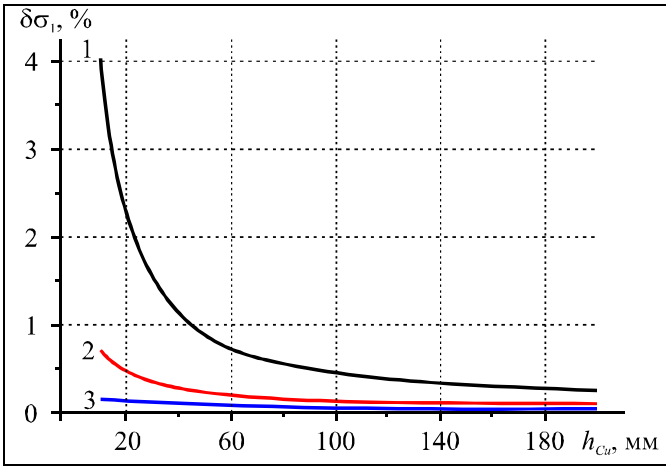


Рис. 6. Залежність похибки $\delta\sigma_1$вимірювання електропровідності, пов'язаної з неоднорідністю густини струму, від товщини h_{Cu}мідного покриття на торцях зразкадля різних значень довжини зразка L(діаметра зразка d =6 мм, відстань між зондамиа = 5 мм). 1 – L = 6мм; 2 – L = 9мм; 3 – L = 12мм.

Похибки вимірювання електропровідності, пов'язані з впливом ефекту Пельтьє

Характер залежності спаду напруги на зразку від часу при використанні миттєвих вимірювань показаний на рис. 7. Він дозволяє реалізувати два варіанти вимірювань, при яких неізотермічність, викликана ефектом Пельтьє, може бути усунута – у момент включення струму та одразу після його виключення.

Для визначення вимог до швидкодії вимірювань було досліджено часові залежності розподілів температури та електричного потенціалу у зразку за допомогою комп'ютерного моделювання. На рис. 8 наведено залежність перепаду температури між зондами, викликаного впливом ефекту Пельтьє, від часу для зразка діаметром 6 мм та довжиною 12 мм; відстань між зондами – 5 мм.Як видно з рисунка, при таких розмірах зразка, вплив ефекту Пельтьє дуже швидко розповсюджується до вимірювальних зондів, а, отже призводить до виникнення похибок.

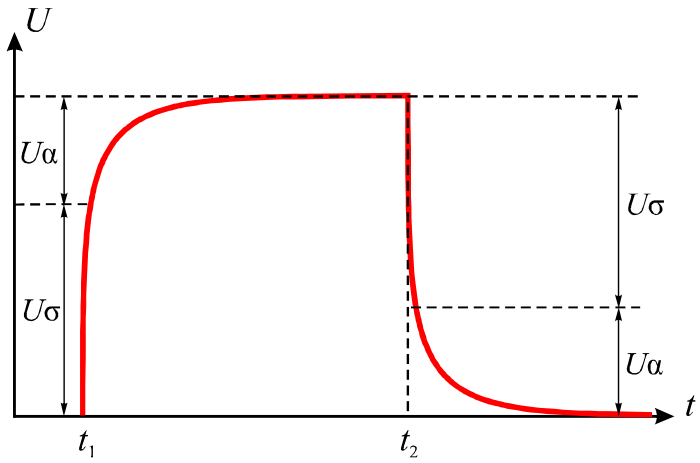


Рис. 7. Характер залежності спаду напруги між зондами від часу при вимірюванні електропровідності двозондовим методом.

Часова залежність похибки $\delta\sigma_2$ вимірювання електропровідності, пов'язаної з впливом ефекту Пельтьє, наведена на рис. 9. Для досягнення рівня похибки не вище 0.2% вимірювання потрібно провести менше ніж за 1 секунду після включення струму. Це говорить про необхідність обов'язкової автоматизації процесу вимірювань.

Було розглянуто вплив на точність вимірювань металевих шарів, які наносяться на торці для зменшення похибок від неодномірності густини струму у зразку.

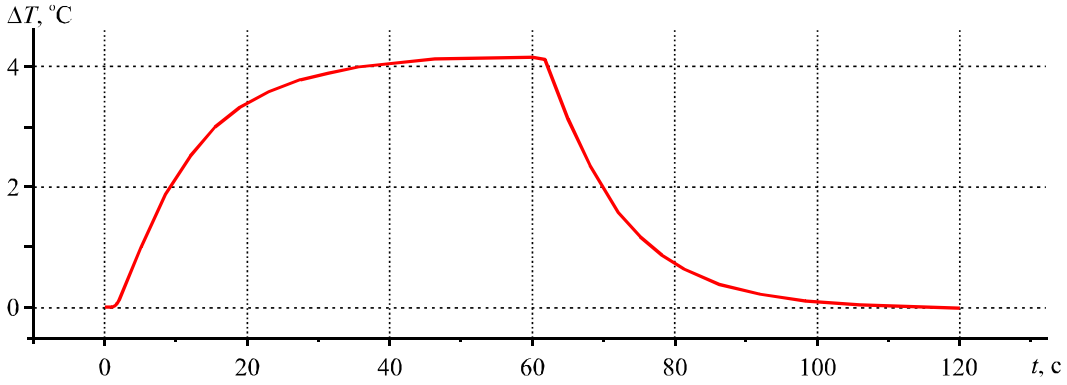


Рис. 8. Часова залежністьперепаду температури між зондами, викликаного впливом ефекту Пельтьє.(діаметра зразка d = 6 мм,довжина зразка L = 12 мм,відстань між зондамиа = 5 мм)

З рис. 10 видно, що використання тонких шарів міді на торцях зразка (до 200 мкм) у 1.2 – 1.5 рази збільшує похибки, викликані впливом ефекту Пельтьє у порівнянні із випадком одного центрального точкового струмопідвода на кожному із торців.

Використання товстіших мідних пластин (рис. 11) зменшує вплив ефекту Пельтьє за рахунок їх високої теплоємності – до 10 разів у порівнянні із випадком одного центрального точкового струмопідвода на кожному із торців (при товщині пластини 5 мм). Залежність похибки $\delta\sigma_2$ від товщини пластин наведено на рис. 12.

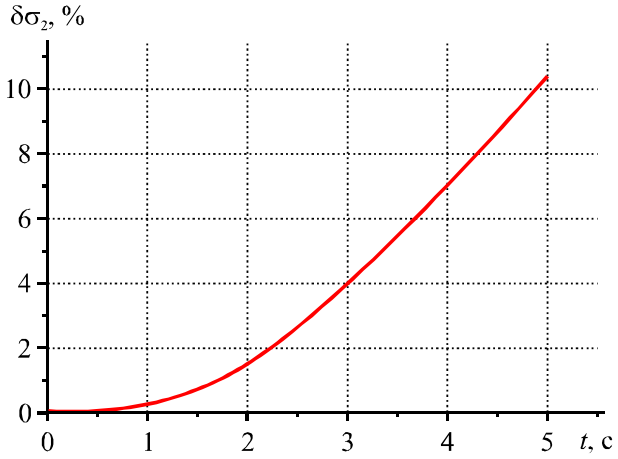


Рис. 9. Часова залежність похибки $\delta\sigma_2$ вимірювання електропровідності, пов'язаної з впливом ефекту Пельтьє.

Для подальшого зменшення похибок можна використовувати термостатування торців зразка за допомогою мідних блоків (рис. 13). На рис. 14 наведено залежність похибки вимірювання електропровідності, пов'язаної з впливом ефекту Пельтьє, при використанні термостатування торців зразка за допомогою мідних блоків діаметром 12 мм та товщиною 10 мм (для зразка діаметром 6 мм та довжиною12 мм; відстань між зондами – 5 мм).

Таким чином, термостатування кінців зразка за допомогою масивних мідних блоків дозволяє практично усунути вплив ефекту Пельтьє при вимірюванні електропровідності двозондовим методом.

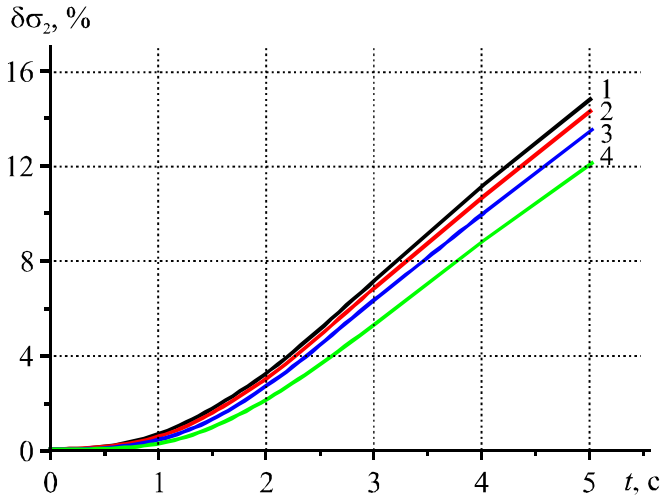


Рис. 10. Часова залежність похибки $\delta\sigma_2$ вимірювання електропровідності, пов'язаної з впливом ефекту Пельтьє, при використанні на торцях мідного покриття товщиною h_{Cu}. 1 – h_{Cu} = 10 мкм; 2 – h_{Cu} = 50 мкм; 3 – h_{Cu} = 100 мкм; 4 – h_{Cu} = 200 мкм.

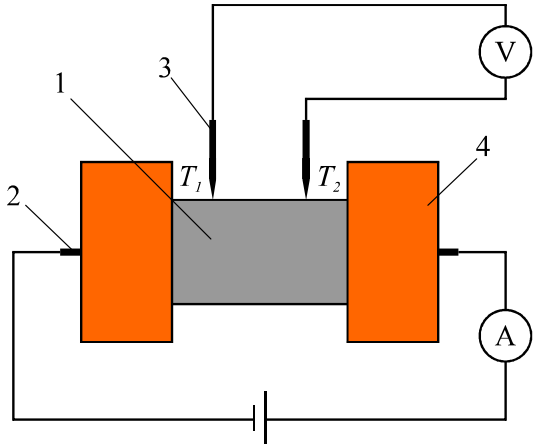


Рис. 13. Термостатування торців зразка за допомогою мідних блоків для усунення впливу ефекту Пельтьє. 1 – зразок термоелектричного матеріалу; 2 – струмопідводи; 3 – вимірювальні зонди; 4 – термостатуючімідні блоки.

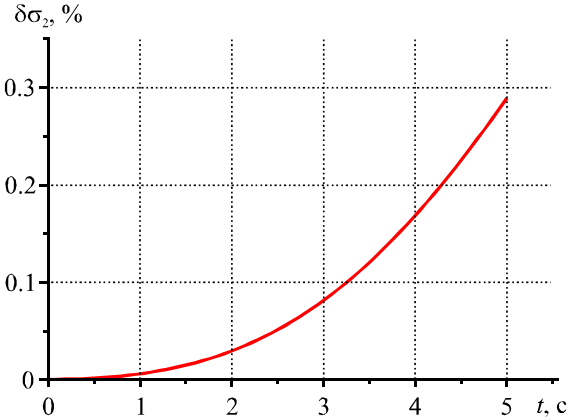


Рис. 14. Часова залежність похибки $\delta\sigma_2$вимірювання електропровідності, пов'язаної з впливом ефекту Пельтьє, при використанні термостатування торців зразка за допомогою мідних блоків.

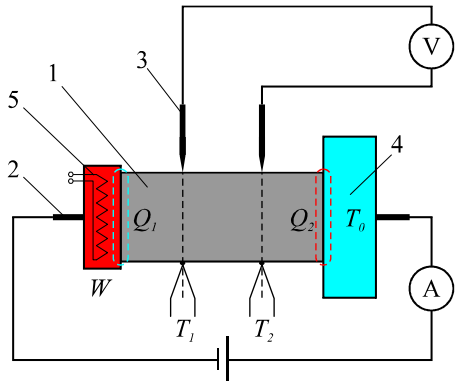


Рис. 15. Компенсація впливу ефекту Пельтьє за допомогою нагрівника при комплексному вимірюванні параметрів термоелектричних матеріалів абсолютним методом.1 – зразок термоелектричного матеріалу; 2 – струмопідводи; 3 – вимірювальні зонди; 4 – термостат; 5 – еталонний нагрівник.

У випадку комплексного визначення параметрів зразка абсолютним методом, коли один з кінців термостатовано, а на іншому розміщено еталонний нагрівник (рис. 15)для усунення впливу ефекту Пельтьє можна використати компенсацію охолоджуючої дії ефекту Пельтьє теплом еталонного нагрівника. Контроль ізотермічності можна проводити за допомогою термопар. Комп'ютерне моделювання підтвердило ефективність такого засобу мінімізації впливу ефекту Пельтьє.

Висновки

1. За допомогою комп'ютерного моделювання визначено умови мінімізації похибок вимірювання електропровідності двозондовим методом, пов'язаних з неоднорідністю густини струму у зразку. Встановлено, що для мінімізації похибок довжина зразка повинна бути не менш як у 2-2.5 рази більшою за діаметр зразка, а відстань між зондами не повинна перевищувати ¾ діаметра зрака.
2. Досліджено можливість зменшення похибок вимірювання електропровідності, пов'язаних з неоднорідністю густини струму у зразку, за допомогою металевих шарів, нанесених на торці зразка. Встановлено, що для досягнення рівня похибки не вище 0.2 % достатнім є шар міді товщиною 50 – 60 мкм. Використання шару міді товщиною 100 мкм дозволяє без істотніх втрат точності вимірювань зменшити довжину зразка у ~ 1.5 рази.
3. Досліджено похибки вимірювання електропровідності, викликані впливом ефекту Пельтьє. Встановлено, що для досягнення рівня похибки не вище 0.2 % вимірювання потрібно провести менше ніж за 1 секунду після включення струму.
4. Встановлено, що використання тонких шарів міді на торцях зразка (до 200 мкм) у 1.2 – 1.5 рази збільшує похибки, викликані впливом ефекту Пельтьє у порівнянні із випадком одного центрального точкового струмопідвода на кожному із торців. Використання товстіших мідних пластин зменшує вплив ефекту Пельтьє за рахунок їх високої теплоємності – до 10 разів у порівнянні із випадком одного центрального точкового струмопідвода на кожному із торців(при товщині пластини 5 мм).
5. Термостатування кінців зразка за допомогою масивних мідних блоків дозволяє практично усунути вплив ефекту Пельтьє при вимірюванні електропровідності двозондовим методом.

Для випадку теплової асиметрії кінців зразка (як у випадку комплексного визначення параметрів зразка абсолютним методом, коли один з кінців термостатовано, а на іншому розміщено еталонний нагрівник) ефективним засобом усунення впливу ефекту Пельтьє є компенсація охолоджуючої дії ефекту Пельтьє теплом еталонного нагрівника.

Література

1. L.I. Anatychuk, M.V. Havryliuk, V.V. Lysko. Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials // Materials Today: Proceedings, №2, 2015, pp. 737 – 743.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – К.: Наук. думка, 1978. – 768 с.
3. Охотин А.С. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. / А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, Р.П. Боровикова, В.А. Симонов. М. : Наука, 1974. – 167с.
4. АнатичукЛ.І. Високоточний метод вимірювання електропровідності стрижнів термоелектричних матеріалів / Л.І. Анатичук, В.В. Лисько // Термоелектрика – 2008. – №1. – С. 70-75.
5. Л.І. Анатичук, В.В. Лисько, М.В. Гаврилюк, В.А. Тюменцев. Автоматизованеобладнання для вимірюваннявластивостейстрижнівтермоелектричнихматеріалів // Термоелектрика, №5, 2015.
6. Martin Jaegle. Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems.–Proceedings of the COMSOLConference, 2008, Hannover.
7. Гольцман Б.М. Полупроводниковыетермоэлектрическиематериалы на основеBi_2Te_3. / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. М.: Наука, 1972. – 320 с.

Надійшла до редакції 05.01.2018

Лысько В.В. *канд. физ.-мат. наук* [1,2]

[1]Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского 2, Черновцы, 58012, Украина
e-mail: anatych@gmail.com

О ПОГРЕШНОСТЯХ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОБРАЗЦОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДВУХЗОНДОВЫМ МЕТОДОМ

Представлены результаты компьютерного моделирования погрешностей, возникающих при измерении электропроводности с помощью двухзондового метода. Определены условия минимизации погрешностей измерения электропроводности, связанных с неоднородностью плотности тока в образце. Исследована возможность уменьшения погрешностей измерения электропроводности, связанных с неоднородностью плотности тока в образце, с помощью металлических слоев, нанесенных на торец образца. Исследованы погрешности измерения электропроводности, вызванные влиянием эффекта Пельтье,определены условия их минимизации. Библ. 7, Рис. 15.

Ключевые слова: электропроводность, эффект Пельтье, погрешность, термоэлектрический материал.

V.V. Lysko *Candidate Phys.-math. Sciences*[1,2]

[1]Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; *e-mail: anatych@gmail.com*;
[2]Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine, *e-mail: anatych@gmail.com*

ON THE ERRORS IN MEASUREMENT OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THERMOELECTRIC MATERIAL SAMPLES BY TWO-PROBE METHOD

The results of computer studies of errors in measurement of electrical conductivity by two-probe method are presented. Conditions for minimization of the errors in measurement of electrical conductivity due to non-uniformity of current density in the sample are determined. The possibility of reducing the errors in measurement of electrical conductivity due to non-uniformity of current density in the sample by means of metal layers applied on sample end faces is investigated. The errors in measurement of electrical conductivity due to the influence of the Peltier effect are investigated, conditions for their minimization are determined.
Key words: electrical conductivity, Peltier effect, error, thermoelectric material.

References

1. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2015). Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials. *Materials Today: Proceedings*, 2, 737 – 743.
2. Anatychuk L.I. (1978). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroistva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
3. Okhotin A.S., Pushkarskii A.S., Borovikova R.P., Simonov V.A. (1974). *Metody izmereniia kharakteristik termoelektricheskikh materialov i preobrazovatelei* [*Methods for measuring characteristics of thermoelectric materials and converters]*. Moscow: Nauka [in Russian].
4. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2008). High-precision method for measuring electric conductivity of thermoelectric material rods. *J.Thermoelectricity*, 1, 70-75.
5. Anatychuk L.I., Lysko V.V., Havryliuk M.V., Tiumentsev V.A. (2015). Automated equipment for measurement of properties of thermoelectric material rods. *J.Thermoelectricity*, 5
6. Jaegle Martin. (2008). Multiphysics simulation of thermoelectric systems. *Proceedings of the COMSOL Conference* (Hannover, 2008). .
7. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). Poluprovodnikovyie termoelektricheskiie materialy na osnove Bi_2Te_3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 05.01.2018

УДК 537

Філін С.О.

Філін С.О. *доктор техн. наук*

Західнопоморський технологічний університет у Щецині
алея Піастів 17, Щецин, 70-310, Польща;
e-mail: Sergiy.Filin@zut.edu.pl

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУЧАСНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ХОЛОДИЛЬНИКІВ

У статті проаналізовано технічні характеристики й у першу чергу енергетичні сучасних термоелектричних холодильників (ТЕХ), а також способи підвищення їх енергетичної ефективності. Представлено результати порівняльних випробувань нових, розроблених автором, моделей ТЕХ та показано їх переваги над світовими аналогами. Бібл. 7, Рис. 7.

Ключові слова: термоелектричний холодильник, транспортний холодильник, енергозбереження, регулювання температури.

Вступ

Головною й глобальною метою технічного прогресу на початку XXI століття безперечно є підвищення енергетичної ефективності. Зниження енергоспоживання термоелектричних холодильників (далі використовується скорочення – ТЕХ) не лише перебуває в цьому руслі, але і є необхідною умовою конкурентоспроможності термоелектричних виробів на світовому ринку, і, насамперед, відносно компресорних аналогів. Ця проблема залишається невирішеною з самого початку ери термоелектричного охолодження й весь час перебуває у фокусі уваги фахівців, особливо в контексті зростання об'єму камери ТЕХ [1 – 4].

Надії на істотне підвищення ефективності термоелектричних матеріалів, на жаль, поки не виправдовуються. Тому розроблювачам (конструкторам) і виготовлювачам доводиться шукати інші шляхи вдосконалення холодильників, не пов'язані безпосередньо з термоелектричними матеріалами, базуючись при цьому на охолоджуваних модулях, що виробляються серійно

Раніше більшість моделей ТЕХ мали енергетичний клас ***E*** (рис.1). Деякі виробники, такі як *Атлант* або *MPM*, змушені були відмовитися від експорту своїх ТЕХ до Європи. Щоб відповідати цим новим вимогам, частина виробників ТЕХ пішла шляхом їх оснащення електронною системою регулювання температури в камері існуючих ТЕХ.

Уведені директивами Євросоюзу нові, більш жорсткі, вимоги до енергетичних показників побутових холодильників торкнулися й термоелектричних холодильників. З 1 липня 2015 року на європейському ринку можуть продаватися абсорбційні й термоелектричні холодильники, що мають клас ***D*** і вище, що знижує напругу живлення модуля (ів) пропорційно до зниження температури в камері, починаючи з деякого її значення. Це привело до істотного подорожчання холодильників. Приклад тому – холодильники німецько-італійської фірми *Indel-B* [5]. Окрім того, цей спосіб регулювання має обмежене застосування, маючи на увазі рівень

навколишньої температури. Але найголовніше, він практично не застосовний у транспортних ТЕХ, які живляться безпосередньо від бортової мережі постійного струму 12В DC або 24В DC.

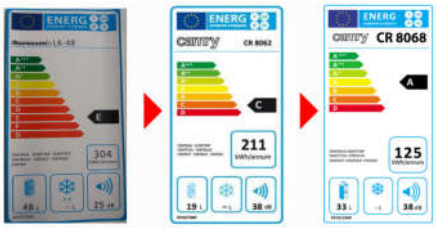


Рис.1. Зміни енергетичного класу ТЕХ протягом останніх п'яти років

Як було показано в роботі [6], показник добового або річного енергоспоживання не підходить для коректного порівняння різних ТЕХ. Одна з головних причин – відсутність нормування температури в камері. Різні ТЕХ працюють в одному з режимів (основний або енергозберігаючий) залежно від навколишньої температури, ступеня завантаження холодильника й способу його експлуатації. Автором був розроблений і запропонований до застосування більш універсальний показник порівняння – питома споживана потужність P_s. Фізичний зміст цього показника наступний: яку електричну потужність P необхідно підвести до холодильника, щоб утримувати в заданому об'ємі його камери задану різницю температур ΔT. Показник P_s застосуємо за умови однаковості теплоізоляційних властивостей шафи, а саме товщини й матеріалу теплоізоляції. Його слід розраховувати для кожного режиму роботи окремо.

На практиці це означає, що, наприклад, за температури навколишнього середовища 22 °С перевагу може мати перший холодильник, що працює в енергозберігаючому режимі. Його характеристику на рис. 2 показано синім (темним) кольором. Але за температури 25 °С цей холодильник уже не переходить у цей режим роботи. Отже, перевага тоді може перейти до другого холодильника (сірий колір), який має більш широкий діапазон зовнішніх температур, при яких можлива робота в енергозберігаючому режимі. Із цього випливає дуже важливий висновок про те, що при оцінці енергетичної ефективності ТЕХ мають значення не лише абсолютні величини показників P і P_s, але й температурний діапазон роботи холодильника, у якому вони можуть бути досягнуті.

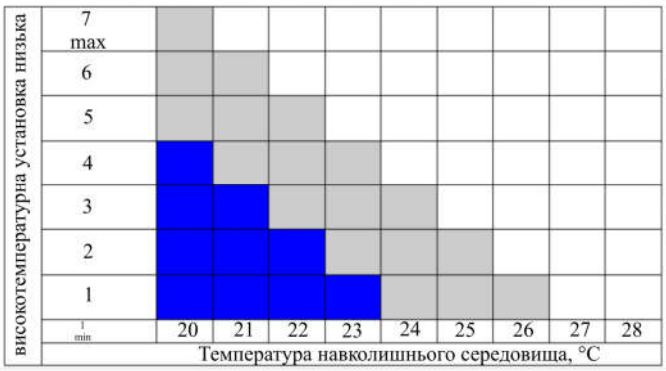


Рис. 2. Принцип порівняння ширини зони енергозберігаючого режиму двох ТЕХ

Технічні характеристики сучасних ТЕХ

На рис.3 представлено динаміку зміни показника питомої споживаної потужності P_s ТЕХ протягом останніх 35 років: синім (більш темним) кольором показані холодильники й міні-бари об'ємом 40-60 літрів, зеленим (більш світлим) кольором – холодильні вітрини об'ємом 70 – 110 літрів. Холодильники другого покоління (умовно віднесемо їх до періоду 1980-2000 рр.)

характеризувалися меншою ефективністю термоелектричних модулів, відсутністю регулювання температури в камері, але більшою створюваною різницею температур. Їхній показник P_s становив від 0.10 до 0.12. ТЕХ наступного (третього) покоління, у яких уже використовувалися різні типи регулювання температури в камері, досяглия показника P_s = 0.04-0.06. Дане зниження показника *Ps*, можна охарактеризувати як штучне**,** тому що відносне зниження споживаної потужності перевищує відносне зниження різниці температур ΔT. Нижні значення зазначених діапазонів P_s досягаються в холодильниках-барах і холодильниках для вина, де температура в камері перевищує 10 – 12 ºС. Нові авторські розробки, які можна віднести до четвертого покоління, мають показник P_s у межах 0.02-0.04, що майже в 2 рази нижче, ніж у ТЕХ попереднього покоління.

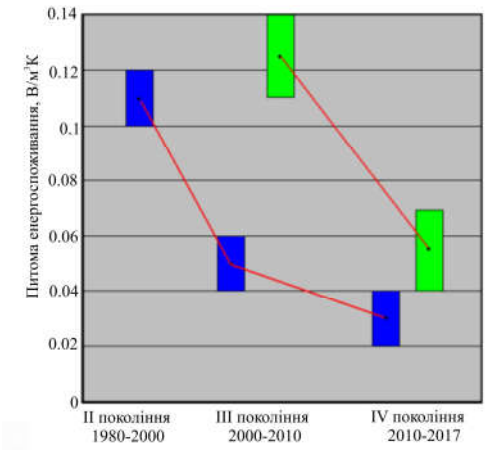


Рис. 3. Зниження показника P_s термоелектричних холодильників протягом останніх 35 років

Подібна тенденція спостерігається в категорії термоелектричних холодильних вітрин. Скляні двері цих виробів мають більший коефіцієнт теплопередачі, що, відповідно, відбивається на показнику P_s. За винятком вітрин для зберігання вина за температури 14 – 18 ºС, універсальні вітрини мають показник P_s приблизно в 2 рази гірший, ніж холодильники.

У табл. 1 представлений сучасний світовий рівень параметрів побутових ТЕХ. Для коректності порівняння обрано холодильники із приблизно однаковим об'ємом камери – від 40 до 60 літрів.

Таблиця 1

Технічні характеристики кращих за енергоспоживанням світових зразків ТЕХ

Технічні характеристики	Виготовлювач, модель						
	Omnitec (Іспанія)	*Electroline* (Канада)		*Indel B* (Італія-Німеччина)	*Grass Cavagna Group* (Польща-Китай)		*Space-Mate* (США)
	Advance plus 42	BC42A	BC50A	DT40 plus	Ravanson		Igloo
					LK-40	LK-48	
Корисний об'єм камери [л]	42	42	50	40	40	48	56,6
Діапазон температур у камері [°C]	3...8	2…10	6.5...15	5…15	5…12	5…12	0…7
Напруга живлення змінного струму [В]	230	230	230	115/230	230	230	110/230

Продовження таблиці 1

Встановлена потужність [Вт]	72	75	50	60	70	70	90
Потужність споживана в енергозберігаючому режимі [Вт]	25	29	15	31	33	30	
Середнє добове енерго-споживання [кВт·год /24год]	0.6	0.7	0.36	0.75	0.8	0.8	1.08
Річне енергоспоживання [кВт·год/рік]	219	255.5	132	274	292	292	394.2
Питома споживана потужність [Вт/(дм^3 К)]	0.035	0.038	0.022	0.052	0.052	0.043	0.044
Габаритні розміри ширина глибина висота [мм]	 450 432 530	 500 430 480	 500 422 515	 399 470 553	 510 430 430	 510 430 480	 399 470 553
Маса [кг]	немає даних	11.2	13.0	15.5	11.2	13.2	15.5

З представлених на ринку моделей найкращі параметри має холодильник BP50A канадської фірми Electroline. Лабораторні випробування даного холодильника, проведені в 2018 році у Західнопоморському технологічному університеті в Щецині показали, що цей холодильник не може бути використаний у якості бази порівняння із двох причин. По-перше, середня товщина ізоляції камери цього холодильника становить 40 мм, що на 5 мм більше, чим у аналогів. Один цей факт дає перевагу за енергетичними характеристиками приблизно на 30%. По-друге, енергетичні характеристики моделі BP50A виміряні при встановленні термостата на відносно високу температуру в камері, якій відповідає створюваний перепад температур 10 – 12 К, що на 2 – 3 градуси менше, ніж у аналогів. Це додає ще 15 – 20 % переваги в енергоспоживанні. Тому в якості бази порівняння при порівняльних випробуваннях нових і відомих моделей ТЕХ був прийнятий холодильник Ravanson LK-48.

Об'єкти й результати порівняльних випробувань

У Західнопоморському технологічному університеті в Щецині було розроблено та виготовлено прототипи й випробувано зразки нових термоелектричних холодильників 4-го покоління ХТТ-48-1 і ХТТ-48-2. Моделі створено на базі шаф термоелектричних холодильників Ravanson LK-48 і вони відрізнялись типом термоелектричних модулів. Оригінальний агрегат цього холодильника був демонтований. На його місце був установлений агрегат авторської розробки.

Поміж цілей поставлених перед початком робіт були наступні:

1. Домогтися підвищення енергетичної ефективності транспортних і побутових ТЕХ на базі термоелектричних охолоджувальних модулів, що серійно випускаються, і досягнення кращих у світі (або, принаймні, порівнянних із кращими світовими аналогами) енергетичних показників ТЕХ при використанні інноваційних технічних рішень.

2. Розробити конструкції й технології виготовлення агрегатів для вищезгаданих холодильників. Провести випробування дослідних зразків, у тому числі порівняльні випробування з базовим

холодильником. Додатково виникла необхідність підтвердження ефективності використання манометричних термостатів у схемах живлення й регулювання температури ТЕХ [7].

Характерною й принципово важливою особливістю проведених порівняльних випробувань цих холодильників був той факт, що використовувалися ідентичні холодильні шафи з різними холодильними агрегатами (рис. 4). Це дозволило виключити вплив теплоізоляційних властивостей шафи на енергетичні показники порівнюваних варіантів.

Рис. 4. Порівнювані об'єкти під час паралельних випробувань:
ліворуч – холодильник Ravanson LK-48, праворуч – холодильник ХТТ-48-1

Холодильники ХТТ-48 призначені для використання на транспортних засобах при живленні від бортової мережі 12 В DC, а базовий холодильник Ravanson LK-48 живиться від мережі змінного струму 230 В. Тому в ході випробувань був визначений електричний ККД η блоку живлення холодильника Ravanson і його залежність від вихідної напруги U_{dc} (рис. 5), що дозволило з достатньою точністю перерахувати споживану потужність холодильника з мережі 230 В AC на мережу 12 В DC.

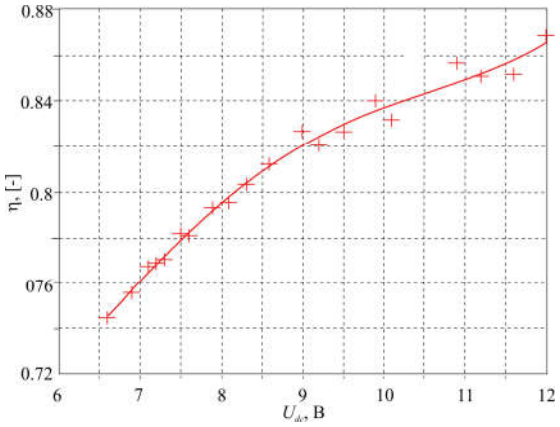


*Рис. 5. Залежність електричного к.п.буд. **η** блоку живлення*
*холодильника Ravanson LK-48 від вихідної напруги **U_{dc}***

Результати порівняльних випробувань холодильників представлено на рисунках 6, 7 і в табл. 2, 3.

Випробування проводилися за різних температурах навколишнього середовища $T_{окр}$. Нижче представлені результати для температур 22 ºС і 25 ºС. За обох температур холодильники ХТТ-48 в енергозберігаючому режимі роботи продемонстрували рекордно низьку споживану потужність – менше від 20 Вт.

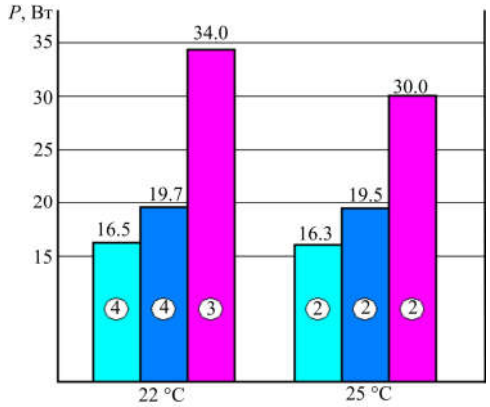


Рис. 6. Середня споживана потужність холодильників в енергозберігаючому режимі за двох навколишніх температур $T_{окр}$: - ХТТ-48-1, - ХТТ-48-2, - Ravanson LK-48; усередині стовпців діаграми показана установка термостата в діапазоні від 1 до 7

Таблица 2

Порівняння обраних технічних характеристик холодильників при установках термостата, як на рис. 6

Технічні параметри	$T_{окр}$,ºС	ХТТ-48-1	ХТТ-48-2	Ravanson LK-48
Час від включення до переходу в енергозберігаючий режим, хв	22	68.5	60.0	132 (68 + 64)**
	25	56.0	41.5	160 (68 + 92)**
Створювана різниця температур $T_{окр} - T_{кам}$, К	22	16.8	15.3	12.6
	25	13.3	14.3	13.6
Показник питомої споживаної потужності, Вт/дм^3 К	22	0.0205	0.0268	0.0562*
	25	0.0255	0.0284	0.0460*
Розраховане добове енергоспоживання, Вт·год	22	443.4		849.0*
	25	430.1		760.6*
Виміряне добове енергоспоживання, Вт·год	25	435.8		762.1

* – величини перераховані на живлення холодильника від мережі постійного струму 12 В DC.
** – у дужках даний час пускового режиму плюс час перехідного процесу при плавному зниженні напруги живлення модуля.

Приймаючи споживану потужність від мережі змінного струму холодильника Ravanson за 100 %, неважко помітити, що споживана потужність холодильника ХТТ-48-1 у тих же умовах експлуатації становить 54.3 %, тобто майже в 2 рази менше. За температури 22 ºС перевага холодильників ХТТ-48 ще більше.

Споживана потужність Pa_2 холодильника Ravanson LK-48 вимірялася в колі живлення термоелектричного модуля. Оскільки напруга живлення зовнішнього вентилятора синхронізоване з живленням термоелектричного модуля, а зовнішній вентилятор в енергозберігаючому режимі залишався при незмінному живленні 12 В DC, загальна споживана потужність при врахуванні споживання вентиляторів розраховувалася по формулі (1):

$$P_{a2} = P_m + P_{ww} + P_{wz}\left(U_x / U_n\right)^2, \qquad (1)$$

де: P_m – обмірювана потужність споживана модулем, *Pww* – номінальна споживана потужність внутрішнього вентилятора, P_{wz} – номінальна споживана потужність зовнішнього вентилятора, U_x – напруга живлення вентилятора в енергозберігаючому режимі, U_n – номінальна напруга живлення вентилятора –12 В.

На споживану потужність P_{a2} впливає власне електроспоживання блоку пропорційного регулювання температури, який, як і в побутовому варіанті, необхідно використовувати в транспортному варіанті холодильника Ravanson і який суттєво відрізняється від використаного в моделі Ravanson LK-48. Тому, у відповідності з оцінкою фахівців зі схем живлення й перетворювачів, величина напруги повинна бути збільшена як мінімум на 15 %. Проте, представлені в таблиці 2 дані не враховують це збільшення, що створює певний «запас упевненості» у перевазі нового варіанту.

Розрахунки представленого в табл. 2 добового енергоспоживання E холодильників було зроблено за наступними формулами:

- для холодильника ХТТ-48:

$$E_1 = P_1 \cdot \tau_1 + P_3 \cdot \tau_3 / 24 \cdot 3600\,, \tag{2}$$

- для холодильника Ravanson LK-48:

$$E_2 = P_1 \cdot \tau_1 + P_2 \cdot \tau_2 + P_3 \cdot \tau_3 / 24 \cdot 3600\,, \tag{3}$$

$$P_2 = 1/2 \cdot \sqrt{2}\left(P_{2p} + P_{2k}\right), \tag{4}$$

де:

P_1 – середня споживана потужність холодильника в пусковому режимі,

P_2 – середня споживана потужність холодильника Ravanson у перехідному режимі,

P_{2p} – споживана потужність холодильника Ravanson на початку перехідного режиму,

P_{2k}– споживана потужність холодильника Ravanson наприкінці перехідного режиму,

P_3 – середня споживана потужність холодильника в енергозберігаючому режимі,

τ_1 – час роботи холодильника протягом доби в стартовому режимі,

τ_2 – час роботи холодильника протягом доби в перехідному режимі,

τ_3 – час роботи холодильника протягом доби в енергозберігаючому режимі.

Усі величини потужності виміряються у ватах, час – у секундах.

Незначні відмінності в розрахованих і обмірюваних величинах E_1 і E_2 пояснюються наявністю короткого (у границях однієї хвилини) періоду відразу після включення холодильника, коли споживана потужність відносно висока через повільне наростання різниці температур між сторонами термоелектричного модуля. Другою причиною розбіжності в розрахованих і виміряних величинах E_1 і E_2 є спрощене усереднення величини P_2 у годинному інтервалі τ_2 у формулі (4). Незважаючи на це, кореляцію розрахованих та виміряних величин E можна оцінити як високу.

Таблиця 3

Порівняння обраних технічних характеристик холодильників при навколишній температурі $T_{окр}$ = 25 С

Технічні параметри	Режим роботи	ХТТ-48-1	Ravanson LK-48
Середня температура гарячого радіатора $T_г$, ºС	пусковий	34.0	43.3
	енергозбері-гаючий	30.7	39.0
Перегрів гарячого радіатора $T_г - T_{окр}$, К	пусковий	9.0	18.3
	Енергозберігаючий	5.7	14.0

Продовження таблиці 3

Середня температура холодного радіатора T_x, ºС	пусковий*	3.1	2.9
	Енергозберігаючий	8.5	3.5
Переохолодження холодного радіатора $T_{кам} - T_x$, К	пусковий*	2.9	7.8
	Енергозберігаючий	3.2	7.6
Поверхня теплообміну гарячого радіатора, м^2		0.257	0.159
Поверхня теплообміну холодного радіатора, м^2		0.092	0.053
Маса холодильника, кг		10.64	10.56

* – безперервна робота агрегату без регулювання температури.

У табл. 3 показані інші переваги холодильника ХТТ-48. Ці показники демонструють раціональну організацію теплообміну на обох сторонах термоелектричних модулів як у робочому, так в енергозберігаючому режимі. Незважаючи на збільшення поверхонь теплообміну гарячого й холодного радіатора, маса холодильника практично не змінилася.

Як показано на рис. 7, холодильник ХТТ-48 показав суттєво ширший температурний діапазон роботи в енергозберігаючому режимі в порівнянні зі своїм аналогом. Наприклад, при стандартній установці термостата в положенні 4 різниця становила 2 градуси.

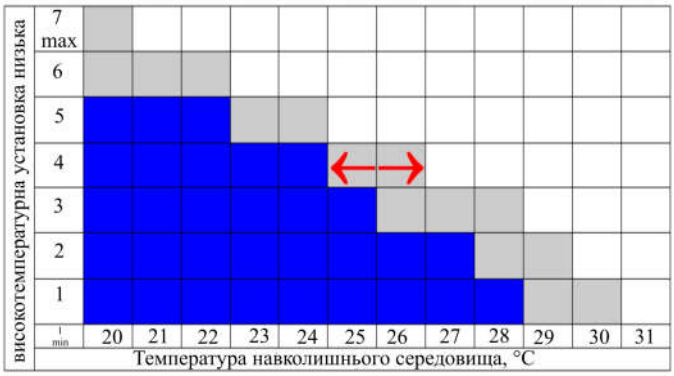


Рис. 7. Порівняння ширини зони енергозберігаючого режиму випробуваних холодильників: темний колір – Ravanson LK-48, сірий колір – ХТТ-48-1

Висновки

Узагальнюючи результати даної роботи й попередніх дослідницьких і дослідно-конструкторських робіт, виконаних під керівництвом автора у Західнопоморському технологічному університеті в Щецині, можна констатувати, що поставлені завдання було виконано. Для обраних категорій виробів досягнуте підвищення енергетичної ефективності транспортних і побутових ТЕХ на базі стандартних термоелектричних охолоджувальних модулів, що серійно випускаються. Досягнуті **кращі у світі** показники питомої споживаної потужності.

Розроблено, реалізовано, описано й обґрунтовано підходи й конкретні технічні рішення, що забезпечують конкурентоспроможність ТЕХ з об'ємом камери від 30 до 100 літрів як у порівнянні з компресорними аналогами, так і із кращими світовими зразками ТЕХ.

Переваги розроблених холодильників над аналогами досягнуті за рахунок:

1. Оптимізації конструкції холодильного агрегату, у тому числі вибору відповідної кількості термоелектричних модулів, типу й кількості вентиляторів, типу радіаторів і їх поверхні та ін.
2. Вибору найкращого способу регулювання температури в камері – дворівневе регулювання при використанні манометричного термостата, яке, зокрема для транспортних ТЕХ забезпечується перемиканням схеми живлення модулів з паралельної на послідовну.
3. Стабілізації роботи ТЕХ в енергозберігаючому режимі на необмежений час.
4. Синхронізації перемикання режимів роботи вентиляторів з режимом роботи модулів.

Література

1. Вайнер А.Л. Минимизация энергопотребления термоэлектрохолодильника при позиционном регулировании / А.Л. Вайнер, В.Ф. Мойсеев // Термоэлектричество. – 2002. – №2. – С. 68 – 71.
2. S.Filin, B Jasińska, B.Zakrzewski, M.Chmielowski**.:** Patent RP nr 224189. Sposób redukcji zużycia energii przez chłodziarkę termoelektryczną i chłodziarka termoelektryczna. Publ. 06.12.2016.
3. Jasińska B., Filin S. Economical transport thermoelectric refrigerators with two-level temperature control: the experience of creation and test results. Journal of Thermoelectricity. 2015, n. 3, p. 38-44.
4. Chłodnictwo i klimatyzacja. Podręcznik. Pod. red. B. Zakrzewskiego. Astroprint, Odessa, 2015.
5. Filin S., Jasińska B.: Efektywność energetyczna transportowych chłodziarek termoelektrycznych. Energetycznie efektywne rozwiązania urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła. XLV Dni Chłodnictwa. Poznań. 13-14 11.2013, s. 63-74.
6. Филин С.О. Экспериментальное исследование стационарных термоэлектрических холодильников. / С.О. Філін, А. Овсицький, Б. Закшевський // Астропринт, Одесса, 2011.
7. Filin S., Zakrzewski B.: Zastosowanie dwupołożeniowego regulatora temperatury typu manometrycznego w chłodziarkach termoelektrycznych. Chłodnictwo, nr 1-2, 2010, s. 30-34.

Надійшла до редакції 17.01.2018

Філін С.О. *доктор техн. наук*

Западнопоморский технологический университет в Щецине
аллея Пиастов 17, Щецин, 70-310, Польша
e-mail: Sergiy.Filin@zut.edu.pl

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХОЛОДИЛЬНИКОВ

В статье проанализированы технические характеристики и в первую очередь энергетические современных термоэлектрических холодильников (ТЭХ), а также способы повышения их энергетической эффективности. Представлены результаты сравнительных испытаний новых, разработанных автором моделей ТЭХ и показаны их преимущества над мировыми аналогами. Библ. 7, Рис. 7.

Ключевые слова: термоэлектрический холодильник, транспортный холодильник, энергосбережение, регулирование температуры.

S.O. Filin *Doctor of Tech. science*

West Pomeranian University of Technology, Szczecin
17, al. Piastow, Szczecin, 70-310, Poland
e-mail: Sergiy.Filin@zut.edu.pl

COMPARATIVE ANALYSIS OF ENERGY CHARACTERISTICS OF MODERN THERMOELECTRIC REFRIGERATORS

This article analyzes technical, primarily energy characteristics of modern thermoelectric refrigerators (TER), as well as the ways to increase their energy efficiency. The results of comparative tests of new TER models developed by the author are presented and their advantages over the world analogues are shown. Bibl. 7, Fig. 7.
Key words: thermoelectric refrigerator, transport refrigerator, energy saving, temperature control.

References

1. Vainer A.L., Moiseev V.F. (2002). Power consumption minimizing of the thermoelectric cooler at position control. *J.Thermoelectricity*. 2, 68-71.
2. *Patent RP № 224189*. S.Filin, B Jasińska, B.Zakrzewski, M.Chmielowski**.** Sposób redukcji zużycia energii przez chłodziarkę termoelektryczną i chłodziarka termoelektryczna. Publ. 06.12.2016.
3. Jasińska B., Filin S. (2015). Economical transport thermoelectric refrigerators with two-level temperature control: the experience of creation and test results. *J. Thermoelectricity*, 3, 38-44.
4. B. Zakrzewski (Ed.) (2015). Chłodnictwo i klimatyzacja. Podręcznik. Odessa: Astroprint.
5. Filin S., Jasińska B. (2013). Efektywność energetyczna transportowych chłodziarek termoelektrycznych. Energetycznie efektywne rozwiązania urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła. *XLV Dni Chłodnictwa*. (Poznań, 13-14 11.2013). (s. 63-74).
6. Filin S.O., A.Owsicki, B.Zakrzewski. (2011). Experimental investigation of stationary thermoelectric coolers. Odessa: Astroprint [in Russian].
7. Filin S., Zakrzewski B. (2010). Zastosowanie dwupołożeniowego regulatora temperatury typu manometrycznego w chłodziarkach termoelektrycznych. *Chłodnictwo*, 1-2, 2010, 30-34.

Submitted 17.01.2018

НОВИНИ
МІЖНАРОДНОЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ АКАДЕМІЇ

МАМЕДОВ
МУРАД МАМЕДОВИЧ

(До 80-річчя від дня народження)

У грудні нинішнього року виповнилося 80 років від дня народження Мурада Мамедовича Мамедова – член-кореспондента Міжнародної термоелектричної академії, доктора технічних наук, професора, головного наукового співробітника лабораторії «Фотоелектрика й термоелектрика» Фізико-математичного інституту Академії наук Туркменістану.

Мурад Мамедович Мамедов народився 12 грудня 1937 року в селі Акдепе Рухабатського етрапу Ахалського велаяту Туркменістану. В 1956 році вступив на заочне відділення фізико-математичного факультету Туркменського державного університету (ТДУ) ім. О.М. Горького; в 1962 році одержав диплом із кваліфікацією вчителя математики середньої школи.

В 1972 р. М.М. Мамедов перейшов на роботу у Фізико-технічний інститут Академії наук Туркменістану (ФТІ АН ТРСР) у якості інженера. В 1975 р. захищає кандидатську, а в 1989 р. докторську дисертацію.В 1976 – 1997 роках він працював у лабораторії «Геліотехніки» ФТИ АН ТРСР, в Інституті сонячної енергії, у НВО «Сонце» АН ТРСР, а також в Інституті механіки й комп'ютерної технології АН ТРСР на посадах молодшого, старшого й головного наукового співробітника, а також завідував лабораторією тепло й масообміну та гідродинаміки.

З початку 1998 по серпень 2009 року професор М.М. Мамедов працював у центрі фізико-математичних досліджень при Туркменському державному університеті (ТДУ) ім. Магтимгули на посаді головного наукового співробітника. З вересня 2009 року був переведений на роботу у Фізико-математичний інститут Академії наук Туркменістану в якості головного наукового співробітника.

З 2001 року професор М.М. Мамедов активно займається науковими проблемами нерівноважної термодинаміки. М.М. Мамедов є відомим ученим, який розробив нові важливі наукові концепції в термодинаміці нерівноважних процесів. Їхнє застосування до термоелектричного перетворення енергії відкриває нові напрямки як у теорії термоелектрики, так і в можливостях практичних застосувань.

В 2010 р., беручи до уваги істотний внесок у розвиток освіти, науки й техніки в Туркменістані, а також за досягнуті наукові успіхи в області нерівноважної термодинаміки професорові М.М. Мамедову спеціальною постановою Президента Туркменістану Гурбангули Бердимухамедова було присвоєно почесне звання «Заслужений діяч науки й техніки Туркменістану».

В 2017 р. роботу М.М. Мамедова «Універсальна нерівноважна термодинаміка й гіпотеза Томсона» було повідомлено на Міжнародному термоелектричному форумі в м. Белфаст, на батьківщині Томсона.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН та МОН України, редакція журналу «Термоелектрика» поздоровляють шановного Мурада Мамедовича Мамедова з ювілеєм, бажають йому подальших творчих успіхів, здоров'я й довголіття.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

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

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

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

Подання рукопису до журналу

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

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

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

До рукопису додається:

1.Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.

2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – Договір.pdf). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згідні 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 .opj 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 англомовних статей):

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

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

REFERENCES – той же список літератури, 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., Андрусяк І.С. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. *Термоелектрика*. 2016. №4. С.84–94.

Книги

Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник.* Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

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

Книги

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

Патенти

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

Матеріали конференцій

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

Автореферати дисертацій

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