ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

2019

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

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

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, Україна
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: 26.09.2019 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, 2019

3MICT

Теорія	
Ріферт В.Г., Анатичук Л.І., Барабаш П.О., Соломаха А.С., Усенко В.І., Прибила А.В.,	
Петренко В.Г., Середа В.В. Порівняльний аналіз методів термічної	
дистиляції з тепловими насосами для тривалих космічних польотів	5
Горський П.В. Вплив непараболічності, описуваної моделлю фіваза на	
електричний контактний опір термоелектричний матеріал – метал	19
Черкез Р.Г. Вплив товщини пластин на ефективність проникного площинного	
термоелемента охолодження	32
Конструювання	
Кшевецький О.С., Орлецький О.В. Оцінка ефективності частинного випадку процесів	
тепломасообміну між тепловими насосами і рухомоюречовиною, часть 3	40
Анатичук Л.І., Ніцович О.В. Моделювання впливу швидкості руху теплового	
вузла на процес вирощування матеріалів на основі Bi ₂ Te3 методом	
вертикальної зонної плавки	54
Термоелектричні вироби	
Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р. Степаненко В.І., Свирид С.Г.,	
Степаненко Р.Л., Перепічка М.П. Термоелектричний прилад	
для лікування захворювань шкіри	62
Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Мицканюк Н.В. Контактний опір зумовлений потенціальним	
бар'єром на границі термоелектричного матеріалу з металом	75

УДК 537.32

Риферт В.Г., док. техн. наук¹ Анатичук Л.І., акад. НАН Украини^{2,3} Барабаш П.О., канд. техн. наук¹ Соломаха А.С., канд. техн. наук¹ Усенко В.І., док. техн. наук¹ Прибила А.В., канд. физ.-мат. наук^{2,3} Петренко В.Г., канд. техн. наук¹ Середа В.В., канд. техн. наук¹

¹НТУ «КПІ», вул. Політехнічна, 6, Київ, 03056, Україна; ²Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна; *е-mail: anatych@gmail.com* ³Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДІВ ТЕРМІЧНОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ З ТЕПЛОВИМИ НАСОСАМИ ДЛЯ ТРИВАЛИХ КОСМІЧНИХ ПОЛЬОТІВ

У роботі проведено порівняння відомих технологій вилучення води з продуктів життєдіяльності космонавтів в умовах тривалих космічних місій. Показана перевага використання відцентрової термічної дистиляції. Показані можливі відмови і недоліки компресійного вакуумного відцентрового дистилятора в порівнянні з відцентровим багатоступінчастим дистилятором з термоелектричним тепловим насосом. Бібл. 40, рис. 3, табл. 2.

Ключові слова: термоелектрика, тепловий насос, дистилятор.

Вступ

Термічна дистиляція стічних вод системи життєзабезпечення для тривалих комічних польотів розроблялася з початком розвитку космонавтики. У [1] описані декілька методів дистиляції : легко-випарна система(AES), вакуумна статична система випару і відцентровий вакуумний випарник - аналог випарника Хікмана, описаного в [2].

У 1962 р. був виготовлений перший вакуумний компресійний відцентровий дистилятор (VCD) – прототип дистилятора, працюючого з 2008 р. на Міжнародній космічній станції(МКС) [3].

У [4] описаний термоелектричний мембранний випарник, в якому стічні води випаровуються при вакуумі на поруватих мембранах з одного боку термоелектричного модуля, а пара конденсується на пористій пластині з іншого боку модуля.

У Київському політехнічному інституті в 1961 р. розпочаті дослідження процесів гідродинаміки і теплообміну при конденсації і випару в плівці рідини на поверхні, що обертається. У [5] приведені результати дослідження течії рідини на поверхні, що обертається. У [6] представлені результати дослідження і обґрунтовано метод розрахунку мінімальної щільності зрошування, яка забезпечує повне покриття плівкою рідини поверхні, що обертається. У [7] приведені залежності для розрахунку тепловіддачі при конденсації, а в [8] дані залежності для розрахунку тепловіддачі при конденсації, а в [8] дані залежності для собертається, и обертається, а також при випарі в кільці рідини, що обертається [9].

З 1974 по 1993 рік за завданням космічної фірми з Росії науковці та інженери КПІ розробляли і тестували виготовлені в Україні прототипи відцентрових дистиляторів, призначених для функціонування в космосі.

Було розроблено декілька типів відцентрових дистиляторів з різними тепловими насосами [10, 11]:

- термоелектричний відцентровий дистилятор, в якому теплообмінна поверхня, що обертається, була також термоелектричним тепловим насосом;

- відцентровий пароежекторний дистилятор, в якому паровий струминний компресор вбудований у вал, що обертається;

- відцентровий триступінчатий дистилятор.

До 1990 року публікації в СРСР, де містилися дані по конструкції апаратів для космосу, не дозволялися.

У [12–14] приведена коротка інформація про 3-і ступінчастому дистиляторі(продуктивність, загальна витрата енергії) без відомостей про міру концентрації, кількості годин роботи дистилятора, числа оборотів ротора, якості дистиляту.

З 1999 року компанія «Термодистиляція» (створена співробітниками КПІ) разом з Інститутом термоелектрики (Чернівці) за завданням Honeywell Co (США) приступила до розробки, виготовлення і тестування нового п'ятиступінчастого дистилятора з поліпшеним термоелектричним тепловим насосом (ТТН). В період 2000-2007 років були виготовлені З відцентрові дистилятори і два ТТН.

З 2000 по 2017 рік системи відцентрової дистиляції (дистилятор + TTH) пройшли випробування по вилученню води з різних стічних вод систем життєзабезпечення для пілотованих космічних апаратів на стендах КПИ, Honeywell Co, в Центрі Маршалла (НАСА).

Результати випробувань були опубліковані в численних статтях і доповідях на конференціях з життєзабезпечення(ICES) і Міжнародних астрономічних конгресах (IAC) [15–29]. Детально процеси у відцентровому апараті з термоелектричним тепловим насосом розглянуто також в серії статей [30–32].

У цих дослідженнях детально показано вплив швидкості обертання, міри вилучення води, витрати рідини в контурах системи дистиляції, добротності термоелектричної батареї та типу розчину на ефективність відцентрової дистиляції з ТТН.

Практично одночасно з розробкою VCD у США було виготовлено систему термоелектричної мембранної дистиляції, так звану TIMES [33 – 35]. У цьому дистиляторі випаровування і конденсація відбуваються на нерухомій поверхні термоелектричних модулів.

У цій статті дано порівняння технічних і експлуатаційних характеристик трьох систем термічної дистиляції :

- статичний термоелектричний мембранний дистилятор (TIMES);

- вакуумний парокомпресійний відцентровий дистилятор (VCD);

- відцентровий багатоступінчастий дистилятор з термоелектричним тепловим насосом (CMED +THP).

Статичний термоелектричний мембранний дистилятор TIMES

Цей дистилятор був розроблений компанією Hamilton Seastrand Space Systems International в 1970 роках.

У системі використовується полімерна мембрана, з поверхні якої відбувається випаровування чистої води із забруднених стічних вод. У ідеальному випадку розчинені речовини і тверді включення не проходять через мембрану. Отримана пара конденсується на охолодженій мембрані. Отриманий конденсат відсмоктується через охолоджувану мембрану і на виході системи отримують якісний дистилят. Важлива особливість TIMES - загальна рециркуляція потоку початкової сировини, який стає все більш і більш концентрованим. Споживання енергії мінімізується за рахунок використання статичних теплових насосів (термоелектричних пристроїв).

Випар стічних вод в цій системі відбувається при вакуумі. Для земного застосування і невеликих продуктивностей (менше 5 літрів в годину) система TIMES досить проста і ефективна, особливо у тому випадку, якщо має місце невелика різниця температур випаровуваної рідини і конденсації пари в термоелектричному модулі. При концентрації урини до вмісту солей на рівні 40 % лише з-за фізико-хімічної температурної депресії, перепад температур в термоелектричному модулі збільшиться на 4.5 °С, що істотно знижує ефективність системи. Крім того, величина цього перепаду залежатиме від продуктивності насоса в контурі циркуляції початкової рідини.

Гранична концентрація рідини в системі TIMES обмежена з-за відкладень солей у порах мембранного випарника. Аналогічні процеси спостерігаються в мембранах зворотного осмосу при знесолюванні солоних вод з концентрацією близькою до урини і рівнем вилучення води до 60 % [33]. Дані публікацій [3, 4, 34] щодо системи TIMES свідчать, що максимальна ефективність цього дистилятора з урахуванням витрат його циркуляційних насосів не перевищує $\eta = 2.5 - 3\%$ (при цьому $\eta_{THP} = 3.3 - 5\%$). Це близько до теоретичних можливостей такого теплового насоса при перепаді температур рідини з боку нагріву в модулі і пари з боку охолодження менше 4.5° С.

Відцентровий парокомпресійний дистилятор (VCD)

Парокомпресійний відцентровий дистилятор (ПВД) був створений і виготовлений в 1962 році за замовленням NASA [34]. На даний момент останній варіант ПВД встановлений на МКС. З його допомогою було отримано на МКС з 2008 року більше 13 тон дистиляту.



Парокомпресійний дистилятор утилізував приховану теплоту конденсації шляхом стиснення отриманої водяної пари з метою підвищення її тиску і температури з подальшою конденсацією на поверхні, що знаходиться в тепловому контакті з випарником.

Результуючий тепловий потік від конденсатора до випарника, визначуваний різницею температур між насиченою парою і рідиною, достатній для випару рівної маси води з водовмісних відходів. Потреба в додатковій енергії визначається необхідністю стиснення водяної пари і компенсації механічних та теплових втрат.

Для постачання на станцію було виготовлено більше 10 прототипів з детальною публікацією майже в кожному році результатів випробувань цих дистиляторів. За результатами експлуатації на МКС подаються відомості як про механічні пошкодження їх у процесі роботи, так щодо проблем з якістю дистиляту. Щороку в доповідях на конференції з життєзабезпечення ICES повідомляється інформація про стан системи.

На рис.1 наведено графік сумарного вироблення дистиляту парокомпресорним дистилятором в період з 21.11.2008 по 21.11.2018 [35], з якого випливає, що середня продуктивність VCD була 45 л/добу (не перевищувала 1.8 л/год), ступінь вилучення води складав 75% і лише після 2016 року виріс до 85 %.



Рис. 2 Сумарна і річна кількість дистиляту, виробленого на МКС за допомогою ПВД [34, графік 7]

Ще у 1989 році у праці [3] зроблено порівняння трьох технологій з фазовим переходом: TIMES, VCD і AES (система повітряного випару на поруватій поверхні). Основні характеристики трьох систем наведено у табл. 12 праці [3]. VCD має значні переваги в порівнянні з AES і TIMES. Вже на 1990 рік VCD мав значно більший час проведених випробувань при концентрації різних стічних вод в порівнянні з іншими системами. Тому, надалі VCD був встановлений на МКС.

Багатоступінчастий відцентровий дистилятор з тепловим насосом

У системі багатоступінчастої дистиляції з термоелектричним тепловим насосом, як вказано у [10-14], використовується два принципи зниження витрати енергії для концентрації стічних вод в умовах невагомості: багатоступінчасте випаровування та термоелектричний тепловий насос (БВВД + ТТН). На малюнку 3 представлена схема відцентрової дистиляції з термоелектричним тепловим насосом.



Рис. 3. Схема системи регенерації води з відцентровим дистилятором та термоелектричним тепловим насосом 1— вакуум-насос; 2 - дистилятор; 3 - ємність початкової рідини; 4 - ємність концентрату; 5 - «гарячий» контур; 6 - термоелектричний трансформатор тепла; 7 - «холодний» контур; 8 - балансуючий охолоджувач; 9 - подання охолоджувальної рідини; 10 - збірник дистиляту-продукту; 11 - резервний підігрівач

Початкова рідина надходить з ємності 3 в обертовий ротор вакуумованого за допомогою вакуум-насоса 1 відцентрового дистилятора 2, заповнює до необхідного рівня ступені випару дистилятора, контур 5 та нагрівну порожнину термоелектричної батареї 6. Холодна порожнина термоелектричної батареї з'єднується з конденсатором дистилятора за допомогою контуру 7 ("холодний" контур). Відведення надмірного тепла з системи здійснюється за допомогою охолоджувача 8. Дистилят-продукт, як результат випарно-конденсаційного процесу, відкачується в ємність 10, а концентрат - в ємність 4.

При виході з ладу термоелектричного теплового насоса 6 система може працювати зі зниженою ефективністю при підігріванні рідини в гарячому контурі за допомогою підігрівача 11.

Дистилятор виготовлено багатоступінчастим, і він містить 3 або 5 ступенів з обертовими поверхнями теплопередачі, які розділяють розсіл і конденсат. Ряд вбудованих насосів (на основі трубок Піто) забезпечує зрошування теплообмінних поверхонь в кожному ступені дистилятора. Стічні води послідовно проходять через кожен ступінь випару. Останній ступінь випару є ступенем миттєвого закипання перегрітого розчину, який перегрівається на гарячій стороні термоелектричного теплового насоса. Отримана в цьому ступені пара використовується для нагріву у попередньому ступені дистилятора.

Дистилят з кожного ступеня і пара ступеня випару з найнижчим тиском надходять у кінцевий конденсатор, охолоджуваний дистилятом, який циркулює по контуру: кінцевий кон-

денсатор – холодна сторона термоелектричного теплового насоса – кінцевий конденсатор.

У [21 – 32, 36] було виконано значну кількість різноманітних досліджень характеристик БВВД при концентрації різних типів стічних вод [24], моделювання дистилятора, питання надійності системи [25 – 26].

У [30-32] аналізуються локальні характеристики дистилятора і теплового насоса і зроблено уточнення аналітичної моделі відцентрової дистиляції.

Порівняльний характеристик парокомпресійного дистилятора та багатоступінчастого дистилятора з термоелектричним тепловим насосом Технічні характеристики

Головні технічні характеристики: продуктивність, витрата енергії, міра концентрації, якість дистиляту, вага, об'єм і масштабованість. Ці дані показані в табл. 1 [23].

<u>Таблиця 1</u>

Технологія	ПВД	БВВД + ТТН	
Маса, кг	216	202	
Об'єм, м3	0.5	0,5	
Продуктивність,	1.63	2 - 7.5	
Ступіці рытупоция			
води %	До 85	До 95	
Якість дистиляту	Відповідає нормам питної води	Відповідає нормам питної води	
Питомі витрати енергії, Вт година/кг	< 180	< 110	

Порівняння відцентрових технологій

З табл. 1 видно, що в БВВД залежно від потужності теплового насоса можна змінювати продуктивність в широких межах, що відповідає вимогам системи за критерієм масштабованості.

У ПВД неможливо істотно збільшити продуктивність дистилятора з-за непропорційного збільшення витрат енергії при збільшенні оборотів компресора. При збільшенні продуктивності більше 1.8 л/годину [34] збільшення міри концентрації урини призводить практично до прямо пропорційного зростання питомого споживання енергії.

У БВВД з ТТН вплив концентрації на продуктивність і витрату енергії істотно нижчий [30, 32].

Надійність системи

Експлуатація системи парокомпресійної дистиляції рідких стічних вод (урини, конденсату атмосферної вологи) на МКС протягом 11 років – істотне досягнення американських науковців та інженерів у вирішенні проблеми регенерації води в умовах космічних польотів.

Жодна з багатьох інших технологій концентрації рідинних стоків (зворотний осмос, електродіаліз, статичний термоелектричний випарник) не має і не може мати таких результатів саме при роботі в космосі.

Риферт В.Г., Анатичук Л.І., Барабаш П.О., Соломаха А.С., Усенко В.І., Прибила А.В., Петренко В.Г... Порівняльний аналіз методів термічної дистиляції з тепловими насосами для тривалих космічних...

В той же час, вдосконалення термічної дистиляції із застосуванням відцентрових сил має велике значення. Це пов'язано з притаманними ПВД обмеженнями за продуктивністю, можливістю збільшення ступеня концентрації, а також за деякими факторами, що визначають з надійність системи.

Протягом 11 років експлуатації ПВД мала місце значна кількість відмов у роботі, випадків погіршення якості очищеної води і інших недоліків (табл. 2).

<u>Таблиця 2</u>

N⁰	Найменування проблеми ПВД	Джерело інформації	БВВД + ТТН	
1	Прослизання привідного ременя центрифуги ПВД	[37]	Подібний привід відсутній	
2	Протікання урини в дистилят через підшипник валу центрифуги ПВД	[37]	У конструкції БВВД підшипники не контактують з уриною	
3	Збої в роботі давача рівня рідини	[37]	Давач відсутній	
4	Витікання водяної пари з конденсатора в нерухомий корпус.	[37]	У конструкції БВВД витікання пари виключається	
5	Конденсація води в нерухомому корпусі	[37]	Накопичення конденсату в корпусі БВВД виключається	
6	Випар конденсату, що накопичився, в корпусі нагрівачами зменшує ефективність роботи дистилятора	[37]	Подібна проблема відсутня, оскільки конденсат в корпусі БВВД не накопичується	
7	Зношення і поломки підшипника центрифуги і компресора	[37]	Керамічні підшипники БВВД виключають проблему	
8	Недостатній термін служби перистальтичного насоса	[38]	Перистальтичні насоси відсутні	
9	Знос шестерень приводу компресора	[38]	Компресор відсутній	
10	Відмови в роботі трансмісії насосного вузла	[38]	У БВВД перекачування рідини виконується трубкою Піто	
11	Відмови клапанів управління потоком в насосному вузлі	[38]	Немає насосного вузла	

Перелік відмов в роботі вузла обробки сечі (ВОС) сегменту США на МКС порівняно з прототипом БВВД Centrifugal Multieffect Distiller (СМЕД) станом на 2019 р.

У правій колонці цієї таблиці наведено коментарі щодо можливості подібної проблеми в системі БВВД. До цієї таблиці слід додати ще один особливо важливий випадок ушкодження саме теплового насоса і наслідок такого випадку. У ПВД в разі пошкодження компресора система перестає функціонувати. У БВВД в разі відключення через повне або часткове пошкодження теплового насоса система перемикається на звичайний теплообмінник-нагрівач, в якому циркулюватиме розчин першого ступеня (див. поз.11, рис. 3). Така аварія приведе до зростання питомого споживання енергії приблизно у 1.5 – 2 рази, проте не позначиться на працездатності усієї системи.

Висновки

Порівняння різних технологій регенерації води з фазовим переходом показало, що ПВД на момент установки на МКС мав значні переваги в порівнянні з AES і TIMES. В процесі експлуатації вдалося регенерувати і отримати більше 13 тон дистиляту, що дуже істотно скоротило витрати на доставку свіжої води на станцію. В той же час, в процесі експлуатації було виявлено ряд істотних конструктивних недоліків системи, що практично повністю унеможливлює використання ПВД у далеких космічних місіях на Місяць і Марс. В зв'язку з цим існує необхідність в розробці надійної і ефективної системи регенерації води для далеких космічних місій. Найближчим до заявлених вимог за своїми характеристиками є БВВД з термоелектричним тепловим насосом.

Література

- 1. Космічна біологія, Наука, 1972.
- 2. K. C. D. Hickman, Industrial and Engineering Chemistry, 5, 786(1957).
- 3. Max B. Gorensek, David Baer Peckham. Space station water recovery trade study Phase change technology. SAE paper 881015
- 4. Roebelen, G., Dehner, G., and Winkler, H., "Thermoelectric Integrated Membrane Evaporation Water Recovery Technology," SAE Technical Paper 820849, 1982.
- 5. Muzhilko, A.A., Rifert, V.G., Barabash, P.A. Flow of liquid film over the surface of a rotating disk // Heat transfer. Soviet research, 1985.
- Butuzov A.I., Pukhovoy I.I. and Rifert V.G. Experimental Determination of the Minimum Irrigation Density in a Thin - Film Rotating Disk Apparatus. Fluid Mechanics - Soviet Research. 1976. Vol. 5. No. 1. January - February.
- Butuzov, A.I., Rifert, V.G. "An Experimental Study of Heat Transfer during Condensation of Steam at a Rotating Disk", Heat Transfer - Soviet Research, Vol.4, No. 6, November -December 1972.
- 8. Butuzov, A.I. and Rifert, V.G. "Heat Transfer in Evaporation of Liquid from a Film on a Rotating Disk," Heat Transfer Soviet Research, Vol. 5, No. 1, January February 1973.
- 9. Usenko, V.I., Fainzilberg, S.N. Effect of acceleration on the critical heat load with the boiling of freons on elements having small transverse dimensions. High Temperature, 1974.
- V.Rifert, P. Barabash, N.Goliad, "Methods and processes of thermal distillation of water solutions for closed water supply systems", The 20th Intersociety Conference on Environmental Systems, Williamsburg, July 1990. SAE Paper 901249.
- 11. N.Samsonov, L.Bobe, V.Novikov, V.Rifert and others "Systems for water reclamation from humidity condensate and urine for space station", The 24th International society Conference on Environmental Systems, June, 1994. SAE Paper 941536.
- Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert, V.G., Barabash, P.A et al., "Development of Urine Processor Distillation Hardware for Space Stations, the 25th International Conference on Environmental Systems, San Diego, July 1995. SAE Paper 951605
- 13. Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert, V.G., et al., "Updated systems for water recovery from humidity condensate and urine for the International space station" SAE Paper 972559, the 27th International Conference on Environmental Systems, Nevada, July 1997.
- Samsonov, N.M., Bobe, L.S, Novikov, V., Rifert, V.G., et al., "Development and testing of a vacuum distillation subsystem for water reclamation from urine" SAE Paper 1999-01-1993, the 29th International Conference on Environmental Systems, 1999.

- Rifert, V., V. Usenko, I. Zolotukhin, A. MacKnight, A. Lubman. Comparison Of Secondary Water Processors Using Distillation For Space Applications. - SAE Paper 99-70466, 29th International Conference on Environmental Systems, Denver, July 1999.
- Rifert V., Stricun A., Usenko V. Study of dynamic and extreme performances of multistage centrifugal distiller with the thermoelectric heat pump. SAE Technical Papers 2000. 30th International Conference on Environmental Systems; Toulouse; France; 10-13 July 2000.
- Rifert, V., V. Usenko, I. Zolotukhin, A. MacKnight and A. Lubman, "Design Optimisation of Cascade Rotary Distiller with the Heat Pump for Water Reclamation from Urine", SAE Paper 2001-01-2248, the 31st International Conference on Environmental Systems, Orlando, July 2001.
- Rifert, V. G., V. I. Usenko, I. V. Zolotukhin, A. MacKnight and A. Lubman, "Cascaded Distillation Technology for Water Processing in Space", SAE Paper 2003-01-2625. 34st International Conference on Environmental Systems. Orlando, July 2003.
- Lubman A, MacKnight A, Rifert V, Zolotukhin I and Pickering K., "Wastewater Processing Cascade Distillation Subsystem. Design and Evaluation". SAE International, 2006-01-2273. July 2006.
- 20. A. Lubman, A. MacKnight, V.Rifert, and P. Barabash, "Cascade Distillation Subsystem Hardware Development for Verification Testing". SAE International, 2007-01-3177, July 2007.
- 21. Callahan, M., Lubman, A., MacKnight, A. at al. Cascade Distillation Subsystem Development Testing. ICES 2008. SAE International, 2008-01-2195.
- Callahan, M., Lubman, A., Pickering, K. Cascade Distillation Subsystem Development : Progress toward a Distillation Comparison. 39th International Conference on Environmental Systems, ICES - 2009. SAE International, 2009-01-2401.
- McQuillan, J., Pickering, K., Anderson, M., Carter, L., Flynn, M., Callahan, M., Yeh, J. (2010). Distillation Technology Down - selection for the Exploration Life Support(ELS) Water Recovery Systems Element. 40th International Conference on Environmental Systems.
- 24. Callahan, M.R., Patel, V., and Pickering, K.D. Cascade Distillation Subsystem Development : Early Results from the Exploration Life Support Distillation Technology Comparison Test. AIAA 2010-6149, 40th International Conference on Environmental Systems, 2010.
- David Loeffelholz, Ben Baginski, Vipul Patel, Allen MacKnight, Sarah Schull, Miriam Sargusingh, and Michael Callahan. Unit Operation Performance Testing of Cascade Distillation Subsystem. 44th International Conference on Environmental Systems. 13-17 July 2014, Tucson, Arizona. ICES - 2014-14.
- Bruce A. Perry, Molly S. Anderson. Improved Dynamic Modeling of the Cascade Distillation Subsystem and Analysis of Factors Affecting Its Performance. 45th International Conference on Environmental Systems. 12-16 July 2015, Bellevue, Washington. ICES - 2015-216.
- 27. Rifert, V.G., Anatychuk, L.I., Barabash, PA, Usenko, V.I., Strikun, A.P., Prybyla, A.V. Improvement of the distillation methods by using centrifugal forces for water recovery in space flight applications(2017) Journal of Thermoelectricity,(1), pp. 71-83.
- Vladimir G. Rifert, Petr A. Barabash, Vladimir Usenko, Andrii S. Solomakha, Lukyan I. Anatychuk, A.V. Prybyla. Improvement the cascade distillation system for long - term space flights. 68th International Astronautical Congress(IAC), Adelaide, Australia, 25-29 September 2017. IAC - 17 - A1.IP.25.
- 29. Vladimir G. Rifert, Lukyan I. Anatychuk, Andrii S. Solomakha, Petr A. Barabash, Vladimir Usenko, A.V. Prybyla, Milena Naymark, Valerii Petrenko. Upgrade the centrifugal multiple -

effect distiller for deep space missions. 70th International Astronautical Congress(IAC), Washington D.C., United States, 21-25 October 2019. IAC - 19 - A1, IP, 11, x54316.

- Риферт В.Г., Анатычук Л.И., Барабаш П.О., Усенко В.И., Стрикун А.П., Соломаха А. З, Петренко В.Г., Прибила А.В. Еволюція системи відцентрової дистиляції
- 31. з термоелектричним тепловим насосом для космічних місій. Частина 1. Огляд публікацій по відцентровій дистиляції в період 1990 2017 рр. // Термоелектрика. 2019. №1. С. 57 67.
- 32. Риферт В.Г., Анатичук Л.І., Барабаш П.О., Усенко В.І., Стрикун А.П., Соломаха А.З., Петренко В.Г., Прибила А.В. Еволюція системи відцентрової дистиляції
- 33. з термоелектричним тепловим насосом для космічних місій. Частина 2. Дослідження змінних характеристик системи багатоступінчастої дистиляції(СМЕД) з термоелектричним тепловим насосом(ТНР) // Термоелектрика. - 2019. - №2. - С. 62 - 77.
- Риферт В.Г., Анатичук Л.И., Барабаш П.О., Усенко В.И., Стрикун А.П., Соломаха А.З., Петренко В.Г., Прибила А.В. Еволюція системи відцентрової дистиляції
- 35. з термоелектричним тепловим насосом для космічних місій. Частина 3. Аналіз локальних і інтегральних характеристик системи відцентрової дистиляції з термоелектричним тепловим насосом // Термоелектрика. 2019. №3. С. 73 88.
- Thibaud Erkey, C., Fort, J., and Edeen, M., "A New Membrane for the Thermoelectric Integrated Membrane Evaporative Subsystem(TIMES), 2000. SAE Technical Paper 2000-01-2385
- 37. Larry D. Noble, Franz H. Schubert, Rick J. Pudoka, Janie H. Miernik. Phase Change Water Recovery for the Space Station Freedom and Future Exploration Missions. 20th Intersociety Conference on Environmental Systems. Williamsburg, Virginia, July 9-12, 1990. SAE Technical Paper 901294.
- Layne Carter, Jill Williamson, Christopher A. Brown, Jesse Bazley, Daniel Gazda, Ryan Schaezler, Frank Thomas, Sunday Molina. Status of ISS Water Management and Recovery. 49th International Conference on Environmental Systems, 7-11 July 2019, Boston, Massachusetts. ICES 2019-36.
- V.G. Rifert, P.A. Barabash, A.S. Solomakha, V. Usenko, V.V. Sereda, V.G. Petrenko. Hydrodynamics and heat transfer in centrifugal film evaporator // Bulgarian Chemical Communications, Volume 50, Special Issue K. - 2018. - pp.49-57.
- 40. V.G. Rifert, V.V. Sereda, A.S. Solomakha. Heat transfer during film condensation inside plain tubes. Review of theoretical research // Heat and Mass Transfer 2019. Volume 55, №11. pp.3041-3051.
- 41. V.G. Rifert, V.V. Sereda, V. Gorin, P. Barabash, A.S. Solomakha. Heat transfer during film condensation inside plain tubes. Review of experimental research // Heat and Mass Transfer (in press)
- Jill P. Williamson, Layne Carter, Jimmy Hill, Davey Jones, Danielle Morris, Rex Graves. Upgrades to the International Space Station Urine Processor Assembly. 49th International Conference on Environmental Systems. 7-11 July 2019, Boston, Massachusetts. ICES - 2019-43.
- Jennifer M. Pruitt, Layne Carter, Robert M. Bagdigian, Matthew J. Kayatin. Upgrades to the ISS Water Recovery System. 45th International Conference on Environmental Systems 12-16 July 2015, Bellevue, Washington. ICES - 2015-133.

Надійшла до редакції 01.08.2019

Риферт В.Г. док. техн. наук¹ Анатычук Л.И., акад. НАН Украины² Барабаш П.О. канд. техн. наук¹ Усенко В.И. док. техн. наук¹ Соломаха А. С., канд. техн. наук¹ Петренко В. Г., канд. техн. наук¹ Прибила А. В. канд. физ.-мат. наук¹ Середа В.В. канд. техн. наук¹

¹НТУ «КПИ», вул. Политехническая, 6, Киев, 03056, Украина; ²Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина, *е-mail: anatych@gmail.com*

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ТЕПЛОВЫМИ НАСОСАМИ ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНЫХ КОСМИЧЕСКИХ ПОЛЕТОВ

В работе проведено сравнение известных технологий для извлечения воды из продуктов жизнедеятельности космонавтов в условиях длительных космических миссий. Показано преимущество использования центробежной термической дистилляции. Показаны возможные отказы и недостатки компрессионного вакуумного центробежного дистиллятора по сравнению с центробежным многоступенчатым дистиллятором с термоэлектрическим тепловым насосом. Библ. 38, рис. 3, табл. 2. Ключевые слова: термоэлектричество, тепловой насос, дистиллятор.

> Rifert V.G., doct. techn. Sciences¹ Anatychuk L.I., acad. National Academy of Sciences of Ukraine² Barabash P.O., cand. techn. Sciences¹, Usenko V.I., doct. techn. Sciences¹ Solomakha A.S., cand. of techn. Sciences^{1,2} Petrenko V.G., cand. of techn. Sciences¹ Prybyla A.V., cand. phys. - math. Sciences² Sereda V.V. cand. of techn. Sciences¹

 ¹NTUU "Ihor Sikorskyi KPI", 6, Politekhnicheskaya str, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: <u>vgrifert@ukr.net</u>;
 ²Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
 1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, e-mail: <u>anatych@gmail.com</u>; ³Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi,58012, Ukraine

COMPARATIVE ANALYSIS OF THERMAL DISTILLATION METHODS WITH HEAT PUMPS FOR LONG SPACE FLIGHTS

The work compares technologies currently in use for water recovery from the vital products of astronauts in the conditions of long space missions. The advantage of using centrifugal thermal distillation is demonstrated. Possible failures and disadvantages of a compression vacuum centrifugal distiller compared with a centrifugal multistage distiller with a thermoelectric heat pump are shown. Bibl. 38, Fig. 3, Tabl. 2.

Key words: thermoelectricity, heat pump, distiller.

References

- 1. Space biology (1972). Nauka [in Russian].
- 2. Hickman K. C. D. (1957). Industrial and Engineering Chemistry, 786.
- 3. Gorensek Max B., Baer-Peckham David. Space station water recovery trade study Phase change technology. *SAE paper 881015*.
- 4. Roebelen G., Dehner G., and Winkler H. (1982). Thermoelectric integrated membrane evaporation water recovery technology. *SAE Technical Paper 820849*.
- 5. Muzhilko A.A., Rifert V.G., Barabash P.A. (1985). Flow of liquid film over the surface of a rotating disk. *Heat transfer. Soviet research*.
- 6. Butuzov A.I., Pukhovoy I.I. and Rifert V.G. (1976). Experimental determination of the minimum irrigation density in a thin-film rotating disk apparatus. *Fluid Mechanics-Soviet Research*, *5(1)*.
- 7. Butuzov A.I., Rifert V.G. (1972). An experimental study of heat transfer during condensation of steam at a rotating disk. *Heat Transfer-Soviet Research*, *4*(6).
- 8. Butuzov A.I. and Rifert V.G. (1973). Heat transfer in evaporation of liquid from a film on a rotating disk. *Heat Transfer-Soviet Research*, 5(1).
- 9. Usenko V.I., Fainzilberg S.N. (1974). Effect of acceleration on the critical heat load with the boiling of freons on elements having small transverse dimensions. *High Temperature*.
- Rifert V., Barabash P., Goliad N. (1990). Methods and processes of thermal distillation of water solutions for closed water supply systems. *The 20th Intersociety Conference on Environmental Systems. (Williamsburg, July 1990). SAE Paper 901249.*
- 11. Samsonov N., Bobe L., Novikov V., Rifert V. et al. (1994). Systems for water reclamation from humidity condensate and urine for space station. *The 24th International society Conference on Environmental Systems (June, 1994). SAE Paper 941536.*
- 12. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G., Barabash P.A et al. (1995). Development of urine processor distillation hardware for space stations. *The 25th International Conference on Environmental Systems (San Diego, July 1995). SAE Paper 951605.*
- 13. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G. et al. (1997). Updated systems for water recovery from humidity condensate and urine for the International space station. *SAE Paper* 972559. The 27th International Conference on Environmental Systems (Nevada, July 1997).
- 14. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G. et al. (1999). Development and testing of a vacuum distillation subsystem for water reclamation from urine. *SAE Paper 1999-01-1993. The*

29th International Conference on Environmental Systems.

- Rifert V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A., Lubman A. (1999). Comparison of secondary water processors using distillation for space applications. SAE Paper 99-70466, 29th International Conference on Environmental Systems (Denver, July 1999).
- Rifert V., Stricun A., Usenko V. (2000). Study of dynamic and extreme performances of multistage centrifugal distiller with the thermoelectric heat pump. SAE Technical Papers 2000. 30th International Conference on Environmental Systems (Toulouse, France, 10-13 July 2000).
- 17. Rifert V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A. and Lubman A. (2001). Design optimization of cascade rotary distiller with the heat pump for water reclamation from urine. *SAE Paper 2001-01-2248, the 31st International Conference on Environmental Systems (Orlando, July 2001).*
- Rifert, V. G., Usenko V.I., Zolotukhin I.V., MacKnight A. and Lubman A. (2003). Cascade distillation technology for water processing in space. SAE Paper 2003-01-2625. 34st International Conference on Environmental Systems (Orlando, July 2003).
- 19. Lubman A., MacKnight A., Rifert V., Zolotukhin I. and Pickering K. (2006). Wastewater processing cascade distillation subsystem. Design and evaluation. *SAE International*, 2006-01-2273.
- 20. Lubman A., MacKnight A., Rifert V., and Barabash P. (2007). Cascade distillation subsystem hardware development for verification testing. *SAE International, 2007-01-3177, July 2007.*
- 21. Callahan M., Lubman A., MacKnight A. et al. Cascade distillation subsystem development testing. ICES-2008. SAE International, 2008-01-2195.
- 22. Callahan M., Lubman A., Pickering K. (2009). Cascade distillation subsystem development: progress toward a distillation comparison. *39th International Conference on Environmental Systems, ICES-2009. SAE International, 2009-01-2401.*
- 23. McQuillan J., Pickering K., Anderson M., Carter L., Flynn M., Callahan M., Yeh J. (2010). Distillation technology down-selection for the exploration life support (ELS) water recovery systems element. *40th International Conference on Environmental Systems*.
- 24. Callahan M.R., Patel V., and Pickering K.D. (2010). Cascade distillation subsystem development: early results from the exploration life support distillation technology comparison test. *AIAA 2010-6149, 40th International Conference on Environmental Systems.*
- 25. Loeffelholz David, Baginski Ban, Patel Vipul, MacKnight Allen, Schull Sarah, Sargusingh Miriam, and Callahan Michael (2014). Unit operation performance testing of cascade distillation subsystem. 44th International Conference on Environmental Systems (13-17 July 2014, Tucson, Arizona). ICES-2014-14.
- 26. Bruce A. Perry, Molly S. Anderson (2015). Improved dynamic modeling of the cascade distillation subsystem and analysis of factors affecting its performance. 45th International Conference on Environmental Systems (12-16 July 2015, Bellevue, Washington). ICES-2015-216.
- Rifert V.G., Anatychuk L.I., Barabash P.A., Usenko V.I., Strikun A.P., Prybyla, A.V. (2017). Improvement of the distillation methods by using centrifugal forces for water recovery in space flight applications. *J.Thermoelectricity*, 1, 71-83.
- Rifert Vladimir G., Barabash Petr A., Usenko Vladimir, Solomakha Andrii S., Anatychuk Lukyan I., Prybyla Andrii V. (2017). Improvement of the cascade distillation system for long-term space flights. 68th International Astronautical Congress (IAC) (Adelaide, Australia, 25-29 September 2017).
- 29. Rifert Vladimir G., Anatychuk Lukyan I., Solomakha Andrii S., Barabash Petr A., Usenko Vladimir, Prybyla A.V., Naymark Milena, Petrenko Valerii (2019). Upgrade the centrifugal

multiple-effect distiller for deep space missions. 70th International Astronautical Congress (IAC) (Washington D.C., United States, 21-25 October 2019). IAC-19-A1, IP, 11x54316.

- Rifert V.G., Anatychuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Strikun A.P., Solomakha A. S, Petrenko V.G., Prybyla A.V. (2019). Evolution of centrifugal distillation system with a thermoelectric heat pump for space missions. Part 1. Review of publications on centrifugal distillation in the period of 1990 2017. *J.Thermoelectricity*, 1, 57 67.
- Rifert V.G., Anatychuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Strikun A.P., Solomakha A. S, Petrenko V.G., Prybyla A.V. (2019). Evolution of centrifugal distillation system with a thermoelectric heat pump for space missions. Part 2. Study of the variable characteristics of a multi-stage distillation system with a thermoelectric heat pump (THP). *J.Thermoelectricity*, 2, 62 77.
- Rifert V.G., Anatychuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Strikun A.P., Solomakha A. S, Petrenko V.G., Prybyla A.V. (2019). Evolution of centrifugal distillation system with a thermoelectric heat pump for space missions. Part 3. Analysis of local and integral characteristics of centrifugal distillation system with thermoelectric heat pump. *J. Thermoelectricity*, 3, 73 88.
- 33. Thibaud-Erkey C., Fort J., and Edeen M. (2000). A new membrane for the thermoelectric integrated membrane evaporative subsystem (TIMES). *SAE Technical Paper 2000-01-2385*.
- 34. Noble Larry D., Schubert Franz H., Pudoka Rick J., Miernik Janie H. (1990). Phase change water recovery for the space station freedom and future exploration missions. 20th Intersociety Conference on Environmental Systems (Williamsburg, Virginia, July 9-12, 1990). SAE Technical Paper 901294.
- 35. Carter Layne, Williamson Jill, Brown Christopher A., Bazley Jesse, Gazda Daniel, Schaezler Ryan, Frank Thomas, Sunday Molina (2019). Status of ISS water management and recovery. 49th International Conference on Environmental Systems (7-11 July 2019, Boston, Massachusetts). ICES 2019-36.
- Rifert V.G., Barabash P.A., Solomakha A.S., Usenko V., Sereda V.V., Petrenko V.G. (2018). Hydrodynamics and heat transfer in centrifugal film evaporator. *Bulgarian Chemical Communications*, 50, Special Issue K, 49-57.
- Williamson Jill P., Carter Layne, Hill Jimmy, Jones Davey, Morris Danielle, Graves Rex (2019). Upgrades to the international space station urine processor assembly. 49th International Conference on Environmental Systems (7-11 July 2019, Boston, Massachusetts). ICES-2019-43.
- Pruitt Jennifer M., Carter Layne, Bagdigian Robert M., Kayatin Matthew J. (2015). Upgrades to the ISS water recovery system. 45th International Conference on Environmental Systems (12-16 July 2015, Bellevue, Washington). ICES-2015-133.

Submitted 01.08.2019

УДК 537.32



Горський П.В.

Горський П.В. док. фіз.-мат. наук^{1,2}

 ¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна; *e-mail: anatych@gmail.com*;
 ²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна

ВПЛИВ НЕПАРАБОЛІЧНОСТІ, ОПИСУВАНОЇ МОДЕЛЛЮ ФІВАЗА НА ЕЛЕКТРИЧНИЙ КОНТАКТНИЙ ОПІР ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ – МЕТАЛ

Досліджено температурні залежності електричного контактного опору термоелектричний матеріал – метал у випадку, коли зонний спектр вільних носіїв заряду у матеріалі описується моделлю Фіваза. Розглянуто перехідний контактний шар, утворений відхиленням поверхні напівпровідникового термоелектричного матеріалу з надграткою (НГТЕМ) від ідеальної площини та перехідні контактні шари без кластерів і з кластерами, утворені у процесі стаціонарної дифузії частинок металу у НГТЕМ. Встановлено, що контактний опір різко знижується зі зростанням ступеня непараболічності зонного спектру НГТЕМ, який визначається як відношення енергії Фермі ідеального двовимірного електронного (діркового) газу з квадратичним законом дисперсії до ширини мінізони, яка описує трансляційний рух носіїв заряду у напрямку, перпендикулярному до площини шарів. Таке зниження пояснюється блокуванням розсіювання вільних носіїв заряду у напрямку, перпендикулярному до площини шарів. Показано, що в інтервалі ступенів непараболічності К від 0.1 до 10, товщин перехідного шару від 20 до 150 мкм, безрозмірних інтенсивностей надходження атомів металу в об'єм перехідного шару A від 0 до 1та температур від 200 до 400 К електричний контактний опір перехідного шару, зумовленого відхиленням поверхні НГТЕМ від ідеальної площини змінюється від 8·10⁻⁹ до 1.9·10⁻⁷Ом·см², перехідного шару, зумовленого стаціонарною дифузією металу у НГТЕМ без утворення кластерів – від 8·10⁻⁹ до 4·10⁻⁷ Ом·см², перехідного шару,зумовленого стаціонарною дифузією металу у *НГТЕМ з утворенням кластерів – від* 8·10⁻⁹ до 4.5·10⁻⁷ Ом·см². Бібл. 6, рис. 9.

Ключові слова: модель Фіваза, надгратка, енергія Фермі, мінізона, ступінь непараболічності, контакт термоелектричний матеріал – метал, електричний контактний опір перехідного шару, відхилення поверхні термоелектричного матеріалу від ідеальної площини, стаціонарна дифузія, інтенсивність надходження частинок металу у напівпровідник, кластери.

Вступ

Електричний контактний опір термоелектричний матеріал (TEM) – метал за інших рівних умов істотно залежить від питомих електричних опорів металу та TEM. В свою чергу питомий електричний опір TEM залежить не лише від концентрації та механізмів розсіювання вільних носіїв заряду у ньому, а й від характеру зонної структури TEM, бо від неї не в останню чергу залежить рухливість вільних носіїв заряду.

Шаруваті ТЕМ, до яких, зокрема належить телурид вісмуту та сплави на його основі, тією чи іншою мірою схильні до утворення надграток. В свою чергу термоелектричні перетворювачі з цих

матеріалів, як правило, виготовляються так, щоб площини контактних електродів були перпендикулярні площинам шарів. Тому електричний контактний опір ТЕМ-метал в цьому випадку істотно залежить від питомого опору ТЕМ у площині шарів. Але відомо, що утворення надгратки, тобто поступове перетворення матеріалу з тривимірним параболічним зонним спектром на матеріал з квазідвовимірним істотно непараболічним зонним спектром знижує питомій опір ТЕМ у площині шарів. Дослідження впливу ступеня квазідвомірності ТЕМ з надграткою (НГТЕМ) на електричний контактний опір ТЕМ-метал за різних умов і є метою даної статті.

Питомий електричний опір ТЕМ, описуваного моделлю Фіваза

Енергетичний спектр носіїв заряду у НГТЕМ досить часто описується моделлю Фіваза [1]. У рамках цієї моделі рух електронів або дірок вздовж шарів описується наближенням ефективної маси, а поперек – методом сильного зв'язку. Його можна подати у наступному вигляді:

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

де k_x, k_y, k_z – складові квазіімпульсу електрона (дірки), m^* – ефективна маса електрона (дірки) в площині шарів, Δ – напівширина міні-зони, яка описує рух електронів (дірок) у напрямку, перпендикулярному до шарів, a – віддаль між трансляційно еквівалентними шарами.

Тому питома електропровідність «надграткового» термоелектричного матеріалу (НГТЕМ) у площині шарів визначається таким чином [2]:

$$\sigma_{s} = \sigma_{0l} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\pi} \frac{y \exp\left\{y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^{*}\right]/t_{2D}}{\left\{\exp\left\{y + K^{-1}(1 - \cos x) - \gamma^{*}\right\}/t_{2D}\right\} + 1\right\}^{2} \sqrt{2y + 4\pi K^{-2}n_{0}a^{3}\sin^{2}x}} \, dx \, dy \,, \tag{2}$$

де $\sigma_{0l} = 8\pi^{5/2} e^2 l \sqrt{n_0 a} / (aht_{2D}), l$ – довжина вільного пробігу електронів (дірок), n_0 – концентрація електронів (дірок), $t_{2D} = kT/\zeta_{02D}$, $\zeta_{02D} = h^2 n_0 a / 4\pi m^*$ – енергія Фермі ідеального двовимірного Фермі-газу з квадратичним законом дисперсії за абсолютного нуля температури, $K = \zeta_{02D} / \Delta, \gamma^* = \zeta / \zeta_{02D}, \zeta$ – хімічний потенціал електронного (діркового) газу у СРТЕМ. Параметр K характеризує ступінь квазідвовимірності НГТЕМ, або, інакше кажучи, ступінь відкритості його електронної (діркової) поверхні Фермі.

Хімічний потенціал визначається з такого рівняння:

$$\frac{t_{2D}}{\pi} \int_{0}^{\pi} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{\gamma^* - K^{-1}(1 - \cos x)}{t_{2D}}\right) \right] dx - 1 = 0.$$
(3)

При цьому вважається, що розсіювання носіїв заряду в основному відбувається на деформаційному потенціалі акустичних фононів, і, отже, довжина вільного пробігу носіїв заряду обернено пропорційна до температури і не залежить від енергії носіїв заряду. Для розрахунку температурних залежностей питомого опору НГТЕМ за різних значень ступеня непараболічності K взято наступні параметри СРТЕМ: $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$ см⁻³, a = 3 нм, $m^* = m_0$, $T_0 = 300$ K, $l_0 = 20$ нм.

На основі цих залежностей виконано розрахунки температурних залежностей електричного контактного опору НГТЕМ-метал для двох випадків: коли перехідний контактний шар зумовлений відхиленням поверхні НГТЕМ від ідеальної площини та коли він зумовлений стаціонарною дифузією металу у НГТЕМ без утворення інтерметалідів.

Електричний контактний опір НГТЕМ-метал, зумовлений відхиленням поверхні НГТЕМ від ідеальної площини

Розрахунки виконувались у припущенні, що «западини» і «горби», зумовлені відхиленням поверхні НГТЕМ від ідеальної площини, розподілені по ній рівномірно. Тому за товщини *h* порушеного шару, яка визнається як віддаль по вертикалі між найглибшою «западиною» та найвищим «горбом», електричний контактний опір ТЕМ – метал, зумовлений цим відхиленням, визначався через питомі опори напівпровідника ρ_s та металу ρ_m так [3]:

$$r_{ce} \equiv r_c = \frac{h(\rho_s - \rho_m)}{\ln(\rho_s / \rho_m)},\tag{4}$$

причому питомий металу вважався прямо пропорційним до температури. У якості металу брався нікель, питомий опір якого за 300 К складає 8·10⁻⁶ Ом·см.

Результати розрахунків температурних залежностей контактного опору термоелектричний матеріал-метал, зумовленого відхиленням поверхні ТЕМ від ідеальної площини наведено на рис. 1 та 2.



Рис. 1. Температурні залежності електричного контактного опору ТЕМ – метал за товщини порушеного шару: а) h=20 мкм, б) h=150 мкм. 1-K=0.1; 2-K=0.5; 3-K=1; 4-K=5; 5-K=10.

З рисунків видно, що зі зростанням ступеня непараболічності зонного спектру вільних носіїв заряду, і, отже, ступеня відкритості поверхні Фермі (ПФ) ТЕМ, електричний контактний опір ТЕМметал, зумовлений відхиленням поверхні ТЕМ від ідеальної площини, істотно знижується, а зі зростанням температури у відповідності зростає у відповідності з температурними залежностями питомих опорів як металу так і НГТЕМ. В цілому інтервалі температур 200 – 400 К за ступеня відкритості $0.1 \le K \le 10$ питомий електричний контактний опір ТЕМ – метал змінюється в межах від $8 \cdot 10^{-9}$ до $2.5 \cdot 10^{-8}$ Ом см² за товщини порушеного шару 20 мкм, та від $6 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$ Ом см² за товщини порушеного шару 150 мкм, що перебуває не лише у якісній, а й у кількісній згоді з експериментальними даними. Більші контактні опори, які спостерігались авторами праць можна пояснити, у тому числі, меншим ступенем непараболічності зонного спектру сплавів на основі телуриду вісмуту, які використовувались для виготовлення термоелектричних гілок.

Електричний контактний опір НГТЕМ-метал, зумовлений стаціонарною дифузією металу у НГТЕМ без утворення кластерів

Якщо перехідний контактний шар утворюється у процесі стаціонарної дифузії металу у НГТЕМ, то розподіл атомів металу по глибині цього шару визначається так [4]:

$$n(x) = n_0 \left[1 - (1 - A)x - Ax^2 \right], \tag{5}$$

де *x* – глибина, нормована на товщину шару, *n*₀ – концентрація атомів металу поблизу межі металперехідний шар, *A* – безрозмірний параметр, який характеризує режим створення контакту і визначається так:

$$A = Qh^2 / 2Dn_0 , \qquad (6)$$

де *Q*-інтенсивність надходження металу у ТЕМ, *D*-коефіцієнт дифузії металу у ТЕМ. З формули (5) випливає такий розподіл відносної об'ємної частки металу у перехідному шарі:

$$v(x) = \frac{(A_m/\gamma_m) [1 - (1 - A)x - Ax^2]}{(A_m/\gamma_m) [1 - (1 - A)x - Ax^2] + (A_s/\gamma_s) [(1 - A)x + Ax^2]},$$
(7)

де A_m , A_s , γ_m , γ_s – атомні (молекулярні) маси та густини металу та ТЕМ відповідно. Тому, якщо у перехідному шарі відсутні кластери, то залежність його питомої електропровідності від глибини визначається так:

$$\sigma_l(x) = \sigma_s + (\sigma_m - \sigma_s)v(x), \qquad (8)$$

i, отже, електричний контактний опір НГТЕМ-метал за нерівномірного розподілу атомів металу у перехідному шарі визначається так:

$$r_{ce} = h \int_{0}^{1} \frac{dx}{\sigma_l(x)}.$$
(9)

Якщо ж розподіл атомів металу у перехідному шарі стає рівномірним внаслідок, наприклад, відпалу контактної структури, то його питома електропровідність визначається так:

$$\sigma_0 = \sigma_s + (\sigma_m - \sigma_s) v_0, \qquad (10)$$

де

$$v_{0} = \int_{0}^{1} \frac{(A_{m}/\gamma_{m}) \left[1 - (1 - A)x - Ax^{2}\right]}{(A_{m}/\gamma_{m}) \left[1 - (1 - A)x - Ax^{2}\right] + (A_{s}/\gamma_{s}) \left[(1 - A)x + Ax^{2}\right]}.$$
(11)

Отже, в цьому випадку

$$r_{ce} = h/\sigma_0 \,. \tag{12}$$

Результати розрахунку електричного контактного опору перехідного шару без кластерів наведено на рис. 2 – 5.



Рис. . Температурні залежності електричного контактного опору TEM – метал за нерівномірного розподілу частинок металу у перехідному шарі без кластерів за значення A=0: a) h=20 мкм, б) h=150 мкм. 1 – K=0.1; 2 – K=0.5; 3 – K=1; 4 – K=5; 5 – K=10.



Рис. 3. Температурні залежності електричного контактного опору ТЕМ – метал за нерівномірного розподілу частинок металу у перехідному шарі без кластерів за значення A=1: a) h=20 мкм, б) h=150 мкм. 1 – K=0.1; 2 – K=0.5; 3 – K=1; 4 – K=5; 5 – K=10.



Рис. 4. Температурні залежності електричного контактного опору ТЕМ – метал після вирівнювання розподілу частинок металу у перехідному шарі без кластерів за значення A=0: a) h=20 мкм,б) h=150 мкм.1 – K=0.1; 2 – K=0.5; 3 – K=1; 4 – K=5; 5 – K=10.

Горський П.В.



Рис.5. Температурні залежності електричного контактного опору TEM – метал після вирівнювання розподілу частинок металу у перехідному шарі без кластерів за значення A=1: a) h=20 мкм, б) h=150 мкм. 1 – K=0.1; 2 – K=0.5; 3 – K=1; 4 – K=5; 5 – K=10.

З рисунків видно, що електричний контактний опір зменшується зі зростанням ступеня непараболічності зонного спектру НГТЕМ та інтенсивності надходження металу у перехідний шар у процесі його створення та зростає зі зростанням температури. При цьому він зменшується також після вирівнювання розподілу частинок металу у перехідному шарі. В цілому у розглянутому інтервалі ступенів непараболічності (відкритості ПФ СРТЕМ), інтенсивностей надходження частинок металу у перехідний шар, товщин контактних шарів та температур електричний контактний опір, зумовлений стаціонарною дифузією частинок металу без утворення кластерів змінюється в інтервалі від $8 \cdot 10^{-9}$ до $4 \cdot 10^{-7}$ Ом·см². Цей інтервал ширший ніж у випадку, коли перехідний контактний шар утворено за рахунок відхилень поверхні НГТЕМ від ідеальної площини.

Електричний контактний опір НГТЕМ-метал, зумовлений стаціонарною дифузією металу у НГТЕМ з утворенням кластерів

У шаруватих НГТЕМ внаслідок великої кількості дефектів в них у міжшаровому просторі можуть утворюватись скупчення атомів, тобто кластери. У цьому випадку розрахунок електропровідності слід виконувати з використанням теорії протікання. У відповідності з цією

теорією при врахуванні залежності концентрації атомів металу у перехідному шарі від глибини питома електропровідність перехідного шару визначається так [5]:

$$\sigma_l(x) = 0.25 \left\{ \sigma_s [2 - 3\nu(x)] + \sigma_m [3\nu(x) - 1] + \sqrt{\{\sigma_s [2 - 3\nu(x)] + \sigma_m [3\nu(x) - 1]\}^2 + 8\sigma_m \sigma_s} \right\}, \quad (13)$$

а у випадку, коли розподіл атомів по глибині перехідного шару стає рівномірним – так:

$$\sigma_0 = 0.25 \left\{ \sigma_s (2 - 3v_0) + \sigma_m (3v_0 - 1) + \sqrt{[\sigma_s (2 - 3v_0) + \sigma_m (3v_0 - 1)]^2 + 8\sigma_m \sigma_s} \right\}.$$
 (14)

Далі розрахунок електричного контактного опору виконується в тому ж порядку, як і у випадку перехідного шару без кластерів. Результати розрахунку температурних залежностей електричного контактного опору НГТЕМ-метал у випадку перехідного контактного шару з кластерами наведено на рис.6 – 9.



Рис. 6. Температурні залежності електричного контактного опору TEM – метал за нерівномірного розподілу частинок металу у перехідному шарі з кластерами за значення A=0: a) h=20 мкм, б) h=150 мкм. 1 – K=0.1; 2 – K=0.5; 3 – K=1; 4 – K=5; 5 – K=10.



Рис. 7. Температурні залежності електричного контактного опору ТЕМ – метал за нерівномірного розподілу частинок металу у перехідному шарі з кластерами за значення A=1: a) h=20 мкм, 6) h=150 мкм. 1 - K=0.1; 2 - K=0.5; 3 - K=1; 4 - K=5; 5 - K=10.



Рис. 8. Температурні залежності питомого електричного контактного опору ТЕМ — метал після вирівнювання розподілу частинок металу у перехідному шарі з кластерами за значення A=0: a) h=20 мкм, б) h=150 мкм. 1 - K=0.1; 2 - K=0.5; 3 - K=1; 4 - K=5; 5 - K=10.



Рис. 9. Температурні залежності питомого контактного опору ТЕМ – метал після вирівнювання розподілу частинок металу у перехідному шарі з кластерами за значення A=1: a) h=20 мкм, б) h=150 мкм. 1 – K=0.1; 2 – K=0.5; 3 – K=1; 4 – K=5; 5 – K=10.

З рисунків видно, що, так само, як і у випадку перехідного контактного шару без кластерів, електричний контактний опір зменшується зі зростанням ступеня непараболічності зонного спектру НГТЕМ та інтенсивності надходження металу у перехідний шар у процесі його створення та зростає зі зростанням температури. При цьому він зменшується також після вирівнювання розподілу частинок металу у перехідному шарі. В цілому у розглянутому інтервалі ступенів непараболічності (відкритості ПФ СРТЕМ), інтенсивностей надходження частинок металу у перехідний шар, товщин контактних шарів та температур електричний контактний опір, зумовлений стаціонарною дифузією частинок металу з утворенням кластерів змінюється в інтервалі від $8 \cdot 10^{-9}$ до $4.5 \cdot 10^{-7}$ См·см². Цей інтервал дещо ширший ніж у випадку, коли перехідний контактний шар, утворений у процесі стаціонарної дифузії атомів металу у НГТЕМ, не містить кластерів.

Висновки

1. Встановлено, що як у випадку утворення перехідного контактного шару НГТЕМ-метал за рахунок відхилення поверхні НГТЕМ від ідеальної площини, так і у випадках утворення вказаного перехідного контактного шару за рахунок стаціонарної дифузії металу у НГТЕМ без утворення або з утворенням кластерів електричний контактний опір НГТЕМ-метал істотно

знижується зі зростанням ступеня непараболічності зонного спектру НГТЕМ, або, що те ж саме, ступеням відкритості ПФ НГТЕМ.

- 2. Як і у випадку ТЕМ з параболічним зонним спектром, електричний контактний опір ТЕМ-метал знижується зі зростанням інтенсивності надходження металу у перехідний шар та в результаті подальшого вирівнювання розподілу атомів металу у перехідному шарі за рахунок, наприклад, відпалу.
- 3. За товщини перехідного шару 20 мкм та ступеня непараболічності зонного спектру НГТЕМ *K*=10, який відповідає сильно відкритій ПФ НГТЕМ електричний контактний опір за температури 200 К прямує до асимптотичного значення, яке дорівнює 8·10⁻⁹ Ом·см². Це значення можна розглядати як мінімальне для даної температури. Хоча характер температурної залежності електричного контактного опору навіть за такого ступеня непараболічності залежить від умов створення контакту, за 400 К цей контактний опір не перевищує 2·10⁻⁸ Ом·см².
- 4. В цілому в інтервалі ступенів непараболічності К від 0.1 до 10, товщин контактних шарів від 20 до 150 мкм та температур від 200 до 400 К електричний контактний опір перехідного контактного шару, зумовленого відхиленням поверхні НГТЕМ від ідеальної площини змінюється від 8·10⁻⁹ до 1.9·10⁻⁷ Ом·см², електричний контактний опір перехідного контактного шару, зумовленого стаціонарною дифузією металу в НГТЕМ без утворення кластерів від 8·10⁻⁹ до 4·10⁻⁷ Ом·см², електричний контактний опір перехідного шару, зумовленого стаціонарною дифузією металу в НГТЕМ без утворення кластерів від 8·10⁻⁹ до 4·10⁻⁷ Ом·см², електричний контактний опір перехідного контактного шару, зумовленого стаціонарною дифузією металу в НГТЕМ з утворенням кластерів від 8·10⁻⁹ до 4.5·10⁻⁷ Ом·см². Отже у випадку НГТЕМ утворення кластерів впливає на електричний контактний опір НГТЕМ-метал істотно слабше, ніж у випадку НГТЕМ з параболічним зонним спектром.

Література

- 1. Fivaz R.F. Theory of layered structures/ R.F. Fivaz// J. Phys. Chem. Sol. 1967. Vol.28. No 5. P.839-845.
- 2. Gorskyi P.V. The effect of nonparabolicity described by Fivaz model on the electrical contact resistance "thermoelectric material metal"/ P.V. Gorskyi // In book: Physics and technology of thin films and nanosystems. XVII Freik International Conference. Abstract book. May 20 25, 2019. –Ivano-Frankivsk, Ukraine. P.46-47.
- 3.Горський П.В. Оцінка електричного та теплового контактних опорів та термоерс перехідного контактного шару термоелектричний матеріал-метал, зумовлених неплощинністю поверхні напівпровідника/ П.В. Горський // Термоелектрика 2018, №4 С.5-13.
- 4.Vikhor L. N., Anatychuk L.I., Gorskyi P.V. Electrical resistance of metal contact to *Bi*₂*Te*₃ based thermoelectric legs. J. Appl. Phys. 2019. vol.126. P.164503-1 164503-8. Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.5117183.
- 5. Займан Дж. Модели беспорядка / Займан Дж. М.:Мир, 1982. 592с.
- 6.Снарський А.О. Про закон Відемана-Франца в термоелектричних композитах / А.О. Снарський, М.І. Женіровський, І.В. Безсуднов // Термоелектрика 2006. №3. С.59-65.

Надійшла до редакції 13.08.2019

Горский П.В. ^{1,2}, док. физ.-мат. наук^{1,2}

 ¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина; *е - mail: anatych@gmail.com;* ²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинського 2 Черновцы, 58012, Украина

ВЛИЯНИЕ НЕПАРАБОЛИЧНОСТИ, ОПИСЫВАЕМОЙ МОДЕЛЬЮ ФИВАЗА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ - МЕТАЛЛ

Исследованы температурные зависимости электрического контактного сопротивления термоэлектрический материал - металл в случае, когда зонный спектр свободных носителей заряда в материале описывается моделью Фиваза. Рассмотрены переходный контактный слой, образованный отклонением поверхности полупроводникового термоэлектрического материала со сверхрешеткой (СРТЭМ) от идеальной плоскости и переходные контактные слои без кластеров и с кластерами, образованные в процессе стационарной диффузии частиц металла в СРТЭМ. Установлено, что контактное сопротивление резко снижается с ростом степени непараболичности зонного спектра СРТЭМ, которая определяется как отношение энергии Ферми идеального двумерного электронного (дырочного) газа с квадратичным законом дисперсии к ширине минизоны, описывающей трансляционное движение носителей заряда в направлении, перпендикулярном плоскости слоев. Такое снижение объясняется блокированием рассеяния свободных носителей заряда в направлении, перпендикулярном плоскости слоев. Показано, что в интервале степеней непараболичности К от 0.1 до 10, толщин переходного слоя от 20 до 150 мкм, безразмерных интенсивностей поступления атомов металла в объем переходного слоя А от 0 до 1 и температур от 200 до 400 К электрическое контактное сопротивление переходного слоя, обусловленного отклонением поверхности СРТЭМ от идеальной плоскости меняется от 8·10-9 до 1.9·10-7 Ом·см², переходного слоя, обусловленного стационарной диффузией металла в СРТЭМ без образования кластеров - от 8·10⁻⁹ до 4·10⁻⁷ Ом·см², переходного слоя, обусловленного стационарной диффузией металла в СРТЭМ с образованием кластеров - от 8·10° до 4.5·10⁷ Ом см². Библ. 6, рис. 9.

Ключевые слова: модель Фиваза, сверхрешетки, энергия Ферми, минизоны, степень непараболичности, контакт термоэлектрический материал - металл, электрическое контактное сопротивление переходного слоя, отклонения поверхности термоэлектрического материала от идеальной плоскости, стационарная диффузия, интенсивность поступления частиц металла в полупроводник, кластеры.

Gorskyi P.V. dok. phys.-mat. sciences^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine; ²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

EFFECT OF NONPARABOLICITY DESCRIBED BY THE FIVAZ MODEL ON THE ELECTRICAL RESISTANCE OF THERMOELECTRIC MATERIAL-METAL CONTACT

The temperature dependences of thermoelectric material-metal electrical contact resistance were investigated in the case when a band spectrum of free charge carriers in material is described by the Fivaz model. A transient contact layer formed by the deviation of the surface of superlattice semiconductor thermoelectric material (SL TEM) from the ideal plane and transient contact layers with and without clusters formed in the process of steady-state diffusion of metal particles in SL TEM were considered. It was established that contact resistance drastically decreases with increase in the degree of nonparabolicity of SL TEM band spectrum, which is determined as the ratio of the Fermi energy of ideal two-dimensional electron (hole) gas with a quadratic dispersion law to the miniband width describing translation motion of charge carriers in the direction perpendicular to the plane of layers. This decrease is explained by blocking of free carrier scattering in the direction perpendicular to the plane of layers. It is shown that in the range of degrees of nonparabolicity K from 0.1 to 10, transient layer thicknesses from 20 to 150 μ m, dimensionless intensities of metal atoms entering the volume of transient layer A from 0 to 1 and temperatures from 200 to 400 K, the electrical contact resistance of transient layer due to the deviation of SL TEM surface from the ideal plane varies from $8 \cdot 10^{-9}$ to $1.9 \cdot 10^{-7}$ Ohm cm², transient layer due to steady-state diffusion of metal into SL TEM without formation of clusters – from $8 \cdot 10^{-9}$ to $4 \cdot 10^{-7}$ Ohm cm², transient layer due to steady-state diffusion of metal in SL TEM with formation of clusters – from $8 \cdot 10^{-9}$ to $4.5 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm². Bibl. 6, Fig 9.

Key words: Fivaz model, superlattice, Fermi energy, miniband, degree of nonparabolicity, thermoelectric material–metal contact, electrical contact resistance of transient layer, deviation of thermoelectric material surface from the ideal plane, steady-state diffusion, intensity of metal particles entering semiconductor, clusters.

References

- 1. Fivaz R.F. (1967). Theory of layered structures. J. Phys. Chem. Sol., 28 (5), 839-845.
- Gorskyi P.V. (2019). The effect of nonparabolicity described by Fivaz model on the "thermoelectric material metal" electrical contact resistance. In: Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. XVII Freik International Conference. Abstract book (Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20 25, 2019).
- 3. Gorskyi P.V. (2018). Estimation of the electrical and thermal contact resistances and thermoEMF of "thermoelectric material-metal" transient contact layer due to semiconductor surface roughness. *J.Thermoelectricity*, 4, 5-13.
- Vikhor L. N., Anatychuk L.I., Gorskyi P.V. (2019). Electrical resistance of metal contact to *Bi₂Te₃* based thermoelectric legs. *J. Appl. Phys.*, 126, 64503-1 164503-8. Available at: https://doi.or/10.1063/1.5117183.
- 5. Zaiman G. (1982). Models of disorder. Moscow: Mir.
- 6. Snarskii A.O., Zhenirovskii M.I., Bezsudnov I.V. (2006). The law of Wiedemann-Franz in thermoelectric composites. *J.Thermoelectricity*, 3, 59-65.

УДК 537.32



Черкез Р.Г.

Черкез Р.Г. док. фіз.-мат. наук, в.о. професора^{1,2}

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatych@gmail.com*; ²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЛАСТИН НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОНИКНОГО ПЛОЩИННОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА ОХОЛОДЖЕННЯ

Представлено теорію розрахунку та комп'ютерні методи пошуку оптимальних параметрів (густина електричного струму, витрати теплоносія) проникного площинного термоелемента охолодження, при яких ефективність перетворення енергії буде максимальною. Розрахована товщина пластин вітки проникного термоелемента на основі матеріалу Ві-Те, при якій холодильний коефіцієнт буде максимальним. Показано, що раціональне використання таких перетворювачів енергії дозволяє підвищити холодильний коефіцієнт на 20-40 %. Бібл. 9, рис.2, таблиця 1. Ключові слова: термоелектричні матеріали, холодильний коефіцієнт, холодопродуктивність, проектування проникного площинного термоелемента.

Вступ

Відомі термоелементи, в яких теплообмін з джерелом та стоком тепла відбувається не тільки на спаях термоелемента, а і в об'ємі матеріалу віток [1–3]. Варіантами реалізації таких моделей є проникні термоелементи, у яких в матеріалах віток вздовж напрямку протікання електричного струму є канали (пори) для прокачування теплоносія. Керуючи умовами теплообміну (швидкість теплоносія, інтенсивність теплообміну і т.д.) в поєднанні з розподілом фізичних ефектів в матеріалі віток, можна впливати на енергетичну ефективність перетворення енергії.

Дослідження проникних термоелементів [3 – 5] вказало на перспективність їх використання, оскільки дає можливість підвищити холодильний коефіцієнт в 1.3-1.6 рази.

Однак їх практична реалізація пов'язана з певними матеріалознавчими та технологічними труднощами, що спонукає до пошуку та дослідження більш простих варіантів фізичних моделей перетворювачів з внутрішнім теплообміном.

Варіантом реалізації внутрішнього теплообміну є проникні площинні термоелементи, в яких кожна вітка складається з певної кількості пластин, розміщених на віддалі одна від одної. Проміжки між пластинами утворюють канали, по яких прокачується теплоносій (рідина або газ).

Дослідження таких термоелементів з метою визначення оптимальної товщини пластин та максимальних характеристик перетворення енергії є актуальною задачею, що і є метою даної роботи.

Фізична модель та її математичний опис

Фізична модель площинного проникного термоелемента, що працює в режимі термоелектричного охолодження, представлена на рис.1. Вона містить вітки *n*- і *p*-типів провідності,

кожна вітка складається з N_p сегментів (площин) розташованих на віддалі h_k одна від одної. Ширина сегмента h, а його товщина h_p . Проміжки між сегментами утворюють канали, по яких прокачується теплоносій (повітря або рідина) для його охолодження. Теплі та холодні спаї термоелемента підтримуються при постійних значеннях T_h і T_c відповідно. Теплоносій прокачується в напрямку від теплих спаїв до холодних. Температура теплоносія на вході в термоелемент T_a . Коефіцієнт теплообміну теплоносія всередині каналів проникного площинного термоелемента α_T .



Рис. 1. Модель проникного площинного термоелемента.

Для знаходження розподілу температур в матеріалі термоелемента необхідно розв'язати диференційне рівняння

$$\frac{d}{dx}\left(\kappa\left(T\right)\frac{dT}{dx}\right) + i^{2}\rho\left(T\right) - Ti\frac{d\alpha\left(T\right)}{dx} - \frac{2\alpha_{T}}{h_{p}}\left(T-t\right) = 0, \qquad (1)$$

де t – температура теплоносія в точці x; T – температура вітки в точці x; $\alpha_{\rm T}$ - коефіцієнт тепловіддачі; i – густина електричного струму ($i = I/S - S_K$) $\alpha(T)$, $\kappa(T)$, $\rho(T)$ – коефіцієнти термоЕРС, теплопровідності і питомого опору матеріалу є функціями температури T. Відзначимо, що параметри термоелектричного середовища α , κ , ρ взаємозалежні. Система цих зв'язків задає деяку область $G\xi$ зміни неоднорідності ξ . Конкретизуючи матеріал вітки, необхідно задати ці зв'язки, наприклад, у вигляді теоретичних або експериментальних залежностей α , κ , ρ від T і визначити $G\xi$.

На ділянці сегменту вітки *dx* зміна температури теплоносія *dt* визначається законом збереження енергії. Диференціальне рівняння для розподілу температури теплоносія *t* має вигляд

$$\frac{dt}{dx} = \frac{2 \alpha_T}{V c_P h_P} (T - t).$$
⁽²⁾

де V – питома масова швидкість теплоносія в каналі ($V = v \rho_T$; v – швидкість, ρ_T – густина теплоносія); c_P – теплоємність теплоносія.

Рівняння (1) і (2), записані для *n*- і *p*-віток термоелемента, утворюють систему диференційних рівнянь для визначення розподілу температур

$$\begin{cases} \frac{d}{dx} \left(\kappa(T,\xi) \frac{dT}{dx} \right) + i^2 \rho(T,\xi) - \\ -Ti \frac{d\alpha(T,\xi)}{dx} - \frac{2\alpha_T}{h_p} (T-t) = 0, \\ \frac{dt}{dx} = \frac{2\alpha_T}{Vc_p h_p} (T-t). \end{cases}$$
(3)

Розглянемо задачу про максимальну енергетичну ефективність термоелектричного охолодження при фіксованих температурах джерел тепла T_h і T_c .

Задача зводиться до пошуку максимуму холодильного коефіцієнта

$$\varepsilon = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c},\tag{4}$$

при диференціальних зв'язках (3) і граничних умов:

$$T_{n,p}(0) = T_{h}, \quad T_{n,p}(1) = T_{c}, \quad t_{n,p}(0) = T_{s}.$$
 (5)

де T_h – температура гарячої поверхні спаїв, T_c – температура холодної поверхні спаїв, T_s – початкова температура теплоносія; Q_h , Q_c , – теплові потоки, якими термоелемент обмінюється з зовнішніми джерелами тепла

$$Q_{h} = Q_{n}(0) + Q_{p}(0),$$
$$Q_{c} = Q_{n}(1) + Q_{p}(1) + Q_{L},$$

де Q_L – тепло, що підводиться за рахунок внутрішнього теплообміну

$$Q_L = \sum_{n,p} V c_p S_R \left(t(0) - t(1) \right).$$

Надалі замість максимуму є зручно розглядати мінімум функціонала І:

$$I = \ln q(0) - \ln q(1), \tag{6}$$

де

$$q(0) = \frac{Q_h}{I} = q_n(0) + q_p(0),$$

$$q(1) = \frac{Q_c}{I} = q_n(1) + q_p(1) + \frac{Q_L}{j(S - S_K)}l,$$

де $q_n(1), q_p(1), q_n(0), q_n(0)$ - величини питомих потоків тепла на холодних і гарячих спаях термоелемента для віток *n* і *p* – типів, що визначаються із розв'язку системи диференціальних рівнянь (3).

Оптимізаційна задача полягає в тому, щоб з області керування $\xi \in G_{\xi}$ вибрати такі функції концентрації $\xi^{n,p}(x)$ і одночасно призначити таку питому масову швидкість теплоносія в каналах $V = V_0$, що при обмеженнях (3),(4) і умові для густини електричного струму

$$q_n(1) + q_p(1) = 0, (7)$$

надають *функціоналу I найменше значення*, при цьому холодильний коефіцієнт є буде максимальним [7].

Метод розв'язування задачі та результати розрахунків

Для розв'язування задачі скористаємося математичною теорією оптимального керування, розробленою під керівництвом Л.С. Понтрягіна, в застосуванні до проникних термоелементів [8]. Конкретизуємо формалізм математичної теорії оптимального керування стосовно до нашої задачі.

Функції $\psi(x)$ (імпульси) повинні задовольняти системі рівнянь, яка є канонічно спряженою до системи (3) і має вигляд :

$$\begin{cases} \frac{d\psi_1}{dx} = \frac{\alpha \ j}{\kappa} R_1 \psi_1 - \left(\frac{\alpha \ j}{\kappa} R_2 - \frac{\alpha_T \Pi_K N_K l^2}{(S - S_K) j}\right) \psi_2 \\ - \frac{\alpha_T \Pi_K N_K l}{V c_P S_R} \psi_3, \\ \frac{d\psi_2}{dx} = \frac{j}{\kappa} \psi_1 - \frac{\alpha \ j}{\kappa} \psi_2, \\ \frac{dt}{dx} = -\frac{\alpha_T \Pi_K N_K l^2}{(S - S_K) j} \psi_2 + \frac{\alpha_T \Pi_K N_K l}{V c_P S_R} \psi_3. \end{cases}$$

де

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

Крайові умовами (умови трансверсальності) для цієї системи наступні:

$$\psi(0) = \frac{\partial \overline{J}}{\partial y}\Big|_{x=0}, \quad \psi(1) = -\frac{\partial \overline{J}}{\partial y}\Big|_{x=1}$$

де $\overline{J} = J + \sum (v, g)$ – розширений функціонал; v, g – вектори невизначених множників Лагранжа і крайові умови (5).

Тоді крайові умови для спряженої системи приймуть вид

$$\psi_{2}^{n,p}(0) = \frac{1}{q_{n}(0) + q_{p}(0)},$$

$$\psi_{2}^{n,p}(1) = -\frac{(S - S_{K})j}{lVc_{p}S_{R}(2t(0) - t_{n}(1) - t_{p}(1))},$$

$$\psi_{3}^{n,p}(1) = -\frac{1}{2t(0) - t_{n}(1) - t_{p}(1)}.$$

Використовуючи наведену систему рівнянь з урахуванням зв'язків (3),(5) та чисельних методів була створена програма комп'ютерного проектування оптимальних функцій неоднорідності термоелектричного матеріалу $\xi(x)$ і оптимальної швидкості теплоносія V з метою досягнення максимальної енергетичної ефективності проникного площинного термоелемента охолодження.

Результати дослідження проникного площинного термоелемента для матеріалів на основі Ві-Те.

Приведемо результати комп'ютерного проектування оптимальної неоднорідності напівпровідникового термоелектричного матеріалу в сполученні з оптимальною функцією розподілу джерел (стоків) тепла для проникних площинних термоелементів охолодження. Коефіцієнт теплообміну теплоносія всередині каналів знаходився на рівні 0.01Вт/см²К.

В якості вихідних даних для такої оптимізації були використані експериментальні залежності характеристик напівпровідникових матеріалів *n*- і *p*-типів на основі *Bi-Te* α, σ, к від температури для різної концентрації домішок [9].

Залежності максимального холодильного коефіцієнту (СОР), холодопродуктивності термоелемента (Q_n), спожитої потужності (W), напруги (U), температури теплоносія на виході з термоелемента (Tc_v), оптимальної витрати теплоносія (V_o) від товщини пластини (h_p) для висоти віток l = 1.0 см представлені в таблиці

<u>Таблица</u>

h_p , см	0.5	0.1	0.05	0.01	0.005
COP	0.524	0.566	0.574	0.581	0.58
Q_c, B_T	2.660	0.5654	0.2869	0.0582	0.029
<i>W</i> , Вт	5.06	0.999	0.500	0.100	0.050
<i>U</i> , В	0.071	0.071	0.071	0.071	0.071
<i>Т</i> _{<i>cv</i>} , К	280.3	255.1	252.5	250.5	250.25
V_{opt} , кг/(см ² с)	0.135	0.0126	0.006	0.0012	0.0006

Залежності характеристик термоелемента від ширини пластини

Видно, що існує оптимальна товщина пластини (0.1см) при якій характеристики термоелемента мають найбільш сприятливі значення.

Результати розрахунку по впливу ширини каналів на характеристики проникного термоелемента з кількістю каналів 10 шт., висотою віток 1см представлено на рис. 2. Тут побудовано графіки залежностей характеристик проникного площинного термоелемента охолодження (холодильного коефіцієнту є, теплового потоку Q, швидкості теплоносія V) від ширини каналу H_{κ} .


Рис. 2. Залежність холодильного коефіцієнту є, швидкості теплоносія V та теплового потоку Q від ширини каналу.

Перетин двох ліній і вкаже нам раціональне значення ширини каналу, при якій холодопродуктивність і холодильний коефіцієнт будуть мати найбільш сприятливі значення. В даному випадку, ширина каналу складає приблизно 0.04 см.

Порівняння по ефективності з класичними термоелементами, вказує на можливість покращання холодильного коефіцієнту в 1.2-1.4 рази .

Висновки

- 1. Оптимальна товщина пластини вітки при якій характеристики термоелемента мають найбільш сприятливі значення для матеріалу на основі *Bi-Te* складає 0.1 см.
- 2. Використання проникних термоелектричних охолоджувачів таких перетворювачів енергії дозволяє підвищити холодильний коефіцієнт на 20-40%.
- 3. Отримані результати демонструють перспективність досліджень та створення проникних площинних термоелектричних охолоджувачів.

Автор висловлює подяку академіку НАН України Анатичуку Л.І. за цінні зауваження до роботи, головному науковому співробітнику Інституту термоелектрики Вихор Л.М. за обговорення особливостей застосувань методу теорії оптимального керування, студентам ЧНУ Торончуку В. та коледжу ЧНУ Жуковій А. за допомогу в побудові графіків, візуалізації результатів комп'ютерних досліджень.

Література

- 1. Козлюк В.Н., Щеголов Г.М. Термодинамический анализ тпроницаемых термоэлектрических холодильников // Теплофизика и теплотехника. 1973. Вып. 25. С. 96-100.
- Котырло К., Козлюк В.Н., Лобунец Ю.Н. Термоєлектрический генератор с развитой поверхностью теплообмена // Проблемы прямого переобр. энергии. – 1975. – Вып. 7. – С. 85-95.
- Лобунец Ю.Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии. // К.: Наукова думка. – 1989. – 176 с.

- 4. Anatychuk L.I., Cherkez R.G. On the Properties of Permeable Thermoelements // Proc. Of XXII Intern. Conf. on thermoelectrics (France). 2003. P. 480-483.
- 5. Черкез Р.Г. Термоэлементы с внутренним и боковым теплообменом // Термоэлектричество. 2003. №1. С. 70-77.
- Анатычук Л.И., Вихор Л. Н., Черкез Р.Г. Оптимальное управление неоднородностью полупроводникового материала для проницаемых термоэлементов охлаждения // Термоэлектричество. – 2000. – №3. – С. 46-57.
- 7. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов // М.: Наука. 1976. 392 с.
- Черкез Р.Г. О моделировании проницаемых термоэлементов // Термоэлектричество. 2016. №1. – С. 45-50.
- 9. Анатычук Л.И. Термоэлектричество [монография]. Т. 4. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор // Черновцы. Букрек. 2012. 180 с.

Надійшла до редакції 28.08.2019

Черкез Р,Г. ^{1,2}, док. физ.-мат. наук, в.о. профессора^{1,2}

 ¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина; *e - mail: anatych@gmail.com;* ²Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинського 2 Черновцы, 58012, Украина

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛАСТИН НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОНИЦАЕМОГО ПЛОСКОСТНОГО ТЕРМОЭЛЕМЕНТА ОХЛАЖДЕНИЯ

Представлены теория расчета и компьютерные методы определения оптимальных параметров (плотность электрического тока, расхода теплоносителя) проницаемого плоскостного термоэлемента охлаждения, при которых эффективность преобразования энергии максимальна. Рассчитана толщина пластин ветви проницаемого термоэлемента на основе материала Bi-Te, при которой холодильный коэффициент максимален. Показано, что рациональное использование таких преобразователей энергии позволяет повысить холодильный коэффициент на 20-40 %. Библ. 9, рис. 2.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, холодильный коэффициент, холодопроизводительность, проектирование проницаемого плоскостного термоэлемента

Cherkez R.G., *doc. phys. - math. sciences, acting Professor*^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine ²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

INFLUENCE OF PLATE THICKNESS ON THE EFICIENCY OF A PERMEABLE PLANAR COOLING THERMOELEMENT

This paper presents the theory of calculation and computer methods of search for optimal parameters (electric current density, heat carrier flow rate) of a permeable planar cooling thermoelement whereby the energy conversion efficiency will be maximum. The thickness of leg plates of a permeable thermoelement based on Bi-Te at which the coefficient of performance will be maximum is calculated. It is shown that the rational use of such energy converters allows increasing the coefficient of performance by 20-40 %. Bibl. 9, Fig. 2

Key words: thermoelectric materials, coefficient of performance, cooling capacity, design of a permeable planar thermoelement.

References

- Kozliuk V.N., Shchegolev G.M. (1973). Termodinamicheskii analiz pronitsaiemykh termoelektricheskikh kholodilnikov [Thermodynamic analysis of permeable thermoelectric coolers]. *Teplofizika i teplotekhnika* – *Thermophysics and Heat Engineering*, issue 25, 96-100 [in Russian].
- Kotyrlo G.K., Kozliuk V.N., Lobunets Yu.N. (1975). Termoelektricheskii generator s razvitoi poverkhnostiu teploobmena [Thermoelectric generator with a developed heat exchange surface]. *Teplotekhnicheskiie problemy priamogo preobrazovaniia energii – Thermotechnical Problems of Direct Power Conversion*, issue 7, 85-95 [in Russian].
- 3. Lobunets Yu.N. (1989). *Metody rascheta i proektirovaniia termoelektricheskiikh preobrazovatelei energii [Methods for calculation and design of thermoelectric power converters]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
- 4. Anatychuk L.I., Cherkez R.G. (2003). On the properties of permeable thermoelements. *Proc. of XXII Intern. Conf. on Thermoelectrics* (France), 480-483.
- 5. Cherkez R.G. (2003). Thermoelements with internal and lateral heat exchange. *J.Thermoelectricity*, 1, 70-77.
- 6. Anatychuk L.I., Vikhor L.N., Cherkez R.G. (2000). Optimal control of the inhomogeneity of semiconductor material for permeable cooling thermoelements. *J. Thermoelectricity*, 3, 46-57.
- 7. Pontriagin L.S., Boltianskii V.G., Gamkrelidze R.V., Mishchenko E.F. (1976). Matematicheskaia teoriia optimalnykh processov [Mathermatical theory of optimal processes]. Moscow: Nauka [in Russian].
- 8. Cherkez R.G. (2016). On the simulation of permeable thermoelements. J. Thermoelectricity, 1.
- 9. Anatychuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Thermoelectricity. Vol. 4. Functionally graded thermoelectric materials.* Chernivtsi: Bukrek.

Submitted 28.08.2019

УДК 621.1



Кшевецький О.С.

Кшевецький О.С. канд. фіз.-мат. наук, доцент Орлецький О.В.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна *e-mail: kshevos@gmail.com*



Орлецький О.В.

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЧАСТИННОГО ВИПАДКУ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОМАСООБМІНУ МІЖ ТЕПЛОВИМИ НАСОСАМИ І РУХОМОЮ РЕЧОВИНОЮ, ЧАСТЬ З

Представлена теоретична модель для оцінки ефективності роботи частинного випадку процесів тепломасообміну між рухомою речовиною і термоелектричними тепловими насосами з їх теплообмінними частинами, при якому рухому речовину (або принаймні частину цієї рухомої речовини) приводять у тепловий контакт з теплопоглинальною і тепловиділяючою теплообмінними частинами принаймні двох термоелектричних теплових насосів, які можуть працювати в режимах, які можуть відрізнятися від режиму максимальної енергоефективності, зокрема, з врахуванням кількостей матеріалів, що необхідні для виготовлення цих термоелектричних теплових насосів. Наведені результати відповідної теоретичної оцінки. Бібл. 9, табл. 1, рис. 2.

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

Вступ

Ця робота (частина 3) є продовженням попередніх робіт [1, 2] (частини 1 та частини 2). У цій частині 3 будемо використовувати скорочення та абревіатури, які були введені в [1, 2], у тому ж значенні, як і в [1, 2]. Будемо використовувати також словосполучення *досліджуваний* процес для того, щоб вказати на процес, який відповідає *досліджуваному способу* тепломасообміну [1-5]. В роботах [1, 2] були отримані математичні вирази для оцінки ефективності *досліджуваного способу тепломасообміну* та наведені приклади відповідних розрахунків, зокрема, для випадку використання при цьому ТТН, які працюють в режимах максимальної енергоефективності. За даними цих розрахунків існує можливість підвищення енергоефективності *досліджуваного способу тепломасообміну* завдяки збільшенню кількості ТН, які при цьому використовуються. В той же час в [1, 2] не розглядалися деталі того, як саме змінюється кількість матеріалів, з яких виготовлені ТН, при зміні кількості ТН.

Метою цієї роботи є створення теоретичних передумов для наближеної кількісної оцінки ефективності (в першу чергу – енергоефективності) досліджуваного способу тепломасообміну з використанням ТТН, які можуть працювати в режимах, які можуть відрізнятися від режиму максимальної енергоефективності, зокрема, з врахуванням кількості матеріалів, з яких

виготовлені ці ТТН. Для реалізації такої мети *завданнями цієї роботи* є створення відповідної оціночної моделі, отримання математичних виразів для оціночних розрахунків та отримання прикладів відповідних розрахунків.

Опис оціночної моделі

Розглянемо наступний приклад *досліджуваних процесів*. Розглянемо процеси за участю PP і принаймні одного TTH (всі TH, які використовуються у цих процесах – це TTH на основі термоелементів), в яких згідно з рис. 2 [1] PP у її вхідному потоці охолоджують всіма окремо взятими TTH. Нехай корисною дією цих процесів є підтримування різниці температур PP у її вхідному потоці між положеннями 1.0 та 1.п згідно з рис. 2 [1] (для деякої температури PP на вході у положенні 1.0). Ця корисна дія при цьому здійснюється завдяки сумарній споживаній електричній потужності всіма TTH W^{TTH} (а більш безпосередньо завдяки сумарній холодопродуктивності всіх TTH Q_{cool}^{TTH}). У цій роботі (частині 3) витрати енергії на створення потоку PP [6] враховувати не будемо.

Розглянемо окремо взятий *i*-й ТТН.

Використаємо загально відоме співвідношення для визначення холодильного коефіцієнта термоелементів *i*-го TTH ε_i^{TE} [7, 8]:

$$\varepsilon_i^{TE} = \frac{Q_{cool,i}^{TE}}{W_i^{TE}},\tag{3.1}$$

де

$$Q_{cool,i}^{TE} = \alpha_i I_i T_{cool,i}^{TE} - \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i \left(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE} \right);$$
(3.2)

$$W_{i}^{TE} = I_{i}^{2} r_{i} + \alpha_{i} \left(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE} \right) I_{i}; \qquad (3.3)$$

 $Q_{cool,i}^{TE}$ – загальна (сумарна) холодопродуктивність термоелементів *i*-го ТТН; W_i^{TE} – загальна (сумарна) електрична потужність, яку споживають термоелементи *i*-го ТТН; α_i – загальний (сумарний) диференціальний коефіцієнт Зеєбека матеріалу термоелементів *i*-го ТТН; I_i – сила струму, який протікає через термоелементи *i*-го ТТН; r_i – загальний (сумарний) електричний опір термоелементів *i*-го ТТН; k_i – загальна (сумарна) теплопровідність термоелементів *i*-го ТТН; $T_{hot,i}^{TE}$ – температура тепловиділяючих спаїв термоелементів *i*-го ТТН; $T_{cool,i}^{TE}$ – температура тепловиділяютих спаїв термоелементів *i*-го ТТН; $T_{cool,i}^{TE}$ – температура теплопоглинальних спаїв термоелементів *i*-го ТТН.

Холодильний коефіцієнт *i*-го ТТН, який працює у *досліджуваному процесі* згідно з рис. 2 [1] та з врахуванням припущення 6 [1] (d = const) ε_i^{TTH} :

$$\varepsilon_{i}^{TTH} = \frac{Q_{cool,i}^{TTH}}{W_{i}^{TTH}} = \frac{T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}}{\left(T_{hot,(i-1)}^{PP} - T_{hot,i}^{PP}\right) - \left(T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}\right)},$$
(3.4)

де $Q_{cool,i}^{\text{TTH}}$ – холодопродуктивність *i*-го ТТН; W_i^{TTH} – потужність, яку споживає *i*-й ТТН; $T_{hot,i}^{PP}$ – температура РР безпосередньо перед її ТК з тепловиділяючою ТЧ *i*-го ТТН; $T_{hot,(i-1)}^{PP}$ – температура РР одразу ж після її ТК з тепловиділяючою ТЧ *i*-го ТТН; $T_{cool,i}^{PP}$ – температура РР одразу ж після її ТК з теплопоглинальною ТЧ *i*-го ТТН; $T_{cool,(i-1)}^{PP}$ – температура РР безпосередньо перед її ТК з тепловиділяючою ТЧ *i*-го ТТН; $T_{cool,(i-1)}^{PP}$ – температура РР одразу ж після її ТК з теплопоглинальною ТЧ *i*-го ТТН; $T_{cool,(i-1)}^{PP}$ – температура РР безпосередньо перед її ТК з теплопоглинальною ТЧ *i*-го ТТН;

Нехай $Q_{cool,i}^{TTH} = Q_{cool,i}^{TE}$ і $W_i^{TTH} = W_i^{TE}$. Тоді на основі виразів (3.1) і (3.4) можна записати:

$$\varepsilon_i^{TE} = \varepsilon_i^{TTH}, \qquad (3.5)$$

$$\frac{T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}}{\left(T_{hot,(i-1)}^{PP} - T_{hot,i}^{PP}\right) - \left(T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}\right)} = \frac{\alpha_i I_i T_{cool,i}^{TE} - \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i \left(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}\right)}{I_i^2 r_i + \alpha_i \left(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}\right) I_i}.$$
(3.6)

Будемо вважати, що передача тепла від PP до теплопоглинальних спаїв термоелементів *i*го TTH здійснюється через середовище, яке характеризується відповідним опором теплопередачі (термічним опором) $R_{cool,i}$, а передача тепла від тепловиділяючих спаїв термоелементів *i*-го TTH до PP здійснюється через середовище, яке характеризується відповідним опором теплопередачі (термічним опором) $R_{hot,i}$. Також будемо вважати, що при цьому інших додаткових факторів, які б могли впливати на теплообмін між PP і *i*-м TTH немає. Тоді можна записати наступні рівняння, які, зокрема, відображають взаємозв'язок між температурами спаїв термоелементів *i*-го TTH i PP (у відповідних положеннях її руху):

$$T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,i}^{TE} = Q_{cool,i}^{TE} R_{cool,i}, \qquad (3.7)$$

$$T_{cool,i}^{PP} - T_{cool,i}^{TE} = \left(\alpha_{i}I_{i}T_{cool,i}^{TE} - \frac{1}{2}I_{i}^{2}r_{i} - k_{i}\left(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}\right)\right)R_{cool,i}$$
(3.8)

(вираз (3.8) отриманий з використанням виразу (3.2));

$$T_{hot,i}^{TE} - T_{hot,(i-1)}^{PP} = Q_{hot,i}^{TE} R_{hot,i},$$
(3.9)

$$T_{hot,i}^{TE} - T_{hot,(i-1)}^{PP} = \left(\alpha_i I_i T_{hot,i}^{TE} + \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i \left(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}\right)\right) R_{hot,i}, \qquad (3.10)$$

де $Q_{hot,i}^{TE}$ – загальна (сумарна) теплопродуктивність термоелементів *i*-го TTH $(Q_{hot,i}^{TE} = \alpha_i I_i T_{hot,i}^{TE} + \frac{1}{2} I_i^2 r_i - k_i (T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE})$ [7, 8]).

Як характеристику потоку РР будемо використовувати теплоємнісні витрати РР (швидкість витрачання РР, якщо кількість РР виражати в одиницях її теплоємності) V_C^{PP} , (Дж/К)/с або Вт/К:

$$V_C^{PP} = \frac{C^{PP}}{\Delta \tau},\tag{3.11}$$

де C^{PP} – теплоємність PP, яка приймає участь у відповідному процесі за інтервал часу $\Delta \tau$ (в деякому положенні руху PP, наприклад, згідно рис. 2 [1] – в положенні 1.1; у контексті цієї роботи будемо вважати, що V_C^{PP} однакова у всіх положеннях руху PP).

Наприклад, якщо відомі питома масова теплоємність РР c_m^{PP} та масові витрати РР M^{PP} , тоді теплоємнісні витрати РР можна визначити за формулою:

$$V_{C}^{PP} = c_{m}^{PP} M^{PP}.$$
 (3.12)

З врахуванням припущення 6 [1] та інформації, яка наведена вище запишемо рівняння, яке, зокрема, відображає взаємозв'язок між загальною (сумарною) холодопродуктивністю термоелементів *i*-го TTH, зміною температури PP в результаті її TK з теплопоглинальною TЧ *i*-го TTH та теплоємнісними витратами PP:

$$V_{C}^{PP}\left(T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{PP}\right) = \alpha_{i}I_{i}T_{cool,i}^{TE} - \frac{1}{2}I_{i}^{2}r_{i} - k_{i}\left(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}\right).$$
(3.13)

З врахуванням припущення 6 [1] та інформації, яка наведена вище запишемо рівняння, яке, зокрема, відображає взаємозв'язок між загальною (сумарною) теплопродуктивністю термоелементів *i*-го TTH, зміною температури PP в результаті її TK з тепловиділяючою TU *i*-го TTH та теплоємнісними витратами PP:

$$V_{C}^{PP}\left(T_{hot,(i-1)}^{PP} - T_{hot,i}^{PP}\right) = \alpha_{i}I_{i}T_{hot,i}^{TE} + \frac{1}{2}I_{i}^{2}r_{i} - k_{i}\left(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE}\right).$$
(3.14)

З врахуванням припущення 6 [1] та інформації, яка наведена вище запишемо рівняння, яке, зокрема, відображає взаємозв'язок між загальною (сумарною) споживаною потужністю термоелементів *i*-го TTH, сумарною зміною температури PP в результаті її TK з теплопоглинальною і тепловиділяючою TU *i*-го TTH та теплоємнісними витратами PP:

$$V_{C}^{PP}((T_{hot,(i-1)}^{PP} - T_{hot,i}^{PP}) - (T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{PP})) = I_{i}^{2}r_{i} + \alpha_{i}(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE})I_{i}.$$
(3.15)

У цій роботі (частині 3) будемо вважати, що величини $R_{hot,i}$, $R_{cool,i}$, α_i , r_i , k_i – це постійні величини (їх можливі температурні та інші залежності враховувати не будемо) для окремо взятого випадку.

Рівняння (3.6), (3.8), (3.10), (3.13), (3.14), (3.15) можна використовувати для оціночних розрахунків режимів роботи окремо взятих ТТН та *досліджуваних процесів* в загалом.

Для описаного вище прикладу будемо використовувати показник енергетичної ефективності *досліджуваного процесу* ω_{cool} :

$$\omega_{cool} = \frac{Q_{cool}^{\text{TTH}}}{W^{\text{TTH}}} = \frac{\Delta T_{cool}^{PP}}{\Delta T_{hot}^{PP} - \Delta T_{cool}^{PP}}$$
(3.16)

(права частина цього виразу отримана з використанням виразів (1), (23) і (24) [1]), де ΔT_{cool}^{PP} – відповідно до схеми рис. 2 [1] різниця температур PP, яка утворюється внаслідок охолодження PP у її вхідному потоці всіма окремо взятими TTH; ΔT_{hot}^{PP} – відповідно до схеми рис. 2 [1] різниця температур PP, яка утворюється внаслідок нагрівання PP у її вихідному потоці всіма окремо взятими TTH; ΔT_{hot}^{PP} – відповідно до схеми рис. 2 [1] різниця температур PP, яка утворюється внаслідок нагрівання PP у її вихідному потоці всіма окремо взятими TTH;

Зазначимо, що коли у *досліджуваному процесі* використовується лише один TTH, тоді ω_{cool} дорівнює холодильному коефіцієнту цього єдиного TTH ε_1^{TTH} .

Про зміну кількості матеріалів

Технічна реалізація досліджуваного способу тепломасообміну може здійснюватися з використанням відповідного пристрою. Вартість, маса, розміри та інші характеристики такого пристрою можуть залежати від кількостей (наприклад, мас) матеріалів, з яких виготовлені ТТН, наприклад, зокрема, від кількості термоелектричного матеріалу, з якого виготовлені вітки термоелементів (наприклад, матеріалу на основі телуриду вісмуту) та від кількості матеріалу, з якого виготовлені ТЧ (наприклад, в першу чергу, матеріалу на основі алюмінію, з якого виготовлені радіатори-теплообмінники). При зміні кількості ТТН п, які використовуються для реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, вказані вище кількості того чи іншого матеріалу можуть залишатися без змін, зменшуватися, збільшуватися. Як характеристики цього можна використовувати коефіцієнт зміни кількості термоелектричного матеріалу $\varphi_{l_0}^{l_x}$ (при відповідній зміні варіанту реалізації досліджуваного способу тепломасообмінуи термоелектричного матеріалу з якого виготовувати коефіцієнт зміни кількості термоелектричного матеріалу з якого виготовувати коефіцієнт зміни кількості термоелектричного матеріалу $\varphi_{l_0}^{l_x}$ (при відповідній зміні варіанту реалізації досліджуваного способу тепломасообміну):

$$\gamma_{l_0}^{l_x} = \frac{m_{l_x}^{TM}}{m_{l_0}^{TM}}; \qquad (3.17)$$

$$\varphi_{l_0}^{l_x} = \frac{m_{l_x}^{MHE}}{m_{l_0}^{MHE}}, \qquad (3.18)$$

де $m_{l_0}^{TM}$ – кількість термоелектричного матеріалу, яка виражена у відповідних одиницях (наприклад, маса, яка виражена в кілограмах) у випадку (варіанті) реалізації *досліджуваного* способу тепломасообміну, з яким здійснюється порівняння (у початковому випадку); l_0 –

позначення цього початкового випадку (як варіант – його номер у таблиці 3.1); $m_{l_x}^{TM}$ – відповідна кількість термоелектричного матеріалу (яка виражена у тих же одиницях) у випадку (варіанті) реалізації *досліджуваного способу тепломасообміну*, який розглядається (який порівнюється); l_x – позначення цього порівнюваного випадку (як варіант – його номер у таблиці 3.1); $m_{l_0}^{MHE}$ – кількість матеріалу, з якого виготовлені теплообмінники, яка виражена у відповідних одиницях (наприклад, маса, яка виражена в кілограмах) у випадку (варіанті) реалізації *досліджуваного способу тепломасообміну*, з яким здійснюється порівняння (у початковому випадку); l_0 – позначення цього початкового випадку (як варіант – його номер у таблиці 3.1); $m_{n_{ch}}^{MHE}$ – відповідна кількість матеріалу, з якого виготовлені теплообмінники (яка виражена у тих же одиницях) у випадку (варіанті) реалізації *досліджуваного способу тепломасообміну*, з якого виготовлені теплообмінники (яка виражена у тих же одиницях) у випадку (варіанті) реалізації *досліджуваного способу тепломасообміну*, з якого виготовлені теплообмінники (яка виражена у тих же одиницях) у випадку (варіанті) реалізації *досліджуваного способу тепломасообміну*, з якого виготовлені теплообмінники (яка виражена у тих же одиницях) у випадку (варіанті) реалізації *досліджуваного способу тепломасообміну*, який розглядається (який порівнюється); l_x – позначення цього порівнюваного випадку (як варіант – його номер у таблиці 3.1).

Зробимо наступні припущення.

10. Нехай при зміні реалізації *досліджуваного способу тепломасообміну*, яка може супроводжуватися зміною кількості ТТН виконуються наступні співвідношення, які мають відношення до кількості термоелектричного матеріалу (за умови, що всі термоелементи *i*-го ТТН електрично з'єднані послідовно, а з точки зору теплових потоків – паралельно):

$$\alpha_{i;x} = \frac{n_0}{n_x} \gamma_{l_0}^{l_x} \alpha_{i;0}; \qquad (3.19)$$

$$r_{i;x} = \frac{n_0}{n_x} \gamma_{l_0}^{l_x} r_{i;0}; \qquad (3.20)$$

$$k_{i;x} = \frac{n_0}{n_x} \gamma_{l_0}^{l_x} k_{i;0} , \qquad (3.21)$$

де n_0 – кількість ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, з яким здійснюється порівняння (у початковому випадку); n_x – кількість ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $\alpha_{i;x}$ – сумарний диференціальний коефіцієнт Зеєбека матеріалу (віток) термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $\alpha_{i;0}$ – сумарний диференціальний коефіцієнт Зеєбека матеріалу (віток) термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, з яким здійснюється порівняння (у початковому випадку); $r_{i;x}$ – сумарний електричний опір термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $r_{i;0}$ – сумарний електричний опір термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $r_{i;0}$ – сумарний електричний опір термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, з яким здійснюється порівняння (у початковому випадку); $k_{i;x}$ – теплопровідність термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $k_{i;0}$ – теплопровідність термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $k_{i;0}$ – теплопровідність термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $k_{i;0}$ – теплопровідність термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, з яким здійснюється порівняння (у початковому випадку).

11. Нехай при зміні реалізації *досліджуваного способу тепломасообміну* виконуються наступні співвідношення, які мають відношення до кількості матеріалу, з якого виготовлені теплообмінники (за умови, що всі термоелементи *i*-го ТТН з точки зору теплових потоків з'єднані паралельно):

$$R_{hot,i;l_x} = \frac{n_x}{n_0 \varphi_{l_0}^{l_x}} R_{hot,i;l_0};$$
(3.22)

$$R_{cool,i;l_x} = \frac{n_x}{n_0 \varphi_{l_0}^{l_x}} R_{cool,i;l_0} , \qquad (3.23)$$

де $R_{hot,i;l_x}$ – сумарний опір теплопередачі від тепловиділяючих спаїв термоелементів *i*-го TTH до РР у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $R_{hot,i;l_0}$ – сумарний опір теплопередачі від тепловиділяючих спаїв термоелементів і-го ТТН до РР у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, 3 яким здійснюється порівняння **(**y початковому випадку); R_{cool,i,l_x} – сумарний опір теплопередачі від РР до теплопоглинальних спаїв термоелементів *i*-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, який розглядається (який порівнюється); $R_{cool,i;l_0}$ – сумарний опір теплопередачі від РР до теплопоглинальних спаїв термоелементів і-го ТТН у випадку (варіанті) реалізації досліджуваного способу тепломасообміну, з яким здійснюється порівняння (у початковому випадку).

У цій роботі (частині 3) далі будемо використовувати ці припущення 10 та 11.

Результати оціночних розрахунків та їх особливості

Вихідні дані та результати відповідних розрахунків, які стосуються розглядуваного прикладу, представлені (в скороченому вигляді) в таблиці 3.1. Заголовки стовпців таблиці містять послідовно, згори донизу, текстовий опис відповідних величин, їх символьне позначення (за наявності) та розмірність (за наявності), які відокремлені пунктирними лініями. В таблиці вихідні дані та результати розрахунків позначені різними кольорами (вихідні дані – цим кольором, а результати розрахунків – цим іншим кольором). Номера випадків розглядуваного прикладу, для яких значення V_C^{PP} однакове позначені однаковими кольорами.

Для всіх випадків розглядуваного прикладу сумарний перепад температур PP у її вхідному потоці відповідно до виразу (23) [1] та схеми рис. 2 [1] однаковий і дорівнює 5 K:

$$\Delta T_1^{PP} = 5 K . \tag{3.24}$$

<u>Таблиця</u>

Вихідні дані та деякі результати відповідних оціночних розрахунків ефективності
досліджуваного способу тепломасообміну з використанням ТТН для випадку охолодження РР
у її вхідному потоці всіма окремо взятими ТТН (згідно з рис. 2 [1]; згідно з припущеннями 1, 2,

№ випадку розглядуваного прикладу	Загальна кількість ТТН п	Коефіціент зміни кількості термоелектричного матеріалу	Коефіцієнт зміни кількості матеріалу теплообмінників	Сумарний диференціальний коефіцієнт Зеєбека матеріалу (віток) термоелементів кожного окремо взятого <i>і</i> -го ТТН	Сумарний електричний опір термоелементів кожного окремо взятого <i>i</i> -го ТТН	Сила струму, який протікає через кожен термоелемент кожного окремо взятого <i>i</i> -го TTH	Сумарна теплопровідність віток термоєлементів кожного окремо взятого <i>і</i> -го ТТН	Сумарний опір теплопередачі від тепловиділяючих спаїв термоєлементів кожного окремо взятого <i>і</i> -го ТТН до РР	Сумарний опір теплопередачі від РР до теплопоглинальних спаїв термоєлементів кожного окремо взятого <i>і</i> -го ТТН	Теплоємнісні витрати РР (теплоємнісна швидкість РР)	Сумарний перепад температур РР у її вхідному потоці	Перепад температур на ${}^{u}{}^{u}$, К	Перепад температур на термоелементах <i>п</i> -го ТТН	Холодильний коефіцієнт термоелементів <i>n</i> -го ТТН	Показник енергетичної ефективності досліджуваного процесу
l	n	$\gamma_{l_0}^{l_x}$	$\varphi_{l_{\circ}}^{l_{x}}$	α_{i}	r _i	I_i	k_i	$R_{hot,i}$	R _{cool i}	V_C^{PP}	ΔT_1^{PP}	ΔT^{R}_{cool}	ΔT_n^{TE}	$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{n}^{TE}$	ω_{cool}
				В	Ом	A	Bt/K	К/Вт	К/Вт	Вт/К	K	K	K		
1 ⁽¹⁾	1	1	1	0.048	2.6	1.617	0.34	0.1	0.1	3.152	5	1.5762	11.36	2.051	2.051
2	1	2	1	0.096	5.2	0.863	0.68	0.1	0.1	3.152	5	1.5762	10.12	3.343	3.343
3	1	16	1	0.768	41.6	0.364	5.44	0.1	0.1	3.152	5	1.5762	11.829	1.789	1.789
4	2	1	1	0.024	1.3	1.49	0.17	0.2	0.2	3.152	5	1.5835	7.306	2.517	2.492
5	2	2	1	0.048	2.6	0.768	0.34	0.2	0.2	3.152	5	1.5844	6.601	4.458	4.411
6	2	2	2	0.048	2.6	0.713	0.34	0.1	0.1	3.152	5	0.791	4.712	5.337	5.288
7	2	0.87	0.87	0.021	1.128	1.765	0.148	0.23	0.23	3.152	5	1.825	8.255	2.074	2.051
8	2	0.9	0.9	0.022	1.17	1.689	0.153	0.222	0.222	3.152	5	1.760	7.989	2.183	2.160
9	8	1	1	0.006	0.325	1.403	0.042	0.8	0.8	3.152	5	1.586	4.560	2.923	2.878
10	16	1	1	0.003	0.162	1.3895	0.021	1.6	1.6	3.152	5	1.565	5.677	2.997	2.948
11	16	4	4	0.012	0.65	0.313	0.085	0.4	0.4	3.152	5	0.396	1.155	14.51	14.32
12	16	16	16	0.048	2.6	0.082	0.34	0.1	0.1	3.152	5	0.0991	0.521	50.44	49.71
13	16	32	16	0.096	5.2	0.047	0.68	0.1	0.1	3.152	5	0.0994	0.520	71.02	69.72
14	16	32	32	0.096	5.2	0.045	0.68	0.05	0.05	3.152	5	0.050	0.419	81.05	79.69
15	16	0.78	0.78	0.002	0.127	1.882	0.017	2.042	2.042	3.152	5	2.028	5.492	2.089	2.051
16	16	0.9	0.9	0.003	0.146	1.579	0.019	1.778	1.778	3.152	5	1.764	4.648	2.582	2.538

4-8 [1]; $T_{1.n}^{PP} = T_{2.n}^{PP} = 298.15 K$)

Кшавецький О.С., Орлецький О.В.

Оцінка ефективності частинного випадку процесів тепломасообміну між тепловими насосами...

17	40	40	40	0.040	2.6	0.0070	0.24	0.1	0.1	2 1 7 2	~	0.022	0 1 7 0	1.50.5	1 5 1 0
1/	48	48	48	0.048	2.6	0.0272	0.34	0.1	0.1	3.152	5	0.033	0.172	153.5	151.2

	Tuomup (npoodscomm)														
l	n	$\gamma_{l_0}^{l_x}$	$arphi_{l_0}^{l_x}$	$lpha_{_i}$	r _i	I_i	k _i	R _{hot,i}	R _{cool,i}	V_C^{PP}	ΔT_1^{PP}	$\Delta T^R_{cool,n}$	ΔT_n^{TE}	$\boldsymbol{\varepsilon}_n^{TE}$	$\omega_{_{cool}}$
				В	Ом	А	Вт/К	К/Вт	К/Вт	Вт/К	K	K	K		
18	1	1	1	0.048	2.6	0.314 ⁽²⁾	0.34	0.1	0.1	0.445	5	0.223	6.267	6.360	6.360
19	1	1	1	0.048	2.6	0.350 ⁽³⁾	0.34	0.1	0.1	0.536	5	0.268	6.374	6.293	6.293
20	2	1	1	0.024	1.3	0.274	0.17	0.2	0.2	0.536	5	0.270	3.300	11.31	11.18
21	16	1	1	0.003	0.162 5	0.214	0.021 25	1.6	1.6	0.536	5	0.269	0.881	21.12	20.83 9
22	16	0.31 4	0.31 4	0.000 94	0.051	0.699	0.006 7	5.098	5.098	0.536	5	0.859	2.216	6.383	6.293
23	64	1	1	0.000 75	0.041	0.207	0.005 3	6.4	6.4	0.536	5	0.269	0.632	22.81 6	22.51 6
24	64	8	8	0.006	0.325	0.027	0.042 5	0.8	0.8	0.536	5	0.034	0.147	160.4	158.1
25	1	1	1	0.048	2.6	4.502 (4)	0.34	0.1	0.1	5.669	5	2.834	26.841	0.484	0.484
26	1	1	1	0.048	2.6	5.455 ⁽⁵⁾	0.34	0.1	0.1	5.343	5	2.671	35.21	0.309	0.309
27	2	1	1	0.024	1.3	3.086	0.17	0.2	0.2	5.343	5	2.694	13.08	1.009	0.994
28	16	1	1	0.003	0.162 5	2.846	0.021 25	1.6	1.6	5.343	5	2.704	8.201	1.219	1.191
29	16	0.82 8	0.82 8	0.002 483	0.134 5	4.838	0.017 59	1.93	1.93	5.343	5	3.327	14.008	0.519	0.495
30	16	0.80 1	1	0.002 404	0.130 2	4.928	0.017 03	1.6	1.6	5.343	5	2.751	11.724	0.521	0.497

<u> Таблиця (продовження)</u>

⁽¹⁾ коефіцієнти зміни кількостей матеріалів для всіх інших випадків розраховані по відношенню до кількостей матеріалів у цьому випадку (кількість матеріалів у цьому випадку – початкова); ⁽²⁾ в режимі максимальної енергоефективності ТТН, який працює у *досліджуваному процесі*; ⁽³⁾ відповідає режиму максимальної енергоефективності термоелементів ТТН, які працюють при значеннях температур їх теплопоглинальних та тепловиділяючих спаїв, що відповідають цьому випадку; ⁽⁴⁾ в режимі максимальної холодопродуктивності ТТН, який працює у *досліджуваному процесі*; ⁽⁵⁾ відповідає режиму максимальної холодопродуктивності термоелементів ТТН, які працюють при значеннях температур їх теплопоглинальних та тепловиділяючих спаїв, що відповідають цьому випадку; ⁽⁶⁾ в режимі максимальної холодопродуктивності термоелементів ТТН, які працюють при значеннях температур їх теплопоглинальних та тепловиділяючих спаїв, що відповідають цьому випадку.

У 1-му випадку розглядуваного прикладу використовується лише один ТТН, термоелементи якого при цьому працюють в проміжному режимі між режимами максимальної енергоефективності та режимом максимальної холодопродуктивності. Параметри цього процесу обчислені з використанням системи 4-х рівнянь (3.8), (3.10), (3.13), (3.13), (3.14) (можливе використання також системи 4-х рівнянь (3.8), (3.10), (3.13), (3.15) або системи 4-х рівнянь (3.8), (3.10), (3.14), (3.15), або системи 4-х рівнянь (3.6), (3.8), (3.10), (3.13), або системи 4-х рівнянь (3.6), (3.8), (3.10), (3.15). Величини $T_{hot,i}^{PP}$, $T_{hot,i}^{TE}$, V_{C}^{PP} , при цьому – не

відомі, а інші величини – відомі. Вихідні дані та результати розрахунків, для цього випадку наведені у рядку таблиці 3.1, який відповідає цьому випадку.

У тих наступних випадках розглядуваного прикладу, в яких використовуються декілька ТТН, ці декілька ТТН – однакові (значення α_i , r_i , k_i , $R_{hot,i}$ та $R_{cool,i}$ для всіх цих ТТН – однакові) і також для всіх цих ТТН сила струму, який через них протікає, I_i – однакова.

Рис. 3.1 відображає деякі особливості випадків 18 та 19 розглядуваного прикладу. Графік *а* на рис. 3.1 побудований на основі функції, яка відображає залежність холодильного коефіцієнта відповідного *i*-го ТТН від сили струму, який протікає через термоелементи цього *i*го ТТН $\varepsilon_i^{TTH}(I_i)$, яка, в свою чергу, отримана на основі рівнянь, наприклад, (3.6), (3.8), (3.10), (3.13) та виразу (3.4) за умови, що $\Delta T_1^{PP} = const = 5 K$. Координати точки **18** на рис. 3.1 (яка відповідає 18-му випадку розглядуваного прикладу) отримані, зокрема, з використанням умови $(\varepsilon_i^{TTH}(I_i))' = 0$. Графіки *b* та *c* на рис. 3.1 побудовані на основі виразу (3.1) (з використанням виразів (3.2) та (3.3)).

Результати розрахунків для 19-го випадку розглядуваного прикладу отримані з використанням системи 5-ти рівнянь, наприклад, (3.6), (3.8), (3.10), (3.13) та загально відомого виразу-рівняння для визначення сили струму, який протікає через термоелементи, які працюють в режимі максимальної енергоефективності $I_i^{\varepsilon_{i,\max}^T}$ [9]:

$$I_{i}^{\varepsilon_{i,\max}^{TE}} = \frac{\alpha_{i}(T_{hot,i}^{TE} - T_{cool,i}^{TE})}{r_{i}\left(\sqrt{1 + 0.5\frac{\alpha_{i}^{2}}{k_{i}r_{i}}(T_{hot,i}^{TE} + T_{cool,i}^{TE})} - 1\right)}.$$
(3.25)

18 6.4 19 6.2 EiTH; EiE 6.0 5.8 5.6 5.4 0.25 0.30 0.35 0.40 0.45 0.50 0.55 I_i, A

Рис. 3.1. Рисунок, який відображає деякі особливості випадків 18 та 19 розглядуваного прикладу: $a - графік \ \varepsilon_i^{TTH}(I_i) (\Delta T_1^{PP} = const = 5 \ K, \ V_C^{PP} \neq const); \ b - графік залежності \ \varepsilon_i^{TE} \ sid \ I_i \ dля фіксованих значень температур теплопоглинальних та тепловиділяючих спаїв термоелементів і-го TTH, що відповідають 19-му випадку розглядуваного прикладу; <math>c - графік \ saлежності \ \varepsilon_i^{TE} \ sid \ I_i \ dля$

У цьому 19-му випадку $I_i = I_i^{\varepsilon_{i,\max}^{TE}}$.

фіксованих значень температур теплопоглинальних та тепловиділяючих спаїв термоелементів і-го TTH, що відповідають 18-му випадку розглядуваного прикладу; точка **18** відповідає 18-му випадку розглядуваного прикладу; точка **19** відповідає 19-му випадку розглядуваного прикладу.

Рис. 3.2 відображає деякі особливості випадків 25 та 26 розглядуваного прикладу. Графік *а* на рис. 3.2 побудований на основі функції, яка відображає залежність холодопродуктивності відповідного *i*-го ТТН від сили струму, який протікає через термоелементи цього *i*-го ТТН $Q_{cool,i}^{TTH}(I_i)$, яка, в свою чергу, отримана на основі рівнянь, наприклад, (3.6), (3.8), (3.10), (3.13) та виразу для визначення холодопродуктивності *i*-го ТТН за його дією на РР:

$$Q_{cool,i}^{TTH} = V_C^{PP} \left(T_{cool,(i-1)}^{PP} - T_{cool,i}^{PP} \right)$$
(3.26)

(з врахуванням відповідних припущень) за умови, що $\Delta T_1^{PP} = const = 5 K$.

Координати точки 25 на рис. 3.2 (яка відповідає 25-му випадку розглядуваного прикладу) отримані, зокрема, з використанням умови $(Q_{cool,i}^{TTH}(I_i))' = 0$. Графіки *b* та *c* на рис. 3.2 побудовані на основі виразу (3.2).



Рис. 3.2. Рисунок, який відображає деякі особливості випадків 25 та 26 розглядуваного прикладу: а – графік $Q_{cool,i}^{TTH}(I_i)$ ($\Delta T_1^{PP} = const = 5 K$, $V_C^{PP} \neq const$); b – графік залежності $Q_{cool,i}^{TE}$ від I_i для фіксованих значень температур теплопоглинальних та тепловиділяючих спаїв термоелементів і-го ТТН, що відповідають 26-му випадку розглядуваного прикладу; с – графік залежності $Q_{cool,i}^{TE}$ від I_i для фіксованих значень температур теплопоглинальних та тепловиділяючих спаїв термоелементів і-го ТТН, що відповідають 26-му випадку розглядуваного прикладу; с – графік залежності $Q_{cool,i}^{TE}$ від I_i для фіксованих значень температур теплопоглинальних та тепловиділяючих спаїв термоелементів і-го ТТН, що відповідають 25-му випадку розглядуваного прикладу; точка 25 відповідає 25-му випадку розглядуваного прикладу; точка 26 відповідає 26-му випадку розглядуваного прикладу.

Результати розрахунків для 26-го випадку розглядуваного прикладу отримані з використанням системи 5-ти рівнянь, наприклад, (3.6), (3.8), (3.10), (3.13) та загально відомого виразу-рівняння для визначення сили струму, який протікає через термоелементи, які працюють в режимі максимальної холодопродуктивності $I_i^{Q_{cool,i,max}^{TE}}$ [8]:

$$I_{i}^{\mathcal{Q}_{cool,i,\max}^{TE}} = \frac{\alpha_{i} T_{cool,i}^{TE}}{r_{i}}.$$
(3.27)

У цьому 26-му випадку $I_i = I_i^{\mathcal{Q}_{cool,i,\max}^{TE}}$.

Висновки

На основі описаних у цій роботі розрахунків можна зробити висновки про те, що збільшення кількості ТТН, що застосовуються у описаних вище процесах, зокрема, може:

- створювати можливість зменшення кількості термоелектричного матеріалу та/або кількості матеріалу теплообмінників, з якого/яких виготовлені всі ТТН, при незмінній енергоефективності відповідного процесу;
- створювати можливість підвищення енергоефективності відповідного процесу при незмінній/незмінних кількості/кількостях термоелектричного матеріалу та/або матеріалу теплообмінників, з якого/яких виготовлені всі ТТН;
- створювати можливість підвищення енергоефективності відповідного процесу при зміні (зокрема, при збільшенні) кількості термоелектричного матеріалу та/або матеріалу теплообмінників, з якого/яких виготовлені всі ТТН.

Література

- 1. Kshevetsky O.S. (2017). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 1. *J.Thermoelectricity*, *6*, 39–55.
- 2. Kshevetsky O.S. (2018). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 2. *J.Thermoelectricity*, *2*, 56–68.
- 3. Kshevetsky, O. (2019). About some of the possibilities of using heat pumps in processes that involve the movement of substance. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, *41*(3), 70-76. https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2019.10
- 4. 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.
- 5. Кшевецький О.С. Патент UA №118972, МПК (2006) F26B 9/06 (2006.01), B01J 8/00, F26B 9/00 на винахід «Спосіб тепломасообміну між рухомою речовиною і тепловими насосами», 10.04.2019, Бюл.№7.
- 6. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про холодильний коефіцієнт термоелектричних теплових насосів рідина-рідина з врахуванням енергії на переміщення теплоносія. *Термоелектрика*. 2017. №6. С.34–40.
- 7. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Порівняльний аналіз термоелектричних та компресійних теплових насосів для індивідуальних кондиціонерів. *Термоелектрика*. 2016. №2. С.33–42.
- Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М. Л., Издательство АН СССР, 1960. 188 с.
- 9. Anatychuk L.I. *Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric Power Converters.* Kyiv, Chernivtsi, Institute of Thermoelectricity, 2005. 348 p.

Надійшла до редакції 28.08.2019

Кшевецкий .O. С., канд. физ. мат наук, доцент Орлецкий А.В.

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ В ЧАСТНОМ СЛУЧАЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССООБМЕНА МЕЖДУ ТЕПЛОВЫМИ НАСОСАМИ И ПОДВИЖНЫМ ВЕЩЕСТВОМ, ЧАСТЬ 3

Представлена теоретическая модель для оценки эффективности работы в частном случае процессов тепломассообмена между подвижным веществом и термоэлектрическими тепловыми насосами с их теплообменными частями, при котором подвижное вещество (или хотя бы часть этого подвижное вещества) приводят в тепловой контакт с теплопоглощающей и тепловыделяющей теплообменными частями по крайней мере двух термоэлектрических тепловых насосов, которые могут работать в режимах, отличающихся от режима максимальной энергоэффективности, в частности, с учетом количества материалов, необходимых для изготовления этих термоэлектрических тепловых насосов. Приведены результаты соответствующей теоретической оценки. Библ. 9, табл. 1, рис. 2.

Ключевые слова: тепловый насос, подвижное вещество, тепломассообмен, КПД, энергоэффективность, термоэлектрический тепловой насос, термоэлементы, термоэлектрический материал.

Kshevetsky O.S., cand. Phys. - math. Sciences, assistant professor Orletskyi O.V.

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine

ESTIMATION OF THE EFFICIENCY OF PARTIAL CASE OF HEAT AND MASS TRANSFER PROCESSES BETWEEN HEAT PUMPS AND MOVING SUBSTANCE, PART 3

A theoretical model for evaluating the efficiency of the partial case of heat and mass transfer processes between a moving substance and thermoelectric heat pumps with their heat exchange parts, in which the moving substance (or at least part of this moving substance) is brought into thermal contact with heat absorbing and heat dissipating heat exchangers, which can operate in modes that may differ from the mode of maximum energy efficiency, in particular, taking into account the amounts of materials required for the manufacture of these thermoelectric heat pumps. The results of the corresponding theoretical estimation are given. Bibl. 9, Tabl. 1, Fig. 2.

Key words: heat pump, moving substance, heat and mass transfer, efficiency, energy efficiency, thermoelectric heat pump, thermoelements, thermoelectric material.

References

- 1. Kshevetsky O.S. (2017). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 1. *J.Thermoelectricity*, *6*, 39–55.
- 2. Kshevetsky O.S. (2018). Estimation of the efficiency of partial case of heat and mass transfer processes between heat pumps and moving substance, part 2. *J.Thermoelectricity*, *2*, 56–68.
- 3. Kshevetsky, O. (2019). About some of the possibilities of using heat pumps in processes that involve the movement of substance. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*, *41*(3), 70-76. https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2019.10
- Kshevetsky O.S. (2017). On the possibility of increasing the energy efficiency of heat and mass transfer processes that provide for heating and cooling of moving substance. Khimichna Tekhnologiia ta Ingeneriia: zbirnyk tez dopovidei Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii - Chemical Technology and Engineering: Abstracts of International scientific and practical conference (Lviv, June 26–30, 2017) (pp.96-97).
- 5. *Patent of Ukraine №118972* (2019). Kshevetsky O.S. Process of heat and mass transfer between moving substance and heat pumps. Bul. №7 [in Ukrainian].
- 6. Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2017). On the coefficient of performance of thermoelectric liquidliquid heat pumps with regard to energy loss for heat carrier transfer. *J.Thermoelectricity*, *6*, 34 – 40.
- 7. Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air-conditioners. *J.Thermoelectricity*, 2, 33 42.
- 8. Ioffe A.F. (1960). Poluprovodnikovyie termoelementy [Semiconductor thermoelements]. Moscow-Leningrad: AN SSSR Publ. [in Russian].
- 9. Anatychuk L.I. (2005). *Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric Power Converters.* Kyiv, Chernivtsi, Institute of Thermoelectricity.

Subminited 28.08.2019

УДК 537.32



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І., акад. НАН України^{1,2} Ніцович О.В., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

 ¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна; *e-mail: anatych@gmail.com* ²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна,



Ніцович О.В.

МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ШВИДКОСТІ РУХУ ТЕПЛОВОГО ВУЗЛА НА ПРОЦЕС ВИРОЩУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Ві2Te3 МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ

У статті наведено результати комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричних матеріалів на основі Bi2Te3 методом вертикальної зонної плавки. Встановлено, що в залежності від швидкості руху нагрівника та охолоджувачів змінюється не лише кривизна фронту кристалізації, але й його форма. При температурах пічки та холодильників $T_h=1058K$, $T_c=303K$ для швидкостей більших 1.25 см/год фронт кристалізації вздовж всього кристалу стає опуклим в тверду фазу, але при менших швидкостях він змінює свою форму від опуклого до увігнутого вздовж вирощуваного зразка. Библ. 5, рис 6.

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

Вступ

Зонне плавлення є одним із найбільш використовуваних методів виробництва напівпровідникових матеріалів, зокрема термоелектричних. Однак, отримання термоелектричних матеріалів (TEM) з необхідними властивостями можливе лише в умовах контрольованого процесу кристалізації, оскільки великий вплив на стійкість зростання та однорідність монокристала має кривизна фронту кристалізації, температурний градієнт на межі розділу твердої та рідкої фаз, геометрія зони розплаву, швидкість переміщення зони та інше [1, 2].

Комп'ютерне моделювання процесів вирощування ТЕМ дає можливість визначити умови росту та пояснити можливі труднощі, що можуть виникнути в результаті зміни цих умов. Воно не може замінити, але передбачає та доповнює експеримент, надаючи інформацію, яка експериментально може бути отримана лише опосередковано. Тому, актуальним є удосконалення та розвиток технології вирощування термоелектричних матеріалів шляхом багатопараметричної комп'ютерної оптимізації керованих параметрів процесу. Дане дослідження є продовженням роботи [3], в якій шляхом комп'ютерного моделювання вивчалася форма фронту кристалізації в залежності від температури та розмірів нагрівника.

Метою цієї роботи є комп'ютерне дослідження впливу швидкості руху теплового вузла на процес вирощування матеріалів на основі *Bi*₂*Te*₃ методом вертикальної зонної плавки. Зокрема, аналіз впливу умов росту ТЕМ на формування плоского фронту кристалізації.

Фізична модель вертикальної зонної плавки

Принципова схема способу вирощування термоелектричних матеріалів методом зонного плавлення показана на рис. 1



Рис. 1. Фізична модель установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки: 1 – контейнер, 2 – матеріал в твердій фазі(полікристал), 3 – матеріал в твердій фазі(монокристал), 4 – фронт розплаву, 5 – фронт кристалізації, 6 – матеріал в рідкій фазі (зона розплаву), 7 – нагрівник, 8 – охолоджувачі.

На рисунку зображено фрагмент злитка, що включає полікристалічний матеріал 2, розплавлену зону 6 та монокристал 3. Злиток поміщено в контейнер 1. За допомогою нагрівника 7 та системи охолоджувачів 8, формується розплавлена зона 6, яка, переміщуючись разом із нагрівником вздовж зразка, забезпечує плавлення полікристалу та кристалізацію розплаву нижче границі 5, яку називають фронтом кристалізації. Систему, що складається із нагрівача 7 та охолоджувачів 8 прийнято називати тепловим вузлом.

Математична модель процесу зонної плавки

Для комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричного матеріалу Bi₂Te₃ використовувався пакет програм COMSOL Multiphysics, що дозволяє моделювати практично всі фізичні процеси, які описуються алгебраїчними та диференціальними рівняннями в часткових похідних. Для цього достатнім є використання уже готових модулів відповідного фізичного явища. У разі необхідності дослідник може змінити вбудоване у модуль COMSOL рівняння, або задати своє. Чисельний розрахунок проводиться методом кінцевих елементів [4].

Моделювання руху нагрівника та охолоджувачів в системі COMSOL Multiphysics здійснювалося шляхом використання модуля Moving Mesh (Рухома сітка), який дозволяє змінювати сітку під час розрахунків нестаціонарних процесів (рис. 2).



Рис.2. Зображення сітки комп'ютерної моделі установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки.

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

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

$$q = -\kappa \nabla T, \tag{2}$$

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

$$C_{p} = \frac{1}{2} \left(\theta \rho_{phase1} C_{p}_{phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2} C_{p}_{phase2} \right) + L \frac{d\alpha_{m}}{dT}, \qquad (4)$$

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

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

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

Для врахування передачі тепла через випромінювання до фізичного інтерфейсу Heat Transfer in Solids (Теплопередача в твердих тілах) в системі COMSOL Multiphysics додається гранична умова Surface-to-Surface Radiation (Випромінювання між поверхнями), вибираючи зовнішні границі контейнера та теплового вузла (рис. 3):



Рис. 3. Границі випромінювання між поверхнями.

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

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

Для розрахунку комп'ютерної моделі задаються геометричні розміри елементів системи, початкові температури нагрівника та охолоджувачів, температури ліквідусу та солідусу Ві₂Те₃, а також температурні залежності властивостей вирощуваного матеріалу [4]. Конвекція та перенесення маси розплавленого Ві₂Те₃ не враховувалися.

Результати комп'ютерного моделювання

Враховуючи результати отримані в роботі [3], дослідження впливу швидкості руху теплового вузла на процес вирощування Bi_2Te_3 проводилося за наступних вхідних параметрів системи: товщина стінок кварцового контейнера Змм; діаметр *d* вирощуваного кристалу приймався рівним 24мм, його довжина l = 30см; висота та температура нагрівника $h_h = 3d$, $T_h = 1058$ K; висота та температура охолоджувачів $h_c = 1d$, $T_c = 303$ K. Швидкість руху теплового вузла змінювалася від 0,5 до 4 см/год. Температура нагрівника

підбиралася виходячи з початкових результатів моделювання такою, щоб навіть при високих швидкостях руху, пічка встигала повністю розплавити досліджуваний кристал.

Досліджувалася зміна градієнту температури на фронті кристалізації залежно від швидкості руху нагрівника та охолоджувачів. Результати моделювання наведено на рис.4.



Рис.4. Зміна градієнту температури на фронті кристалізації вздовж вирощуваного кристалу, при швидкостях руху теплового вузла v=0,5 - 4см/год.

Як видно з рисунка із збільшенням швидкості вирощування градієнт температури на фронті кристалізації зростає. Крім того, можна побачити, що не залежно від швидкості спостерігається чітка зміна величини градієнту поблизу координати 21см, що пояснюється виходом верхнього холодильника за межі вирощуваного злитку та порушенням теплового балансу системи.

Як відомо, при отриманні ТЕМ методом вертикальної зонної плавки великий вплив на стійкість зростання монокристала і його однорідність має кривизна фронту кристалізації [2; 3]. При напрямленій кристалізації площини спайності орієнтуються по нормалі до фронту кристалізації. Якщо фронт плоский, то полікристалічний злиток складається із зерен, площини спайності яких орієнтовані паралельно до його осі, тобто утворюється напрямлена структура. Тому важливим є дослідження впливу швидкості руху теплового вузла на характер зміни форми фронту кристалізації вздовж кристалу під час його вирощування.

На рис. 5 показано, як змінюється форма фронту кристалізації під час руху зони розплаву вздовж кристалу при швидкостях вирощування v=1cm/год та v=4cm/год.

З рисунка видно, що у нижній частині вирощуваного злитку фронт кристалізації суттєво опуклий в тверду фазу для швидкості руху теплового вузла 4см/год та незначно опуклий для швидкості 1см/год. По мірі руху розплавленої зони кривизна фронту у обох випадках зменшується, однак на кінці фронт знову викривляється.

Анатичук Л.І., Ніцович О.В.

Моделювання впливу швидкості руху теплового вузла на процес вирощування матеріалів на основі...



Рис.5. Зображення руху зони розплаву вздовж кристалу при швидкостях вирощування v = 1см/год та v = 4см/год.

На рис.6 показано залежність величини кривизни фронту кристалізації вздовж кристала при різних швидкостях руху теплового вузла. Кривизна розраховувалася, як різниця між максимальною та мінімальною точками $\Delta z = z_{max} - z_{min}$ фронту.



Рис.6. Залежність величини кривизни фронту кристалізації вздовж кристала від швидкості руху теплового вузла.

Як видно з рисунка, максимально плоский фронт кристалізації досягався при швидкості вирощування v = 1.25см/год. Детальний аналіз результатів моделювання показав, що при заданих температурах пічки та холодильників ($T_h = 1058$ K, $T_c = 303$ K) для швидкостей більший 1,25 см/год фронт кристалізації вздовж всього кристалу був опуклим в тверду фазу. Для швидкостей менших вказаного значення фронт змінював свою форму і на

початковій ділянці вирощуваного кристалу був опуклим, далі ставав увігнутим у розплав і на кінці кристалу знову переходив у опуклий.

Висновки

- 1. Розроблено методику комп'ютерного моделювання впливу швидкості вирощування термоелектричних матеріалів на процес кристалізації ТЕМ на основі Ві₂Те₃ методом вертикальної зонної плавки.
- 2. Показано, що із збільшенням швидкості вирощування градієнт температури на фронті кристалізації незначно зростає.
- 3. Встановлено, що в залежності від швидкості руху нагрівника та охолоджувачів змінюється не лише кривизна фронту кристалізації, але й його форма. При температурах пічки та холодильників $T_h = 1058$ K, $T_c = 303$ K для швидкостей більших 1,25 см/год фронт кристалізації вздовж всього кристалу був опуклим в тверду фазу, але при менших швидкостях він змінював свою форму від опуклого до увігнутого вздовж вирощуваного зразка.

Література

- 1. Гольцман Б.М., Кудинов Б.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃. М.: Наука, 1972. 320с.
- 2. Пфан У.Г. Зонная плавка // Под.ред. В.Н.Вигдоровича. М.: Мир. 1970. 336с.
- 3. Ніцович О.В. Дослідження умов формування плоского фронту кристалізації при вирощуванні термоелектричного матеріалу на основі Ві₂Те₃ методом вертикальної зонної плавки // Термоелектрика. №3. с.76-82. 2018.
- 4. COMSOL Multiphysics Modeling Software [Електронний ресурс] // COMSOL INC. Режим доступу до ресурсу: <u>https://www.comsol.com/</u>.
- 5. Ніцович О.В. Комп'ютерне моделювання процесу кристалізації Ві₂Те₃ при наявності електричного струму // Термоелектрика. №5. с.12-21. 2018.

Надійшла до редакції 02.09.2019

Анатычук Л.И., акад. НАН Украины^{1,2} Ницович О.В., канд. физ.-мат. наук^{1,2}

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatych@gmail.com;* ²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ УЗЛОВ НА ПРОЦЕСС ВЫРАЩИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ *Bi*₂*Te*₃ МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

Моделювання впливу швидкості руху теплового вузла на процес вирощування матеріалів на основі...

В статье приведены результаты компьютерного моделирования процесса выращивания термоэлектрических материалов на основе Bu_2Te_3 методом вертикальной зонной плавки. Установлено, что в зависимости от скорости движения нагревателя и охладителей изменяется не только кривизна фронта кристаллизации, но и его форма. При температурах печи и холодильников T_h = 1058 K, T_c = 303 K для скоростей больших 1.25 см/ч фронт кристаллизации вдоль всего кристалла становится выпуклым в твердую фазу, но при меньших скоростях он меняет свою форму от выпуклого к вогнутоМУ вдоль выращиваемого образца. Библ. 5, рис 6.

Ключевые слова: моделирование, вертикальная зонная плавка, термоэлектрический материал, теллурид висмута.

L.I. Anatychuk, academician of the NAS of Ukraine, ^{1,2} **O.V. Nitsovich**, cand. of phys. and math. sciences^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine ²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

SIMULATION OF THE EFFECT OF THERMAL UNIT VELOCITY ON THE PROCESS OF GROWING *Bi*₂*Te*₃ BASED MATERIALS BY VERTICAL ZONE MELTING METHOD

The paper presents the results of computer simulation of the process of growing Bi_2Te_3 based thermoelectric materials by vertical zone melting method. It was found that, depending on the velocity of the heater and coolers, not only the curvature of the crystallization front changes, but also its shape. At temperatures of the heater and coolers $T_h = 1058K$, $T_h = 303K$ for velocities greater than 1.25 cm/h, the crystallization front along the entire crystal becomes convex into the solid phase, but at lower velocities it changes its shape from convex to concave along the grown sample. Bibl. 5, Fig. 6.

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

References

- Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). Poluprovodnikovyie termoelektricheskiie materialy na osnove Bi₂Te₃ [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi₂Te₃]. Moscow: Nauka [in Russian].
- 2. U.G. Pfan. (1970). Zonnaya plavka [Zone melting]. V.N.Vigdorovich (Ed.) [in Russian]
- 3. Nitsovich O.V. (2018). Research on the conditions of forming a flat crystallization front when growing Bi₂Te₃ based thermoelectric material by vertical zone melting method. J.Thermoelectricity, 3, 76-82.
- 4. Nitsovich O.V. (2018). Computer simulation of Bi₂Te₃ crystallization process in the presence of electrical current. J.Thermoelectricity, 5, 12-21.
- COMSOL Multiphysics Modeling Software. COMSOL INC. Retrieved from: <u>https://www.comsol.com/</u>.

Subminited 02.09.2019

УДК 537.32

Анатичук Л.І., акад. НАН України^{1,2} Денисенко О.І., докт. мед. наук., професор³ Кобилянський Р.Р. канд. фіз.-мат. наук^{1,2}, Степаненко В.І., докт. мед. наук., професор⁴, Свирид С.Г., докт. мед. наук., професор⁴, Степаненко Р.Л., док мед. наук, доцент⁴, Перепічка М.П. канд. мед. наук, доцент³

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна; *e-mail: anatych@gmail.com* ²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна, ³Вищий державний навчальний заклад України «Буковинський державний медичний університет», MO3 України, Театральна площа, 2, Чернівці, 58002, Україна ⁴Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Тараса Шевченка, 13, Київ, 01601, Україна

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПРИЛАД ДЛЯ ЛІКУВАННЯ ЗАХВОРЮВАНЬ ШКІРИ

У роботі наведено результати розробки термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри. Розроблений прилад має розширений діапазон робочих температур (-50 ÷ 0) °C та візуальний контроль температури охолоджуючих робочих інструментів під час проведення терапевтичних процедур. Наведено особливості конструкції приладу, його технічні характеристики та результати апробації у клінічній практиці. Бібл. 22, рис. 6, табл. 1. Ключові слова: термоелектричний прилад, термоелектричне охолодження, лікування захворювань шкіри, дерматологія, косметологія.

Вступ

Згідно даних експериментальних та клінічних досліджень, вплив температурних чинників є одним з ефективних методів лікування багатьох захворювань людини, у тому числі й шкіри [1-5]. Проте, більшість технічних пристроїв, які нині використовують для температурного впливу у медичній практиці, є громіздкими, без належних можливостей регулювання температури та відтворення термічних режимів. Для досягнення низьких температур у більшості випадків використовують хлоретил чи системи з рідким азотом, які мають ряд недоліків, що значно обмежують можливості їх використання у дерматологічній та косметологічній практиці [1-9].

Вирішити цю проблему дає можливість використання термоелектричного охолодження [10-15], яке має ряд переваг перед традиційними методами температурного впливу. Існуючі

термоелектричні прилади використовують у різних галузях науки і техніки, зокрема в медицині. Конструктивна пластичність, надійність, простота в керуванні та можливість точного регулювання температури створюють сприятливі умови для їх широкого практичного застосування у медичній практиці. Зокрема, у дерматології та косметології термоелектричні прилади є перспективними для проведення кріомасажу з метою прискорення регресу елементів шкірної висипки і стимуляції обмінних процесів у шкірі при різних дерматозах, а також для проведення кріоместрукції новоутворень шкіри, виморожування бородавок, папілом тощо [3, 5]. Створені до цього часу термоелектричні прилади для лікування захворювань шкіри зазвичай мають діапазон робочих температур (- $30 \div +5$) °C [11-15]. Таких температур у більшості випадків достатньо для комплексного лікування різноманітних захворювань шкіри [16-21], однак не достатньо для проведення кріодеструкції патологічних змін та новоутворень шкіри.

Тому *метою даної роботи* є розробка конструкції і виготовлення термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри з розширеним діапазоном робочих температур $(-50 \div 0)$ °C та апробація приладу у клінічній практиці.

Конструкція і технічні характеристики приладу

В Інституті термоелектрики НАН та МОН України в рамках договору про співробітництво з ВДНЗУ «Буковинський державний медичний університет» МОЗ України було розроблено термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри (рис.1) [22]. Технічні характеристики приладу наведено у таблиці 1.



Рис. 1. Термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри: 1 – термоелектричний блок охолодження, 2 – робочий інструмент

<u>Таблиця</u>

N⁰	Технічні характеристики приладу	Значення параметрів, одиниці вимірювання
1.	Діапазон робочих температур	(-50 ÷ 0) °C
2.	Точність підтримання температури	± 1 °C
3.	Час виходу приладу на температурний режим	10 хв
4.	Напруга живлення приладу змінним струмом	$(220 \pm 10) B$
5.	Споживна потужність приладу	200 Вт
6.	Габаритні розміри термоелектричного блоку охолодження	(135 × 120 × 110) мм
7.	Габаритні розміри робочого інструменту	(215 × 23 × 18.5) мм
8.	Вага термоелектричного блоку охолодження	1.5 кг
9.	Вага робочого інструменту	0.08 кг
10.	Час безперервної роботи приладу	8 год

Технічні характеристики приладу

Прилад складається з двох основних функціональних вузлів (рис. 1): термоелектричного блоку охолодження 1 та комплекту робочих інструментів 2 зі змінними наконечниками різної конфігурації. Причому робочі інструменти приладу не з'єднані та функціонально незалежні від термоелектричного блоку охолодження. У свою чергу, термоелектричний блок охолодження складається з таких елементів: корпус, високоефективні двокаскадні термоелектричні модулі "Алтек-2", камера охолодження для робочих інструментів, рідинні теплообмінники, теплоізоляція та комплект притискних пластин. Відвід тепла з гарячих сторін термоелектричних модулів здійснюється за допомогою двох рідинних теплообмінників. Електричне живлення термоелектричного блоку охолодження здійснюється від блоку живлення.

Робочі інструменти приладу (рис.1) містять вбудовані електронні термометри з автономним джерелом живлення для візуального контролю температури під час терапевтичних процедур. До нижньої частини робочих інструментів приріплені циліндричні мідні насадки різної конфігурації, внутрішній об'єм яких заповнений рідиною з високою теплоємністю. Це дає можливість почергово упродовж 2–5 хвилин проводити сеанси необхідних терапевтичних маніпуляцій, після чого робочий інструмент замінюється на наступний охолоджений. Слід зазначити, що робочі інструменти приладу піддаються стерилізації та є безпечними для подальшого багаторазового використання. Наявність змінного комплекту робочих інструментів забезпечує безперервну роботу термоелектричного приладу упродовж тривалого часу. При цьому істотним є те, що робочий інструмент набагато легший та малогабаритний порівняно з аналогами і не містить електричних з'єднань із блоками керування та живлення. Такий прилад дає можливість із високою точністю контролювати температуру кріотермічного впливу на відповідні ділянки шкіри пацієнта під час терапевтичних маніпуляцій.

Блок-схему термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри наведено на рис. 2, де 1 – камера охолодження, 2 – двокаскадні термоелектричні модулі Пельтьє, 3 – рідинні теплообмінники, 4 – корпус, 5 – блок живлення, 6 – електричне клемне з'єднання, 7 – штуцерне

рідинне з'єднання, 8 – водопровідна мережа. Використання у конструкції приладу рідинної системи охолодження гарячих сторін термоелектричних модулів Пельтьє дає можливість розширити діапазон робочих температур приладу до (-50 ÷ 0) °C.



Рис. 2. Блок-схема термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри: 1 – камера охолодження, 2 – двокаскадні термоелектричні модулі Пельтьє, 3 – рідинні теплообмінники,4 – корпус, 5 – блок живлення, 6 – електричне клемне з'єднання, 7 – штуцерне рідинне з'єднання, 8 – водопровідна мережа

Принцип роботи приладу

Принцип роботи приладу полягає в охолодженні робочих інструментів за допомогою термоелектричних модулів Пельтьє. Охолодженим робочим інструментом здійснюється температурний вплив на відповідні ділянки шкіри людини. До переваг такого приладу слід віднести: наявність електронних термометрів робочих інструментів, відсутність з'єднання робочих інструментів з блоком охолодження та невеликі габаритні розміри робочих інструментів приладу.

Охолодження робочих інструментів відбувається у термоелектричному блоці охолодження на основі термоелектричних модулів Пельтьє, тепло від гарячих сторін яких відводиться за допомогою охолоджуючої рідини, що протікає через рідинні теплообмінники. Для цього запропонований прилад з'єднаний з центральним водопостачанням. Прилад дає можливість підтримувати температуру робочих інструментів у діапазоні (-50 ÷ 0) °С, що дає можливість проводити кріодеструкцію дефектів шкіри та комплексне лікування різноманітних захворювань шкіри.

Вказаний прилад простий, компактний та надійний в експлуатації, що дає можливість лікарю або медичному працівнику користуватися ним без спеціальної підготовки, попередньо ознайомившись з інструкцією. Тому застосування такого приладу можливе як в державних медичних закладах, так і в приватній практиці. Впровадження такого приладу у медичну практику надасть медикам ефективний метод комплексного лікування дерматологічних захворювань і косметологічних дефектів. Такий прилад може бути рекоменований для практичного застосування у дерматологічній та косметологічній практиці як в Україні, так і закордоном.

Результати клінічного застосування приладу

З метою визначення ефективності створеного термоелектричного приладу та розробки методик його застосування було проведено його клінічну апробацію у комплексному лікуванні захворювань шкіри із залученням співробітників кафедри дерматовенерології ВДНЗУ «Буковинський державний медичний університет» МОЗ України в рамках договору про співробітництво. Попередні результати клінічних випробувань приладу свідчать про його високу перспективність у медичній практиці.

Кріотерапія

Під спостереженням перебували 43 пацієнти (31 жінка, 12 чоловіків) віком від 19 до 58 років, з них у 22 осіб діагностовано вугри звичайні (акне), у 21 – розацеа. У процесі лікування пацієнти були розподілені на 2 подібні групи за статтю, віком і діагнозом: першу (порівняльну) склали 21 особа, яким призначали стандартизовану терапію дерматозів, а другу (основну) – 22 пацієнти, яким у комплексній терапії застосовували метод кріомасажу із використанням розробленого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри. Статистичну обробку результатів досліджень проводили на персональному комп'ютері із використанням пакетів ліцензованих програм «Microsoft Excel» та «STATISTICA 6.0» StatSoft Inc, для оцінки вірогідності різниці показників використовували t-критерій Стьюдента, різницю показників вважали вірогідною за р<0,05. Для оцінки характеру зв'язків між показниками застосовували непараметричний дисперсійний аналіз Фрідмана з визначенням χ -квадрату (χ^2), залежність між показниками вважали вірогідною, якщо значення χ -квадрату перевищувало критичне. Приклади клінічного застосування термоелектричного приладу наведено нижче.

Вугри звичайні (акне). Серед обстежених пацієнтів у 22 осіб було діагностовано вугри звичайні, з них у 18 – клінічні прояви акне середньої тяжкості, у 4 – тяжка форма акне. Всім пацієнтам було призначено стандартну терапію дерматозу, яка включала засоби системної та зовнішньої дії. Після регресу пустульозних акне (гнійничкової висипки) з метою прискорення вирішення запальних інфільтративних проявів елементів вугрової висипки та попередження розвитку пост-акне 11 пацієнтам (основна група), з яких у 9 осіб попередньо було діагностовано акне середньої тяжкості, у 2 – тяжку форму акне, додатково застосовували метод кріомасажу із використанням термоелектричного приладу. Сеанси кріомасажу хворим на вугри звичайні призначали по 20-30 сек 3-4 рази на кожне поле (за загальної експозиції – до 7-8 хв) щоденно впродовж 5-7 днів та через день наступні 10-12 днів (всього на курс – 10-12 процедур). Згідно аналізу динаміки регресу елементів висипки, які оцінювали через 3 місяці після завершення курсу лікування, істотно кращі результати лікування було відзначено у пацієнтів з акне основної групи, яким додатково застосовували метод кріомасажу із використанням термоелектричного приладу.



Рис.3. Пацієнтка М., 23 роки. Діагноз: Вугри звичайні (акне), середньої тяжкості (до та через 3 місяці після лікування). Так, серед 11 пацієнтів з акне основної групи стан клінічного одужання чи легкі прояви вугрової хвороби відзначено в 9 осіб, середньої тяжкості – у 2 пацієнтів (у групі порівняння відповідно – у 4 та 7 осіб). При проведенні непараметричного дисперсійного аналізу Фрідмана встановлено, що між кількістю пацієнтів із досягненням стану клінічного одужання чи легкими прояви акне та кількістю пацієнтів із акне середньої тяжкості через 3 місяці після стандартного лікування та комплексної терапії із застосуванням сеансів кріомасажу термоелектричним приладом є статистично вірогідна залежність (розрахункове значення $\chi^2 = 4,0$ за критичного його значення – 3,84).

Розацеа (вугри рожеві). Серед обстежених осіб у 21 пацієнта було діагностовано розацеа (вугри рожеві), з них у 12 – папуло-пустульозу, а в 9 осіб – еритематозно-телеангієктатичну форму дерматозу. Всім хворим було призначено стандартну терапію розацеа, яка включала засоби системної та зовнішньої дії, а у комплексній терапії 11 пацієнтів (основна група) додатково застосовували метод кріомасажу із використанням розробленого термоелектричного приладу. Метод кріомасажу призначали 5 пацієнтам із еритематозно-телеангієктатичною формою дерматозу з перших днів лікування, а 6 пацієнтам із папуло-пустульозною формою – після регресу гнійничкових елементів висипки (на 7-10 день після початку лікування). Сеанси кріомасажу із застосуванням термоелектричного приладу пацієнтам із розацеа основної групи проводили по 20-30 сек 3-4 рази на кожне поле (за загальної експозиції – до 10 хв) щоденно впродовж 5 днів, а наступні 10-12 днів – через день (всього на курс – 10-12 процедур).

Для оцінки дерматологічного статусу у хворих на розацеа до і після їх лікування застосовували шкалу діагностичної оцінки розацеа (ШДОР), яка включає суму балів виразності клінічних проявів дерматозу: еритеми (0 – відсутність еритеми; 1 – легка еритема; 2 – помірна; 3 – виразна еритема); визначення кількості папул і пустул (0 – до 10 елементів; 1 – від 11 до 20; 2 – від 21 до 30; 3 – понад 30 елементів); наявність телеангіектазій (0 – відсутність; 1 – телеангіектазії займають менше 10% обличчя; 2 – від 11% до 30%; 3 – понад 30%); сухість шкіри та лущення (0 – сухість відсутня; 1 – слабка; 2 – сухість помірна з незначним лущенням; 3 – сильна з виразним лущенням); відчуття печіння та поколювання (0 – відсутність; 1 – легке; 2 – помірне; 3 – сильне); наявність набряку обличчя (0 – набряк відсутній; 1 – слабкий; 2 – помірний; 3 – виразний). Згідно клінічних спостережень впродовж 3 місяців від початку лікування, істотно кращі результати терапії було відзначено у пацієнтів із розацеа основної групи, яким додатково застосовували метод кріомасажу із використанням розробленого термоелектричного приладу (рис.4).



Рис.4. Пацієнтка В., 53 років. Діагноз: Розацеа, еритематозно-телеангіектатична форма, (до та через 3 місяці від початку лікування).

Як засвідчили результати клінічного спостереження, позитивна динаміка клінічних проявів розацеа після лікування була відзначена у пацієнтів обох груп, однак більш істотне зменшення показника ШДОР було відзначено у пацієнтів основної групи як порівняно з його початковими значеннями до лікування (в 2.64 раза, *p* < 0,001), так і відносно значень показника ШДОР після лікування у хворих порівняльної групи (відповідно: в 1.57 раза, *p* = 0.007).

Кріодеструкція

Також проведено клінічну апробацію застосування розробленого термоелектричного приладу для проведення кріодеструкції вірусних бородавок із застосуванням спеціальних насадок, робоча поверхня яких відповідає площі уражених ділянок шкіри. Результати застосування створеного термоелектричного приладу з розширеним діапазоном робочих температур із максимальним охолодженням до -50 °C, представлено на рис.5 і рис.6.



Рис.5. Пацієнт М., 26 років. Діагноз: Бородавка звичайна (вульгарна) (до та після кріодеструкції).



Рис.6. Пацієнт С., 19 років. Діагноз: Бородавка підошовна (до та після кріодеструкції).

Слід зазначити, що всі пацієнти перенесли застосування сеансів кріомасажу чи кріодеструкції із використанням розробленого термоелектричного приладу для лікування

захворювань шкіри добре, без побічних реакцій чи ускладнень.

Отже, як свідчать результати проведених досліджень, створений термоелектричний прилад із розширеним діапазоном робочих температур $(-50 \div 0)$ °C є ефективним для проведення кріодеструкції дефектів шкіри, зокрема бородавок звичайних і підошовних, а також для проведення кріомасажу у комплексній терапії хронічних захворювань шкіри (вугри звичайні, розацеа), що вказує на його перспективність та доцільність для широкого використання як у косметологічній, так і в дерматологічній практиці для підвищення ефективності лікування хронічних дерматозів.

Висновки

- 1. Розроблено конструкцію та виготовлено термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри, що має розширений діапазон робочих температур (-50 ÷ 0) °C та візуальний контроль температури охолоджуючих робочих інструментів під час проведення терапевтичних процедур.
- 2. Проведено клінічну апробацію та встановлено терапевтичну ефективність і безпечність використання створеного термоелектричного приладу із розширеним діапазоном робочих температур (-50 ÷ 0) °C для лікування захворювань шкіри у дерматології (вугри звичайні, розацеа) та косметології (бородавки звичайні, підошовні), що дає можливість істотно підвищити ефективність лікування таких пацієнтів.
- 3. Результати проведених досліджень вказують на перспективність та доцільність застосування розробленого термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри у дерматологічній та косметологічній практиці.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Л.И. Анатычук // Справочник. -К.: Наук. думка. - 1979. - 768 с.
- 2. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии. Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
- 3. Біловол А.М., Ткаченко С.Г. Медична косметологія. Вінниця: Нова книга, 2012. 383 с.
- 4. Грищенко В.И., Сандомирский Б.П., Колонтай Ю.Ю. Практическая криомедицина. К.: Здоровье. – 1987. – 248 с.
- 5. Дерматологія, венерологія: підручник / За ред. В.І. Степаненка. К. : КІМ, 2012. 848 с.
- 6. Задорожный Б.А. Криотерапия в дерматологии (Библиотека практического врача). К.: Здоров'я, 1985. –72 с.
- 7. Машкиллейсон А.Л. Лечение кожных болезней. М.: Крон-Прес. 2000. 250 с.
- 8. Земсков В.С. Гасанов Л.И. Низкие температуры в медицине. К.: Наук. думка, 1988. 278с.
- 9. Папий Н.А. Медицинская косметика: Справочник. 3-е изд., перераб. и доп. Минск: Беларусь, 2002. 238 с.
- 10. Анатичук Л.І., Кушнерик Л.Я. Прилад для лікування шкіри // Патент UA 8462. 2005.
- 11. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Мочернюк Ю.М. Термоелектричний прилад для лікування шкіри // Термоелектрика. 2009. № 4. С. 90-96.
- Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Про використання термоелектричного охолодження в дерматології та косметології // Термоелектрика. – № 3. – 2015. – С. 57-71.

- Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Про перспективи використання термоелектрики для лікування захворювань шкіри холодом // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 5, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. – С. 67-72.
- 14. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я., Перепічка М.П. Сучасні методи кріотерапії в дерматологічній практиці // Клінічна та експериментальна патологія. Том XVI. №1 (59). 2017. С. 150-156.
- 15. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри // Патент UA 104682. 2016.
- 16. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Спосіб комплексного лікування псоріазу в стаціонарній та регресуючій стадіях // Патент UA 107918. 2016.
- 17. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Спосіб комплексного лікування рожевих вугрів (розацеа) // Патент UA 107922. 2016.
- 18. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Спосіб комплексного лікування вугрів звичайних (акне) // Патент UA 108563. 2016.
- 19. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Спосіб комплексного лікування обмежених форм нейродерміту // Патент UA 108580. 2016.
- 20. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Спосіб комплексного лікування пруриго // Патент UA 108581. 2016.
- 21. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Спосіб комплексного лікування верукозних форм червоного плоского лишаю // Патент UA 108582. 2016.
- 22. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Термоелектричний прилад для лікування захворювань шкіри // Патент UA 133595. 2019.

Надійшла до редакції 16.08.2019

Анатычук Л.И., акад. НАН Украины^{1,2} Денисенко О.И., докт. мед. наук., професор³ Кобылянский Р.Р., канд. физ.-мат. наук^{1,2} Степаненко В.И., докт. мед. наук., професор⁴, Свирид С.Г., докт. мед. наук., професор⁴, Степаненко Р.Л., док мед. наук, доцент⁴, Перепичка М.П., канд. мед. наук, доцент³

 ¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatych@gmail.com;* ²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина,
 ³Высшее государственное учебное заведение Украины «Буковинский государственный медицинский университет»,
 МЗО Украины, Театральная площадь, 2, Черновцы, 58002, Украина
 ⁴Национальный медицинский университет имени О.О. Богомольца, бульвар Тараса Шевченко, 13, Киев, 01601, Украина

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ЗАБОЛЕВАНИЙ КОЖИ

В работе приведены результаты разработки термоэлектрического прибора для лечения заболеваний кожи. Разработанный прибор имеет расширенный диапазон рабочих температур (-50 ÷ 0) °C и допускает визуальный контроль температуры охлаждающих рабочих инструментов во время проведения терапевтических процедур. Описаны особенности конструкции прибора, его технические характеристики и результаты апробации в клинической практике. Библ. 22, рис. 6, табл. 1.

Ключевые слова: термоэлектрический прибор, термоэлектрическое охлаждение, лечение заболеваний кожи, дерматология, косметология.

Anatychuk L.I., acad. National Academy of Sciences of Ukraine^{1,2}
 Denysenko O.I., doc.med. sciences., professor³
 Kobylianskyi R.R. . cand. phys.– math. sciences^{1,2},
 Stepanenko V.I., doc.med. sciences., professor⁴,
 Svyryd S.G., doc.med. sciences., professor⁴,
 Stepanenko R.L. doc.med. sciences., dochent⁴
 Perepichka M.P.,cand. Med. Sciences., docent³

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, *e-mail: anatych@gmail.com;*²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine, ³Higher State Educational Institution of Ukraine
"Bukovinian State Medical University" Ministry of Health of Ukraine, 2, Theatre Square, Chernivtsi, 58002, Ukraine, ⁴National Medical University named after O.O. Bohomolets, Taras Shevchenko Boulevard, 13, Kyiv, 01601, Ukraine

THERMOELECTRIC DEVICE FOR TREATMENT OF SKIN DISEASES

The paper presents the results of development of a thermoelectric device for treatment of skin diseases. The developed device has an extended range of operating temperatures $(-50 \div 0)$ °C and visual control of the temperature of cooling work tools during therapeutic procedures. The design features of the device, its technical characteristics and the results of testing in clinical practice are given. Bibl. 22, Fig. 6, table 1.

Key words: thermoelectric device, thermoelectric cooling, treatment of skin diseases,

dermatology, cosmetology.

References

- 1. Anatychuk L.I. (1979). Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook].Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
- 2. Anatychuk L.I. (2003). Termoelektrichesvo. T.2. Termoelektricheskiie preobrazovateli energii. [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters]. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
- 3. Bilovol A.M., Tkachenko S.G. (2012). *Medychna kosmetologiia [Medical cosmetology]*. Vinnytsia: Nova knyha [in Ukrainian].
- 4. Hryshchenko V.I., Sandomyrskyi B.P., Kolontai Yu.Yu. (1987). *Prakticheskaia kriomeditsina* [*Practical cryomedicine*]. Kyiv: Zdorovie [in Russian].
- 5. Dermatology, venerology. Textbook. (2013). Prof. V.I.Stepanenko (Ed.). Kyiv: KIM.
- 6. Zadorozhnyi B.A. (1985). Krioterapiia v dermatologii (Biblioteka practicheskogo vracha). [Cryotherapy in dermatology (Library of practicing physician)]. Kyiv: Zdorovie [in Russian].
- 7. Mashkilleison A.L. (2000). Lecheniie kozhnykh boleznei [Treatment of skin diseases]. Moscow: Kron-Press [in Russian].
- 8. Zemskov V.S., Gasanov L.I. (1988). Nizkiie temperatury v meditsine [Low temperatures in medicine]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
- 9. Papii N.A. (2002). *Meditsinskaia kosmetika*. *Spravochnik [Medical cosmetics. Handbook]*. (3d revised edition). Minsk: Belarus [in Russian].
- 10. Patent of Ukraine 8462 (2005). Anatychuk L.I., Kushneryk L.Ya. Device for treatment of skin [in Ukrainian].
- 11. Anatychuk L.I., Kobylianskyi R.R., Mocherniuk Yu.M. (2009). Thermoelectric device for tratment of skin. *J.Thermoelectricity*, 4, 90-96.
- 12. Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya. (2015). On the use of thermoelectric cooling in dermatology and cosmetology. *J. Thermoelectricity*, 3, 57-71.
- Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya. (2016 Pro perspektyvy vykorystannia termoelektryky dlia likuvannia zakhvoriuvan shkiry kholodom [On the prospects of using thermoelectricity for treatment of skin diseases with cold]. Naukovy visnyk Chernivetskogo universitetu: zbirnyk naukovykh ptrats. Fizyka. Elektronika - Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Collection of Scientific Papers. Physics. Electronics, 5, 1, 67 – 72 [in Ukrainian].
- 14. Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya., Perepichka M.P. (2017). Modern methods of cryotherapy in dermatological practice. *Klinichna ta etsperymentalna patologiia- Clinical and Experimental Pathology*, XVI, 1 (59), 150-156 [in Ukrainian].
- 15. *Patent of UA 104682* (2016). Anatychuk L.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. Thermoelectric device for treatment of skin diseases [in Ukrainian].
- 16.*Patent of UA 107918* (2016). Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. Method for complex treatment of psoriasis in the stationary and regressing stages [in Ukrainian].
- 17. *Patent of UA 107922* (2016). Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. Method for complex treatment of rosacea [in Ukrainian].
- 18. *Patent of UA 108563* (2016). Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. Method for complex treatment of acne [in Ukrainian].
- 19. *Patent of UA 108580* (2016). Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. Method for complex treatment of limited forms of neurodermatitis [in Ukrainian].
- 20.*Patent of UA 108581* (2016). Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. Method for complex treatment of prurigo [in Ukrainian].
- 21.*Patent of UA 108582* (2016). Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. Method for complex treatment of verrucous flat red lichen [in Ukrainian].
- 22. Patent of UA 133595 (2019). Anatychuk L.I., Kobylianskyi R.R. Thermoelectric device for treatment of skin diseases [in Ukrainian].

Submitted 16.08.2019

УДК 537.32

Анатичук Л.І., акад. НАН України^{1,2} Вихор Л.М., докт. фіз.-мат. наук¹, Мицканюк Н.В.^{1,2}

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна; *e-mail: anatych@gmail.com*²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна

КОНТАКТНИЙ ОПІР ЗУМОВЛЕНИЙ ПОТЕНЦІАЛЬНИМ БАР'ЄРОМ НА ГРАНИЦІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ З МЕТАЛОМ

Розглянуто теоретичні аспекти оцінювання величини електричного опору, який зумовлений переходом носіїв заряду через потенціальний бар'єр на границі між термоелектричним матеріалом і металом. Розраховані температурні залежності питомого опору границі для термоелектричних віток з матеріалів на основі Bi₂Te₃ з нанесеними антидифузійними шарами нікелю. Встановлено, що величина опору границі в таких вітках змінюється з температурою від 0.5·10⁻⁷ до 2.5·10⁻⁷ Ом см². Показано, що зменишти опір границі можна шляхом підвищення концентрації носіїв заряду в ультратонкому приконтактному з нікелем шарі термоелектричного матеріалу за рахунок легування. Встановлено, що підвищення концентрації легуючих домішок в приконтактній зоні на один порядок відносно її оптимального значення призводить до зменшення електричного опору границі на два порядки. За цих умов величина опору наближається до мінімально можливого значення, і становить 10⁻⁹ Ом см². Бібл. 35, рис. 6, табл.. 1.

Ключові слова: контакт термоелектричний матеріал - метал, потенціальний бар'єр, електричний опір границі.

Вступ

Ефективність термоелектричних модулів в основному визначається добротністю напівпровідникових матеріалів, з яких виготовляються вітки термоелементів. Але ефективність реального термоелемента істотно залежить від величини електричного опору контакту напівпровідникового матеріалу з металевими комутаційними шарами [1-3], які з'єднують термоелектричні вітки модуля. Тепло Джоуля, яке виділяється в зоні контакту, зменшує енергетичну ефективність термоелектричних перетворювачів і призводить до її залежності від висоти віток термоелементів [4]. Негативний вплив контактного опору на характеристики термоелектричних пристроїв особливо відчувається в умовах мініатюризації віток термоелементів, коли товщина перехідного контактного шару між термоелектричним матеріалом (TEM) і металом стає співмірною з висотою вітки термоелементу, а контактний опір – співмірним з опором самої вітки [5, 6].

Мініатюризація термоелектричних перетворювачів енергії є сучасним напрямком їх вдосконалення, спрямованим в першу чергу на скорочення витрат термоелектричних матеріалів і

здешевлення за рахунок цього термоелектричних модулів [6-12]. Тому зменшення величини контактного опору для підвищення енергетичної ефективності термоелектричних перетворювачів в умовах мініатюризації є актуальним завданням.

У роботі [13] була розглянута модель структури контакту ТЕМ-метал. Було показано, що контактний опір формують дві основні його складові. Це, по-перше, електричний опір перехідного шару на межі між напівпровідниковим матеріалом і металом. Цей опір залежить від таких факторів, як взаємна дифузія атомів або молекул контактуючих матеріалів, їх хімічна взаємодія, в результаті якої утворюються нові фазові [14,15] та навіть багатошарові [16, 17] мікроструктури. Також впливають неідеальність межі поділу ТЕМ-метал, яка зумовлюється шорсткістю, хімічною забрудненістю поверхні вітки перед нанесенням на неї металу, та інші фактори [18 – 20]. Сучасні технології виготовлення контактів ТЕМ-метал, зокрема у мікромодулях, шляхом напилення, хімічного осаду антидифузійних металічних шарів на очищені, шліфовані і спеціально оброблені торці термоелектричних віток дозволяють зменшити до мінімуму висоту перехідного шару, а отже і його електричний опір, та отримати фактично "ідеальну" (без перехідного шару) границю ТЕМ-метал. Але різка відмінність енергетичних зонних структур напівпровідника і металу призводить до утворення потенціального бар'єру на границі ТЕМ-метал [21]. Потенціальний бар'єр перешкоджає руху носіїв струму через границю і є причиною другої складової контактного опору, яку прийнято називати електричним опором границі [22, 23].

Мета цієї роботи — розглянути теоретичні методи оцінювання опору границі ТЕМ-метал та чинники, які впливають на цей опір, розрахувати опір, пов'язаний з потенціальним бар'єром, для термоелементів з традиційних матеріалів на основі Bi_2Te_3 та визначити способи зменшити опір границі до мінімально можливої величини.

Методи розрахунку електричного опору границі ТЕМ-метал

Методи розрахунку електричного опору, пов'язаного з переходом носіями струму границі поділу напівпровідник-метал описані в роботах [21 – 27]. Розглянемо основні результати, цих робіт і застосуємо їх для розрахунку питомого, тобто віднесеного до одиниці площі, опору границі ТЕМ-метал.

Для прикладу розглянемо контакт металу з напівпровідником *n*-типу провідності для випадку такої полярності струму, коли електрони рухаються з металу в напівпровідник. Коли метал стикається з напівпровідником, то внаслідок відмінності між їх рівнями Фермі виникає контактна різниця потенціалів, яка викривлює енергетичні зони напівпровідника [26]. Якщо відмінність між рівнями Фермі така, що частина електронів з металу переходить в напівпровідник, то в напівпровіднику біля границі створюється так званий антизапірний шар і зони викривлюються вниз (рис.1а). Очевидно, що такий контакт не перешкоджатиме руху електронів. Якщо ж відмінність між рівнями Фермі така, що біля границі частина електронів перейде з напівпровідника в метал, то утворюється запірний шар, зони вигибаються вверх (рис.1б) і створюється потенціальний бар'єр [27] для електронів, які рухаються з металу в напівпровідник. Як зазначалося цей бар'єр і є причиною електричного опору границі.

Діаграма енергетичних зон контакту ТЕМ-метал за наявності потенціального бар'єра показана на рис. 2. На цьому рисунку $E_b = \varphi_m - \chi_n - \Delta \varphi_b$ – висота потенціального бар'єру, φ_m – робота виходу електронів в металі, χ_n – спорідненість електронів напівпровідника, $\Delta \varphi_b$ – енергія зниження бар'єру внаслідок неідеальності контакту метал-напівпровідник.

Електричний опір границі залежить від механізму проходження носіями заряду через потенціальний бар'єр. Носії заряду можуть долати потенціальний бар'єр шляхом термоіонної емісії над бар'єром (thermionic emission TIE), або тунелювання крізь бар'єр. Розрізняють два типа тунелювання: тунельне проходження носіїв з енергіями, близькими до енергії Фермі в напівпровіднику, так звана польова емісія (field emission FE) і тунелювання носіїв з більш високими енергіями, так звана термопольова емісія (thermionic-field emission TFE) (рис. 2) [27].



Рис. 1. Викривлення енергетичних зон напівпровідника в зоні контакту з металом. а) антизапірний шар, б) запірний шар.



Рис.2. Діаграма енергетичних зон контакту металу з термоелектричним матеріалом n-типу провідності. Механізми проходження електронів через потенціальний бар'єр: FE - польова емісія, TFE - термопольова емісія, TIE — термоіонна емісія.

Критерієм механізму проходження носіїв вважається відношення теплової енергії kT до параметра E_{00} , який був запропонований Падовані та Стреттоном [28] і визначається як

$$E_{00} = \frac{e\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_d}{m^* \varepsilon_s \varepsilon_0}},\tag{1}$$

де e – заряд електрона, N_d – концентрація домішок в напівпровіднику, m^* – ефективна маса носіїв заряду, ε_0 – діелектрична константа, ε_s – відносна діелектрична проникливість напівпровідника. За умов високих температур у слабо легованих напівпровідниках, коли $kT/E_{00} \approx 1$, переважає

механізм термоемісії, без тунелювання. Для сильно легованого (виродженого) напівпровідника за низьких температур $kT/E_{00} \approx 1$, переважає польова емісія FE. Коли $kT/E_{00} \approx 1$, діє механізм термопольової емісії TFE.

У випадку термоемісії співвідношення для оцінки величини питомого опору границі *r*_b отримується на основі стандартних рівнянь термоіонної емісії і має вигляд [21, 25, 27]

$$r_b = \frac{k}{eAT} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right),\tag{2}$$

де $A = \frac{em^*k^2}{2\pi^2\hbar^3}$ – ефективна постійна Річардсона.

У випадках тунельного проходження носіїв для обчислення *r*_b можна скористатися наближеними аналітичними виразами [27-29]:

$$r_b = \frac{k\sin(\pi c_1 kT)}{e\pi AT} \exp\left(\frac{E_b}{E_{00}}\right), \quad \text{коли } kT/E_{00} \approx 1,$$
(3)

$$r_{b} = \frac{k^{2} \cosh(E_{00}/kT) \sqrt{\coth(E_{00}/kT)}}{eA \sqrt{\pi(E_{b} - \varphi_{F})E_{00}}} \exp\left(\frac{E_{b} - \varphi_{F}}{E_{00} \coth(E_{00}/kT)} + \frac{\varphi_{F}}{kT}\right), \text{ коли } kT/E_{00} \approx 1,$$
(4)

де $c_1 = \frac{1}{2E_{00}} \ln \left(\frac{4E_b}{-\varphi_F} \right)$, φ_F – енергії рівня Фермі напівпровідника (φ_F відраховується від дна

зони провідності і для вироджених напівпровідників є від'ємною величиною).

Отже, з аналітичних виразів (2) – (4) зрозуміло, що величина питомого опору r_b границі ТЕМ-метал залежить від температури, висоти потенціального бар'єру E_b і від концентрації домішок в ТЕМ N_d . У режимі термоемісії величина r_b фактично не залежить від концентрації домішок і визначається лише висотою потенціального бар'єру: $r_b \sim \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right)$. У режимі тунелювання до експоненціальної залежності r_b від висоти бар'єру додається залежність від концентрації домішок. Для механізму FE $r_b \sim \exp\left(\frac{E_b}{\sqrt{N_d}}\right)$, а для TFE $r_b \sim \exp\left(\frac{E_b}{\sqrt{\sqrt{N_d}} \coth \frac{E_{00}}{kT}}\right)$ [29]. За умови високої концентрації домішок N_d , коли діє механізм FE, r_b приймає малі значення. Із зменшенням концентрації домішок механізм тунелювання FE змінюється на TFE і переходить в режим термоемісії TE, опір r_b при цьому зростає.

Також з (2) – (4) випливає, що значення r_b будуть малими за умов низьких потенціальних бар'єрів. У роботі [30] досліджено, яких граничних значень може досягати опір r_b . Отримано вираз для оцінки мінімального опору границі r_b min, який має вигляд [30]

$$r_{b\min} = \frac{k}{eAT} \frac{1}{\ln\left[1 + \exp\left(-\varphi_F/kT\right)\right]}.$$
(5)

Для невироджених напівпровідників $\varphi_F \gg kT$, співвідношення (5) трансформується в класичну формулу для обчислення питомого опору антизапірного контакту [25, 30]:

$$r_{b\min} = \frac{k}{eAT} \exp(\varphi_F / kT) = \frac{k}{eAT} \frac{N_c}{N_d} = \frac{(2\pi m^* kT)^{1/2}}{e^2 N_d}, \qquad (6)$$

де $N_c = 2 \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^2}$ – ефективна густина енергетичних станів в зоні провідності.

Для випадку вироджених напівпровідників з $\phi_F < -kT$ [30] вираз для r_{bmin} має вигляд

$$r_{b\min} = \frac{k}{eAT \left[1 + 2\alpha \left(-\varphi_F \right) \right]} \frac{kT}{\left(-\varphi_F \right)},\tag{7}$$

де α – параметр непараболічності зони провідності напівпровідника.

Значення енергії Фермі φ_F , необхідне для оцінювання r_b за формулами (3), (4) та r_{bmin} (5), ϵ розв'язком рівняння електронейтральності, яке для домішкового напівпровідника з концентрацією домішок N_d у припущенні, що всі атоми домішки однократно іонізовані, має вигляд [30, 31]

$$N_c F_{1/2} \left(-\frac{\varphi_F}{kT} \right) = N_d , \qquad (8)$$

де $F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{1 + \exp(x - \eta)} dx$ – інтеграл Фермі.

Отже, щоб отримати низький електричний опір границі ТЕМ-метал необхідно, щоб концентрація домішок у приконтактній області була високою, а висота потенціального бар'єру низькою. Це класичні вимоги до покращення омічності контакту між напівпровідником і металом. Слід мати на увазі, що висота бар'єру E_b залежить від ширини забороненої зони напівпровідника φ_g (рис. 2). Для широкозонних напівпровідників важко добитися хороших омічних контактів. Також у більшості металів, загалом, високе значення роботи виходу φ_m , що теж не сприяє утворенню низьких потенціальних бар'єрів ТЕМ-метал і, відповідно, хороших омічних контактів. Тому для отримання низького опору границі ТЕМ-метал можна рекомендувати традиційні технології покращення омічності контактів [27]. Один із способів – це зробити вузький приконтактний з металом шар термоелектричного матеріалу високолегованим.

Розглянемо результати розрахунку питомого електричного опору границі ТЕМ-метал для класичних термоелементів на основі *Bi*₂*Te*₃ і проаналізуємо вплив підвищеного легування приконтактного шару на величину цього опору.

Результати розрахунку питомого електричного опору границі ТЕМ-метал

Оцінка величини питомого електричного опору границі виконувалася для термоелектричних віток з традиційних матеріалів *Bi*₂*Te*_{2.7}*Se*_{0.3} *n*-типу провідності та *Bi*_{0.5}*Sb*_{1.5}*Te*₃

p-типу, які контактують з нікелевими антидифузійними шарами. Необхідні для розрахунків параметри цих ТЕМ наведені в таблиці.

<u>Таблиця</u>

Параметр	TEM		Посилания
	<i>Bi</i> ₂ <i>Te</i> _{2.7} <i>Se</i> _{0.3} <i>n</i> -тип	<i>Bi</i> _{0.5} <i>Sb</i> _{1.5} <i>Te</i> ₃ <i>p</i> -тип	Посилання
Оптимальна концентрація домішок в ТЕМ <i>N_{d opt}</i> , м ⁻³	3·10 ²⁵	2·10 ²⁵	[32]
Маса носіїв заряду <i>m</i> * (<i>m</i> ₀ – маса електрона)	1.25 <i>m</i> 0	0.6 <i>m</i> 0	[32]
Відносна діелектрична проникливість ε	98	62	[23]

Параметри ТЕМ

Щоб оцінити вплив підвищеного легування приконтактного шару TEM, розрахунки проводилися для різних значень концентрації домішок в цьому шарі, яку збільшували на порядок відповідно до її оптимального значення.

Для розрахунку електричного опору границі r_b ТЕМ-метал перш за все необхідно визначитися з механізмом проходження носіїв заряду через потенціальний бар'єр. Для цього розраховувався параметр Падовані–Стреттона E_{00} (1), причому температурна залежність ефективної маси m^* і діелектричної проникливості не враховувалася. Температурні залежності безрозмірного критерію kT/E_{00} механізму проходження бар'єру для різних значень концентрації домішок N_d в приконтактному шарі ТЕМ n- і p-типу провідності показані на рис. Зa. З даних рисунку випливає, що в діапазоні температур 200 – 350 К за умови оптимальної концентрації домішок $N_{d \ opt}$ для термоелектричної вітки n-типу $kT/E_{00} > 1$, а для вітки p-типу – $kT/E_{00} \sim 1$. Якщо приконтактна концентрація домішок, а отже і носіїв заряду, буде величиною порядку 10^{26} м⁻³, то для n- вітки $kT/E_{00} \sim 1$, а для p- вітки $kT/E_{00} < 1$. Отже для розрахунку електричного опору границі вітки n-типу з оптимальною концентрацією домішок доцільно скористатися співвідношенням (2), справедливим для ТІЕ механізму проходження бар'єру, а для вітки з концентрацією домішок в приконтактному шарі порядку 10^{26} м⁻³ – формулою (4) для ТFE механізму. У випадку вітки p-типу з оптимальною концентрацією застосовувалася формула (4), а для підвищених концентрацій – формула (3) для FE механізму подолання бар'єру.

Також для розрахунків необхідно попередньо визначити величину енергії Фермі φ_F в ТЕМ і висоту потенціального бар'єру E_b . Розраховані на основі рівняння (8) температурні залежності

безрозмірної енергії Фермі ϕ_F/kT для ТЕМ на основі Bi_2Te_3 з різною концентрацією домішок показані на рис. Зб і були використані для розрахунку опору границі r_b для контактів цих ТЕМ з нікелем.



Рис.3. Температурні залежності безрозмірного критерію kT/E_{00} механізму проходження бар'єру (а) та безрозмірної енергії Фермі φ_F/kT (б) для TEM Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} п-типу провідності (суцільні лінії) та Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ p-типу (пунктирні лінії). Концентрація домішок N_d в приконтактному шарі TEM: 1 – оптимальна концентрація в TEM, $2 - N_d = 10^{26} \text{ м}^3$, $3 - N_d = 1.5 \cdot 10^{26} \text{ м}^3$, $4 - N_d = 2 \cdot 10^{26} \text{ м}^3$.

Оцінити висоту потенціального бар'єру можна за простими співвідношеннями, а саме для границі метал-напівпровідник *n*-типу $E_b = \varphi_m - \chi_n$, для границі метал-напівпровідник *p*-типу $E_b = \varphi_g - (\varphi_m - \chi_p)$ [27]. Але ці співвідношення ніколи практично не задовольняються [27]. Це зумовлено такими основними причинами, як наявність контактного зазору між металом і напівпровідником, існування приконтактних енергетичних станів, пониження висоти бар'єру внаслідок сил зображень та ін. Тому висота бар'єру ТЕМ-метал повинна визначатися експериментально. У роботі [33] наведені потенціальні бар'єри між окремими металами і напівпровідниками. Показано, що висота бар'єрів $E_b \leq 0.1$ еВ, включаючи і бар'єр границі між двома ТЕМ Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 ($E_b=0.035$ еВ). У [22] для бар'єрів Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 з металом було прийнято $E_b = 0.1$ еВ. У [34] для контактів між Ni і твердими розчинами ($Bi_sSb_2(Se_s,Te_3)$ запропоновано

значення висоти бар'єру $E_b = 0.13$ eB, яким ми скористалися для обчислення електричного опору границі між нікелем і ТЕМ на основі Bi_2Te_3 .

Температурні залежності електричного опору границі $r_b(T)$, розраховані для різних концентрацій легуючих домішок в приконтактному шарі, показані на рис. 4. Із пониженням температури від 350К до 200 К за умов оптимальної концентрації домішок в ТЕМ величина r_b зростає від 0.5·10⁻⁷ до 2.5·10⁻⁷ Ом·см². Із підвищенням концентрації домішок питомий опір границі різко зменшується і фактично не залежить від температури.



Рис. 4. Температурні залежності питомого опору границі r_b для контактів нікелю з TEM Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} птипу провідності (суцільні лінії) та Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ p-типу (пунктирні лінії), розраховані для різних концентрацій легуючих домішок N_d в приконтактному шарі TEM:

1 – оптимальна концентрація в ТЕМ, $2 - N_d = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $3 - N_d = 1.5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $4 - N_d = 2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$.

На рис. 5 наведені температурні залежності мінімального питомого опору $r_{b\ min}(T)$ бар'єру TEM-Ni, розраховані за співвідношенням (5) для різних значень N_d . $r_b\ min}$ слабо залежить від температури, а порядок величини цього опору становить $10^{-9} - 10^{-10}$ Ом·см². $r_b\ min}$ є граничним значенням, до якого прямує величина опору границі TEM-Ni за умови пониження висоти потенціального бар'єру.



Puc.5. Температурні залежності мінімального питомого опору границі $r_{b min}$ для контактів нікелю з *TEM Bi*₂*T*e_{2.7}*S*e_{0.3} n-muny провідності (суцільні лінії) та Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ p-muny (пунктирні лінії), розраховані для

різних концентрацій легуючих домішок N_d в приконтактному шарі TEM: 1 -оптимальна концентрація в TEM, $2 - N_d = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $3 - N_d = 1.5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $4 - N_d = 2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$.

На рис.6 показані залежності питомого опору границі від концентрації домішок N_d за умов підвищеного легування приконтактного шару. На цьому ж рисунку наведена аналогічна залежність мінімального опору границі. Якщо підвищити концентрацію легуючих домішок в приконтактній зоні ТЕМ на один порядок відносно її оптимального значення, то електричний опір границі зменшується фактично на два порядки. За цих умов його величина r_b наближається до мінімального значення, і її порядок становитиме 10^{-9} Ом·см².



Рис.6. Залежності питомого опору границі r_b від концентрації домішок N_d в приконтактному з нікелем шарі TEM $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ p-типу (1) та $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ п-типу провідності (2) за умови T=300 К. 3 – залежності мінімального питомого опору $r_b _{min}(N_d)$ практично співпадають для TEM p- і п-типу провідності.

Отже створення на границі між матеріалом на основі Bi_2Te_3 і нікелем тонкого приконтактного шару з високою концентрацією носіїв заряду нівелює вплив потенціального бар'єру і зменшує електричний опір границі та контактний опір в цілому. Це підтверджується, зокрема, експериментальними результатами, які описані в роботі [34]. Для отримання таких високолегованих приконтактних шарів застосовують спеціальні технології, наприклад, технологію іонної імплантації домішок [34].

У роботі [35] проаналізовані результати теоретичних і експериментальних досліджень контактного опору у термоелектричних вітках на основі Bi_2Te_3 з анти дифузійними шарами нікелю. Було показано, що величина контактного опору не перевищує значення 5·10⁻⁶ Ом·см². Створення "ідеальних" контактів дозволяє зменшити цю величину до 10⁻⁹ Ом·см². Користуючись термоелектричним пакетом програм середовища Comsol MultyPhysic, ми оцінили вплив контактного опору на ККД термоелектричного перетворювача на основі Bi_2Te_3 з мініатюрними вітками висотою 0.5 мм. Як висновок, було отримано, що покращення технології контактів, яке б дозволило зменшити величину контактного опору з 5·10⁻⁶ Ом·см² до мінімально можливої 10⁻⁹ Ом·см², сприяє підвищенню ККД перетворювача на 20 %.

Висновки

- 1. Запропоновано методи розрахунку електричного опору границі ТЕМ-метал, який виникає внаслідок утворення потенціального бар'єру в зоні контакту термоелектричного матеріалу з металом. Проведено розрахунок температурних залежностей опору границі для термоелектричних віток з матеріалів на основі *Bi*₂*Te*₃ з нанесеними антидифузійними шарами нікелю.
- 2. Встановлено, що опір границі в таких структурах за умов оптимальної концентрації домішок в ТЕМ досягає величини від 0.5·10⁻⁷ до 2.5·10⁻⁷ Ом·см² і залежить від температури.
- 3. Показано, що вплив потенціального бар'єру на границі ТЕМ-метал може бути ефективно знівельований шляхом створення тонкого приконтактного шару з високою концентрацією носіїв заряду за рахунок легування. Для цього потрібні спеціальні технології, наприклад, технологія іонної імплантації домішок.
- 4. Встановлено, що підвищення концентрації легуючих домішок в приконтактній з нікелем зоні ТЕМ на один порядок відносно її оптимального значення призводить до зменшення електричного опору границі фактично на два порядки. За цих умов його величина наближається до мінімально можливого значення, і її порядок становить 10⁻⁹ Ом см², що сприяє підвищенню ККД термоелектричного перетворення енергії на 20 %.

Література

- 1.D.K. Aswal, R. Basu, A. Singh. Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. Energy Convers. Manag. 2016, 114, p. 50-67.
- 2. Анатычук Л.И., Кузь Р.В. Энергетические и экономические показатели термоэлектрических генераторных модулей на основе *Bi-Te* для рекуперации отходов тепла. Термоэлектричество, 2012, №4, с. 75-82.
- 3.И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, О.Е. Нарожная. Контактное сопротивление в составных термоэлектрических ветвях. ФТП, 2017, 51, вып.8, с. 1038-1040.
- 4. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Том 2. Термоэлектрические преобразователи энергии. Киев, Черновцы, Институт термоэлектричества, 2003.
- Semenyuk V.A. Thermoelectric Cooling of Electro-Optic Components. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Edited by D.M. Rowe, London, New York, CRC Taylor&Francis, 2006, p. 58-1 – 58-20.
- 6.V. Semenyuk. Effect of Electrical Contact Resistance on the Performance of Cascade Thermoelectric Coolers. J. Electron. Mater. 2019, 48(4), p. 1870-1876.
- 7.H. Bottner, J. Nurnus, A. Schubert. Miniaturized Thermoelectric Converters, in: Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano., Edited by D.M. Rowe, London, New York, CRC Taylor&Francis, 2006, p.46-1-46-18.
- 8.N.B. Crane, P. Mishra, J. L. Murray, G.S. Nolas. Self-Assembly for Integration of Microscale Thermoelectric Coolers. J. of Electron. Mater. 2009, 38, No.7, p. 1252-1256.
- 9. I-Yu Huang, Jr-Ching Linb, Kun-Dian She et al. Development of low-cost micro-thermoelectric coolers utilizing MEMS technology. Sensors and Actuators, 2008, A 148, p. 176-185.
- C. Navone, M. Soulier, M. Plissonnier, A.L. Seiler. Development of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-Based Thermoelectric Modules by a Screen-Printing Process. J. of Electron. Mater. 2010, 39, No. 9, p. 1755-1759.

- 11. L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, J. H. Correia. Thermoelectric micro converters for cooling and energy-scavenging systems. J. Micromech. Microeng. 2008, 18, p. 064008-1 064008-5.
- 12. Y. Y. Zhou, J. L. Yu. Design optimization of thermoelectric cooling systems for applications in electronic devices. Int. J. Refrig. 2012, 35, p. 1139-1144.
- 13. L.M. Vikhor, L.I. Anatychuk, P.V. Gorskyi. Electrical resistance of metal contact to Bi₂Te₃ based thermoelectric legs. J. of Appl. Phys. 2019, 126, p.164503-1 164503-8.
- 14. H. Jing, Y. Li, L. Xu, and et al. Interfacial Reaction and Shear Strength of SnAgCu/Ni/Bi₂Te₃-Based TE Materials During Aging. Mater. Eng. and Perform. 2015, 24(12), p. 4844-4852.
- L. Chen, D. Mei, Y. Wang, Y. Li. Ni barrier in Bi₂Te₃-based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties. J. Alloys and Comp. 2019, 796, p. 314-320.
- C.-H. Chuang<u>mailto:please_login</u>, Y.-C. Lin, and C.-W Lin. Intermetallic Reactions during the Solid-Liquid Interdiffusion Bonding of Bi₂Te_{2.55}Se_{0.45}Thermoelectric Material with Cu Electrodes Using a Sn Interlayer. Metals, 2016, 6(4), p. 92-97.
- 17. O. D. Iyore, T. H. Lee, R. P. Gupta, and et al. Interface characterization of nickel contacts to bulk bismuth tellurium selenide. Surf. Interface Anal. 2009, 41, p. 440-444.
- 18. R.P. Gupta, R. McCarty, J. Sharp. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi₂Te₃ based thermoelectric devices. J. of Electron. Mater, 2014, 43(6), p. 1608-1612.
- 19. G. Joshi, D. Mitchell, J. Ruedin, and et al. Pulsed-light surface annealing for low contact resistance interfaces between metal electrodes and bismuth telluride thermoelectric materials. J. Mater. Chem. C, 2019, 7, p. 479-484.
- 20. R. P. Gupta, K. Xiong, J. B. White, K. Cho, H.N. Alshareef, B.E. Gnade. Low Resistance Ohmic Contacts to *Bi*₂*Te*₃ Using Ni and Co Metallization. J. of Electrochem. Soc. 157 (6), p. H666-H670.
- 21. Bartkowiak M., Mahan G.D. Heat and electricity transport through interfaces, in: *Recent Trends in Thermoelectric Materials, vol. II, Semiconductors and Semimetals*, vol. 70, Academic Press, New York, 2001, p 245-271.
- 22. Da Silva, L. W., Kaviany, M. Microthermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport. Int. J. of Heat and Mass Transfer, 2004, 47, N 10-11, p. 2417–2435.
- 23. L.M.Vikhor, P.V.Gorskyi. Heat and charge transport at thermoelectric material-metal boundary. J. of Thermoelectricity, 2015, N6, p.5-15.
- 24. Bartkowiak M., Mahan G.D. Boundary Effects in Thin-Film Thermoelctrics. Proc. of Mat. Res. Soc. Symp., 1999, 545, p. 265-272.
- 25. E.H. Rhoderick. Metal-semiconductor contacts. Claredon Press, Oxford, 1978.
- 26. Гольдберг Ю.А. Омический контакт метал-полупроводник AIIIBV: методы создания и свойства. 1994, ФТП, 28, вып.10, с. 1681-1698.
- 27. S.M. Sze, Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- 28. F.A.Padovani, R. Stratton. Field and thermionic-field emission in Schottky barriers. Sol. St. Electron. 1966, 9, p. 695-707.
- 29. A. Y. C. Yu. Electron tunneling and contact resistance metal-silicon contact barriers. Sol. St. Electron. 1970, 13, p. 239-247.
- 30. R.K. Kupka, W.A. Anderson. Minimal ohmic contact resistance limits to n-type semiconductors. J. Appl. Phys. 1991, 69 (6), p.3623-3632.
- 31. Б.М. Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках. Наука, Ленинград, 1970.

- 32. А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский. *Термоэлектрические генераторы.*/ Под ред. А.Р. Регеля. Москва, Атомиздат, 1971.
- 33. Mahan G.D., Woods L.M., Multilayer Thermionic Refrigeration, Phys. Rev. Lett. 1998, 80 (18), p. 4016-4019.
- 34. P.J. Taylor, J.R. Maddux, G. Meissner, R. Venkatasubramanian et al. Controlled improvement in specific contact resistivity for thermoelectric materials by ion implantation. Appl. Phys. Lett. 2013, 103, p. 043902-1 043902-4.
- 35. L.M. Vikhor, L.I. Anatychuk, and P.V. Gorskyi. Electrical resistance of metal contact to *Bi*₂*Te*₃ based thermoelectric legs. J. Appl. Phys. 2019, 126, p. 64503-1 164503-8.

Надійшла до редакції 19.09.2019

Анатичук Л.И., акад. НАН Украины^{1,2} Вихор Л.Н., док. физ.-мат. наук¹, Мицканюк Н.В.^{1,2}

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatych@gmail.com;* ²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

КОНТАКТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМ БАРЬЕРОМ НА ГРАНИЦЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ – МЕТАЛЛ

Рассмотрены теоретические аспекты оценки величины сопротивления, обусловленного переходом носителей заряда через потенциальный барьер на границе между термоэлектрическим материалом и металлом. Рассчитаны температурные зависимости удельного сопротивления границы для термоэлектрических ветвей из материалов на основе Bi₂Te₃ с нанесенными антидиффузионных слоями никеля. Установлено, что величина сопротивления границы в таких ветвях изменяется с температурой от 0.5·10⁻⁷ до 2.5·10⁻⁷ Ом·см². Показано, что уменьшить сопротивление границы можно путем повышения концентрации носителей заряда в ультратонком приконтактном слое термоэлектрического материала за счет легирования последнего. Установлено, что повышение концентрации легирующих примесей в приконтактной зоне на один порядок относительно ее оптимального значения в материале в целом приводит к уменьшению электрического сопротивления границы на два порядка. Библ. 35, рис. 6, табл. 1.

Ключевые слова: контакт термоэлектрический материал – металл, потенциальный барьер, электрическое сопротивление границы.

Anatychuk L.I., acad. National Academy of Sciences of Ukraine^{1,2}

Vikhor L.M., doc. phys. - math. sciences¹, Mitskaniuk N.V.

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

CONTACT RESISTANCE DUE TO POTENTIAL BARRIER AT THERMOELECTRIC MATERIAL-METAL BOUNDARY

The theoretical aspects of estimating the resistance due to carriers passing through a potential barrier at the boundary between thermoelectric material and metal are considered. The temperature dependences of boundary resistivity were calculated for thermoelectric legs of Bi_2Te_3 based materials with the deposited anti-diffusion nickel layers. It was established that the value of boundary resistance in such legs varies with temperature from $0.5 \cdot 10^{-7}$ to $2.5 \cdot 10^{-7}$ Ohm cm². It was shown that boundary resistance can be reduced by increasing carrier concentration in the ultra-thin nickel contact layer of thermoelectric material due to doping. It was established that increasing the concentration of doping impurities in the near-contact zone by one order of magnitude with respect to its optimal value results in decreasing electrical boundary resistance by two orders. Under these conditions, the resistance value approaches minimum possible value and is 10^{-9} Ohm cm². Bibl. 35, Fig. 6, table 1.

Key words: thermoelectric material-metal contact, potential barrier, electrical boundary resistance.

References

- Aswal D.K., Basu R., Singh A. (2016). Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects. *Energy Convers. Manag*, 114, 50-67.
- 2. Anatychuk L.I., Kuz R.V. (2012). The energy and economic parameters of Bi-Te based thermoelectric generator modules for waste heat recovery. *J.Thermoelectricity*, 4, 75-82.
- Drabkin I.A., Osvensky V.B., Sorokin A.I., Panchenko V.P., Narozhnaia O.E. (2017). Kontaktnoie soprotivleniie v sostavnykh termoelektricheskikh vetviakh [Contact resistance in composite thermoelectric legs]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 51 (8), 1038-1040.
- 4. Anatychuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo. Tom 2. Termoelektricheskiie preobrazovateli energii [Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters].* Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
- 5. Semenyuk V.A. (2006). Thermoelectric cooling of electro-optic components. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano.* D.M. Rowe (Ed.). London, New York: CRC Taylor&Francis.
- 6. Semenyuk V. (2019). Effect of electrical contact resistance on the performance of cascade thermoelectric coolers. *J. Electron. Mater*, 48(4), 1870-1876.
- 7. H. Bottner, J. Nurnus, A. Schubert. (2006). Miniaturized thermoelectric converters, in: *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano.* D.M. Rowe (Ed.). London, New York: CRC Taylor&Francis.
- 8. Crane N.B., Mishra P., Murray J. L., Nolas G.S. (2009). Self-assembly for integration of microscale thermoelectric coolers. *J. of Electron. Mater*, 38(7), 1252-1256.

- 9. Huang I-Yu, Linb Jr-Ching, She Kun-Dian, et al. (2008). Development of low-cost micro-thermoelectric coolers utilizing MEMS technology. *Sensors and Actuators*, A 148, 176-185.
- 10. Navone C., Soulier M., Plissonnier M., Seiler A.L. (2010). Development of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-based thermoelectric modules by a screen-printing process. *J. of Electron. Mater*, 39(9), 1755-1759.
- 11. Goncalves L.M., Couto C., Alpuim P., Correia J.H. (2008). Thermoelectric micro converters for cooling and energy-scavenging systems. *J. Micromech. Microeng*, 18, 064008-1 064008-5.
- 12. Y. Y. Zhou, J. L. Yu. (2012). Design optimization of thermoelectric cooling systems for applications in electronic devices. *Int. J. Refrig*, 35, 1139-1144.
- 13. Vikhor L.M., Anatychuk L.I., Gorskyi P.V. (2019). Electrical resistance of metal contact to Bi₂Te₃ based thermoelectric legs. *J. of Appl. Phys*, 126, 164503-1 164503-8.
- 14. Jing H., Li Y., Xu L., et al. (2015). Interfacial reaction and shear strength of SnAgCu/Ni/Bi₂Te₃-based TE materials during aging. *Mater. Eng. and Perform*, 24(12), 4844-4852.
- Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y. (2019). Ni barrier in Bi₂Te₃-based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties. *J. Alloys and Comp*, 796, 314-320.
- 16. Chuang <u>C.-H.mailto:please_login</u>, Lin <u>Y.-C.</u>, Lin <u>C.-W</u>. (2016). Intermetallic reactions during the solid-liquid interdiffusion bonding of Bi₂Te_{2.55}Se_{0.45} thermoelectric material with Cu electrodes using a Sn interlayer. *Metals*, 6(4), 92-97.
- 17. Iyore O. D., Lee T. H., Gupta R. P., et al. (2009). Interface characterization of nickel contacts to bulk bismuth tellurium selenide. *Surf. Interface Anal*, 41, 440-444.
- 18. Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. (2014). Practical contact resistance measurement method for bulk Bi₂Te₃ based thermoelectric devices. *J. of Electron. Mater*, 43(6), 1608-1612.
- 19. Joshi G., Mitchell D., Ruedin J., et al. (2019). Pulsed-light surface annealing for low contact resistance interfaces between metal electrodes and bismuth telluride thermoelectric materials. *J. Mater. Chem. C*, 7, 479-484.
- 20. Gupta R. P., Xiong K., White J. B., Cho K., Alshareef H.N., Gnade B.E. (2010). Low resistance ohmic contacts to *Bi*₂*Te*₃ using Ni and Co metallization. *J. of Electrochem. Soc*, 157(6), H666-H670.
- 21. Bartkowiak M., Mahan G.D. (2001). Heat and electricity transport through interfaces, in: *Recent Trends in Thermoelectric Materials, vol. II, Semiconductors and Semimetals*, vol. 70. New York: Academic Press.
- 22. Da Silva L. W., Kaviany M. (2004). Microthermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 47(10-11), 2417–2435.
- 23. Vikhor L.M., Gorskyi P.V. (2015). Heat and charge transport at thermoelectric material-metal boundary. *J. Thermoelectricity*, 6, 5-15.
- 24. Bartkowiak M., Mahan G.D. (1999). Boundary effects in thin-film thermoelctrics. *Proc. of Mat. Res. Soc. Symp*, 545, 265-272.
- 25. Rhoderick E.H. (1978). Metal-semiconductor contacts. Oxford: Clarendon Press.
- 26. Goldberg Yu.A. (1994). Omicheskii kontakt metall-poluprovodnik AIIIBV: metody sozdaniia i svoistva [Ohmic contact metal- AIIIBV semiconductor: methods of creation and properties]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov Semiconductors*, 28(10), 1681-1698.
- 27. Sze S.M., Ng, Kwok K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. (3rd Ed.). *Hoboken:* John Wiley & Sons, Inc.

- 28. Padovani F.A., Stratton R. (1966). Field and thermionic-field emission in Schottky barriers. *Sol. St. Electron*, 9, 695-707.
- 29. Yu. A. Y. C. (1970). Electron tunneling and contact resistance metal-silicon contact barriers. *Sol. St. Electron*. 13, 239-247.
- 30. Kupka R.K., Anderson W.A. (1991). Minimal ohmic contact resistance limits to n-type semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 69 (6), 3623-3632.
- 31. Askerov B.M. (1970). *Kineticheskiie effekty v poluprovodnikakh [Kinetic effects in semiconductors]*. Leningrad: Nauka.
- 32. Okhotin A.S., Yefremov A.A., Okhotin V.S., Pushkarskiy A.S. (1971). *Termoelektricheskiie* genetatory [Thermoelectric generators]. A.R.Regel (Ed.) Moscow: Atomizdat, 1971.
- 33. Mahan G.D., Woods L.M. (1998). Multilayer thermionic refrigeration. *Phys. Rev. Lett*, 80(18), 4016-4019.
- 34. Taylor P.J., Maddux G.R., Meissner G., Venkatasubramanian R., et al. (2013). Controlled improvement in specific contact resistivity for thermoelectric materials by ion implantation. *Appl. Phys. Lett*, 103, 043902-1 043902-4.
- 35. Vikhor L.M., Anatychuk L.I., Gorskyi P.V. (2019). Electrical resistance of metal contact to *Bi*₂*Te*₃ based thermoelectric legs. *J. Appl. Phys*, 126, 64503-1 164503-8.

Submitted 19.09.2019

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 обгрунтування 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;
- 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 A4, 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;

- о назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами напівжирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретною і по можливості короткою;
- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині українською чи російською (для україномовних та російськомовних авторів відповідно) та англійською мовами;
- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

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

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

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

• таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру; • список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

<u>Статті в журналах</u>

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.

<u>Книги</u>

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

<u>Патенти</u>

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.

<u>Автореферати дисертацій</u>

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].

<u>Книги</u>

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

<u>Патенти</u>

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].