

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

---

№ 1

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*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

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

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

Редактори

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

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

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

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

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

---

Підписано до друку: 26.03.2019 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

## ЗМІСТ

### **Загальні проблеми**

- Ріферт В.Г., Анатичук Л.І., Барабаш П.О., Усенко В.І., Стрикун А.П., Соломаха А.С., Петренко В.Г., Прибила А.В.* Еволюція системи відцентрової дистиляції з термоелектричним тепловим насосом для космічних місій Частина 1. Огляд публікацій з відцентрової дистиляції в період 1990 – 2017 рр 5

### **Теорія**

- Лисько В.В.* Наближення в'язкої рідини при моделюванні процесу екструзії термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$  17

### **Матеріалознавство**

- Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Ромака В.В., Горинь А.М., Коник М.Б., Романів І.М., Рокоманюк М.В.* Особливості структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  28

### **Конструювання**

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Федорів Р.В.* Методика врахування фазового переходу в біологічній тканині при комп'ютерному моделюванні процесу кріодеструкції 49
- Захарчук Т.В., Константинович І.А., Константинович А.В., Форбатюк А.В.* Про ефективність спіральних гіротропних термоелементів у режимі охолодження 63
- Черкез Р.Г.* Вплив сегментування гілок на ефективність проникного термоелемента з матеріалів на основі  $Co-Sb$  69

### **Термоелектричні вироби**

- Анатичук Л.І., Микитюк П.Д., Микитюк О.Ю.* Експериментальні дослідження термоелектричного джерела струму з кільцевою термоелектричною батареєю 77
- Анатичук Л.І., Прибила А.В.* Про ефективність термоелектричних кондиціонерів для транспортних засобів 86



УДК 537.32

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

<sup>1</sup>НТУ «КПІ», вул. Політехнічна, 6, Київ, 03056, Україна;

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

<sup>3</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58000, Україна

## **ЕВОЛЮЦІЯ СИСТЕМИ ВІДЦЕНТРОВОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ З ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ТЕПЛОВИМ НАСОСОМ ДЛЯ КОСМІЧНИХ МІСІЙ**

Частина 1. Огляд публікацій по відцентровій  
дистиляції в період 1990 – 2017 рр.

---

*У статті описано основні результати розробок і випробувань системи багатоступінчастої відцентрової вакуумної дистиляції (СМЕД) з термоелектричним тепловим насосом (ТНР). У цих роботах наведено основні відомості щодо інтегральних характеристик роботи системи, а саме: продуктивності по дистиляту, питомої витрати енергії на одиницю маси одержуваного дистиляту і якості дистиляту при випарюванні (концентруванні) водного розчину NaCl, урини й сумішей – урини з конденсатом, урини з конденсатом і гігієнічною водою. Бібл. 29, табл. 5.*

**Ключові слова:** термоелектрика, тепловий насос, дистилятор.

### **Вступ**

Очищення стічних рідких відходів життєдіяльності людини досить актуальне для успіху тривалих польотів на Місяць і Марс і роботи команд астронавтів, як на цих космічних об'єктах, так і на Міжнародній космічній станції (МКС).

Команда інженерів і дослідників з «Термодистиляція» Со («ТД» Со), КПІ ім. Ігоря Сікорського й Інституту термоелектрики НАН і МОН України (ІТЕ) протягом 2000 – 2009 рр. розробила систему очищення стічних вод методом багатоступінчастої відцентрової вакуумної дистиляції (БВВД) з використанням у якості джерела тепла термоелектричного теплового

насоса (ТТН). Його використання дозволяє значно знизити енергетичні витрати на роботу системи, що робить таку систему конкурентоздатною серед аналогічних систем очищення води космічного призначення.

Метою роботи є аналіз еволюції системи відцентрової дистиляції з термоелектричним тепловим насосом для космічних місій.

### **Характеристики СМЕД з 3-ма ступенями й ТТН.**

Перший прототип системи БВВД мав три ступені дистиляції й був розроблений і виготовлений ще у 80-х роках минулого століття на замовлення НДІХІММАШ (Росія, м. Москва). Коротку інформацію про цей апарат було наведено в [1]. Вона містила відомості про деякі його параметри за продуктивності до 3 л/год.

У публікаціях [2 – 6] також наведено короткі відомості про характеристики дистилятора з 3-ма ступенями. В [2] дано таблиці із наведенням продуктивності дистилятора по очищеній воді ( $G_D = 0.5 - 3.0$  кг/год) і питомій витраті енергії ( $S_{PC}$ ) без інформації про витрати потужності на ТТН ( $W_{TNP}$ ) і ступінь добування води з вихідної рідини.

В [3] наведено розрахункові величини продуктивності дистилятора по очищеній воді  $G_D = f(W_{TNP})$  без наведення методу розрахунків параметрів, ступеня добування води та швидкості обертання теплообмінних поверхонь  $n$ .

В [4] наведено таблицю з даними:  $G_D = 2.5 - 3.0$  кг/год;  $S_{PC} = 120$  Вт·год/кг (питома споживана потужність);  $R_{ec} = 90\%$  (ступінь добування води). Відомостей щодо  $W_{TNP}$ , тривалості роботи дистилятора і якості отриманого продукту не надано.

В [5] наведено графік залежності продуктивності 3-ступінчастого дистилятора від  $N_{TNP}$  та величину питомої витрати енергії (155 – 165 Вт·год/кг), але без даних щодо швидкості обертання ротора та ступеня концентрування вихідної рідини.

В [6] наведено порівняння основних характеристик триступінчастого дистилятора в комплексі із ТТН, парокompресійного дистилятора (VCD) і термоелектричного випарника (TEMES).

В [7] досліджено роботу системи в екстремальних умовах, при виході з ладу окремих підсистем.

### **Характеристики СМЕД з 5-мя щаблями й ТНР**

В [8] вперше описано конструкцію й роботу 5-ступінчастого дистилятора в комплексі з термоелектричним тепловим насосом, а також стенд, створений на базі «TD» Со для проведення випробувань відцентрових дистиляторів разом із ТТН при різних режимах роботи.

В 2001 р. був розроблений і виготовлений перший зразок п'ятиступінчастого дистилятора для Honeywell International Inc. [8]. За пропозицією замовника він був названий каскадним дистилятором – CD, а систему багатоступінчастої відцентрової вакуумної дистиляції з термоелектричним тепловим насосом, виготовлену в Україні в «TD» Со, назвали системою каскадної дистиляції – CDS.

Усього компанією «TD» 3 у період 2000 – 2007 рр. були розроблено й виготовлено три ідентичні п'ятиступінчастих відцентрових дистилятори: перший з них, як зазначено вище, в 2001 р., другий – в 2002 р., третій – в 2006 р. Усі три апарати, укомплектовані термоелектричними тепловими насосами ALTEC 7005, розробленими й виготовленими Інститутом термоелектрики НАН і МОН України (ІТЕ) [21 – 29], було передано компанії Honeywell International Inc. Ці апарати випробовувались в різних варіантах на декількох стендах

у США, у тому числі й на стенді NASA.

Перед відправленням у США кожен з апаратів було випробувано на стенді «TD» Со.

У таблиці 1 представлено перші результати випробувань 5-ступінчастого дистильатора в процесі переробки урини при різних значеннях обертів і потужності теплового насоса ТТН.

Усього на стенді «TD» Со протягом 2000 – 2007 р у процесі відпрацювання конструкції та здавальних випробувань п'ятиступінчастих дистильаторів (3 екземпляри) і теплових насосів (2 екземпляри) було проведено понад 300 тестів з наступним діапазоном вхідних параметрів: швидкість обертання ротора 100 – 1500 об/хв, потужності ТТН (40 – 520) Вт, вихідні рідини, що переробляються: вода, водяний розчин NaCl (2-4%), урина. Отримані результати: продуктивність (макс.) – 6.7 кг/год; ступінь добування рідини (макс.) – 0.95, питома витрата енергії (мін.) – 76 Вт·год/кг.

У [8 – 16] описано етапи розробки й тестування CDS на стендах «TD» Со, Honeywell International Inc. і Центру Маршалла (NASA JSC), що підтверджує пріоритетне авторство «TD» Со та ІТЕ НАН та МОН України в розробці й виготовленні відповідних елементів CDS.

В [10 – 12] докладно описано CDS, передані корпорацією Honeywell International Inc в Johnson Space Center (NASA JSC) на випробування. Представлені результати тестів по концентруванню у відцентровому дистильаторі водного розчину NaCl у кількості 21 л та урини в кількості 111.8 кг, а також випарюванню 25.5 кг дистильату. Наведено дані щодо продуктивності дистильаторів (2.7 - 5.1) кг/год, питомого енергоспоживання (88.8 – 116) Вт·год/кг та ступеня добування води 0.88 – 0.95.

*Таблиця 1*

*Результати випробування 5-східчастого дистильатора (урина)*

Швидкість обертання, оберти/хв	Потужність CD-5,	Потужність ТТН, Вт	Ефективність ТТН	Середня продуктивність л/год	Питома витрата енергії Вт·год/л	Ступінь добування рідини
1100	65	255	2,07	3.70	86.5	0.89
1100	65	382	1,88	4.72	94.7	0.91
1200	84	251	2,30	3.84	87.2	0.88
1200	85	380	2,02	4.90	94.9	0.91
1200	90	400	1,77	5.04	97.2	0.92
1250	96	406	1,90	4.95	101.4	0.95
1300	106	379	2,08	5.08	95.5	0.92
1300	106	411	1,89	5.38	96.1	0.90

В [12, 13] наведено результати випробувань по концентруванню в CD урини, конденсату атмосферної вологи й сангігієнічної води. Отримані дані близькі до результатів, що отримані у працях [9, 10] щодо продуктивності (~ 5 кг/год), питомого енергоспоживання (~100 Вт·год/кг) та якості отриманого дистильату. Дані щодо потужності, яку споживає тепловий насос, та

швидкості обертання ротора дистилятора відсутні.

В [14] викладено результати тестування CDS при очищенні стічних вод в обсязі, еквівалентному їх імовірній кількості, яка може нагромадитися протягом 30 днів польоту екіпажа з 4-х людей. Усього було перероблено близько 1500 кг стічних вод у вигляді двох відмінних один від одного розчинів. Розчин 1 складався з урини й конденсату атмосферної вологи, розчин 2 складався з урини, конденсату атмосферної вологи й сангігієнічної води.

Інтегральні параметри тестування по кожному з розчинів наступні:

- розчин 1 – продуктивність 4.1 кг/год за потужності ТТН 300 Вт;
- розчин 2 – продуктивність 5.2 кг/год за потужності ТТН 400 Вт;
- ступінь добування води (recovery) з розчину 1 –  $93.4 \pm 0.7 \%$ , з розчину 2 –  $90.3 \pm 5 \%$ ;
- питоме енергоспоживання в обох випадках було  $\sim 100$  Вт· год/кг.

- якість дистиляту при випарюванні обох розчинів відповідала вимогам, які висуваються питної води, за винятком показника рН, який був менший за 5.

В [15] проведене порівняння характеристик трьох технологій відцентрової дистиляції: вакуумного компресійного дистилятора (VCD), що розроблявся в США з 1962 по 2008 рр ( у цей час працює в системі ISS), відцентрового випарника зі скребковим пристроєм для стоншення плівки вихідної рідини Wiped-Film Rotating Disk (WFRD) і системи каскадної дистиляції (CDS).

Вихідними (, що випарюються) рідинами служили такі ж два розчини, як в [11], і в такі ж кількостях ( як для 30- денної місії).

Сумарні характеристики за результатами випробувань наведено в таблицях 2 і 3.

Також у роботі представлено дані щодо якості отриманого в процесі експерименту продукту. Кращі дані виявилися в CDS на всіх режимах випробування за їх відповідності вимогам стандартів для питної води.

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

Таблиця 2

*Результати випробувань (1 розчин)*

	CDS	VCD	WFRD
Продуктивність (кг/год)	3.7	1.63	16.1
Питоме споживання енергії (Вт· год/кг)	109	188	85
Середня потужність (Вт)	375	279	1252

Таблиця 3

*Результати випробувань (2 розчин)*

	CDS	VCD	WFRD
Продуктивність (кг/год)	4.88	1.87	16.8
Питоме споживання енергії (Вт год/кг)	110	163	86
Середня потужність (Вт)	485	296	1293

В[16] стверджується, що CDS є однією із двох технологій дистиляції, які нині розробляються для підтримки регенерації води в замкненому контурі зі змішаних потоків відходів, очікуваних для тривалих місій.



У цій же доповіді наведено результати експериментів на стенді Honeywell International, Inc., у ході яких вивчався вплив швидкості обертання ротора дистилятора на якість одержуваного продукту. Встановлено, що найкращої якості води за допомогою CDS можна досягти при швидкості обертання ротора дистилятора 1300...1400 об/хв.

У висновку доповіді зазначено наступне. «На поточному етапі тестування розробки CDS система працювала, як очікувалося, і із прийнятною продуктивністю при обробці еталонних тестових розчинів (вода, водний розчин  $NaCl$  (2-4 %), урина). Попереднє порівняння еталонних даних з попередніми випробуваннями показує, що модернізація системи, виконана до появи поточного прототипу CDS, не справила істотного впливу на продуктивність системи. Так само, поточний цикл тестування показав, що CDS здатен обробляти аналогічні потоки відходів МКС, і значення продуктивності наближаються до тих, які спостерігаються для менш складних базових тестових рішень. Цей останній результат є важливим кроком на шляху до демонстрації технології CDS як частини корисного навантаження МКС. Тестування CDS продовжить оцінку оновлених проектів для ГТН, системи керування й нових методів стабілізації стічних вод. Крім того, прототип CDS також буде, як і раніше, використовуватися в якості випробувального стенда для отримання інформації про розробку та експлуатацію розроблюваної у даний час системи CDS покоління 2.0».

У доповідях [17, 18] представлені основні параметри CDS, отримані при переробці шести розчинів (див. Табл. 4 [18]) з метою визначитися з можливістю використання CDS для регенерації всіх видів стічних вод в умовах роботи міжнародної космічної станції. В експериментах переробили від 8 до 9,8 кг кожного розчину. Якість отриманого дистилату, рівень температур і масова витрата задовольняють необхідним вимогам (Expected distillate delivery specification) (див. табл. 5). У результаті зроблений вивід про можливість використання CDS на МКС і необхідності проведення додаткових випробувань із метою вдосконалення роботи теплового насоса й системи контролю в тривалих космічних місіях (Generation 2.0 CDS).

Таблиця 4

Параметри CDS

Тип розчину	Партія, кг	Регенерація, %	Продуктивність, кг/год	Питоме споживання енергії, Вт·год/кг
Деіонізована вода	9.01 ±1.39	84.6 ±4.7	4.56 ±0.11	74.8 ± 7.9
2 % $NaCl$ (1)	9.78 ± 0.02	85.3 ±1.2	4.27 ±0.03	86.5 ±0.9
Oxoneptu	9.81 ±0.01	83.1 ±2.7	4.40 ±0.04	97.2 ± 0.3
ISSPTAU	5.79 ±0.03	78.4 ±1.6	3.89 ±0.00	95.9 ±6.3
Jssait-ptau	9.77 ±0.03	84.4 ± 0.8	3.98 ±0.04	105.0 ±2.7
2 % $NaCl$ (2)	9.76 ±0.02	83.0 ±0.6	4.32 ±0.09	84.6 ±1.5

Таблиця 5

Якість отриманого дистиляту CDS

Параметр	Specification	Oxone	ISS Baseline	ISS Alt
Рівень температур	61-99 °F	~ 72.0	~ 72.0	~ 72.0
Швидкість потоку	0-5 lb/hr	10.0	8.6	8.8
Провідність	< 400 $\mu\text{mho/cm}$	46	100	67
pH	3-8	4.1	3.8	3.9
Амоній	$\leq 3$ ppm	< 0.6	< 0.6	< 0.6
Усього органічного вуглецю	$\leq 150$ ppm	8.27	18.7	26.6

У наших працях, зокрема в [20, 21], наведено результати дослідження впливу первинних параметрів - швидкості обертання ротора дистилятора ( $n$  CD) та потужності термоелектричного теплового насоса  $N_{TNR}$  на продуктивність CDS (GCDS) і питоме енергоспоживання системи (SPC). Встановлено, що зі зменшенням  $W_{TNR}$  знижується величина SPC. Наприклад, за  $W_{TNR} = 200$  Вт і швидкості обертання 1000 об/хв при однаковому значенні  $SPC = 82 - 87$  Вт· год/ кг, а за  $W_{TNR} = 400$  Вт,  $SPC = 100-110$  Вт· год/ кг.

## Висновки

Виконано огляд праць з 1990 по 2017 рр., у яких описано результати розробки, виготовлення й тестування на стендах «TD» Co, Honeywell Co і NASA відцентрових дистиляторів CD з 3-ма та 5-ма ступенями й термоелектричним тепловим насосом ТТН. У випробуваннях за допомогою CD концентрувалися (випарювалися) водний розчин  $NaCl$ , суміш урини й конденсату поту й суміш урини, конденсату атмосферної вологи й сангігієнічної води. Показано стабільність роботи дистиляторів за високої якості одержуваного продукту – води. Тільки в Центрі JSC було перероблено 1575 кг стічних вод за 352 години, що відповідало середній продуктивності системи близько 5 л/год. Ступінь добування води (recovery) у цих випробуваннях досягала 93 %. В 2015 г у планах NASA (дорожній карті) було записано, що для перспективних космічних польотів обрана система CDS. З незрозумілих причин у даний момент роботи з CDS припинено.

Необхідно відзначити, що в більшості публікацій, присвячених дослідженню функціонування різних відцентрових дистиляторів, наведені їхні інтегральні, середні за повний цикл роботи, характеристики (продуктивність, SPC, якість продукту) і практично відсутня інформація про вплив на роботу дистилятора таких важливих показників, як потужність теплового насоса  $N_{TNR}$  та швидкість обертання ротора дистилятора.

## **Література**

1. V.Rifert, P. Barabash, N.Goliad, "Methods and processes of thermal distillation of water solutions for closed water supply systems", SAE Paper 901249, 20th Intersociety Conference on Environmental Systems, Williamsburg, July 1990.
2. N.Samsonov, L.Bobe, V.Novikov, V.Rifert and others "Systems for water reclamation from humidity condensate and urine for space station", SAE Paper 941536, 24th International society Conference on Environmental Systems, June, 1994.
3. 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," SAE Paper 951605, the 25th International Conference on Environmental Systems, San Diego, July 1995.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Rifert, V. G., V. I. Usenko, I. V. Zolotukhin, A. MacKnight and A. Lubman, "Cascaded Distillation Technology for Water Processing in Space", SAE Paper 2003-01-2625. 34th International Conference on Environmental Systems, Orlando, July 2003.
10. 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.
11. A. Lubman, A. MacKnight, V.Rifert, and P. Barabash, "Cascade Distillation Subsystem Hardware Development for Verification Testing". SAE International, 2007-01-3177, July 2007.
12. M. Callahan, A. Lubman, A. MacKnight, H. Thomas and K. Pickering. "Cascade Distillation Subsystem Development Testing". SAE International, 2008-01-2195, July 2008.
13. M. Callahan, A. Lubman, and K. Pickering, "Cascade Distillation Subsystem Development: Progress toward a Distillation Comparison Test". SAE International, 2009-01 -2401, July 2009.
14. M. Callahan, V. Patel, and K. Pickering, "Cascade Distillation Subsystem Development: Early Results from the Exploration Life Support Distillation Technology Comparison Test". American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010-6149, July 2010.
15. Jeff McQuillan, Karen D. Pickering, Molly Anderson, Layne Carter, Michael Flynn, Michael Callahan, Leticia Vega, Rama Allada and Jannivine Yeh, "Distillation Technology Down-selection for the Exploration Life Support (ELS) Water Recovery Systems Element", the 40th International Conference on Environmental Systems, AIAA 2010-6125.

16. V.Patel, H.Au, S.Shull, M.Sargusingh, M.Callahan. Cascade distillation system – a water recovery system for deep space missions. ICES-2014-12, 44 International Conference on Environmental Systems, Tucson, Arizona, July 2014.
17. David Loeffelholz, Ben Baginski, Vipul Patel, Allen MacKnight, Sarah Schull, Miriam Sargusingh, Michael Callahan. “Unit Operation Performance Testing of Cascade Distillation Subsystem”. 44th International Conference on Environmental Systems, 13-17 July 2014, Tucson, Arizona, ICES-2014-0014.
18. Michael R. Callahan, Miriam J. Sargusingh. Honeywell Cascade Distiller System Performance Testing Interim Results. American Institute of Aeronautics and Astronautics
19. Miriam Sargusingh, Michael Callahan “Development of an exploration-class cascade distillation subsystem: performance testing of the generation 1.0 prototype” 45th International Conference on Environmental Systems, 13-17 July 2015. ICES-2015-150.
20. Vladimir G. Rifert, Petr A. Barabash, Vladimir Usenko, Andrii S. Solomakha , Lukyan I. Anatyshuk , 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.
21. Rifert, V.G., Anatyshuk, L.I., Barabash, P.A., 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.
22. Ріферт В.Г., Усенко В.І., Анатичук Л.І., Розвер Ю.Ю. Разработка и испытание системы регенерации воды из жидких отходов жизнедеятельности на борту пилотируемых космических аппаратов с использованием термоэлектрических тепловых насосов // Термоэлектричество. – № 2. – 2011. – с. 14-25.
23. Анатичук Л.І., Барабаш П.А., Ріферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.І., Черкез Р.Г. Термоелектричний тепловий насос, як засіб підвищення ефективності системи очищення води для біологічних потреб при космічних польотах // Термоелектрика. – № 6.– 2013.– С. 78-83.
24. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Оптимізація теплової комутації в термоелектричних теплових насосах рідина-рідина для приладів очищення води космічного призначення // Термоелектрика. – 2015. №4. – С 45 – 51.
25. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Оптимізація системи живлення термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2015. №6. – С 53 – 58.
26. Анатичук Л.І., Розвер Ю.Ю., Прибила А.В. Експериментальне дослідження термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. №3. – С. 33 – 39.
27. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про граничні можливості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. №4. – С. 33 – 39.
28. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про вплив якості теплообмінників на властивості термоелектричних теплових насосів рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. №5. – С. 33 – 39.
29. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про холодильний коефіцієнт термоелектричних теплових насосів рідина-рідина з врахуванням енергії на переміщення теплоносія // Термоелектрика. – 2017. №6. – С. 33 – 39.

Надійшла до редакції 19.02.2019

**Риферт В.Г.**, *док. техн. наук*<sup>1</sup>  
**Анатичук Л.И.**, *акад. НАН України*<sup>2,3</sup>  
**Барабаш П.О.**, *канд. техн. наук*<sup>1</sup>  
**Усенко В.И.**, *док. техн. наук*<sup>1</sup>  
**Стрикун А.П.**<sup>1</sup>  
**Соломаха А.С.**, *канд. техн. наук*<sup>1</sup>  
**Петренко В.Г.**, *канд. техн. наук*<sup>1</sup>  
**Прибыла А.В.**, *канд. физ.-мат. наук*<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>НТУ «КПИ», ул. Политехническая, 6,  
Киев, 03056, Украина;

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

<sup>3</sup>Черновицкий национальный университет  
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,  
Черновцы, 58012, Украина

## **ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТЕПЛОВЫМ НАСОСОМ ДЛЯ КОСМИЧЕСКИХ МИССИЙ**

Часть 1. Обзор публикаций по центробежной  
дистиляции в период 1990 – 2017 гг.

*В статье описаны основные результаты разработок и испытаний системы многоступенчатой центробежной вакуумной дистиляции (СМЕД) с термоэлектрическим тепловым насосом (ТНР). В этих работах даны в основном сведения по интегральным характеристикам работы системы, а именно: производительности по дистилляту, удельному расходу энергии на единицу массы получаемого дистиллята и качеству дистиллята при выпаривании (концентрировании) водного раствора NaCl, урины и смесей – урины с конденсатом, урины с конденсатом и гигиенической водой. Библ. 29, табл. 5.*

**Ключевые слова:** термоэлектричество, тепловой насос, дистиллятор.

**Rifert V.G.**, *doct. techn. Sciences*<sup>1</sup>  
**Anatyshuk L.I.**, *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*<sup>2,3</sup>  
**Barabash P.O.**, *cand. techn. Sciences*<sup>1</sup>,  
**Usenko V.I.**, *doct. techn. Sciences*<sup>1</sup>  
**Strikun A.P.**<sup>1</sup>,  
**Solomakha A.S.** *cand. techn. Sciences*<sup>1,2</sup>,  
**Petrenko V.G.** *cand. techn. Sciences*<sup>1</sup>,  
**Prybyla A.V.**, *cand. Phys. - math. Sciences*<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>NTUU KPI, 6 Politekhnicheskaya str, Kyiv, 03056, Ukraine;

<sup>2</sup>Institute of Thermoelectricity, 1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

*e-mail: anatyach@gmail.com;*

<sup>3</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,

2, Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

## 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

*The article describes the main results of the development and testing of a multistage centrifugal vacuum distillation (MCVD) system with a thermoelectric heat pump (THP). For the most part, these works present information on the integral characteristics of the system, namely: distillate capacity, specific energy consumption per unit mass of the obtained distillate and distillate quality during evaporation (concentration) of an aqueous solution of NaCl, urine and mixtures of urine with condensate and urine with condensate and hygienic water. Bibl. 29, Tabl. 5.*

**Key words:** thermoelectricity, heat pump, distiller.

### References

1. Rifert V., Barabash P., Goliad N. (1990). Methods and processes of thermal distillation of water solutions for closed water supply systems . *SAE Paper 901249, 20th Intersociety Conference on Environmental Systems* (Williamsburg, July 1990).
2. Samsonov N., Bobe L., Novikov V., Rifert V., et al. (1994). Systems for water reclamation from humidity condensate and urine for space station. *SAE Paper 941536, 24th International society Conference on Environmental Systems* (June, 1994).
3. 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. *SAE Paper 951605, 25th International Conference on Environmental Systems* (San Diego, July 1995).
4. 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, 27th International Conference on Environmental Systems* (Nevada, July 1997).
5. 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, 29th International Conference on Environmental Systems, 1999.*
6. Rifert, V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A., Lubman A. (1999). Comparison of secondary water processors using distillation for space applications. (1999). *SAE Paper 99-70466, 29th International Conference on Environmental Systems* (Denver, July 1999).
7. 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).
8. Rifert, V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A. and Lubman A. (2001). Design optimisation of

- cascade rotary distiller with the heat pump for water reclamation from urine. *SAE Paper 2001-01-2248, 31st International Conference on Environmental Systems (Orlando, July 2001)*.
9. Rifert, V. G., Usenko V.I., Zolotukhin I.V., MacKnight A. and Lubman A. (2003). Cascaded distillation technology for water processing in space. *SAE Paper 2003-01-2625, 34th International Conference on Environmental Systems (Orlando, July 2003)*.
  10. Lubman A, MacKnight A, Rifert V, Zolotukhin I and Pickering K. (2006). Wastewater processing cascade distillation subsystem. design and evaluation (2006). *SAE International, 2006-01-2273, July 2006*.
  11. 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*.
  12. Callahan M., Lubman A., MacKnight A., Thomas H.and Pickering K.. Cascade distillation subsystem development testing (2008). *SAE International, 2008-01-2195, July 2008*.
  13. Callahan M., Lubman A., and Pickering K. (2009). Cascade distillation subsystem development: progress toward a distillation comparison test. *SAE International, 2009-01 -2401, July 2009*.
  14. Callahan M., Patel V. and Pickering K. (2010). Cascade distillation subsystem development: early results from the exploration life support distillation technology comparison test. *American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010-6149, July 2010*.
  15. McQuillan Jeff, Pickering Karen D., Anderson Moly, Carter Layne, Flynn Michael, Callahan Michael, Vega Leticia, Allada Rama and Yeh Jannivine Distillation technology down-selection for the exploration life support (ELS) water recovery systems element (2010). *40th International Conference on Environmental Systems, AIAA 2010-6125*.
  16. Patel V., Au H., Shull S., Sargusingh M., Callahan M.. (2014). Cascade distillation system – a water recovery system for deep space missions. *ICES-2014-12, 44 International Conference on Environmental Systems (Tucson, Arizona, July 2014)*.
  17. Loeffelholz David, Baginski Ben, Patel Vipul, MacKnight Allen, Schull Sarah, Sargusingh Miriam, Callahan Michael (2014). Unit operation performance testing of cascade distillation subsystem. *ICES-2014-0014, 44th International Conference on Environmental Systems, (Tucson, Arizona, 13-17 July 2014)*.
  18. Callahan Michael R., Sargusingh Mirian J. Honeywell cascade distiller system performance testing interim results. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*.
  19. Sargusingh Miriam, Callahan Michael (2015). Development of an exploration-class cascade distillation subsystem: performance testing of the generation 1.0 prototype. *ICES-2015-150, 45th International Conference on Environmental Systems, 13-17 July 2015*.
  20. Rifert Vladimir G, Barabash Petr A., Usenko Vladimir, Solomakha Andrii S., Anatyshuk Lukyan I., Prybyla A.V. (2017). *Improvement the cascade distillation system for long-term space flights. 68th International Astronautical Congress (IAC) (Adelaide, Australia, 25-29 September 2017 IAC-17-A1.IP.25)*.
  21. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.A, Usenko V.I., Strikun A.P., Prybyla A.V. (2017). Improvement of the distillation methods by using centrifugal forces for water recovery in space flight applications. *J.Thermoelectricity, 1, 71-83*.
  22. Rifert V.G., Usenko V.I., Anatyshuk L.I., Rozver Yu.Yu. (2011). Development and test of water regeneration from liquid waste on board of manned space crafts with the use of thermoelectric heat pumps. *J.Thermoelectricity, 2, 14-25*.
  23. Anatyshuk L.I., Brabash P.A., Rifert V.G., Rozver Yu.Yu., Usenko V.I., Cherkez R.G. (2013). Thermoelectric heat pump as a means of improving efficiency of water purification systems for

- biological needs for space missions. *J.Thermoelectricity*, 6, 78-83.
24. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2015). Optimization of thermal connections in thermoelectric liquid-liquid heat pumps for water purification systems of space application. *J.Thermoelectricity*, 4, 45 – 51.
25. Anatyshuk L.I. Prybyla A.V. (2015). Optimization of power supply system of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J.Thermoelectricity*, 6, 53 – 58.
26. Anatyshuk L.I., Rozver Yu.Yu., Prybyla A.V. (2017). Experimental study of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J.Thermoelectricity*, 3, С. 33 – 39.
27. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2017). Limiting possibilities of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J.Thermoelectricity*, 4, 33 – 39.
28. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2017). The influence of quality of heat exchangers on the properties of thermoelectric liquid-liquid heat pumps. *J.Thermoelectricity*, 5, 33 – 39.
29. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2017). On the coefficient of performance of thermoelectric liquid-liquid heat pumps with regard to energy loss for heat carrier transfer. *J.Thermoelectricity*, 6, 33 – 39.

Submitted 19.02.2019



УДК 53.082

Лисько В.В. канд. фіз.-мат. наук<sup>1,2</sup>



Лисько В.В.

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

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

**НАБЛИЖЕННЯ В'ЯЗКОЇ РІДИНИ ПРИ  
МОДЕЛЮВАННІ ПРОЦЕСУ ЕКСТРУЗІЇ  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ  
НА ОСНОВІ  $Bi_2Te_3$**

*У процесі екструзії заготовки матеріалу деформуються в практично ідеально пластичних умовах. Такий процес може бути змодельований з використанням теорії гідродинаміки, де матеріал розглядається як рідина з дуже високою в'язкістю, яка залежить від швидкості та температури. Внутрішнє тертя шарів матеріалу, які рухаються, є також джерелом тепла, тому необхідно використовувати також рівняння переносу тепла в сукупності з гідродинамічною частиною задачі. Такий підхід є особливо ефективним для моделювання процесу екструзії термоелектричних матеріалів, коли наявні більші деформації. У даній роботі наведено результати об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання процесу гарячої екструзії термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$ . Розглянуто випадки одержання циліндричних зразків круглого перерізу для різних конфігурацій матриці у процесах одноступінчастої та багаступінчастої екструзії. Отримані розподіли температури й швидкості течії матеріалу в матриці, а також розподіл напруг у матриці за рахунок зовнішнього тиску й теплових навантажень лягли в основу оптимізації устаткування для одержання екструдованого термоелектричного матеріалу. Бібл. 5, рис. 8, табл. 1.*

**Ключові слова:** екструзія, термоелектричний матеріал, моделювання

**Вступ**

Метод гарячої екструзії знаходить широке застосування у виробництві термоелектричних матеріалів [1 – 3]. Суть його полягає в продавлюванні через отвір у розігрітій прес-формі термоелектричного матеріалу. Основна перевага цього методу пов'язана з поліпшенням міцнісних характеристик матеріалу. При цьому їх термоелектричні властивості можуть залишатися на рівні властивостей матеріалів, отриманих кристалізацією з розплаву.

Оскільки гаряча екструзія зазвичай провадиться за досить високих температур, структура екструдованого матеріалу формується у процесі пластичної деформації, в результаті чого створюється текстура матеріалу. Умови екструзії – форма фільтри, температура й швидкість деформації, величина деформації, структура вихідної заготовки – впливають на кінцеву структуру й властивості екструдованого матеріалу. Одним з ефективних способів вивчення впливу цих умов на формування структури й текстури екструдованого матеріалу є математичне моделювання процесу екструзії в комбінації з експериментальними результатами структурних досліджень [4].

Метою даної роботи є створення комп'ютерної моделі процесу гарячої екструзії термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$  для дослідження розподілів температури й швидкості течії матеріалу в матриці, а також розподілу напруг у матриці за рахунок зовнішнього тиску й теплових навантажень, які можуть бути основою оптимізації устаткування для одержання екструдованого термоелектричного матеріалу.

### Фізична, математична й комп'ютерна моделі екструзії

Для побудови комп'ютерної моделі процесу гарячої екструзії використано пакет прикладних програм об'єктно-орієнтованого моделювання Comsol Multiphysics [5]. У процесах екструзії початкові заготовки матеріалу деформуються в гарячому твердому стані в практично ідеальних пластичних умовах. Такі процеси можна змоделювати, використовуючи теорію гідродинаміки, де матеріал розглядається як рідина з дуже високою в'язкістю, яка залежить від швидкості й температури. Внутрішнє тертя рухомих сферичних частинок матеріалу служить джерелом тепла, тому у комплексі з гідродинамічними рівняннями використовуються також рівняння переносу тепла. Такий підхід особливо ефективний для моделювання процесу екструзії термоелектричних матеріалів, коли присутні більші деформації. Крім того, розроблена комп'ютерна модель дозволяє визначати розподіл напруг у матриці, зумовлений зовнішнім тиском та тепловими навантаженнями.

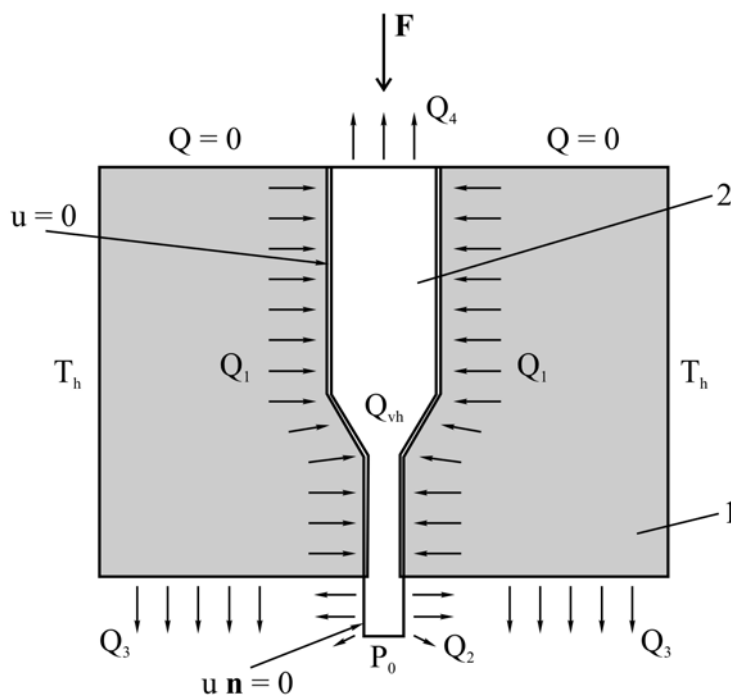


Рис. 1. Фізична модель процесу екструзії

Фізичну модель процесу екструзії наведено на рис. 1. У моделі розглядається стаціонарний випадок проходження через матрицю 1 циліндричної заготовки матеріалу 2, отриманої холодним пресуванням.

Для знаходження розподілів швидкостей і температур, необхідно розв'язати наступну систему рівнянь [5]:

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}) = \nabla \left[ -p\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\eta(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \mathbf{F};$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0;$$

(1)

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + Q_{vh};$$

$$Q_{vh} = \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} : \nabla \mathbf{u}.$$

з відповідними граничними умовами:

- термостатована бічна поверхня матриці:  $T = T_h$ ,
- конвективний теплообмін бічної поверхні зразка після виходу з матриці:

$$-\mathbf{n} \cdot (-\kappa \nabla T) = h_2(T - T_0),$$

- відвід тепла по елементах конструкції, не показаних на рис. 1, з нижньої частини матриці й верхньої частини заготовки термоелектричного матеріалу:

$$-\mathbf{n} \cdot (-\kappa \nabla T) = h_3(T - T_0), \quad -\mathbf{n} \cdot (-\kappa \nabla T) = h_4(T - T_0),$$

- теплова ізоляція верхньої частини матриці:

$$-\mathbf{n} \cdot (-\kappa \nabla T) = 0,$$

- вхідний тиск на заготовку:  $p = p_1$ ,
- атмосферний тиск на виході зразка з матриці:  $p = p_0 = 1 \text{ атм.}$ ,
- рівність нулю швидкості рідини на границі дотику з матрицею:  $\mathbf{u} = 0$ ,
- рівність нулю перпендикулярної до бічної сторони зразка складової швидкості рідини після її виходу з матриці:  $\mathbf{u} \mathbf{n} = 0$ ,

де:  $\mathbf{u}$  – поле швидкості,  $\rho$  – щільність,  $p$  – тиск,  $\eta$  – коефіцієнт динамічної в'язкості,  $\kappa$  – теплопровідність,  $\mathbf{F}$  – векторне поле масових сил,  $Q_{vh}$  – інтенсивність надходження тепла внаслідок внутрішнього тертя,  $\mathbf{I}$  – одинична матриця,  $h_2 - h_4$  – коефіцієнти теплообміну,  $T_0$  – температура навколишнього середовища.

Враховані також нагрівання за рахунок внутрішнього тертя та контактний тепловий опір на границі дотику матеріалу й матриці. Властивості термоелектричного матеріалу й матеріалу матриці, використані при моделюванні, наведено в таблиці.

Таблиця

*Властивості матеріалів*

1	Термоелектричний матеріал	Теплопровідність, Вт/(м* К)	4
		Щільність, кг/ м <sup>3</sup>	7600
		Теплоємність, Дж/(кг* К)	150
2	Сталь (матриця)	Теплопровідність, Вт/(м* К)	24.3
		Щільність, кг/ м <sup>3</sup>	7850
		Теплоємність, Дж/(кг* К)	500

Властивості термоелектричного матеріалу, який розглядається при моделюванні як рідина з високою в'язкістю, визначено експериментально, і їх кореляцію співставлено з літературними даними. Для даної моделі необхідно було визначити еквівалентну в'язкість досліджуваної рідини. Еквівалентні напруги фон Мізеса можуть бути знайдені із загального девіаторного тензору напруг [5] як

$$\sigma_{eqv} = \sqrt{\frac{3}{2} \tau : \tau}$$

або, використовуючи  $\tau = 2\eta\dot{\varepsilon}$ , де  $\dot{\varepsilon}$  – швидкість деформації,  $\eta$  – в'язкість, як

$$\sigma_{eqv} = \sqrt{6\eta^2 \varepsilon : \varepsilon} . \quad (3.2)$$

Представивши еквівалентну швидкість деформації як

$$\phi_{eqv} = \sqrt{\frac{3}{2} \varepsilon : \varepsilon}$$

вираз (3.2) можна подати у вигляді

$$\sigma_{eqv} = 3\eta\phi_{eqv} .$$

Тензор швидкості деформації визначається в такий спосіб

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T}{2} = \frac{1}{2} \dot{\gamma} .$$

Швидкість зрушення:

$$\dot{\gamma} = |\dot{\gamma}| = \sqrt{\frac{1}{2} \dot{\gamma} : \dot{\gamma}} .$$

Відповідно,

$$\phi_{eqv} = \frac{1}{\sqrt{3}} \dot{\gamma} .$$

Правило потоку

$$\sigma_{eqv} = \kappa_f$$

враховує, що пластична течія виникає коли еквівалентна напруга,  $\sigma_{eqv}$ , досягає напруги плинну  $\kappa_f$ . В'язкість визначається як

$$\eta = \frac{\kappa_f}{3\phi_{eqv}} .$$

Величина загальної напруги потоку дається виразом для узагальненої функції Зенера-Голломона

$$\eta = \frac{a \sinh \left( \left( \frac{Z}{A} \right)^{1/n} \right)}{\sqrt{3} \alpha \dot{\gamma}}$$

де:  $A = 2.39 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ,  $n = 2.976$ ,  $\alpha = 0.052 \text{ 1/МПа}$ ,  $Z = 1/\sqrt{3} \dot{\gamma} e^{(Q/RT)}$ ,  $Q = 153 \text{ кДж/моль}$ ,  $R = 8.314 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$  [5].

На рис. 2. наведено сітку методу кінцевих елементів, який використовується в Comsol Multiphysics.

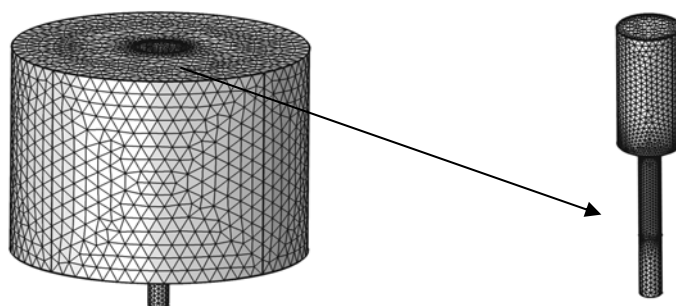


Рис. 2. Сітка методу кінцевих елементів.

### Результати комп'ютерного моделювання

Поля швидкостей і розподілу температури в матриці й термоелектричному матеріалі, отримані комп'ютерним моделюванням для різних конфігурацій матриці (кутів  $\gamma$ ) наведені на рис. 3-6. Кольором позначена швидкість у мм/хв. і температура в градусах Цельсія.

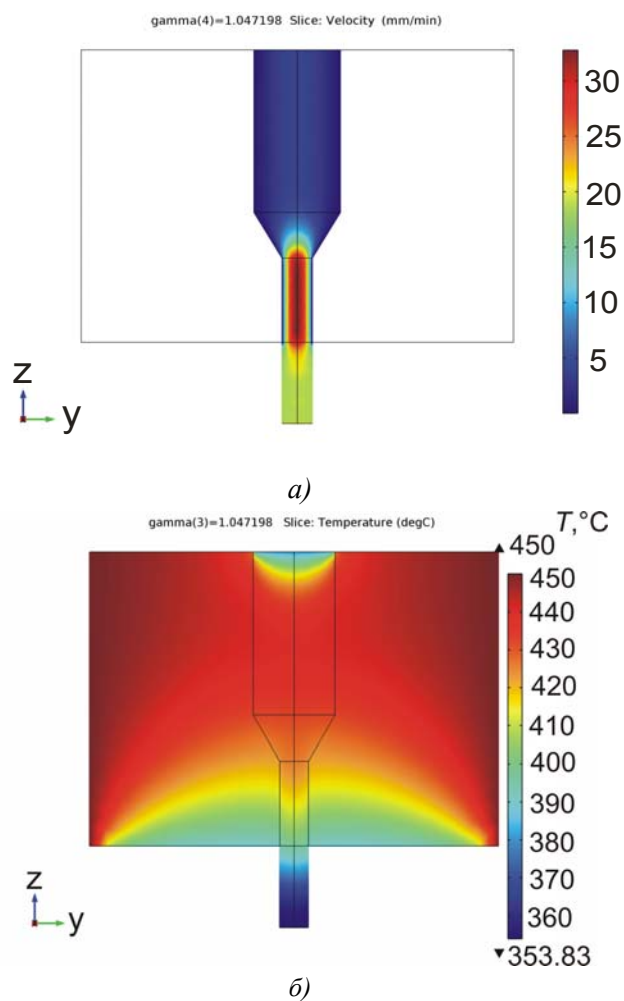
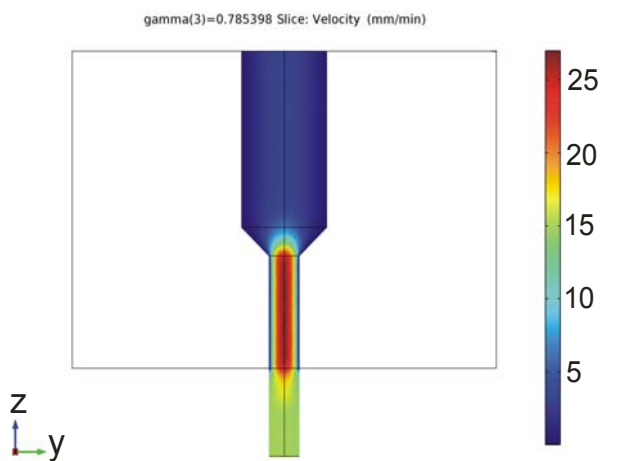
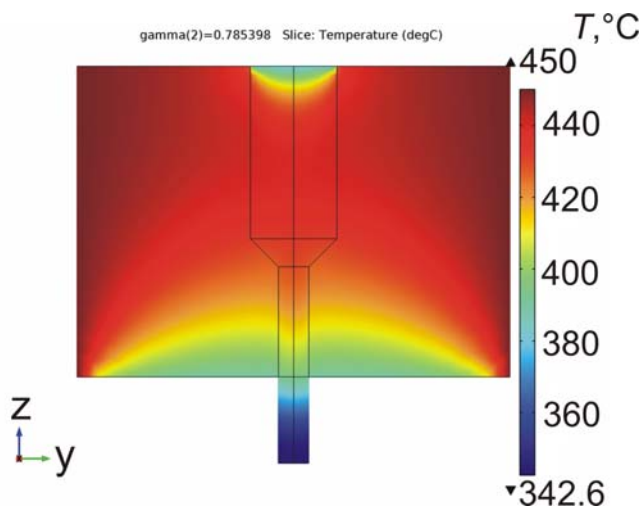


Рис. 3. Поле швидкості (а) термоелектричного матеріалу усередині матриці й розподіл температури (б) у матеріалі й матриці ( $\gamma = 30^\circ$ )

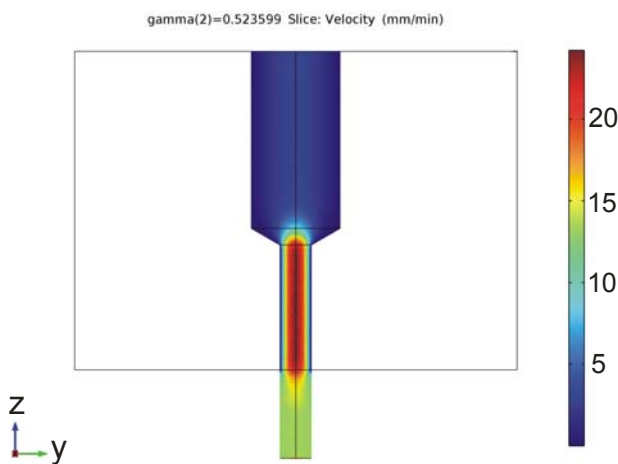


a)

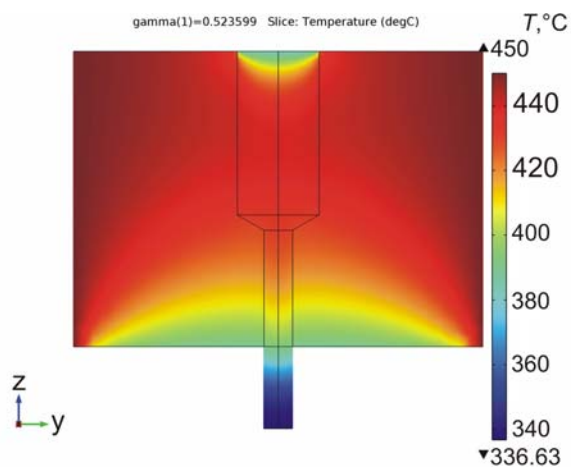


б)

Рис. 4. Поле швидкості (а) термоелектричного матеріалу усередині матриці й розподіл температури (б) у матеріалі й матриці ( $\gamma = 45^\circ$ )

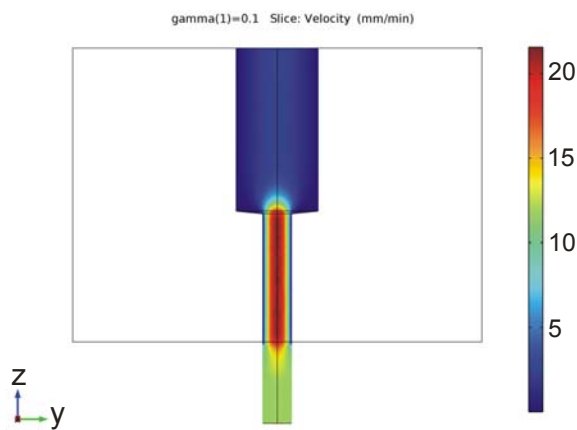


a)

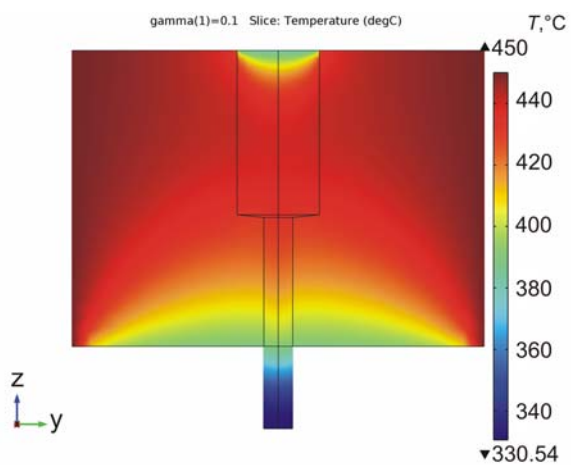


б)

Рис. 5. Поле швидкості (а) термоелектричного матеріалу усередині матриці й розподіл температури (б) у матеріалі й матриці ( $\gamma = 60^\circ$ )



а)



а)

Рис. 6. Поле швидкості (а) термоелектричного матеріалу усередині матриці й розподіл температури (б) у матеріалі й матриці ( $\gamma = 90^\circ$ )

Конфігурацію матриці для випадку триступінчастої екструзії зображено на рис. 7.

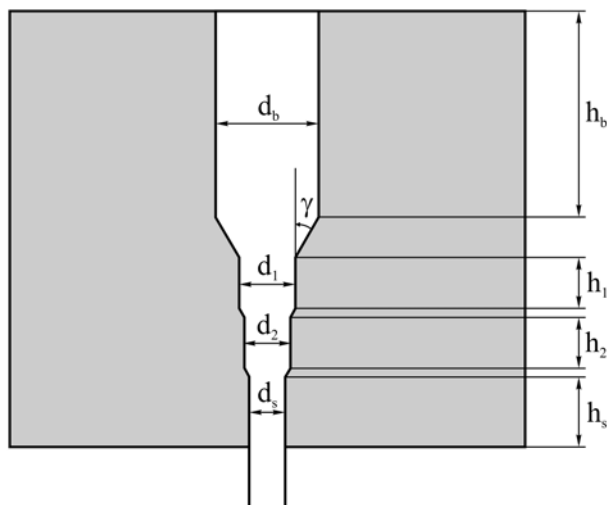


Рис. 7. Матриця для триступінчастої екструзії термоелектричного матеріалу

Поле швидкості й розподіл температури для такого випадку наведені на рис. 8.

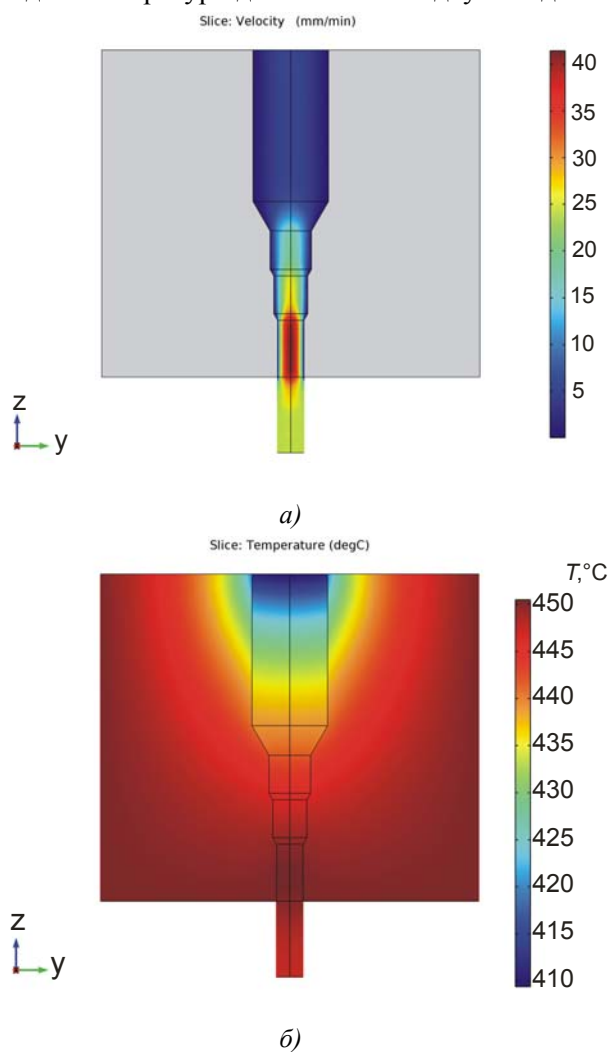


Рис. 8. Поле швидкості (а) термоелектричного матеріалу усередині матриці й розподіл температури (б) у матеріалі й матриці для випадку триступінчастої екструзії



Розроблена комп'ютерна модель може бути основою для оптимізації конструкції устаткування для екструзії термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$  з метою підвищення ефективності його роботи, а також поліпшення добротності одержуваного матеріалу.

### Висновки

1. Створено комп'ютерну модель процесу гарячої екструзії термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$ , яка може бути використана для дослідження розподілів температури й швидкості плинину матеріалу в матриці, а також розподілу напруг у матриці за рахунок зовнішнього тиску й теплових навантажень.
2. Отримані розподіли температури й поля швидкостей залежно від конфігурації матриці для випадку одноступінчастої екструзії термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$ .
3. Вивчено поведінка термоелектричного матеріалу при проходженні його через матрицю для випадку багатоступінчастої екструзії термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$ .

### Література

1. Булат Л. П. Термоэлектрическое охлаждение/ Л. П. Булат – СПб. : СПбГУНиПТ, 2002. – 147 с.
2. Сабо Е. П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы / Е. П. Сабо // Термоэлектричество. – 2006. – № 1. – С. 45 — 66.
3. Патент RU 2475333 С1. Способ экструзии термоэлектрического материала на основе халькогенидов висмута и сурьмы. А.И. Сорокин, Ю.Н. Пархоменко, В.Б. Освенский, М.Г. Лаврентьев, В.В. Каратаев, И.А. Драбкин. – Заявка от 19.09.2011.
4. Лаврентьев М.Г. Теоретическое и экспериментальное исследование формирования структуры термоэлектрического материала на основе твердых растворов  $(Bi, Sb)_2 Te_3$ , полученного методом горячей экструзии / М.Г. Лаврентьев, В.Б. Освенский, М.В. Меженный, А.И. Простомолотов, В.Т. Бублик, Н.Ю. Табачкова // XIII Межгосударственный Семинар “Термоэлектрики и их применения”. – Санкт-Петербург, Россия, 2012.
5. Fluid-Structure Interaction in Aluminum Extrusion // Structural Mechanics Module Model Library. – COMSOL AB, 2008. – p. 301-316.

Надійшла до редакції 25.02.2019

**Лысько В.В.**, канд. физ.-мат. наук<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatysh@gmail.com;

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю.Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

## ПРИБЛИЖЕНИЕ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $Bi_2Te_3$

В процесі екструзії заготовки матеріала деформуються в практично ідеальних пластических умовах. Такий процес може бути смоделирован с использованием теории гидродинамики, где материал рассматривается как жидкость с очень высокой вязкостью, зависящей от скорости и температуры. Внутреннее трение движущихся слоев материала служит в качестве источника тепла, поэтому необходимо использовать также уравнения переноса тепла в совокупности с гидродинамической стороной задачи. Такой подход является особенно эффективным для моделирования процесса экструзии термоэлектрических материалов, когда присутствуют большие деформации. В настоящей работе приведены результаты объектно-ориентированного компьютерного моделирования процесса горячей экструзии термоэлектрического материала на основе  $Bi_2Te_3$ . Рассмотрены случаи получения цилиндрических образцов круглого сечения для различных конфигураций матрицы при одноступенчатой и многоступенчатой экструзиях. Получены распределения температуры и скорости течения материала в матрице, а также распределения напряжений в матрице за счет внешнего давления и тепловых нагрузок, которые легли в основу оптимизации оборудования для получения экструдированного термоэлектрического материала. Библиография, рис. 8, табл. 1.

**Ключевые слова:** экструзия, термоэлектрический материал, моделирование.

V.V. Lysko, *cand. phys.-math. sciences*<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

## VISCOUS FLUID APPROXIMATION WHEN SIMULATING $Bi_2Te_3$ BASED THERMOELECTRIC MATERIAL EXTRUSION PROCESS

*In the process of extrusion, billets of material are deformed under virtually perfect plastic conditions. Such a process can be simulated using the hydrodynamic theory, where a material is regarded as a fluid of very high viscosity which is a function of velocity and temperature. The internal friction of the moving layers of the material serves as a heat source, so it is also necessary to use the heat transfer equation in conjunction with the hydrodynamic aspect of the problem. This approach is especially effective for simulating the extrusion process of thermoelectric materials when large deformations are present. This paper presents the results of an object-oriented computer simulation of the process of hot extrusion of  $Bi_2Te_3$  based thermoelectric material. Cases of producing cylindrical samples of circular cross section for various matrix configurations for single-stage and multi-stage extrusion are considered. The distributions of temperature and flow velocity of material in the matrix are obtained, as well as stress distribution in the matrix due to external pressure and thermal loads, which formed the basis for optimization of equipment for producing extruded thermoelectric material. Bibl. 5, Fig. 8, Tabl. 1.*

**Key words:** extrusion, thermoelectric material, modeling.

## References

1. Bulat L. P. (2002). *Thermoelectric cooling*. St.-Petersburg: St.-Petersburg State Academy of Cool and Food Technologies.
2. Sabo E. P. (2006). Technology of chalcogenide thermoelements. Physical fundamentals. *J. Thermoelectricity*, 1, 45-66.
3. *Patent of RF 2475333 C1* (2011). Sorokin A.I., Parkhomenko Yu.N., Osvenskiy V.B., Lavrentiev M.G., Karataiev V.V., Drabkin I.A. Extrusion process of thermoelectric material based on bismuth and antimony chalcogenides [in Russian]. .
4. Lavrentiev M.G., Osvenskiy V.B., Mezheny M.V., Prostomolotov A.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. (2012). Teoreticheskoe i eksperimentalnoie issledovaniie formirovaniia struktury termoelektricheskogo materiala na osnove tverdykh rastvorov  $(Bi, Sb)_2Te_3$  poluchennogo metodom goriachei ekstruzii [Theoretical and experimental research on the formation of structure of thermoelectric material based on  $(Bi, Sb)_2Te_3$  solid solutions obtained by hot extrusion method. XIII Interstate Workshop "Thermoelectrics and Their Applications" (St.Petersburg, Russia, 2012).
5. Fluid-structure interaction in aluminum extrusion (2008). *Structural Mechanics Module Model Library*. COMSOL AB, p. 301-316.

Submitted 25.02.2019

УДК 537.32

**Ромака В.А.** док. техн. наук., професор<sup>1</sup>,  
**Стадник Ю.В.** канд. хім. наук.<sup>2</sup>,  
**Ромака Л.П.** канд. хім. наук.<sup>2</sup>,  
**Крайовський В.Я.** док. техн. наук., професор<sup>1</sup>,  
**Ромака В.В.** док. техн. наук., канд. хім. наук.<sup>1,3</sup>,  
**Горинь А.М.** канд. хім. наук.<sup>3</sup>,  
**Коник М.Б.** канд. хім. наук, доц.<sup>2</sup>,  
**Романів І.М.**<sup>2</sup>, **Рокоманюк М.В.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,  
*e-mail: vromakal@gmail.com;*

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
*e-mail: stadnyk\_yuriy@franko.lviv.ua;*

<sup>3</sup>Інститут дослідження твердого тіла, Гельмгольц штрассе, 20,  
Дрезден, 01069 Німеччина,  
*e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua*

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ, КІНЕТИЧНИХ ТА МАГНІТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

---

*Досліджено кристалічну та електронну структури, кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  у діапазонах:  $T = 80 - 400$  К,  $x = 0.005 - 0.15$ . Встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Показано, що структура базової сполуки  $TiCoSb$  є дефектною, в якій присутні дефекти донорної та акцепторної природи як результат розташування у тетраедричних порожнинах додаткових атомів  $Co^*$  та наявність вакансій у позиції 4а атомів  $Ti$ . Уведення до структури сполуки  $TiCoSb$  домішкових атомів  $Sc$  шляхом заміщення у позиції 4а атомів  $Ti$  генерує дефекти акцепторної природи, а співвідношення концентрацій наявних донорів та генерованих акцепторів визначає положення рівня Фермі  $\epsilon_F$ , тип та механізми провідності  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ . Бібл. 19, рис. 9.*

**Ключові слова:** електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

### Вступ

Напівпровідникові термоелектричні матеріали на основі напів-Гейслерової фази  $TiCoSb$  володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1–8]. У згаданих роботах оптимізацію параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності [9] проводили легуванням

напівпровідника  $TiCoSb$ , внаслідок чого отримані матеріали стають сильнолегованими і сильнокомпенсованими напівпровідниками (СЛСКН) [10].

Автори [1 – 8] прогнозували, що у кристалах напівпровідникових твердих розчинів  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ ,  $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ ,  $Ti_{1-x}V_xCoSb$  та  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  будуть генеруватися структурні дефекти донорної природи, оскільки атоми  $Ni$  ( $3d^84s^2$ ) та  $Cu$  ( $3d^{10}4s^1$ ) володіють більшим числом  $3d$ -електронів, ніж атом  $Co$  ( $3d^74s^2$ ), а атоми  $V$  ( $3d^34s^2$ ) та  $Mo$  ( $4d^55s^1$ ) володіють більшим числом  $3d$ -електронів, ніж атом  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ). Однак, у процесі експериментальних досліджень виявилось, що результати моделювання енергетичних та кінетичних характеристик перелічених матеріалів не узгоджуються з (експериментальними) результатами вимірювань. Така невідповідність не дозволяє прогнозувати та отримувати матеріал з наперед заданими характеристиками, що виводило їх з числа перспективних термоелектричних матеріалів. Зокрема, уведення до структури сполуки  $TiCoSb$  атомів  $V$ ,  $Mo$  та  $Ni$  супроводжувалося одночасною генерацією структурних дефектів акцепторної та донорної природи, співвідношення між якими визначають кінетичні властивості термоелектричного матеріалу.

Виникає запитання, а якою є природа акцепторів у наведених вище напівпровідниках?

Автори [5] припустили, що структура базового напівпровідника  $TiCoSb$  є дефектною і містить у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  вакансії, які надалі будемо позначати  $\square$ , що власне і генерує акцептори. Окрім того, не виключалося зайняття домішковими атомами інших позицій, що також генерує акцептори. Наприклад, при уведенні до структури сполуки  $TiCoSb$  атомів  $V$  шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Ti$ , що генерує донори, може також відбуватися одночасне часткове зайняття атомами  $V$  кристалографічної позиції  $4c$  атомів  $Co$ , що приведе до генерування структурних дефектів акцепторної природи (атом  $V$  має менше число  $3d$ -електронів, ніж атом  $Co$ ).

Розуміння структурних та енергетичних особливостей базового напівпровідника  $TiCoSb$  є вкрай важливим, оскільки дає бачення шляхів оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу легуванням певним типом та концентрацією домішок. Адже необхідною умовою досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну є легування матеріалу типом домішки, яка співпадає з типом основних носіїв струму матриці базового напівпровідника. При цьому рівень Фермі  $\epsilon_F$  наближається до рівня протікання зони неперервних енергій [11].

У даному контексті викликає цікавість дослідити термоелектричний матеріал  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ , отриманий шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  на атоми  $Sc$  ( $3d^14s^2$ ). При цьому у кристалі повинні генеруватися структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атом  $Sc$  володіє меншим числом  $3d$ -електронів. У свою чергу, електрокінетичні дослідження дозволять підтвердити, чи дійсно реалізується твердий розчин заміщення, тобто чи відбуватиметься зміна типу електропровідності напівпровідника  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  з електронного на дірковий. Проведені дослідження дозволять зрозуміти природу дефектів базового напівпровідника  $TiCoSb$ , що зробить процес оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу передбачуваним.

## Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, термодинамічні, кінетичні та енергетичні характеристики  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ . Зразки твердого розчину  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  синтезовано сплавленням шихти вихідних компонентів у

електродуговий печі в інертній атмосфері аргону з наступним гомогенізуючим відпалом впродовж 720 год за температури 1073 К. Масиви дифракційних даних отримано з використанням порошкового дифрактометра Guinier-Huber (image plate system,  $CuK\alpha_1$  випромінювання). Кристалографічні параметри розраховували за допомогою програми Fullprof [12]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Для моделювання електронної структури  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  використано метод функцій Гріна (метод Корінги-Кона-Ростокера (KKR)) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation, далі CPA) та локальної густини (Local Density Approximation, LDA) [13]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [14]. Зона Бріллюена розбивалася на 1000  $k$ -точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани  $p$ -елементів. При розрахунках методом лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital, LMTO) використовували повний потенціал (Full Potential, FP) у представленні плоских хвиль. В якості обмінно-кореляційного потенціалу також використовували наближення LDA з параметризацією MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі  $\epsilon_F \pm 6$  меВ. Вимірювались температурні і концентраційні залежності питомого опору ( $\rho$ ) та коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ ) відносно міді та магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ) (метод Фарадея) зразків  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  у діапазонах:  $T = 80 - 400$  К,  $N_A^V \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} - 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005 - 0.10$ ).

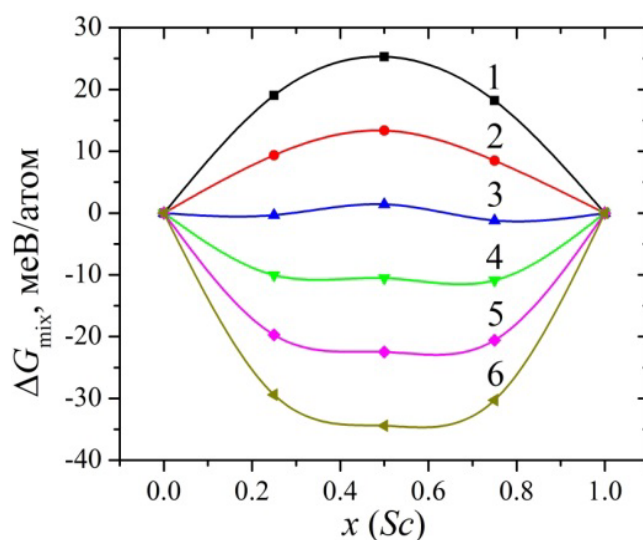
### Дослідження структурних та термодинамічних особливостей $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи засвідчили, що дифрактограми зразків включно до складу  $x = 0 - 0.15$  індексуються у структурному типі  $MgAgAs$  (пр. група  $Fm\bar{4}3m$  [15]) і не містять слідів інших фаз.

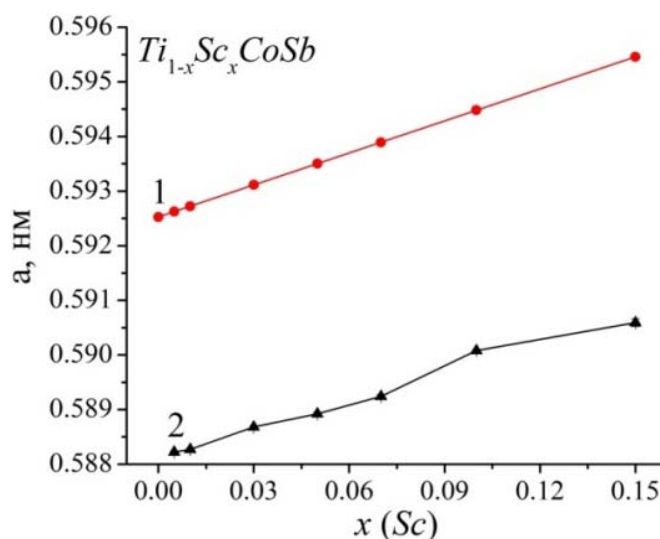
Для перевірки потенційної області гомогенності твердого розчину  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  до гіпотетичної сполуки  $ScCoSb$  зі структурою типу  $MgAgAs$  [15] проведено термодинамічні розрахунки у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT для наступних концентрацій атомів  $Sc$ :  $x = 0$ ,  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$ ,  $x = 0.75$  та  $x = 1.0$  (рис. 1а). Можемо бачити, що за низьких температур та усіх концентрацій ентальпія змішування є додатною, що вказує на відсутність розчинності атомів  $Sc$  у матриці сполуки  $TiCoSb$  (рис. 1а, криві 1, 2, 3). Однак, за температур  $T > 400$  К розчинність атомів  $Sc$  збільшується, а зміна значень вільної енергії  $\Delta G(x)$  (потенціал Гельмгольца) за температури  $T = 800$  К проходить через мінімум у районі концентрації  $x \approx 0.35$  (рис. 1а, крива 5). Отже, склади досліджуваних зразків  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $x = 0 - 0.15$ , знаходяться у межах розчинності, про що також свідчить відсутність у них сторонніх фаз.

Беручи до уваги, що атомний радіус  $Sc$  ( $r_{Sc} = 0.164$  нм) є більший, ніж  $Ti$  ( $r_{Ti} = 0.146$  нм) логічним є збільшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  (рис. 1б). Така поведінка значення періоду  $a(x)$  може свідчити про реалізацію твердого розчину заміщення  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ , а в кристалографічній позиції  $4a$  атомів  $Ti$ , як і прогнозувалося, генеруватимуться структурні дефекти акцепторної природи. При цьому у забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідникового твердого розчину  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  утвориться домішкова акцепторна зона  $\epsilon_A^{Sc}$ .

Уточнення кристалічної структури досліджуваних фаз  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  дозволили отримати значення брегівського фактору невідповідності ( $R_{Br}$ ) між модельним уявленням про структуру та експериментальними результатами, які показали високу точність та якість процесу моделювання, зокрема:  $R_{Br} = 3\%$  для  $x = 0.005$ ,  $R_{Br} = 1.5\%$  для  $x = 0.03$ ,  $R_{Br} = 2.6\%$  для  $x = 0.05$ ,  $R_{Br} = 3.5\%$  для  $x = 0.07$  та  $R_{Br} = 3.7\%$  для  $x = 0.10$ . Враховуючи незначну кількість домішкових атомів  $Sc$ , розчинених у матриці сполуки  $TiCoSb$ , а також невисоку точність рентгенівського методу дослідження, нам не вдалося при структурних дослідженнях зафіксувати будь-які інші структурні зміни, наприклад, зайняття атомами домішки інших кристалографічних позицій або вакансій у структурі сполуки.



а)



б)

Рис. 1. Зміна значень термодинамічного потенціалу  $\Delta G(x)$  за різних температур (а):  
1 – 0 K; 2 – 200 K; 3 – 400 K; 4 – 600 K; 5 – 800 K; 6 – 1000 K та  
періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ : 1 – моделювання,  
2 – експеримент (б)

Ми також провели моделювання зміни значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  за умови, що всі кристалографічні позиції сполуки  $TiCoSb$  зайняті у відповідності до структурного типу  $MgAgAs$  [15], а домішкові атоми  $Sc$  витісняють у позиції  $4a$  атоми  $Ti$ . Якщо порівняти експериментально отриману зміну значень періоду  $a(x)$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  (рис. 1б, крива 2) з ходом залежності  $a(x)$ , отриману шляхом розрахунків (рис. 1б, крива 1), то криві близькі до паралельних. Отриманий результат, на перший погляд, є дивним. Коли хід розрахованої та експериментально отриманої залежностей  $a(x)$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  не співпадають, то це може свідчити про невміння урахувати при моделюванні усі особливості структури. Це допустимо. Однак суттєво не співпадають значення періодів  $a(x)$  для базової сполуки  $TiCoSb$ , до структури якої уводять домішкові атоми  $Sc$ , формуючи напівпровідниковий твердий розчин  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ .

З чим це пов'язано і чому експериментально отримані значення  $a(x)$   $TiCoSb$  менші від розрахованих?

Ми вважаємо, що різниця у значеннях періоду  $a(x)$  є проявом наявності вакансій у структурі сполуки  $TiCoSb$ , що зменшує її об'єм та, відповідно, значення періоду  $a(x)$ . Даний висновок узгоджується з раніше отриманим [5]. Якщо умовно сумістити значення періоду  $a(x)$  сполуки  $TiCoSb$ , отриманого експериментально (рис. 1б, крива 2), зі значенням, отриманим моделюванням (рис. 1б, крива 1), то залежності  $a(x)$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  співпадуть у межах точності експерименту.

Отже, проведені структурні дослідження напівпровідникового твердого розчину  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  дозволяють говорити про упорядкованість його кристалічної структури, а заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  на  $Sc$  буде генерувати структурні дефекти акцепторної природи.

### Дослідження електронної структури $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  та кінетичних характеристик  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 2) для упорядкованого варіанту структури, в якій проходить заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  на  $Sc$ .

Як видно з рис. 2, у напів-Гейслеровій фазі  $TiCoSb$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  (пунктирна лінія) розташований у забороненій зоні  $\epsilon_g$  біля її середини, однак ближче до рівня протікання зони провідності  $\epsilon_C$ . Оскільки заміщення атомів  $Ti$  на  $Sc$  генерує структурні дефекти акцепторної природи, то вже за концентрації  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  буде дрейфувати від зони провідності  $\epsilon_C$  і займе позицію у середині забороненої зони  $\epsilon_g$ . За більших концентрацій акцепторної домішки збільшиться концентрація акцепторів, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  підійде, а згодом і перетне рівень протікання валентної зони  $\epsilon_V$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ : відбудеться перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [16]. Наближення рівня Фермі  $\epsilon_F$  до рівня протікання валентної зони  $\epsilon_V$  приведе до зміни знаку коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T, x)$  з від'ємного на додатний, а перетин рівнів Фермі  $\epsilon_F$  та протікання валентної зони  $\epsilon_V$  змінить провідність напівпровідника  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  з активаційної на металічну [10,16]: на залежностях  $\ln(\rho(1/T))$  зникнуть активаційні ділянки, а значення опору  $\rho$  будуть рости з температурою. При цьому зміна значень густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  відбувається повільніше.

Розподіл функції локалізації електронів ( $elf$ ) у твердому розчині  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  (рис. 3) вказує, що у сполуці  $TiCoSb$  існує сильна локалізація між атомами  $Co$  і  $Sb$ , тоді як навколо атомів  $Ti$  вона є більш замкнутою сферичною оболонкою. Заміна у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  на  $Sc$  зменшує локалізацію електронної густини навколо атомів  $Co$  у напрямку атомів  $Sc$  та незначно впливає на розподіл електронної густини між атомами  $Co$  та  $Sb$ .



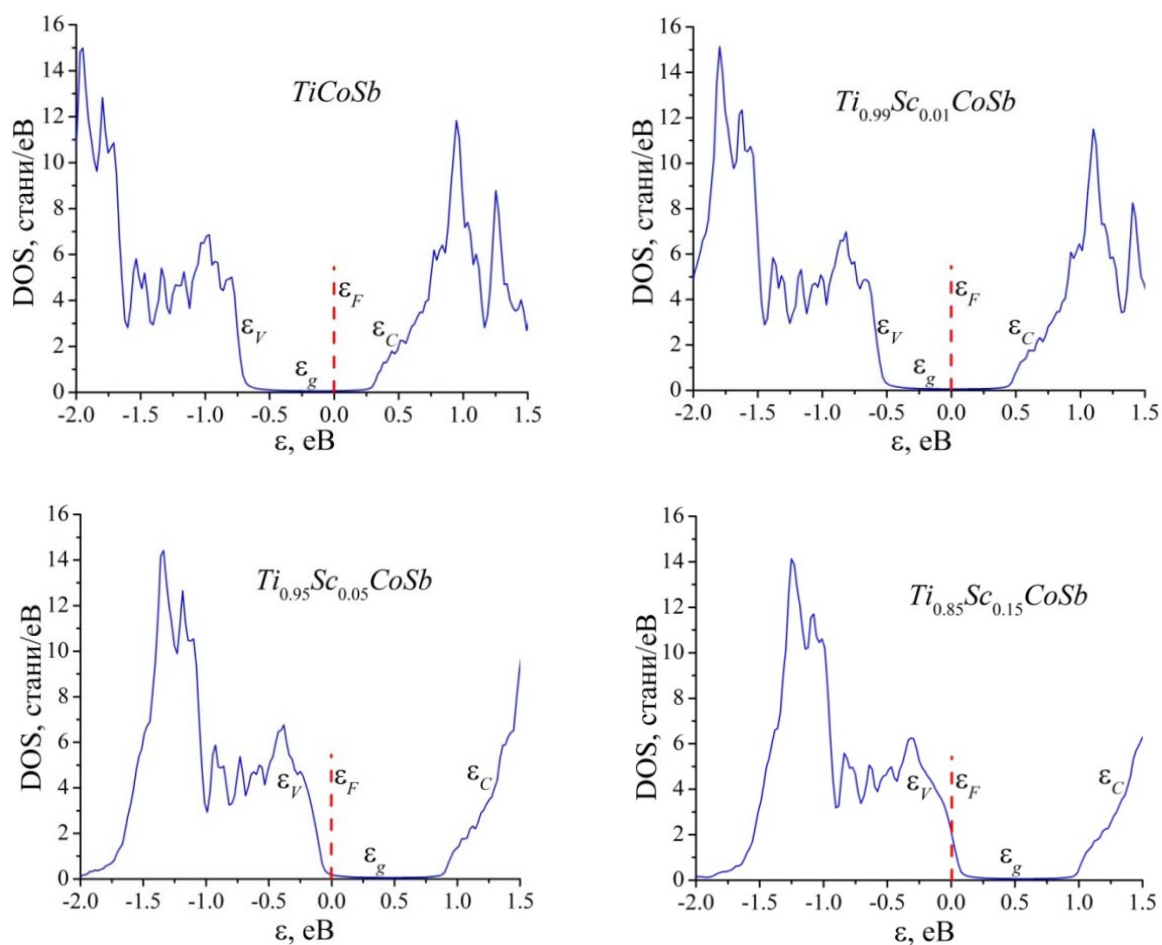


Рис. 2. Розподіл густини електронних станів DOS  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  для упорядкованої структури

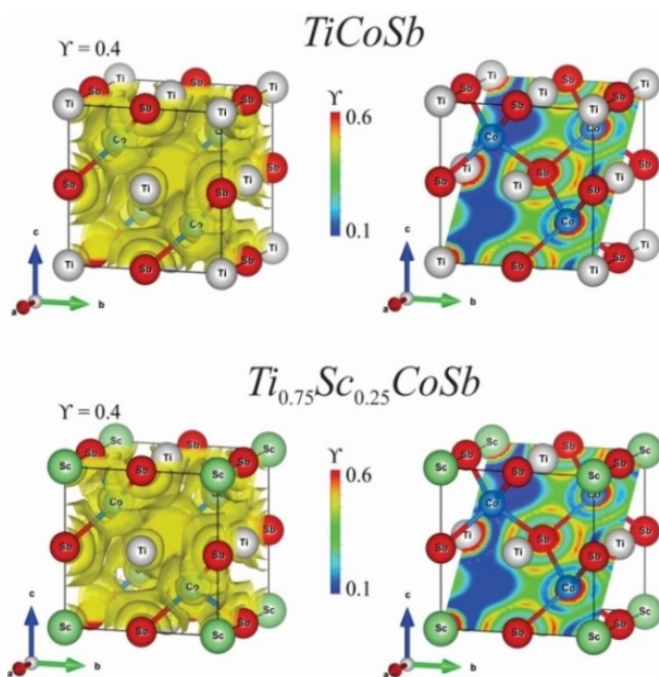
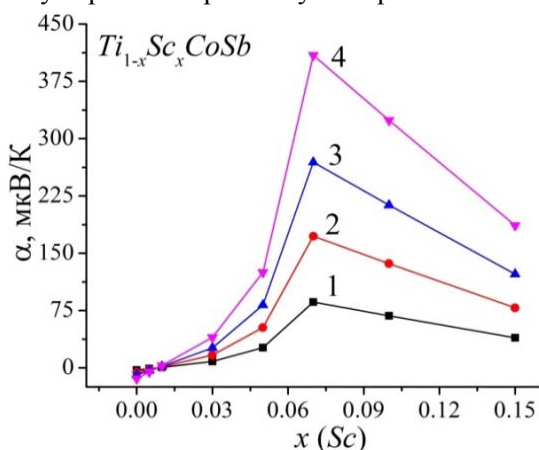


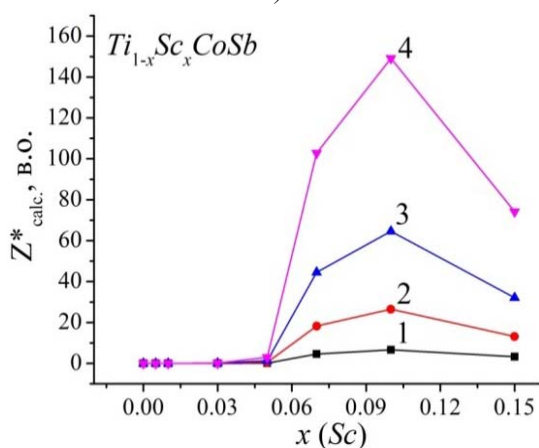
Рис. 3. Розподіл значень функції локалізації електрона ( $\gamma = 0.4$ ) у площині  $[101]$  та ізоповерхня електронної густини ( $0.053 \text{ e}/(10^3 \text{ нм}^3)$ ) для  $TiCoSb$  та  $Ti_{0.75}Sc_{0.25}CoSb$

Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованої структури  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  дозволяє моделювати поведінку питомого електроопору, коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$ , термоелектричної потужності  $Z^*$  тощо (рис. 4, 5а). Моделювання поведінки коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  дає, як і передбачалося, додатні значення за усіх концентрацій та температур, а максимальні значення  $\alpha(x, T)$  досягаються за концентрації  $x \approx 0.08$ . В інтервалі концентрацій атомів Sc,  $x \approx 0.08 - 0.11$ , прогноуються максимальні значення коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*_{calc.}$  (рис. 4б).

На рис. 5а наведена залежність, обернена до густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Значення цієї функції пропорційні до питомого електроопору термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ . Можемо бачити, що залежність  $1/g(\epsilon_F)$  проходить через максимум за концентрацій атомів Sc,  $x \approx 0.01$ , а далі стрімко спадає і виходить на квазінасичення за  $x > 0.10$ . Така поведінка  $1/g(\epsilon_F)$  є зрозумілою, адже зростання вказаної функції на ділянці  $x = 0 - 0.10$  пов'язане з перетином рівнем Фермі  $\epsilon_F$  середини забороненої зони, що зумовлює найменші значення  $g(\epsilon_F)$  та максимальні значення електроопору напівпровідника. За більших концентрацій Sc,  $x > 0.01$ , рівень Фермі  $\epsilon_F$  буде наближатися до рівня протікання валентної зони  $\epsilon_V$ , що призведе до появи вільних дірок, та зростання їх концентрації а також густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Експериментальні дослідження магнітних, кінетичних та енергетичних характеристик твердого розчину  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ , як буде зрозуміло з подальшого викладу, засвідчили відповідність цих розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.



а)

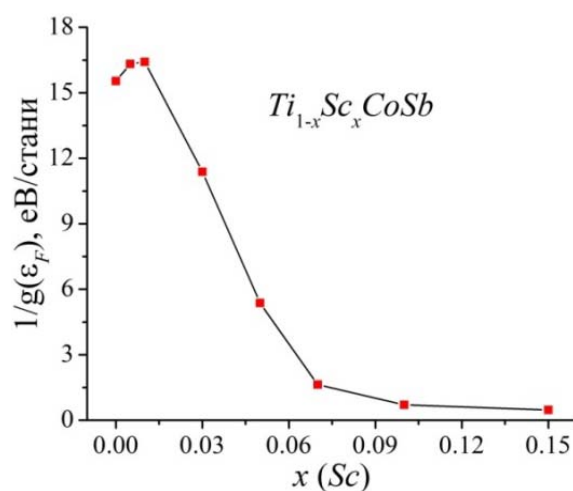


б)

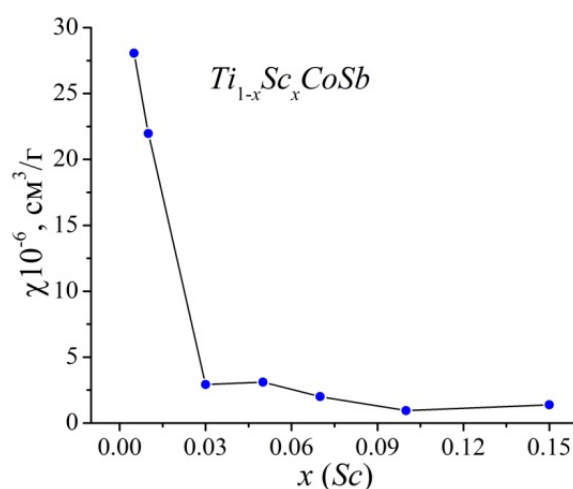
Рис. 4. Моделювання зміни значень коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  за температур: 1 – 80 K; 2 – 160 K; 3 – 250 K; 4 – 380 K (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*_{calc.}$  (б)  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  для упорядкованої структури

## Дослідження магнітної сприйнятливості $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Цікавими є результати вимірювання магнітної сприйнятливості  $\chi$  термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  (рис. 5б), які, в основному, узгоджуються з результатами моделювання електронної структури напівпровідника. Дослідження показали, що зразки  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ ,  $x > 0.005$ , є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість  $\chi$  визначається виключно електронним газом і пропорційна до густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ .



а)



б)

Рис. 5. Моделювання зміни значень  $1/g(\epsilon_F)$  (а) та експериментальна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  за температури  $T = 300 \text{ K}$  (б)  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Як видно з рис. 5б, функція  $\chi(x)$  за  $x > 0.03$  стрімко змінює нахил, виходить на плато і практично не змінюється до  $x = 0.15$ . Тобто, збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок мало змінює значення густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$ . Така поведінка  $\chi(x)$  ( $\chi \sim g(\epsilon_F)$ ) можлива за умови перетину рівнем Фермі  $\epsilon_F$  рівня протікання валентної зони  $\epsilon_V$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  та з наступним дрейфом по зоні неперервних енергій, що і показали результати моделювання DOS (рис. 2).

### Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору  $\rho$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  наведені на рис. 6 і 7.

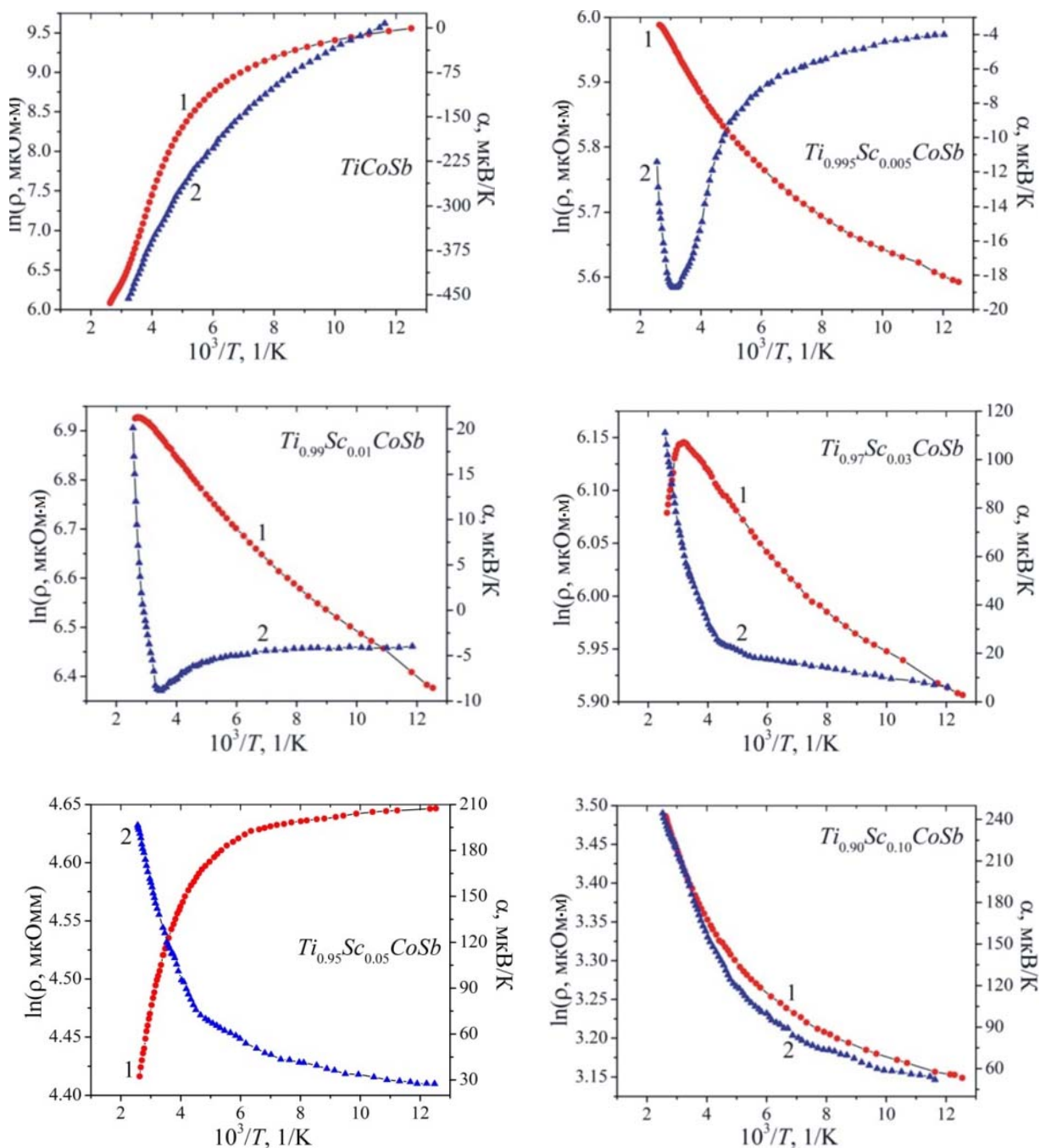


Рис. 6. Температурні залежності питомого опору  $\ln(\rho(1/T))$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$  термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Залежність  $\ln(\rho(1/T))$   $TiCoSb$  апроксимується за допомогою відомого співвідношення [10]:

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

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму  $\varepsilon_1^0 = 100.6$  меВ з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових донорних станах  $\varepsilon_3^0 = 5.1$  меВ. У свою чергу, температурна залежність коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$  *TiCoSb* апроксимується за допомогою виразу [16]:

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

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності  $\alpha(1/T)$  обчислено значення енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha = 214.1$  меВ, які, як показано у [17], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературної – значення енергії активації  $\varepsilon_3^\alpha = 10.2$  меВ, пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [10, 17].

Отримані результати для *TiCoSb* співпадають з раніше отриманими в [1 – 8]. На сильну компенсацію, тобто близьку концентрацію іонізованих акцепторів та донорів, вказують результати досліджень коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  (рис. 6). Так, у температурному діапазоні  $T = 80 - 90$  К *TiCoSb* є напівпровідником діркового типу провідності, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термоЕРС:  $\alpha_{80\text{ К}} = 7.75$  мкВ/К та  $\alpha_{90\text{ К}} = 0.71$  мкВ/К. За вищих температур відбувається зміна знаку коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  ( $\alpha_{95\text{ К}} = -6.33$  мкВ/К) і електрони стають основними носіями.

Очевидно, у кристалі сполуки *TiCoSb* одночасно присутні дефекти донорної та акцепторної природи, які породжують у забороненій зоні відповідні донорні та акцепторні енергетичні рівні (зони). За низьких температур енергія електрона недостатня для закиду у зону провідності  $\varepsilon_C$  (для іонізації донора), а домішкові акцепторні стани є дрібними. Температури 80 К і нижчі є достатніми для іонізації акцепторів і дірки стають основними носіями струму. При збільшенні температури, коли можливою стає іонізація донорів, збільшується концентрація електронів та їхній внесок у провідність. З цих умов коефіцієнт термоЕРС змінює знак з додатного на від'ємний, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  за температури  $T_{inv} \approx 90$  К перетинає середину забороненої зони  $\varepsilon_g$ .

Додавання до *TiCoSb* найменшої з використаних в експерименті концентрацій атомів *Sc* шляхом заміщення атомів *Ti* радикально змінює характер поведінки питомого опору  $\rho$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  *Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb*. В температурному діапазоні 80 - 350 К значення питомого опору  $\rho$  збільшуються з ростом температури, а провідність *Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb* має металевий характер. Тобто, додавання найменшої з використаних в експерименті концентрацій атомів *Sc* ( $x = 0.005$ ), які повинні генерувати акцептори, змінило положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у спосіб, який може зумовити лише поява у напівпровіднику донорів. Так, якщо в *TiCoSb* рівень Фермі  $\varepsilon_F$  лежав у забороненій зоні, то металізація провідності *Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb* засвідчує, що він не лише наблизився до зони провідності, але і перетнув її рівень протікання, а електрони залишаються основними носіями заряду. На це вказують від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  *Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb*. Це можливо лише за умови генерування в напівпровіднику донорів, природа яких нам поки що невідома.

Металізація провідності *Ti<sub>0.995</sub>Sc<sub>0.005</sub>CoSb* не відповідає результатам моделювання електронної структури. Адже прогнозувалось, що за найменшої концентрації акцепторної

домішки  $Sc$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  буде дрейфувати від зони провідності  $\epsilon_C$  до середини забороненої зони  $\epsilon_g$ . А тому на високотемпературній ділянці залежності  $\ln(\rho(1/T))$  має бути активаційна ділянка, пов'язана з термічним закидом електронів з рівня Фермі  $\epsilon_F$  у зону провідності  $\epsilon_C$ , а значення енергії активації електронів  $\epsilon_1^p$  має бути більшим, ніж у випадку  $TiCoSb$ .

Невідповідність результатів моделювання та експериментальних досліджень кінетичних характеристик напівпровідника за найменшої концентрації домішки  $Sc$  ( $x=0.005$ ) може бути результатом як низької якості синтезованого зразка, так і неповним урахуванням особливостей кристалічної структури  $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$  при моделюванні характеристик. Однак, металографічні дослідження зразків  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  [18] встановили їхню однорідність та відповідність між складом зразка на поверхні і шихти компонентів перед синтезом.

З іншого боку, наявність за температури  $\sim 350$  К на залежностях  $\ln(\rho(1/T))$  та  $\alpha(1/T)$   $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$  екстремумів свідчить про появу та участь у провідності напівпровідника вільних дірок, які змусили рівень Фермі  $\epsilon_F$  повернутися у заборонену зону  $\epsilon_g$ . Цей результат узгоджується з результатами моделювання, які передбачали генерування у кристалі  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  акцепторів.

За більшої концентрації акцепторів у зразку  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  залежність  $\ln(\rho(1/T))$  є подібною до такої для зразка  $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$ , однак принципові зміни відбулися у поведінці коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$ , що відображає динаміку зміни співвідношення внесків електронів та дірок у провідність напівпровідника. Так, у температурному діапазоні 80 - 350 К знак коефіцієнта термоЕРС є від'ємним, а отже електрони є основними носіями струму. Однак, як видно з рис. 6, на залежності  $\alpha(1/T)$  має місце мінімум за температури  $\sim 300$  К, після чого зі зростанням температури значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  стрімко зменшуються за абсолютною величиною та змінюють знак за температури  $T \geq 340$  К: основними носіями струму  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  стають дірки. На це вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$ .

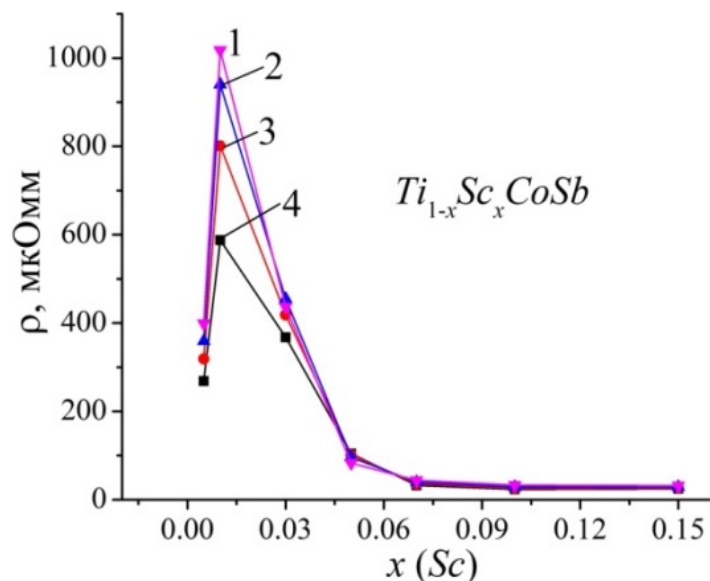
Така поведінка коефіцієнта термоЕРС є зрозумілою і прогнозованою, оскільки заміщення атомів  $Ti$  на атоми  $Sc$  генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. У сполуці  $TiCoSb$  за високих температур, коли іонізуються усі структурні дефекти як донорної, так і акцепторної природи, знак коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  був від'ємним, що свідчило про істотне перевищення кількості дефектів донорної природи над кількістю дефектів акцепторної природи. Так, заміщення атомів  $Ti$  на  $Sc$  за  $x = 0.005$  не дозволило радикально змінити співвідношення донорів та акцепторів на користь останніх. Однак вже за  $x = 0.01$  та всіх вищих концентрацій домішкових атомів  $Sc$ , уведених до структури сполуки  $TiCoSb$ , число структурних дефектів акцепторної природи переважає число донорів, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  за температур 80 - 400 К. Отже, у напівпровідниках  $Ti_{0.995}Sc_{0.005}CoSb$  та  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  участь в електропровідності одночасно беруть електрони та дірки, співвідношення між якими (ступінь компенсації) змінюється з температурою.

Залежності  $\ln(\rho(1/T))$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  відображають динаміку зміни положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  стосовно зон неперервних енергій. Так, у  $Ti_{0.97}Sc_{0.03}CoSb$  у температурному діапазоні  $T = 80 - 320$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  знаходиться у валентній зоні зони  $\epsilon_V$ , про що свідчать як додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$ , так і металічний тип провідності (значення питомого опору зростають зі збільшенням температури). Наявність екстремуму на залежності  $\ln(\rho(1/T))$  за температури  $T \approx 320$  К та формування активаційної ділянки з її ростом показує, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  вийшов з валентної зони  $\epsilon_V$  і розташувався у забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідника. Це може відбутися за

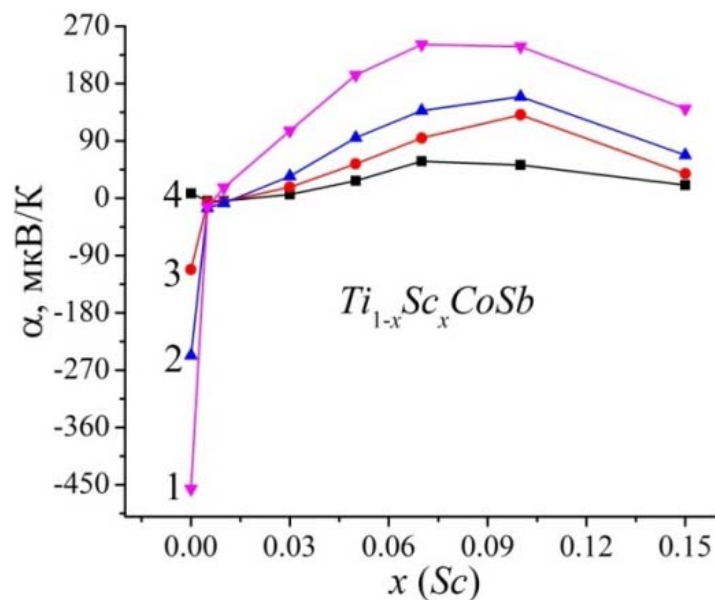
умови іонізації наявних у кристали донорів, однак їхня концентрація недостатня для зміни типу провідності.

За ще більших концентрацій  $Sc$  ( $x \geq 0.05$ ) число генерованих у кристали структурних дефектів акцепторної природи істотно переважає число донорів, що приводить до входження рівня Фермі  $\epsilon_F$  у валентну зону  $\epsilon_V$ . На це вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  – вільні дірки є основними носіями струму, а провідність має металевий характер.

Зміна значень питомого опору  $\rho(x, T)$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  напівпровідника  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  за різних температур (рис. 7) доповнюють міркування щодо природи носіїв струму.



a)



б)

Рис. 7. Зміна значень питомого опору  $\rho(x, T)$  (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  (б)  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  за різних температур: 1 – 80 К, 2 – 160 К, 3 – 250 К, 4 – 380 К

Збільшення концентрації домішкових атомів  $Sc$  у структурі сполуки  $TiCoSb$  з  $x = 0.005$  до  $x = 0.01$  супроводжується ростом значень питомого опору, наприклад, за температури  $T = 80$  К, з  $\rho(x = 0.005) = 268.4$  мкОм·м до  $\rho(x = 0.01) = 587.8$  мкОм·м (не відповідає даним на рис. 8а, це ніби дані для  $T = 380$  К). Така поведінка  $\rho(x, T)$  викликана зменшенням концентрації вільних електронів при їх «виморожуванні» на домішкові акцепторні стани, що, природно, призведе до збільшення значень опору. При цьому основними носіями струму до температур  $T \leq 350$  К є електрони, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$ . За вищих температур концентрація вільних дірок у зразку  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  стане більшою за концентрацію електронів, а знак коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  стане додатним (рис. 7). Можемо констатувати, що напівпровідник  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  є сильнолегованим та повністю компенсованим, коли концентрації іонізованих донорів та акцепторів є близькими, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  при цьому розташований у середині забороненої зони  $\epsilon_g$ . Цей висновок повністю узгоджується з результатами розрахунку електронної структури для випадку напівпровідника  $Ti_{0.99}Sc_{0.01}CoSb$  (рис. 2).

За більших концентрацій домішки  $Sc$  значення питомого електроопору  $\rho(x, T)$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  стрімко спадають, а за концентрацій  $x \geq 0.06$  ця зміна вже є незначною. За цих концентрацій  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  основними носіями струму є вільні дірки, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  (рис. 7). А тому стрімке зменшення значень  $\rho(x, T)$  на ділянці концентрацій  $0.01 \leq x \leq 0.08$  пов'язане з перетином рівнем Фермі  $\epsilon_F$  середини забороненої зони  $\epsilon_g$  та наближенням до рівня протікання валентної зони  $\epsilon_V$ , який перетне за  $x \approx 0.08$ , що зумовлює стрімкий ріст концентрації вільних дірок, оскільки енергія іонізації акцепторів зменшується. Перетин рівнем Фермі  $\epsilon_F$  рівня протікання валентної зони  $\epsilon_V$  та рух по цій зоні не дають значного внеску у зміну концентрації дірок, що зумовлює вихід залежності  $\rho(x, T)$  за концентрацій  $x \geq 0.08$  на квазінасичення.

### Коефіцієнт термоелектричної потужності $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$

Вище ми згадували, що в термоелектричному напівпровідниковому матеріалі необхідною умовою досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну є легування матеріалу типом домішки, яка співпадає з типом основних носіїв струму матриці базового напівпровідника, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  підійде до зони неперервних енергій [11]. При цьому значення питомої електропровідності  $\sigma(x, T)$  будуть вже високими через появу значного числа вільних носіїв струму, а значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  будуть ще високими.

Як видно з рис. 8, у випадку термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  перелічені вище умови досягаються за концентрацій  $x \approx 0.08 - 0.10$ , а значення коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  є максимальними. У даному контексті доречно звернутися до результатів моделювання поведінки коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*_{calc}$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  (рис. 4б), які практично співпадають з результатами експериментальних вимірювань. Отриманий результат засвідчує перспективність термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ , а подальші дослідження процесів переносу тепла дозволять встановити умови отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Можемо припустити, що у термоелектричному матеріалі  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  спостережувана невідповідність результатів пов'язана саме з неповним розумінням просторового розташування атомів та генерованих ними домішкових енергетичних рівнів у вихідній сполуці  $TiCoSb$ . Нижче дослідимо цю проблему детальніше.



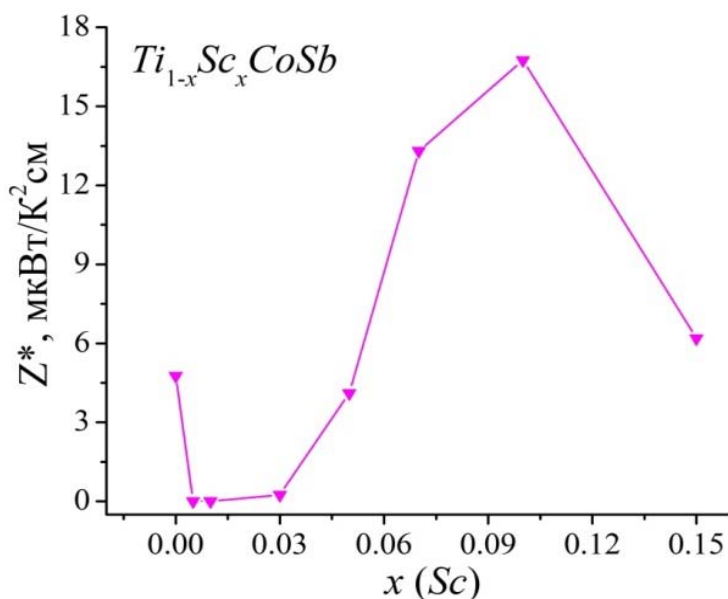
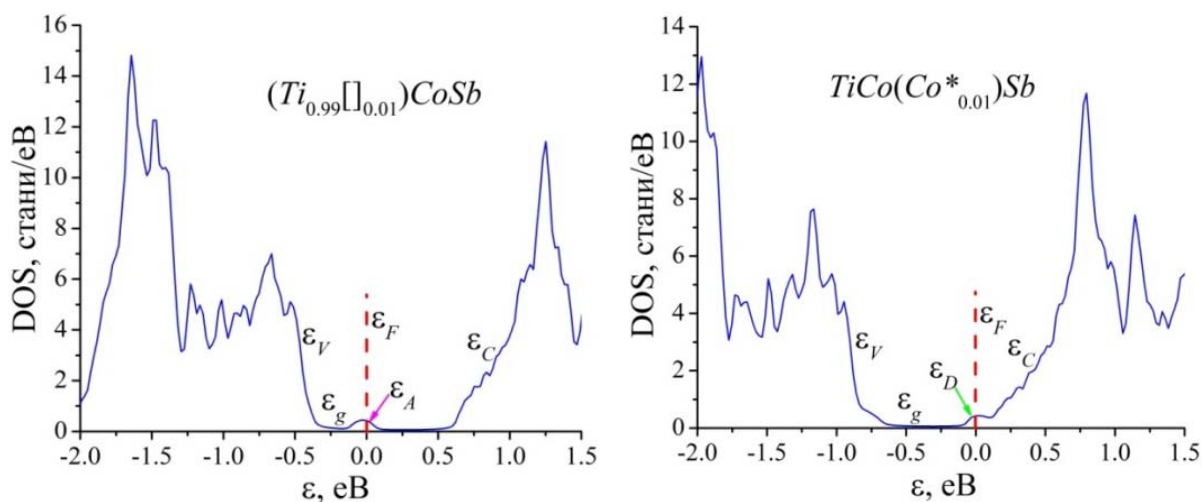


Рис. 8. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$   $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  за  $T = 380 K$

Можемо припустити, що у термоелектричному матеріалі  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  спостережувана невідповідність результатів пов'язана саме з неповним розумінням просторового розташування атомів та генерованих ними домішкових енергетичних рівнів у вихідній сполуці  $TiCoSb$ . Нижче дослідимо цю проблему детальніше.

### Особливості електронної та кристалічної структур сполуки $TiCoSb$

Для уточнення кристалічної та електронної структури сполуки  $TiCoSb$  проведено моделювання розподілу густини електронних станів (DOS) за різних варіантів зайняття атомами кристаліграфічних позицій, а також зайняття атомами тетраедричних пустот структури (рис. 9), які складають ~24 % об'єму елементарної комірки [6, 7].



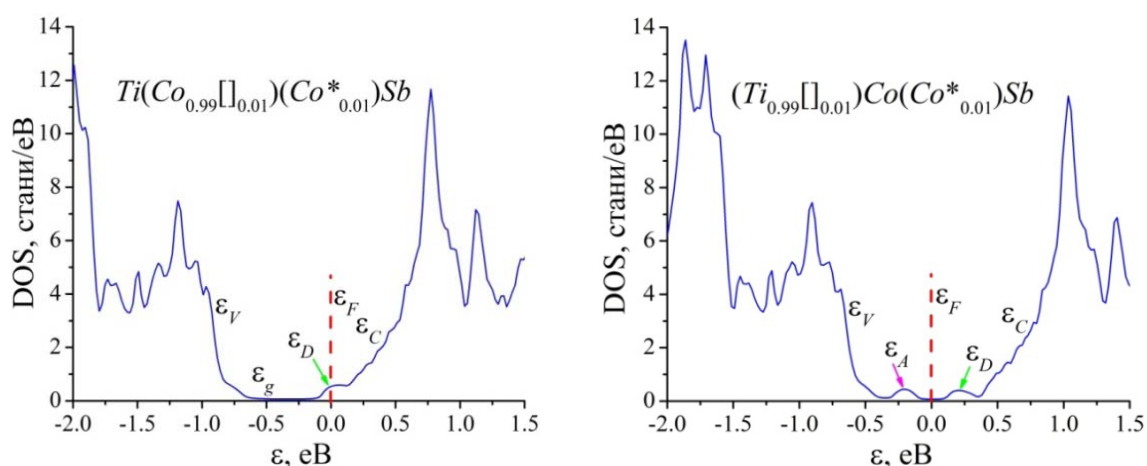


Рис. 9. Розрахунок розподілу густини електронних станів (DOS) сполуки  $TiCoSb$  для різних варіантів просторового розташування атомів

Відомо, що існує причинно-наслідковий зв'язок між кристалічною та електронною структурами. Так, для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів або їхню відсутність (вакансії ( $\square$ )) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку найменші структурні зміни впливають на локальну симетрію та значення DOS. Тому адекватність результатів моделювання електронної структури напівпровідника та результатів експериментальних досліджень, наприклад, кінетичних та/або енергетичних характеристик передбачає, що модель його структури є адекватною просторовому розташуванню атомів у кристалі. Саме тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами експериментальних досліджень вказаних характеристик дають можливість отримати інформацію про структуру кристалу, яка недоступна рентгенівським методам дослідження [6].

Проведемо аналіз результатів розрахунку DOS сполуки  $TiCoSb$  для кількох варіантів (рис. 9).

а). У випадку, коли у кристалографічній позиції  $4a$  атомів  $Ti$  присутні вакансії ( $\square$ ), які складають  $\sim 1$  ат.% від усіх атомів  $Ti$ , формула сполуки набирає вигляд:  $(Ti_{0.99}\square_{0.01})CoSb$ . Утворений структурний дефект має акцепторну природу, а в забороненій зоні  $\epsilon_g$  напівпровідника поблизу валентної зони  $\epsilon_V$  з'являється домішковий акцепторний рівень (зона)  $\epsilon_A$ , який фіксує положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  (рис. 9). Ми отримаємо модель електронної структури легованого напівпровідника діркового типу провідності. Даний висновок співпадає з результатами роботи [5]. Додавання до структури напівпровідника  $(Ti_{0.99}\square_{0.01})CoSb$  домішкових атомів  $Sc$  ( $3d^14s^2$ ) шляхом зайняття ними кристалографічної позиції  $4a$  атомів  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ) буде мати наступні наслідки:

- генерування структурних дефектів акцепторної природи у результаті заміщення атомів  $Ti$ , оскільки атом  $Sc$  має менше число  $3d$ -електронів;
- зменшення концентрації наявних у кристалі структурних дефектів акцепторної природи при зайнятті атомами  $Sc$  вакансій ( $\square$ ).

Як результат, отримаємо напівпровідник  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  діркового типу провідності. Даний варіант просторового розташування атомів не відповідає наведеним результатам експерименту.

б). У випадку зайняття додатковими атомами  $Co^*$  ( $\sim 1$  ат. %) тетраедричних пустот структури (міжвузля) сполуки  $TiCoSb$  її формула набере вигляду  $TiCo(Co^*_{0.01})Sb$ . Отримаємо класичний легований напівпровідник електронного типу провідності, в забороненій якого

з'явився домішковий донорний рівень (зона)  $\varepsilon_D$ , який фіксує положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  (рис. 9). Тепер додавання до структури напівпровідника  $TiCo(Co_{0.01}^*)Sb$  домішкових атомів  $Sc$  в описаний вище спосіб генеруватиме структурні дефекти акцепторної природи. У міру збільшення концентрації домішкових атомів  $Sc$  зростатиме ступінь компенсації, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  дрейфуватиме від зони провідності  $\varepsilon_C$  через середину забороненої зони  $\varepsilon_g$  до валентної зони  $\varepsilon_V$ . При цьому зміниться тип провідності напівпровідника з електронного на дірковий.

Такий варіант кристалічної та електронної структур сполуки  $TiCoSb$  не у повній мірі відображає результати експерименту, оскільки не дає відповіді на питання стосовно відсутності активаційних ділянок на залежності  $\ln(\rho(1/T))$  за концентрацій, коли рівень Фермі  $\varepsilon_F$  відходить від зони провідності  $\varepsilon_C$  та наближається до валентної зони  $\varepsilon_V$ .

в). Наявність 1% вакансій ( $\square$ ) у позиції 4с атомів  $Co$  та розташування 1% додаткових атомів  $Co^*$  у тетраедричних пустотах структури описується формулою  $Ti(Co_{0.99}\square_{0.01})(Co_{0.01}^*)Sb$  (рис. 9). При цьому у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи за рахунок розташування атомів  $Co$  у пустотах структури. Оскільки атоми  $Co$  беруть участь у формуванні як зони провідності, так і валентної зони напівпровідника, за наявності 1% вакансій ( $\square$ ) у позиції 4с атомів  $Co$  відбувається взаємна компенсація донорно-акцепторних енергетичних рівнів, що пояснює їхню відсутність у забороненій зоні  $\varepsilon_g$ . Саме тому енергетична схема такого просторового розташування атомів у власних кристалографічних позиціях (або їхньої відсутності) містить лише домішковий донорний рівень і є ідентичною до попереднього випадку (б) та зроблених висновків.

г). Найбільш близьким до результатів експерименту є варіант одночасної наявності 1% вакансій ( $\square$ ) у позиції 4а атомів  $Ti$  та 1% додаткових атомів  $Co^*$  у тетраедричних пустотах структури, що може бути описано формулою  $(Ti_{0.99}\square_{0.01})Co(Co_{0.01}^*)Sb$  (рис. 9). При цьому вакансії у позиції атомів  $Ti$  генерують структурні дефекти донорної природи, а забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'являється відповідний акцепторний рівень (зона)  $\varepsilon_A$ . У свою чергу, додаткові атоми  $Co^*$  у пустотах структури генерують структурний дефект донорної природи, а в забороненій зоні  $\varepsilon_g$  з'явиться відповідний донорний рівень (зона)  $\varepsilon_D$ . Цілком логічним є розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  між породженими енергетичними станами донорної та акцепторної природи. Найменші зміни у співвідношенні між дефектами акцепторної та донорної природи напівпровідника, породжені, наприклад, різними режимами термічного відпалу зразків та їхнього охолодження, чистотою вихідних компонентів при синтезі тощо, зумовлять зміну положення рівня Фермі  $\varepsilon_F$  відносно енергетичних рівнів у забороненій зоні  $\varepsilon_g$ . Саме з цієї причини у температурному діапазоні  $T = 80 - 90$  К  $TiCoSb$  є напівпровідником діркового типу провідності, про що свідчать додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$ , а за вищих температур відбувається зміна його знаку і тепер електрони є основними носіями струму (рис. 6, 7б).

Додавання до такого напівпровідника домішкових атомів  $Sc$  шляхом заміщення у позиції 4а атомів  $Ti$  генерує структурні дефекти акцепторної природи, що спочатку підвищить ступінь компенсації і, як наслідок, приведе до росту значень питомого опору  $\rho(x,T)$  (рис. 7а). І лише за концентрацій домішок  $Sc$ ,  $x \geq 0.03$ , рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташується у домішковій акцепторній зоні  $\varepsilon_A^{Sc}$ , на що вказують як додатні значення коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  (рис. 7б) за всіх температур, так і наявність високотемпературної активаційної ділянки на залежності  $\ln(\rho(1/T))$  (рис. 6).

Отже, легування напівпровідника  $TiCoSb$  акцепторними домішками  $Sc$ , уведеними до структури шляхом заміщення у позиції 4а атомів  $Ti$ , дозволило виявити у структурі базової сполуки  $TiCoSb$  дефекти донорної природи як результат зайняття атомами  $Co^*$  тетраедричних

пустот структури, що породило у забороненій зоні  $\varepsilon_g$  відповідний донорний рівень (зону)  $\varepsilon_D$ . Співвідношення концентрацій наявних у структурі сполуки  $TiCoSb$  донорних та акцепторних рівнів задає розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у напівпровіднику, а легування його акцепторними домішками змінить механізми та тип провідності  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ .

## Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик термоелектричного матеріалу  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  є встановлення природи структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Показано, що у базовій сполуці  $TiCoSb$  присутні структурні дефекти донорної та акцепторної природи як результат розташування у тетраедричних пустотах структури додаткових атомів  $Co^*$  та наявність вакансій у кристалографічній позиції  $4a$  атомів  $Ti$ . Уведення до структури сполуки  $TiCoSb$  домішкових атомів  $Sc$  шляхом заміщення у позиції  $4a$  атомів  $Ti$  генерує структурні дефекти акцепторної природи, а співвідношення у  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  та механізми провідності.

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0118U003609.

## Література

1. Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Hlil E.K., Romaka V.A. Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  solid solution. I. Electronic structure calculations, *J. Alloys Compd.*, 414, 46–50 (2006).
2. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. Impurity band effect on  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  conduction. Donor impurities, *J. Alloys Compd.*, 421, 19–23 (2006).
3. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Frushart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. Features of Doping the  $p$ - $TiCoSb$  Intermetallic Semiconductor With a  $Cu$  Donor Impurity. 1. Calculation of Electron Structure, *Ukr. J. Phys.*, 52(№ 5), 453–457 (2007).
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Frushart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. Specific Features of Doping the  $p$ - $TiCoSb$  Intermetallic Semiconductor With a  $Cu$  Donor Impurity. 2. Experimental Studies, *Ukr. J. Phys.*, 52(№ 7), 650–656 (2007).
5. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L.G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. Mechanism of Local Amorphization of a Heavily Doped  $Ti_{1-x}V_xCoSb$  Intermetallic Semiconductor, *Semiconductors*, 42(№7), 753–760 (2008).
6. Romaka V.A., Romaka V.V. and Stadnyk Yu.V. *Intermetallic Semiconductors: Properties and Applications* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2011), 488 p. [in Ukrain].
7. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. Prediction of the thermoelectric Properties of Half-Heusler Phases from the Density Functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, ed. by Artini C. (London–NY, Taylor & Francis Group, 2017, P. 286–323) [International Standard Book Number-13: 978-1-4987-4143-9 (Hardback)].
8. Horyn A., Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Rokomanuk M., Krayovskyy V. *Features of Electrical Conductivity Mechanisms of the  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  Solid Solution*. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Collected Abstracts (September 22–26, 2019) Lviv, Ukraine, 132.

11. Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства*. Справочник (Киев, Наукова думка, 1979), 768 с.
12. Shklovskii B.I. and Efros A.L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (NY, Springer, 1984; Moscow, Nauka, 1979), 416 p.
13. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the *MgAgAs* structure tupe, *Semiconductors*, 40(№ 11), 1289–1395 (2006).
14. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, *Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7* 378–381, 118–123 (2001).
15. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys, *Phys. Rev. B* 52, 188–209 (1995).
16. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated Electronic Properties of Metals* (NY, Pergamon Press, 1978), 188 P.
17. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. *Stannides of rare earths and transition metals* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2015), 224 p. [in Ukrain].
18. Mott N.F., Davis E.A. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979), 368 P.
19. Romaka V.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Krayvskii R.V. Features of an Intermetallic *n-ZrNiSn* Semiconductor Heavily Doped with Atoms of Rare-Earth Metals, *Semiconductors*, 44(№ 3), 293–302 (2010).
20. Stadnyk Yu., Romaka V.V., Romaka L., Orovchik L., Horyn A. Synthesis, electrical transport, magnetic properties and electronic structure of *Ti<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>CoSb* semiconducting solid solution, *J. Alloys Compd.*, 805, 840–846 (2019).

Надійшла до редакції 18.03.2019

**Ромака В.А.**, док. тех. наук, професор<sup>1</sup>,  
**Стадник Ю.В.**, канд. хим. наук<sup>2</sup>  
**Ромака Л.П.**, канд. хим. наук<sup>2</sup>,  
**Крайовский В.Я.** док. техн. наук., професор<sup>1</sup>,  
**Ромака В.В.**, док. тех. наук, канд. хим. наук<sup>1,3</sup>,  
**Горинь А.М.**, канд. хим. наук<sup>2</sup>,  
**Коник М.Б.**, канд. хим. наук, доц.<sup>2</sup>  
**Романов И.М.**<sup>2</sup>, **Рокоманюк М.В.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12,

Львов, 79013, Украина, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

<sup>2</sup>Львовский национальный университет им. И. Франко,

ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,

e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;

<sup>3</sup>Институт исследований твердого тела, IFW-Dresden,

Гельмгольц штрассе, 20,01069, Дрезден, Германия

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ,  
КИНЕТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА  
 $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$**

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, кинетические, энергетические и магнитные характеристики термоэлектрического материала  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  в диапазонах:  $T = 80-400$  К,  $x = 0.005-0.15$ . Установлены механизмы одновременного генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Показано, что структура базового соединения  $TiCoSb$  является дефектной, в которой присутствующие дефекты донорной и акцепторной природы как результат расположения в тетраэдрических пустотах дополнительных атомов  $Co^*$  и наличие вакансий в позиции 4a атомов Те. Введение к структуре соединения  $TiCoSb$  примесных атомов Sc путем замещения в позиции 4a атомов Те генерирует дефекты акцепторной природы, а соотношение концентраций имеющихся доноров и генерирующих акцепторов определяет положение уровня Ферми  $\epsilon_F$ , тип и механизмы проводимости  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ . Библ. 18, рис. 9.

**Ключевые слова:** электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

**V.A.Romaka**, *doc. technic sciences, professor*<sup>1</sup>,  
**Yu.V. Stadnyk**, *cand. chemical of science*<sup>2</sup>,  
**L.P. Romaka**, *cand. chemical of science*<sup>2</sup>,  
**V. Ya. Krayovskyy** *doc. technic sciences*<sup>1</sup>,  
**V.V.Romaka**, *doc. technic sciences, cand. chemical of science*<sup>1,3</sup>,  
**A.M. Horyn**<sup>2</sup>, *cand. chemical of science*,  
**Konyk M.B.**, *cand. chemical of science, dochent*<sup>2</sup>,  
**I.M. Romaniv**<sup>2</sup>, **Rokomanuk M.V.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National University "Lvivska Politechnika", 12, S.  
Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine,  
*e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;*

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

<sup>3</sup>Institute for Solid State Research, IFW-Dresden,  
Helmholtz str. 20, 01069, Dresden, Germany,  
*e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua*

**FEATURES OF STRUCTURAL, ENERGETIC, ELECTROKINETIC  
AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF THERMOELECTRIC  
MATERIAL  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$**

*The crystalline and electronic structures, electrokinetic, energy and magnetic characteristics of the  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  thermoelectric material were investigated in the ranges  $T=80-400$  K,  $x=0.005-$*

0.15. Mechanisms of simultaneous generation of structural defects of the acceptor and donor nature were established. It was shown that the structure of  $TiCoSb$  basic compound is defective, comprising defects of the donor and acceptor nature as a result of location in the tetrahedral voids of additional  $Co^*$  atoms and the presence of vacancies at the 4a position of Ti atoms. The introduction of impurity Sc atoms into  $TiCoSb$  compound by substitution at the 4a position of Ti atoms generates the acceptor defects, and the ratio of concentrations of available donors and generated acceptors determines the position of the Fermi level  $\epsilon_F$ , type, and the mechanisms of conduction for  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ . *Bibl. 18, Fig. 9.*

**Key words:** electronic structure, electrical resistivity, Seebeck coefficient.

## References

1. Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., HlilE. K., Romaka V.A. (2006). Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  solid solution. I. Electronic structure calculations. *J. Alloys Compd.*, 414, 46–50.
2. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. (2006). Impurity band effect on  $TiCo_{1-x}Ni_xSb$  conduction. Donor impurities. *J. Alloys Compd.*, 421, 19–23.
3. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Frushart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Features of doping the  $p$ - $TiCoSb$  in intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 1. Calculation of electron structure. *Ukr. J. Phys.*, 52(№5), 453–457.
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Frushart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Specific features of doping the  $p$ - $TiCoSb$  intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 2. Experimental studies. *Ukr. J. Phys.*, 52(№7), 650–656.
5. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L. G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. (2008). Mechanism of local amorphization of a heavily doped  $Ti_{1-x}V_xCoSb$  intermetallic semiconductor. *Semiconductors*, 42(№7), 753–760.
6. Romaka V.A., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V. (2011). *Intermetalic ni napivprovodnyky: vlastyivosti ta zastosuvannia [Intermetallic semiconductors]*. Lviv: Lvivska Politechnica [in Ukrainian].
7. Romaka V.V., Rogl P.-F., Carlini R. and Fanciulli C. (2017). Prediction of the thermoelectric properties of half-Heusler phases from the density functional theory. In *Alloys and Intermetallic Compounds*, Artini C. (Ed.). London–NY: Taylor & Francis Group.
8. Horyn A., Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Rokomanuk M., Krayovskyy V. (2019). *Features of Electrical Conductivity Mechanisms of the  $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$  Solid Solution*. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Collected Abstracts (Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019).
9. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektric heskiiustroistva. Spravochnik [Thermoelement and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
10. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1979). *Electronic properties of doped semiconductors*. NY: Springer, 1984; Moscow: Nauka 1979 [in Russian].
11. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. (2006). A condition of maximum power characteristic of intermetallic semiconductors of the  $MgAgAs$  structure type. *Semiconductors*, 40(№ 11), 1289–1395.
12. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns analysis, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.

13. 13.Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys.*Phys. Rev. B* 52, 188–209.
14. 14.Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals (1978)*. NY:PergamonPress.
15. 15. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stannides of rare earth and transition metals*. Lviv:Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
16. 16. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.
17. 17. Romaka V.A., Fruchart D., Hlil E.K., Gladyshevskii R.E., Gignoux D., Romaka V.V., Kuzhel B.S. and Krayovskii R.V. (2010). Features of an intermetallic *n-ZrNiSn* semiconductor heavily doped with a transition rare-earth metals.*Semiconductors*, 44(№ 3), 293–302.
18. 18. Stadnyk Yu., Romaka V.V., Romaka L., Orovchik L., Horyn A. (2019). Synthesis, electrical transport, magnetic properties and electronic structure of  $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$  semiconducting solid solution. *J.Alloys Compd.*, 805, 840–846.

Submitted: 18.03.2019



УДК 537.32

Анатичук Л.І. акад. НАН України<sup>1,2</sup>  
Кобилянський Р.Р. канд. фіз.-мат. наук<sup>1,2</sup>,  
Федорів Р.В.<sup>2</sup>

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

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

## МЕТОДИКА ВРАХУВАННЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ В БІОЛОГІЧНІЙ ТКАНИНІ ПРИ КОМП'ЮТЕРНОМУ МОДЕЛЮВАННІ ПРОЦЕСУ КРІОДЕСТРУКЦІЇ

---

*У роботі наведено методику врахування фазового переходу в біологічній тканині при комп'ютерному моделюванні процесу кріодеструкції. Побудовано фізичну, математичну та комп'ютерну моделі біологічної тканини з врахуванням теплофізичних процесів, кровообігу, теплообміну, процесів метаболізму та фазового переходу. Як приклад, розглянуто випадок, коли на поверхні біологічної тканини знаходиться охолоджуючий елемент при температурі -50°C. Визначено розподіли температури і теплових потоків у біологічній тканині в режимі охолодження. Отримані результати дають можливість прогнозувати глибину промерзання біологічної тканини при заданому температурному впливі. Бібл. 28, рис. 7, табл. 1.*

**Ключові слова:** біологічна тканина, температурний вплив, кріодеструкція, фазовий перехід, комп'ютерне моделювання.

### Вступ

Загальновідомим у медичній практиці є той факт, що температурний вплив є важливим чинником лікування багатьох захворювань організму людини [1–3]. Одним з перспективних напрямів є кріодеструкція – сукупність хірургічних методів лікування, заснованих на локальному заморожуванні біологічної тканини людського організму. Для здійснення кріодеструкції необхідно охолодити певну ділянку тіла людини до температури -50 °С. На сьогодні таке охолодження реалізується за допомогою спеціальних кріоінструментів із використанням рідкого азоту [4–8]. Проте використання рідкого азоту має низку недоліків: азот не дає можливість забезпечити охолодження з необхідною точністю підтримання температури, також існують ризики переохолодження з негативними наслідками. Крім того, рідкий азот є досить небезпечною речовиною і вимагає належної обережності під час використання, а доставка рідкого азоту не завжди доступна, що звужує можливості використання такого методу. Це відкриває перспективи використання термоелектричного охолодження для кріодеструкції, яким може бути реалізоване охолодження до температури (0 ÷ -80) °С. Термоелектричні прилади медичного призначення дають можливість точно задавати необхідну температуру робочого інструменту, час температурного

впливу на відповідну ділянку людського організму та забезпечувати циклічну зміну режимів охолодження і нагріву [1 – 2, 9 – 12].

Створені до цього часу комп'ютерні моделі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент, дають можливість проводити моделювання теплофізичних процесів з врахуванням кровообігу, теплообміну та процесів метаболізму [13 – 19]. Однак, існуючі комп'ютерні моделі не враховують фазовий перехід у біологічній тканині при її охолодженні до температури нижче  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що призводить до похибки при комп'ютерному моделюванні температур і теплових потоків.

Тому метою даної роботи є розробка методики врахування фазового переходу в біологічній тканині при комп'ютерному моделюванні процесу кріодеструкції.

### Фізична модель

Побудовано фізичну 2D модель з осью симетрії (рис. 1) біологічної тканини 1 тіла людини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент 2. Така модель представляє собою структуру з двох однорідних брусків прямокутної форми та характеризується наступними теплофізичними властивостями: теплопровідністю  $\kappa$ , питомою теплоємністю  $C$ , густиною  $\rho$ , швидкістю перфузії крові  $\omega_b$ , густиною крові  $\rho_b$ , температурою крові  $T_b$ , теплоємністю крові  $C_b$ , питомим тепловиділенням  $Q_{met}$  внаслідок процесів метаболізму та прихованою теплотою фазового переходу  $L$  (таблиця). Відповідна ділянка біологічної тканини 1 розглядається як об'ємне джерело тепла  $q$ , де:

$$q = Q_{met} + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_b \cdot (T_b - T). \quad (1)$$

Геометричні розміри біологічної тканини 1 складають  $a$ ,  $b$ , і відповідно охолоджуючого елемента 2 –  $c$ ,  $d$ . Температури на границях біологічної тканини 1 та охолоджуючого елемента 2 складають  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ . Температура всередині біологічної тканини складає  $T_1 = +37^{\circ}\text{C}$ . Температура охолоджуючого елемента –  $T_4 = -50^{\circ}\text{C}$ . Температура оточуючого середовища –  $T_5 = +22^{\circ}\text{C}$ . Верхня поверхня біологічної тканини з температурою  $T_3$  перебуває в стані теплообміну з навколишнім середовищем (коефіцієнт теплообміну  $\alpha$  та коефіцієнт випромінювання  $\varepsilon$ ) при температурі  $T_5$ . Бокова поверхня біологічної тканини адіабатично ізольована.

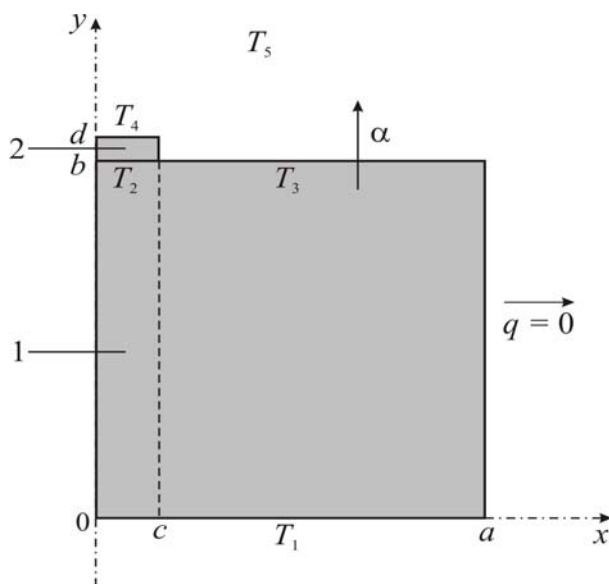


Рис. 1. Фізична 2D модель з осью симетрії: 1 – біологічна тканина, 2 – охолоджуючий елемент

Таблиця

Теплофізичні властивості біологічної тканини тіла людини в нормальному [20 – 25] та замороженому станах [26, 27]

Теплофізичні властивості біологічної тканини	Значення	Одиниці вимірювань
Теплоємність нормальної біологічної тканини ( $C_1$ )	3600	Дж/м <sup>3</sup> °С
Теплоємність замороженої біологічної тканини ( $C_2$ )	1800	Дж/м <sup>3</sup> °С
Теплоємність крові ( $C_b$ )	3600	Дж/м <sup>3</sup> °С
Густина крові ( $\rho_b$ )	1000	кг/м <sup>3</sup>
Теплопровідність нормальної біологічної тканини ( $\kappa_1$ )	0.5	Вт/м°С
Теплопровідність замороженої біологічної тканини ( $\kappa_2$ )	2	Вт/м°С
Прихована теплота фазового переходу ( $L$ )	$250 \cdot 10^3$	Дж/м <sup>3</sup>
Температура крові ( $T_b$ )	37	°С
Верхня температура фазового переходу ( $T_1$ )	-1	°С
Нижня температура фазового переходу ( $T_2$ )	-8	°С
Перфузія крові в біологічній тканині ( $\omega_b$ )	0.0005	мл/с·мл
Метаболізм в біологічній тканині ( $Q_{met}$ )	4200	Вт/м <sup>3</sup>

### Математична модель

У загальному вигляді рівняння теплообміну в біологічній тканині має наступний вигляд [20 – 27]:

$$C \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_b \cdot (T_b - T) + Q_{met}, \quad (2)$$

де  $C$ ,  $\kappa$  – питома теплоємність і теплопровідність біологічної тканини,  $\rho_b$  – густина крові,  $C_b$  – питома теплоємність крові,  $\omega_b$  – перфузія крові,  $T_b$  – температура крові,  $T$  – температура біологічної тканини;  $Q_{met}$  – тепло, що виділяється внаслідок процесів метаболізму.

Доданок у лівій частині рівняння (2) представляє собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у правій частині цього

рівняння являють собою відповідно швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності, перфузії крові та тепла метаболізму.

Рівняння теплообміну в біологічній тканині (2) розв'язується з відповідними граничними умовами. Температура на поверхні охолоджуючого елемента складає  $T_4 = -50^\circ\text{C}$ . Всередині біологічної тканини температура  $T_1 = +37^\circ\text{C}$ . Бокові поверхні біологічної тканини адіабатично ізольовані ( $q = 0$ ), а верхня поверхня знаходиться у стані теплообміну (коефіцієнт теплообміну  $\alpha$  та коефіцієнт випромінювання  $\varepsilon$ ) з оточуючим середовищем при температурі  $T_5$ .

$$q(x, y, t) \Big|_{\substack{c \leq x \leq a \\ y=b}} = \alpha \cdot (T_5 - T_3) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_5^4 - T_3^4), \quad (3)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт конвективного теплообміну поверхні біологічної тканини з оточуючим середовищем,  $\varepsilon$  – коефіцієнт випромінювання,  $\sigma$  – стала Больцмана,  $T_3$  – температура поверхні біологічної тканини,  $T_5$  – температура оточуючого середовища ( $T_5 = +22^\circ\text{C}$ ).

У початковий момент часу  $t=0$  с вважається, що температура у всьому об'ємі біологічної тканини становить  $T = +37^\circ\text{C}$ , тобто початкові умови для розв'язання рівняння (2) наступні:

$$T(x, y, 0) = T_b. \quad (4)$$

У результаті розв'язання початково-крайової задачі (2)-(4) визначаються розподіли температури  $T(x, y, t)$  і теплових потоків в біологічній тканині у довільний момент часу. Як приклад, у даній роботі розглянуто випадок, у якому температура охолоджуючого елемента складає  $T_4 = -50^\circ\text{C}$ . Однак, слід зазначити, що запропонована методика дозволяє розглянути випадки, коли температура охолоджуючого елемента  $T_f(t)$  змінюється в будь-якому діапазоні температур або згідно наперед заданої функції.

У процесі заморожування клітини будуть проходити зміну фази в точці замерзання, при цьому матимуть місце втрати прихованої теплоти фазового переходу ( $L$ ) і температура в цих клітинах не змінюватиметься. Фазовий перехід в біологічних клітинах відбувається в діапазоні температур  $(-1 \div -8)^\circ\text{C}$ . Властивості біологічної тканини в нормальному та замороженому станах наведені в таблиці 1. В інтервалі температур  $(-1 \div -8)^\circ\text{C}$ , коли клітини заморожуються, поглинається прихована теплота фазового переходу, що може бути змодельоване додаванням відповідної величини до теплоємності [26, 27].

При заморожуванні біологічної тканини відбувається звуження судин у капілярах до заморожування всієї крові в капілярах, і значення  $\omega_b$  прямує до нуля. Крім того, клітини не зможуть генерувати метаболічне тепло при заморожуванні і  $Q_{met}$  буде рівним нулю при температурі нижчій нуля.

У замороженому стані властивості біологічної тканини будуть мати наступні значення (5) - (8):

$$C = \begin{cases} C_1 & T \geq -1^\circ\text{C} \\ \frac{L}{-1 - (-8)} + \frac{C_1 + C_2}{2} & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C} \\ C_2 & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (5)$$

$$\kappa = \begin{cases} \kappa_1 & T \geq -1^\circ\text{C} \\ \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C} \\ \kappa_2 & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (6)$$

$$Q_m = \begin{cases} 4200 & T \geq -1^\circ\text{C} \\ 0 & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C} \\ 0 & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (7)$$

$$\omega_b = \begin{cases} 0,0005 & T \geq -1^\circ\text{C} \\ 0 & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C} \\ 0 & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (8)$$

### Комп'ютерна модель

Було створено комп'ютерну модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент. Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [28], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з врахуванням кровообігу, теплообміну, процесів метаболізму та фазового переходу.

Розрахунок розподілів температур і теплових потоків у біологічній тканині здійснювався методом скінченних елементів, суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінченних елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінченних елементів [28].

Як приклад, на рис.2-3 наведено розподіли температури та ізотермічних поверхонь в об'ємі біологічної тканини тіла людини, на поверхні якої розміщено охолоджуючий елемент при температурі  $T = -50^\circ\text{C}$ .

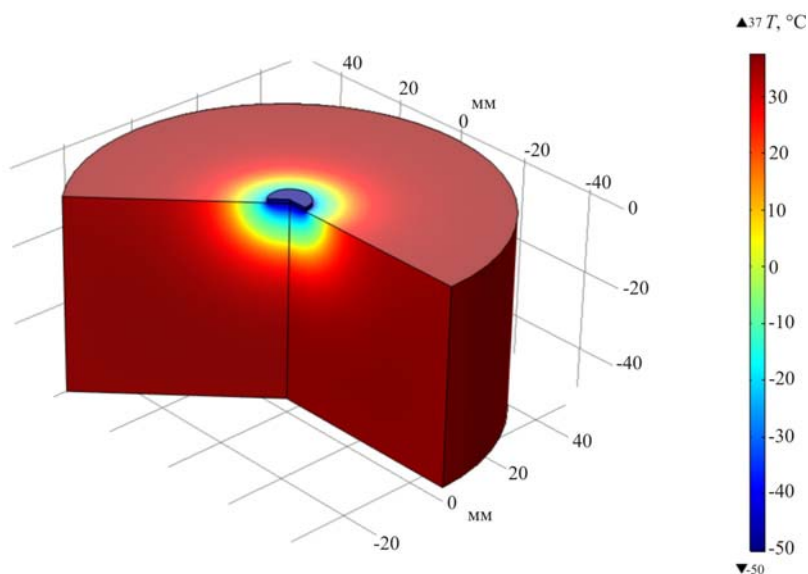


Рис. 2. Розподіл температури в об'ємі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент при температурі  $T = -50^\circ\text{C}$

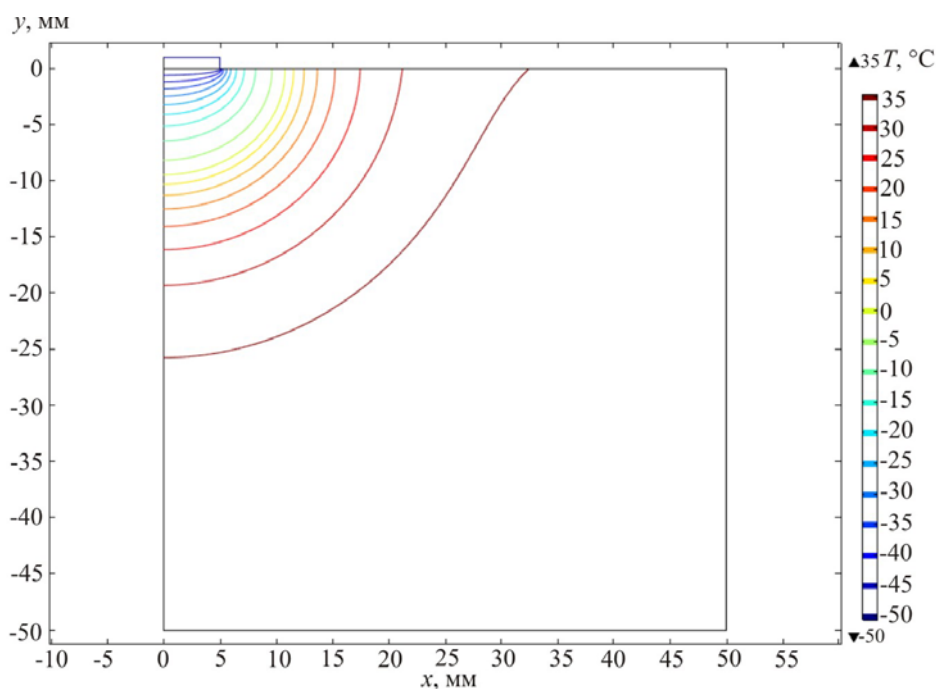


Рис. 3. Ізотермічні поверхні в об'ємі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент при температурі  $T = -50^{\circ}\text{C}$

### Результати комп'ютерного моделювання

На рис.4 наведено розподіл температури в розрізі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент при температурі  $T = -50^{\circ}\text{C}$  в момент часу  $t = 500$  с. При цьому  $l_1$  – це рівень температури  $T = -8^{\circ}\text{C}$  та  $l_2$  – рівень температури  $T = -1^{\circ}\text{C}$ .

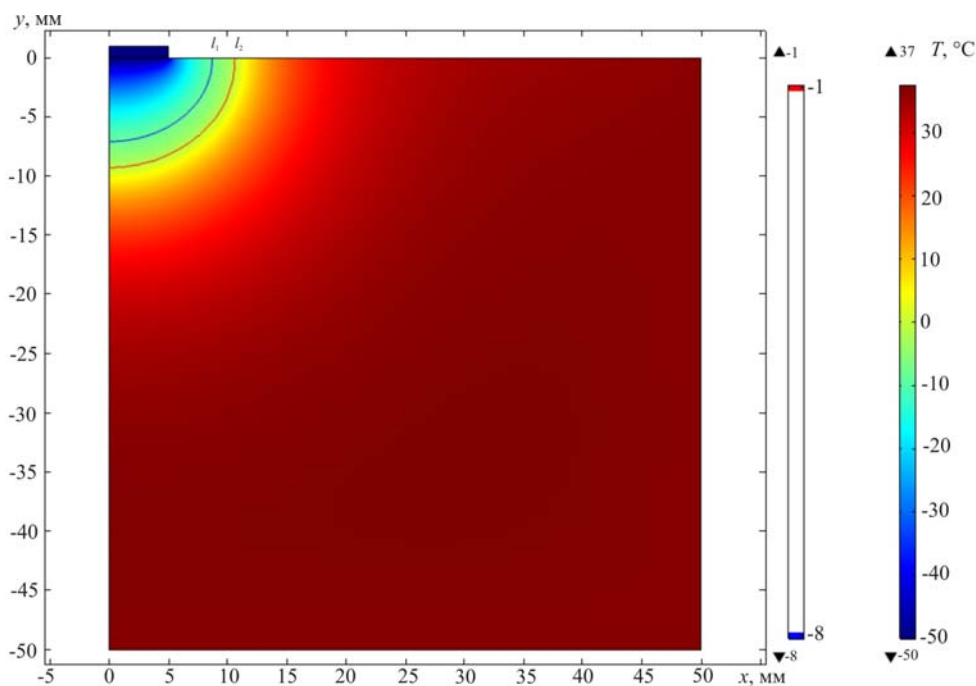


Рис. 4. Розподіл температури в розрізі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент при температурі  $T = -50^{\circ}\text{C}$  в момент часу  $t = 500$  с:  
 $l_1$  – рівень температури  $T = -8^{\circ}\text{C}$  та  $l_2$  – рівень температури  $T = -1^{\circ}\text{C}$

На рис. 5 наведено залежність руху зони фазового переходу (зони кристалізації біологічної тканини) від часу температурного впливу. Із рис. 5 видно, що максимальна глибина промерзання біологічної тканини становить близько  $l \approx 10$  мм при температурі охолоджуючого елемента  $T = -50^\circ\text{C}$ .

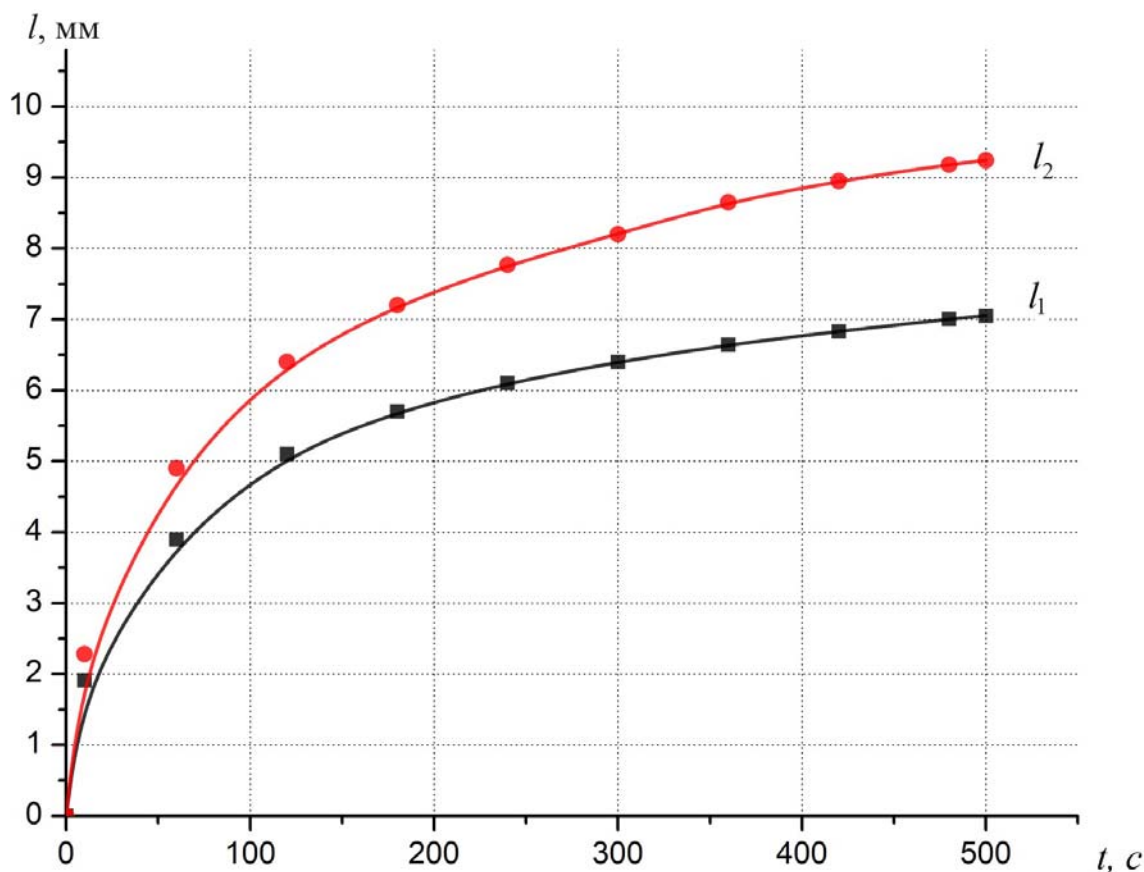


Рис. 5. Залежність руху зони фазового переходу (зони кристалізації біологічної тканини) від часу температурного впливу при температурі охолоджуючого елемента  $T = -50^\circ\text{C}$ :  $l_1$  – рівень температури  $T = -8^\circ\text{C}$  та  $l_2$  – рівень температури  $T = -1^\circ\text{C}$

За допомогою комп'ютерного моделювання було визначено залежність глибини промерзання біологічної тканини від температури в різний проміжок часу (рис. 6) та від часу температурного впливу при температурі охолоджуючого елемента  $T = -50^\circ\text{C}$  (рис. 7).

З рис. 6, 7 видно, що при  $t = 60$  с біологічна тканина охолоджується до температури  $T = -10^\circ\text{C}$  на глибині  $l \approx 4$  мм, а при  $t = 180$  с – на глибині  $l \approx 5$  мм та при  $t = 480$  с – на глибині  $l \approx 7$  мм.

Встановлено, що при збільшенні експозиції температурного впливу досягається глибше охолодження біологічної тканини. Тобто, при тривалому температурному впливі ( $T = -50^\circ\text{C}$ ) можна досягти деструкції відповідної ділянки біологічної тканини.

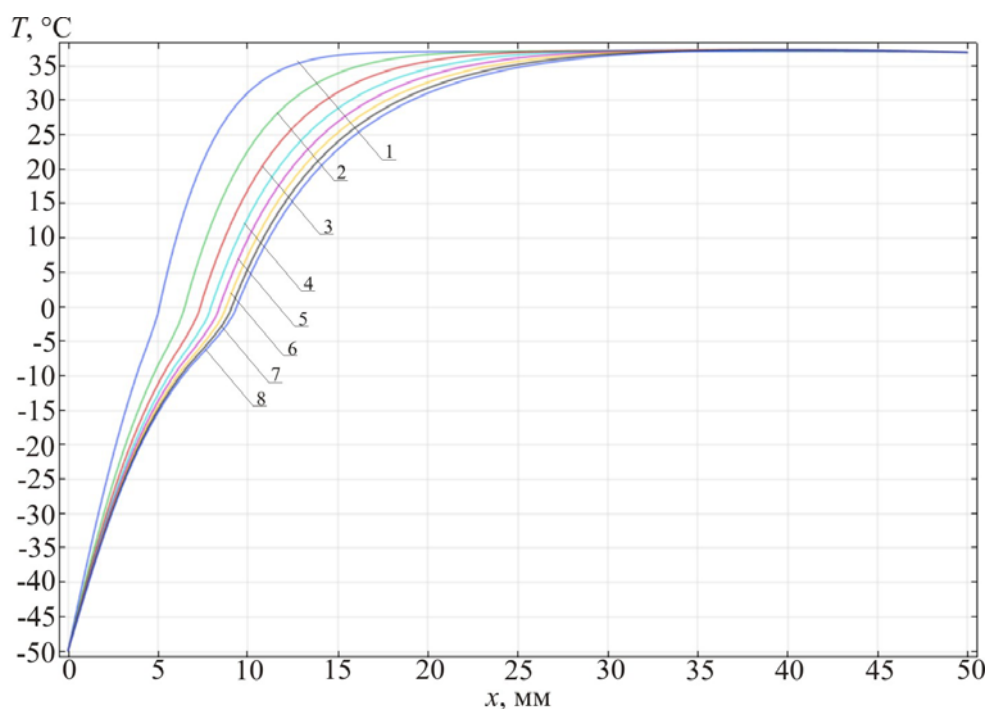


Рис. 6. Розподіл температури у біологічній тканині в різні моменти часу температурного впливу: 1 –  $t = 60$  с; 2 –  $t = 120$  с; 3 –  $t = 180$  с; 4 –  $t = 240$  с; 5 –  $t = 300$  с; 6 –  $t = 360$  с; 7 –  $t = 420$  с; 8 –  $t = 480$  с.

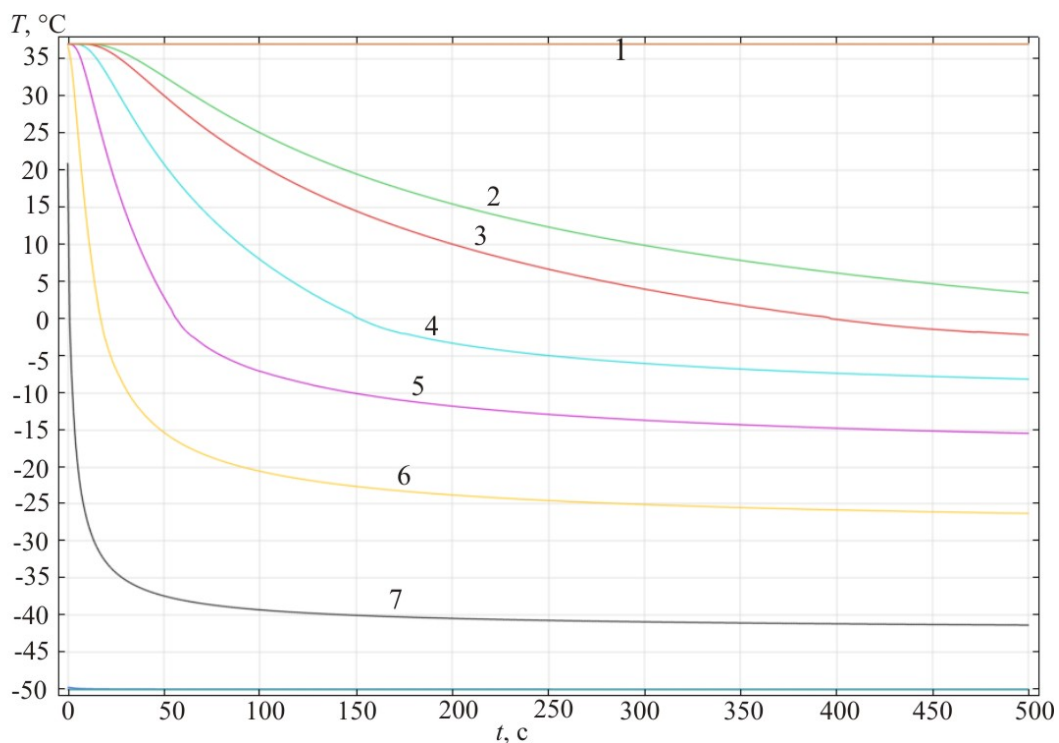


Рис. 7. Часова залежність температури на різній глибині  $h$  біологічної тканини при температурі охолоджуючого елемента  $T = -50^\circ\text{C}$ : 1 –  $h = 0$ ; 2 –  $h = 1$  мм; 3 –  $h = 3$  мм; 4 –  $h = 5$  мм; 5 –  $h = 7$  мм; 6 –  $h = 9$  мм; 7 –  $h = 10$  мм.



Таким чином, розроблено методику врахування фазового переходу в біологічній тканині при комп'ютерному моделюванні процесу кріодеструкції, що дає можливість прогнозувати результати локального температурного впливу на біологічну тканину та визначати розподіли температури і теплових потоків у будь-який момент часу при наперед заданій довільній часовій функції зміни температури охолоджуючого елементу  $T_f(t)$ .

Слід зазначити, що отримані результати дають можливість прогнозувати глибину промерзання біологічної тканини при заданому температурному впливі з врахуванням фазового переходу для досягнення максимального ефекту при проведенні кріодеструкції.

## Висновки

1. Розроблено методику врахування фазового переходу в біологічній тканині при комп'ютерному моделюванні процесу кріодеструкції, що дає можливість прогнозувати результати локального температурного впливу на біологічну тканину та визначати розподіли температури і теплових потоків у будь-який момент часу при наперед заданій довільній часовій функції зміни температури охолоджуючого елементу  $T_f(t)$ .
2. Створено фізичну, математичну та комп'ютерну моделі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться охолоджуючий елемент при температурі  $T = -50^\circ\text{C}$ , з врахуванням теплофізичних процесів, кровообігу, теплообміну, процесів метаболізму та фазового переходу.
3. За допомогою комп'ютерного моделювання визначено розподіли температури і теплових потоків всередині біологічної тканини у режимі охолодження при температурі охолоджуючого елементу  $T = -50^\circ\text{C}$ . Встановлено залежність глибини промерзання біологічної тканини від температури охолоджуючого елементу та часу температурного впливу. Визначено максимальну глибину промерзання біологічної тканини, що становить  $l \approx 7-10$  мм при температурі охолоджуючого елементу  $T = -50^\circ\text{C}$ .

## Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Л.И. Анатичук // Справочник. -К.: Наук. думка. - 1979. - 768 с.
2. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. / Е.А. Коленко // Изд. 2-е. - Л.: Наука, 1967. - 283 с.
3. 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.
4. Денков В. На грани жизни / В. Денков // Пер. с болг. И. М. Сабуровой. - М.: «Знание», 1988. - 192 с.
5. Maquyama S., Nakagawa K., Takeda H. The flexible cryoprobe using Peltier effect for heat transfer control, Journal of Biomechanical science and engineering, 2008.- P. 138-150.
6. Коченов В.И. Криохирургическая профилактическая онкология. / В.И. Коченов // Н. Новгород. – 2000. – 56 с.
7. Криологическая профилактическая онкология: краткое учебное и методическое пособие для врачей и студентов / В.И. Коченов; Изд. Организация Нижегородская областная онкологическая ассоциация инвалидов. – 2-е изд., перераб. – Н.Новгород : Б.и., 2003. – 92с.

8. Коченов В.И. Адгезивный эффект в криохирургии./ В.И. Коченов // Реферат в МРЖ.-р. IV.- 1982.-№8.
9. Москалик І.А., Маник О.М. Про використання термоелектричного охолодження у практиці кріодеструкції // Термоелектрика. – № 6. – 2013. – с.84-92.
10. 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.
11. Москалик І.А. Про використання термоелектричних приладів у кріохірургії // Фізика і хімія твердого тіла. – №4.- 2015. – с. 742-746.
12. 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.
13. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Оптимальне керування часою залежністю температури охолодження в термоелектричних пристроях // Термоелектрика. – № 5. – 2016. – С.5-11.
14. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання локального теплового впливу на шкіру людини // Термоелектрика. – № 1. – 2017. – С.69-79.
15. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання та оптимізація динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри // Термоелектрика. – № 2. – 2017. – С.44-57.
16. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я., Зварич О.В. Комп'ютерне моделювання та оптимізація динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для рефлексотерапії // Термоелектрика. – № 3. – 2017. – С.68-78.
17. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання та оптимізація динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для кріодеструкції // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.18. – № 4. – 2017. – С. 455-459.
18. L. Anatyshuk, L. Vikhor, M. Kotsur, R. Kobylanskyi, T. Kadeniuk. Optimal Control of Time Dependence of Temperature in Thermoelectric Devices for Medical Purposes // International Journal of Thermophysics". – International Journal of Thermophysics (2018) 39:108. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2430-z>.
19. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання локального температурного впливу на шкіру людини у динамічному режимі // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Серія: Фізико-математичні науки. – Львів : Видавництво Львівської політехніки. – № 898. – 2018. – С. 78-82.
20. Pennes H.H. Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm *J. Appl. Physiol.* 1948. Vol. 1. no. 2. P. 93 – 122.
21. S.C. Jiang, N. Ma, H.J. Li and X.X. Zhang, Effects of Thermal Properties and Geometrical Dimensions on Skin Burn Injuries, *Burns* 28, 713 – 717 (2002).
22. M.P. Cetingul, C. Herman, Identification of Skin Lesions from the Transient Thermal Response Using Infrared Imaging Technique, *IEEE*, 1219 – 1222 (2008).
23. M. Ciesielski, B. Mochnecki and R. Szopa, Numerical Modeling of Biological Tissue Heating. Admissible Thermal Dose, *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science* 1 (10), 11 – 20 (2011).
24. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan and Iulia Maria Carstea, Computer-Aided Analysis of the

- Heat Transfer in Skin Tissue, Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements, 2010, p. 53 – 59.
25. Daniela Carstea, Ion Carstea and Iulia Maria Carstea, Interdisciplinarity in Computer-Aided Analysis of Thermal Therapies, WSEAS Transactions on Systems and Control 6 (4), 115 – 124 (2011).
26. Z.S. Deng, J. Liu. Numerical simulation of selective freezing of target biological tissues following injection of solutions with specific thermal properties // Cryobiology 50 (2005) 183-192.
27. Han Liang Lim, Venmathi Gunasekaran. Mathematical Modeling of Heat Distribution during Cryosurgery // <https://isn.ucsd.edu/last/courses/beng221/problems/2011/project10.pdf>.
28. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. 2018. 710 p.

Надійшла до редакції 21.03.2019

**Анатичук Л.І.** *акад. НАН України*<sup>1,2</sup>  
**Кобылянський Р.Р.** *канд. физ.-мат. наук*<sup>1,2</sup>,  
**Федорів Р.В.**<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Черновицький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, ул. Коцюбинського, 2,  
Черновці, 58012, Україна

*В роботі приведена методика урахування фазового переходу в біологічній тканині при комп'ютерному моделюванні процесу криодеструкції. Побудовані фізична, математична і комп'ютерна моделі біологічній тканині з урахуванням теплофізичних процесів, кровообігу, теплообміну, процесів метаболізму і фазового переходу. Як приклад, розглянуто випадок, коли на поверхні біологічній тканині знаходиться охолоджуючий елемент при температурі - 50 С. Визначено розподіл температури і теплових потоків в біологічній тканині в режимі охолодження. Отримані результати дають можливість прогнозувати глибину промерзання біологічній тканині при заданій температурній впливі. Бібл. 28, рис. 7, табл. 1.*

**Ключові слова:** біологічна тканина, температурний вплив, криодеструкція, фазовий перехід, комп'ютерне моделювання.

**Anatychuk L.I.** *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*<sup>1,2</sup>,  
**Kobylianskyi R.R.** *Candidate Phys.-math. Sciences*<sup>1,2</sup>,  
**Fedoriv R.V.**<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

## METHOD FOR TAKING INTO ACCOUNT THE PHASE TRANSITION IN BIOLOGICAL TISSUE DURING COMPUTER-AIDED SIMULATION OF CRYODESTRUCTION PROCESS

*The paper presents a method for taking into account the phase transition in biological tissue during computer-aided simulation of cryodestruction process. The physical, mathematical and computer models of biological tissue are constructed with regard to thermophysical processes, blood circulation, heat transfer, metabolic processes and the phase transition. As an example, we consider the case when there is a cooling element on the surface of biological tissue at a temperature of -50 ° C. The temperature and heat flux distributions in biological tissue are determined in cooling mode. The results obtained make it possible to predict the depth of freezing of biological tissue at a given temperature exposure. Bibl. 28, Fig. 7, table. 1.*

**Key words:** biological tissue, temperature exposure, cryodestruction, phase transition, computer simulation.

### References

1. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
2. Kolenko E.A. (1967). *Termoelektricheskiie okhlazhdaiushchiie pribory [Thermoelectric cooling devices. 2nd ed. Leningrad: Nauka [in Russian]*.
3. Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya., Perepichka M.P. (2017). Modern methods of cryotherapy in dermatological practice. *Klinichna ta eksperymental'na patologiia - Clinical and experimental pathology*, XVI, (59), 150-156.
4. Denkov V. (1988). *At the edge of life*. Moscow: Znaniie [Russian transl.]
5. Maruyama S., Nakagawa K., Takeda H. (2008). The flexible cryoprobe using Peltier effect for heat transfer control. *Journal of Biomechanical Science and Engineering*, 138-150.
6. Kochenov V.I. (2000). *Kriokhirurgicheskaiia profilakticheskaiia onkologiia [Cryosurgical preventive oncology]*. Nizhnii Novgorod [in Russian].
7. Kochenov V.I. (2003). *Kriologicheskaiia profilakticheskaiia onkologiia: kratkoie uchebnoie I metodicheskooie posibiie dlia vrachei i studentov [Cryological preventive oncology: brief educational and methodological manual for doctors and students]*. 2<sup>nd</sup> revised ed. Nizhnii Novgorod [in Russian].
8. Kochenov V.I. (1982). Adhesive effect in cryosurgery. *Abstract in the International Abstract Journal*, IV, 8.

9. Moskalyk, I.A., Manyk O.M. (2013). On the use of thermoelectric cooling in cryodestruction practice. *J.Thermoelectricity*, 6, 84-92.
10. Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2015). On the use of thermoelectric cooling in dermatology and cosmetology. *J.Thermoelectricity*, 3, 57-71.
11. Moskalyk I.A. (2015). On the use of thermoelectric devices in cryosurgery. *Physics and Chemistry of the Solid State*, 4, 742-746.
12. Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2016) Pro perspektyvy vykorystannia termoelektryky dlia likuvannia zakhvoriuvan shkiry kholodom [On the prospects of using thermoelectricity for treatment of skin diseases with cold]. *Naukovy visnyk Chernivetskogo universitetu: zbirnyk naukovykh prats. Fyzyka. Elektronika - Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Collection of Scientific Papers. Physics. Electronics*, 5, 1, 67 – 72 [in Ukrainian].
13. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kotsur M.P., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2016). Optimal control of time dependence of cooling temperature in thermoelectric devices. *J.Thermoelectricity*, 5, P. 5-11.
14. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2017). Computer simulation of local thermal effect on human skin. *J.Thermoelectricity*, 1, 69-79.
15. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2017). Computer simulation and optimization of the dynamic operating modes of thermoelectric device for treatment of skin diseases. *J.Thermoelectricity*, 2, 44-57.
16. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya., Zvarich O.V. (2017). Computer simulation and optimization of the dynamic operating modes of thermoelectric device for reflexotherapy. *J.Thermoelectricity*, 3, 68-78.
17. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2017). Computer simulation and optimization of the dynamic operating modes of thermoelectric device for cryodestruction. *Physics and Chemistry of the Solid State*, 18 (4), 455-459.
18. Anatyshuk L., Vikhor L., Kotsur M., Kobylianskyi R., Kadaniuk T. (2018). Optimal control of time dependence of temperature in thermoelectric devices for medical purposes. *International Journal of Thermophysics* 39:108. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2430-z>.
19. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2018). Kompiuterne modeliuвання lokalnogo temperaturnogo vplyvu na shkiru liudyny v dynamichnomu rezhymi [Computer simulation of local temperature effect on human skin in the dynamic mode]. *Visnyk Natsionalnogo universitetu "Lvivska Politechnica". Physical and mathematical sciences – Bulletin of National university "Lvivska Politechnica." Physical and mathematical sciences*. Lviv: Lvivska Politechnical Publ., 898, 78-82.
20. Pennes H.H. (1948). Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm. *J. Appl. Physiol.* 1(2), 93 – 122.
21. Jiang S.C., Ma N., Li H.J. and Zhang X.X. (2002). Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries. *Burns* 28, 713 – 717.
22. Cetingul M.P., Herman C. (2008). Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique. *IEEE*, 1219 – 1222.
23. Ciesielski M., Mochnacki B. and Szopa R. (2011). Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science* 1 (10), 11 – 20.
24. Filipoiu Florin, Bogdan Andrei Ioan and Carstea Iulia Maria (2010). Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue. *Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite*

*Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements*, 53 – 59.

25. Carstea Daniela, Carstea Ion and Carstea Iulia Maria Carstea (2011). Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies. *WSEAS Transactions on Systems and Control*, 6 (4), 115 – 124.
26. Deng Z.S., Liu J. (2005). Numerical simulation of selective freezing of target biological tissues following injection of solutions with specific thermal properties. *Cryobiology*, 50, 183-192.
27. Han Liang Lim, Venmathi Gunasekaran. Mathematical modeling of heat distribution during cryosurgery // <https://isn.ucsd.edu/last/courses/beng221/problems/2011/project10.pdf>.
28. COMSOL Multiphysics User's Guide (2018). COMSOLAB.

Submitted 21.03.2019

**Захарчук Т.В.<sup>1</sup>, Константинович І.А канд. фіз.-мат. наук, доцент<sup>1,2</sup>,  
Константинович А.В. док. фіз.-мат. наук, доцент<sup>1</sup>, Форбатюк А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58012, Україна

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

## **ПРО ЕФЕКТИВНІСТЬ СПІРАЛЬНИХ ГІРОТРОПНИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ У РЕЖИМІ ОХОЛОДЖЕННЯ**

*Розглянуто характеристики матеріалів BiSb, Ag<sub>2</sub>Te й InSb в постійному магнітному полі. Досліджено основні співвідношення для розрахунку оптимальних параметрів спіральних гіротропних термоелементів у режимі охолодження, аналітичними та числовими методами. Отримано залежності максимальної різниці температур для гіротропних термоелементів різних форм. Показано, що при постійних магнітних полях доцільно використовувати BiSb в температурному діапазоні 80 – 120 К, а Ag<sub>2</sub>Te для 150 – 300 К. Бібл. 13, рис 4.*

**Ключові слова:** гіротропне середовище, індукція магнітного поля, спіральний гіротропний термоелемент.

### **Вступ**

Відомо, що термоелектричні прилади широко застосовуються в енергетиці, холодильній та вимірювальній техніці. Однак можливості практичного використання термоелектрики залежать від прогресу у фізиці термоелектричного перетворення енергії, оскільки основною властивістю термоелектричних приладів є здатність використовувати взаємні перетворення електричної та теплової енергій [1 – 12]. Головні досягнення термоелектрики в області приладобудування, в основному, здобуті на базі фізики термопарних термоелементів. Розробка методів відкриття нових типів термоелементів базується на використанні узагальненої теорії термоелектрики. Винайти, створити та дослідити низку принципово нових типів термоелементів з унікальними властивостями, допомогло застосування цих методів до анізотропних середовищ, чим істотно розширили можливості термоелектрики. Тому одним з найкращих напрямків розвитку прикладного застосування термоелектрики є пошук нових типів термоелементів з використанням гіротропних середовищ. Такі можливості майже не досліджувались, а їх реалізація дозволить збільшити елементну базу термоелектрики, створювати продукцію підвищеної якості на їх основі та підвищити конкурентну спроможність таких перетворювачів енергії

Актуальним є можливість збільшення ефективності та надійності термоелектричних перетворювачів енергії з метою використання їх в приладобудуванні. Також перевагою використання гіротропних термоелементів є відсутність внутрішніх спаїв, що забезпечує

надійність і технологічність, можливість безпайного зеднання кілець у просторову спіральну структуру, що істотно збільшує функціональні можливості термоелемента, особливо при їх використанні у холодильній та вимірювальній техніці.

Метою роботи є оцінка ефективності спіральних гіротропних термоелементів в режимі охолодження, для подальшого використання їх в холодильній та вимірювальній техніці.

### Математична модель

Відомо, що для однорідного гіротропного середовища рівняння теплопровідності має наступний вигляд [1]:

$$\kappa \Delta T + \rho_0 j^2 + 2\alpha_B \left( j_y \frac{\partial T}{\partial x} - j_x \frac{\partial T}{\partial y} \right) = 0, \quad (1)$$

де  $\rho_0$  – питомий електричний опір гіротропного середовища;  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності;  $j$  – модуль вектора густини електричного струму;  $j_x, j_y$  – проекції вектора  $\mathbf{j}$  в декартовій системі координат;  $\alpha_B = Q_{\perp} B$  – асиметрична частина тензора термоЕРС;  $Q_{\perp}$  – коефіцієнт Нернста-Еттінгсгаузена;  $B$  – індукція магнітного поля. Тензор термоЕРС, у гіротропному середовищі має вигляд

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \alpha_B & 0 \\ -\alpha_B & \alpha_0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

У полярній системі координат, враховуючи аксіальну симетрію системи, маємо

$$\kappa \Delta T + \rho_0 j^2 + 2Q_{\perp} B \left( j_{\varphi} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{j_r}{r} \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) = 0, \quad (3)$$

де  $r$  – радіус термоелемента;  $j_r, j_{\varphi}$  – радіальна та азимутальна складові вектора густини струму.

### Режим охолодження

Розглянуто низку літературних джерел, які описують властивості гіротропних матеріалів [1 – 8]. Для матеріалів *BiSb*, *Ag<sub>2</sub>Te* та *InSb* на які діє стале магнітне поле, побудовано залежності добротності від температури [1 – 4].

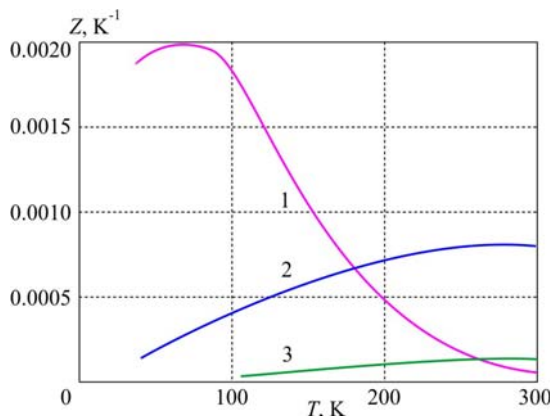


Рис. 1. Залежність добротності гіротропних матеріалів від температури (1 – *BiSb*, 2 – *Ag<sub>2</sub>Te*, 3 – *InSb*) [1 – 4].



Далі проведено моделювання гіротропних термоелементів для матеріалу  $Ag_2Te$ . На термоелементи діяло магнітне поле з індукцією  $B = 1$  Тл. На рис. 2 наведено тривимірні модель розподілу температури у спіральному гіротропному термоелементі (круглий переріз) [13].

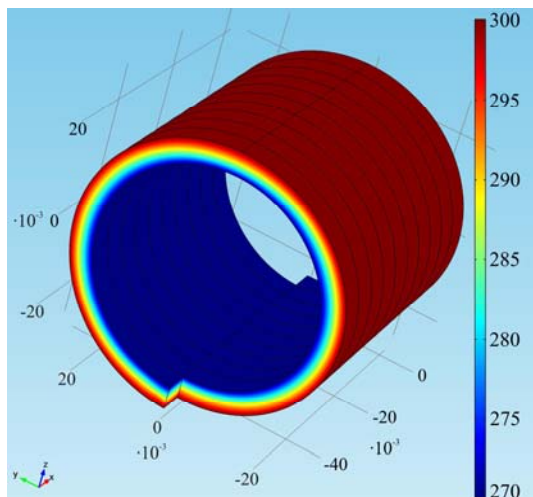


Рис. 2. Модель розподілу температури в спіральному гіротропному термоелементі (круглий переріз)

На рис. 3 наведено тривимірні модель розподілу температури у спіральному гіротропному термоелементі (квадратний переріз)

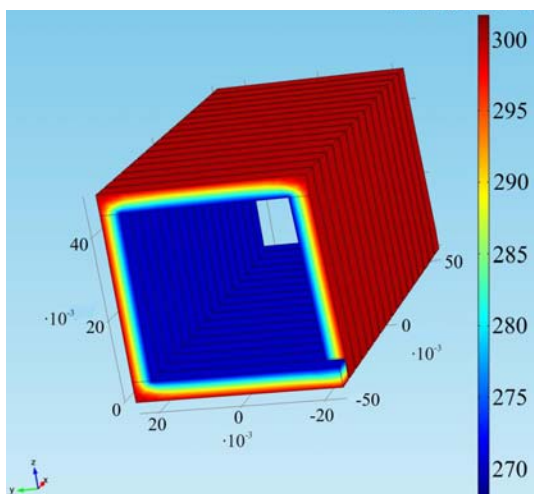


Рис. 3. Модель розподілу температури в спіральному гіротропному термоелементі (квадратний переріз)

Якщо припустити, що гаряча сторона спірального гіротропного термоелемента адіабатично ізолювана та нехтувати втратами через бічні поверхні термоелемента, можна скористатися формулою для розрахунку максимальної різниці температур  $\Delta T_{max}$  між сторонами спірального гіротропного термоелемента [5]. Використовуючи дані, представлені на рис. 1, можна отримати залежність максимальної різниці температур від температури гарячої сторони термоелемента для  $BiSb$ ,  $Ag_2Te$  та  $InSb$  (рис. 4).

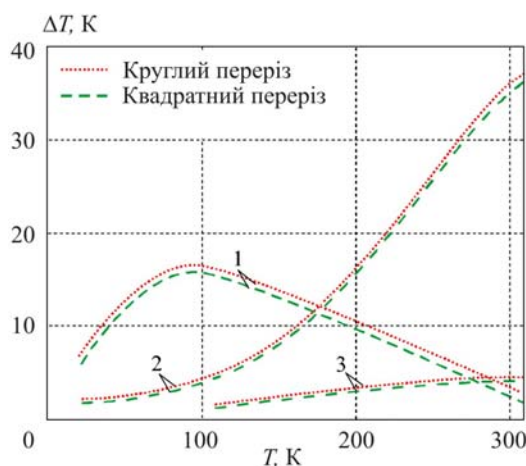


Рис. 4. Залежність максимальної різниці температур  $\Delta T_{\max}$  від температури горячої сторони (1 – BiSb, 2 –  $Ag_2Te$ , 3 – InSb)

З рис. 4 видно, що використання матеріалу  $Ag_2Te$  в діапазоні температур 200–300 К дає найбільші значення  $(\Delta T)_{\max}$ , при  $T_2 = 300$  К значення  $(\Delta T)_{\max} \approx 37$  К. А значить  $Ag_2Te$  доцільніше використовувати в цьому діапазоні температур, а в температурному діапазоні 80–120 К  $BiSb - (\Delta T)_{\max} \approx 17$  К для круглого перерізу.

## Висновки

Досліджені основні співвідношення для розрахунків оптимальних параметрів гіротропних термоелементів у режимі охолодження, аналітичними й числовими методами. Для матеріалу  $Ag_2Te$  проведено комп'ютерне моделювання й отримані розподіли температури в гіротропних термоелементах.

Показано, що використання матеріалу  $Ag_2Te$  доцільніше в діапазоні температур 200–300 К  $(\Delta T)_{\max} \approx 37$  К, а в інтервалі температур 80–120 К краще застосовувати  $BiSb - (\Delta T)_{\max} \approx 17$  К круглого перерізу.

## Література

1. L.I. Anatyshuk, Thermoelements and Thermoelectric Devices. Reference Book, Kyiv, Naukova Dumka, 1979, 766 p.
2. E.V. Osipov, N.I. Varich, P.P. Mikitey, Study of the Ettingshausen effect in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Single Crystals, Semiconductors 5(11), 2202 – 2204 (1971).
3. S.A.Aliev, M.I.Aliev, Z.F.Agaev, and D.G.Arasli, Material for Ettingshausen's Cooler, Certificate of Authorship №828269, 1981.
4. S.A.Aliev, E.I.Zulfigarov, Thermomagnetic and Thermoelectric Effects in Science and Technology (Baku, Elm Publ., 2009), 325 p.
5. A.G.Samoilovich, Thermoelectric and Thermomagnetic Energy Conversion Methods (Chernivtsi, Ruta, 2006), 226 p.
6. L.I.Anatyshuk, Thermoelectricity, Vol.2, Thermoelectric Power Converters (Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka, 2003), 386 p.
7. A.G.Samoilovich, L.L.Korenblit, Current Status of Theory of Thermoelectric and Thermomagnetic Effects in Semiconductors, Advances in Physical Sciences 49(2), 243 – 272 (1953).

8. H.Nakamura, K.Ikeda, and S.Yamaguchi, Transport Coefficients of InSb in a Strong Magnetic Field, Proc. of XVI-th International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany, 142 – 146(1997).
9. L.I.Anatychuk, O.J.Luste, Ya.G.Fedoruk, and S.M.Shinkaruk, Eddy Thermoelectric Currents in Gyrotropic Medium with a Radial Temperature Distribution, J.Thermoelectricity 1, 19 – 24(2004).
10. O.J.Luste, Ya.G.Fedoruk, Gyrotropic Thermoelement in the Inhomogeneous Magnetic Field, J.Thermoelectricity 1, 16 – 22(2006).
11. O.J.Luste, Ya.G.Fedoruk, Optimization of Materials for Gyrotropic Thermoelements, J.Thermoelectricity 4, 21 – 26 (2008).
12. I.A. Konstantynovych, O.V. Rendigevich, On the efficiency of gyrotropic thermoelements in generation mode J.Thermoelectricity 1, 64 – 69 (2016).
13. I.A. Konstantynovych, On the efficiency of gyrotropic thermoelements in cooling mode J.Thermoelectricity 3, 46 – 50 (2016).

Надійшла до редакції 07.02.2019

**Захарчук Т.В.<sup>1</sup>, Константинович І.А канд. физ.-мат. наук, доцент<sup>1,2</sup>,  
Константинович А.В. док. физ.-мат. наук, доцент<sup>1</sup>, Форбатюк А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет  
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,  
Черновцы, 58012, Украина

<sup>2</sup>Институт термoeлектричества НАН и МОН Украины,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,  
*e-mail: anatych@gmail.com*

## **ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПИРАЛЬНЫХ ГИРОТРОПНЫХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ В РЕЖИМЕ ОХЛАЖДЕНИЯ**

*Рассмотрены характеристики материалов BiSb, Ag<sub>2</sub>Te и InSb в постоянном магнитном поле. Исследованы основные соотношения для расчетов оптимальных параметров спиральных гиrotропных термоэлементов в режиме охлаждения, аналитическими и числовыми методами. Получены зависимости максимального перепада температур для гиrotропных термоэлементов различной формы. Показано, что при постоянных магнитных полях целесообразно использовать BiSb в температурном диапазоне 80 – 120 К, а Ag<sub>2</sub>Te для 150 – 300 К.*

**Ключевые слова:** гиrotропная среда, индукция магнитного поля, спиральный гиrotропный термоэлемент.

**Zakharchuk T.V.<sup>1</sup>,  
Konstantynovych I.A. Candidate Phys.-math. Sciences, doctent<sup>1,2</sup>,  
Konstantynovych A.V. Doctor Phys.-math. Sciences, doctent<sup>1</sup>,  
Forbatiuk A.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,

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

*In this paper, the characteristics of BiSb, Ag<sub>2</sub>Te and InSb materials in constant magnetic field were considered. Analytical and numerical methods were used to study the basic relations for the calculation of optimal parameters of spiral gyrotropic thermoelements in cooling mode. The dependences of maximum temperature difference for gyrotropic thermoelements of various shapes were obtained. It was shown that at constant magnetic fields the use of BiSb is more reasonable in the temperature range of 80-120 K, whereas in the range of 200 – 300 K it is worthwhile to use Ag<sub>2</sub>Te.*

**Keywords:** gyrotropic medium, magnetic field induction, spiral gyrotropic thermoelement.

## References

1. Anatykhuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference Book]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
2. Osipov E.V., Varich N.I., Mikitey P.P. (1971). Study of the Ettingshausen effect in Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> single crystals. *Semiconductors*, 5(11), 2202 – 2204.
3. Aliev S.A., Aliev M.I., Agaev Z.F., Arasli D.G. (1981). Material for Ettingshausen's cooler. *Certificate of Authorship №828269*.
4. Aliev S.A., Zulfigarov E.I. (2009). *Termomagnitnyie i termoelektricheskiie efekty v nauke i tekhnologii [Thermomagnetic and thermoelectric effects in science and technology]*. Baku: Elm Publ. [in Russian].
5. Samoilovich A.G. (2006). *Termoelektricheskiie i termomagnitnyie metody preobrazovaniia energii [Thermoelectric and thermomagnetic energy conversion methods]*. Chernivtsi: Ruta [in Russian].
6. Anatykhuk L.I. (2003). *Termoelektrichestvo, T.2, Termoelektricheskiie preobrazovateli energii [Thermoelectricity, Vol.2, Thermoelectric Power Converters]*. Kyiv, Chernivtsi: Naukova Dumka [in Russian].
7. Samoilovich A.G., Korenblit L.L. (1953). Current status of theory of thermoelectric and thermomagnetic effects in semiconductors. *Advances in Physical Sciences*, 49(2), 243 – 272.
8. Nakamura H., Ikeda K., and Yamaguchi S. (1997). Transport coefficients of InSb in a strong magnetic field. *Proc. of XVI International Conference on Thermoelectrics* (Dresden, Germany, 1997).
9. Anatykhuk L.I., Luste O.J., Fedoruk Ya.G., Shinkaruk S.M. (2004). Eddy thermoelectric currents in gyrotropic medium with a radial temperature distribution. *J. Thermoelectricity* 1, P. 19 – 24.
10. Luste O.J., Fedoruk Ya.G. (2006). Gyrotropic thermoelement in the inhomogeneous magnetic field. *J. Thermoelectricity*, 1, 16 – 22.
11. Luste O.J., Fedoruk Ya.G. (2008). Optimization of materials for gyrotropic thermoelements. *J. Thermoelectricity*, 4, 21 – 26.
12. Konstantynovych I.A., Rendigevych O.V. (2016). On the efficiency of gyrotropic thermoelements in generation mode *J. Thermoelectricity*, 1, 64 – 69.
13. Konstantynovych I.A. (2016). On the efficiency of gyrotropic thermoelements in cooling mode. *J. Thermoelectricity*, 3, 46 – 50.

Submitted 07.02.2019



Черкез Р.Г.

Черкез Р.Г., док. фіз.-мат. наук, в.о. професора<sup>1,2</sup>

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

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

## ВПЛИВ СЕГМЕНТУВАННЯ ГІЛОК НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОНИКНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *Co-Sb*

Приведено результати комп'ютерних досліджень впливу довжини сегментів гілок з матеріалів на основі *Co-Sb* на ефективність перетворення енергії. Визначено оптимальні режими роботи 2-сегментного термоелемента, за якої реалізуються максимальні значення ККД. Показано можливість покращення електричної потужності, що генерується при використанні 2-сегментних проникних термоелементів з матеріалів на основі *Co-Sb*, в 1.1-1.2 рази. Бібл. 14, рис. 2.

**Ключові слова:** проникні термоелементи, сегментні матеріали, комп'ютерне проектування, матеріали на основі *Co-Sb*.

### Вступ

Дана робота є продовженням досліджень, початих в роботі [1] і присвячена використанню теплових відходів за допомогою проникних сегментних термоелементів. Відомо, що використання сегментованих гілок в термоелементах дозволяє підвищити ККД та генеровану електричну потужність [2]. Це досягається як за рахунок розширення робочого інтервалу температур при сегментуванні гілок, так і за рахунок вибору матеріалів з максимальним значенням добротності у всьому температурному діапазоні. Разом з тим, упродовж останніх десятиліть увагу дослідників привертають перспективні матеріали - скутерудити на основі *Co-Sb* [3], які є перспективними для застосування в високотемпературних гілках термоелектричних генераторів в інтервалі температур до 800 К. Вони характеризуються достатньо високими значеннями коефіцієнтів термоЕРС і електропровідності. Максимальні значення  $ZT$  таких матеріалів становлять 1-1.1 при температурі 700 К [4 – 5].

Однак, дослідження використання проникних термоелементів з сегментних матеріалів на основі *Co-Sb*, в літературі не зустрічались. Тому, метою роботи є визначення характеристик проникних сегментних термоелементів з матеріалів на основі *Co-Sb* в режимі генерації електричної енергії. Виявлення оптимальних умов їх роботи та параметрів, за яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

### Фізична модель та її математичний опис

Фізичну модель проникного термоелемента в режимі генерації електричної енергії представ-

лено на рис. 1. Термоелемент складається з віток  $n$ - та  $p$ -типів провідності, фізичні властивості яких залежать від температури. Підведення тепла здійснюється шляхом пропускання теплоносія крізь вітки через канали (пори). Кожна вітка складається з  $N_n$  і  $N_p$  – сегментів відповідно, контактний опір з'єднання  $r_0$ . Бічні поверхні віток адіабатно ізолювані, температура теплоносія на вході в термоелемент  $T_m$  задана. Холодні спаї термостатовано за температури  $T_c$ .

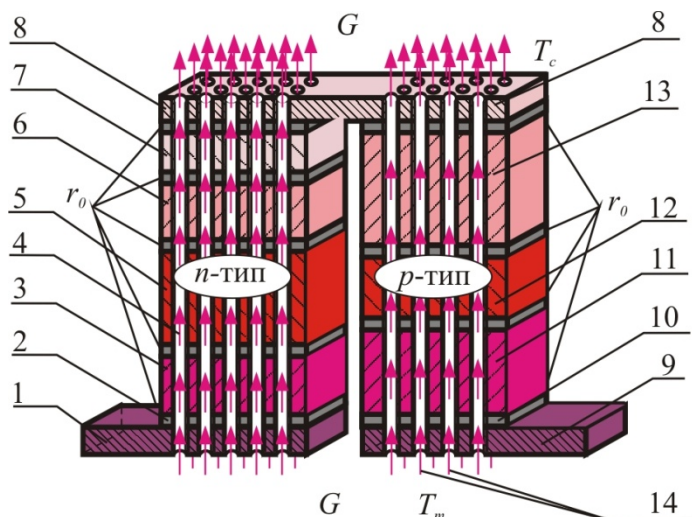


Рис. 1. Фізична модель проникного сегментного термоелемента.

- 1, 8, 9 – комутаційні пластини; 2, 10 – комутаційні шари;  
3, 5, 6, 7 – сегменти гілки  $n$ -типу провідності; 4, 14 – теплоносії;  
11, 12, 13 – сегменти (секції) гілки  $p$ -типу провідності.

Система диференціальних рівнянь, яка описує розподіл температур і теплових потоків у стаціонарному одновимірному випадку, в нескінченно малій частині  $dx$  кожного  $k$ -го сегменту віток  $n$ - і  $p$ -типів провідності, в безрозмірних координатах дається співвідношеннями [7]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha_k j}{\kappa_k} T - \frac{j}{\kappa_k} q, \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha_k^2 j}{\kappa_k} T + \frac{\alpha_k j}{\kappa_k} q + j\rho_k + \frac{\alpha_T P_K^1 N_K l_k^2}{(S - S_K) j} (t - T), \\ \frac{dt}{dx} &= \frac{\alpha_T P_K^1 N_K l_k}{G c_p} (t - T), \end{aligned} \right\} \begin{aligned} k &= 1, \dots, N_{n,p} \\ x_{k-1} &\leq x \leq x_k \end{aligned} \quad (1)$$

де  $P_K^1$  – периметр каналу;  $N_K$  – число каналів,  $S_K$  – площа перерізу всіх каналів,  $S$  – переріз вітки разом з каналами,  $G$  – витрата теплоносія в каналах,  $c_p$  – питома теплоємність теплоносія,  $t$  – температура теплоносія в точці  $x$ ,  $T$  – температура вітки в точці  $x$ ,  $\alpha_T$  – коефіцієнт тепловіддачі,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  – коефіцієнти термоЕРС, теплопровідності і питомий опір матеріалу гілки.

Питомі потоки тепла  $q$  і приведена густина електричного струму  $j$  визначаються через

$$q = \frac{Q}{I}, \quad j = \frac{I}{S}, \quad (2)$$

де  $Q$  – потужність теплового потоку, що проходить через гілку термоелемента,  $I$  – електричний струм,  $S$  – площа поперечного перерізу віток термоелемента.

Необхідні для розв'язання (1) граничні умови з урахуванням виділення тепла Джоуля-Ленца, обумовленого контактним опором  $r_0$  в місцях з'єднання сегментів гілок, мають вигляд:

$$\begin{aligned} T_{n,p}(0) &= T_C, & t_{n,p}(1) &= T_m, & q_{n,p}(1) &= 0, \\ T_{n,p}(x_k^+) &= T_{n,p}(x_k^-), & q_{n,p}(x_k^+) &= q_{n,p}(x_k^-) + \frac{r_0}{S_{n,p}} I, \end{aligned} \quad (3)$$

де індекси "-" і "+" позначають значення функцій безпосередньо ліворуч і праворуч від границі стику сегментів  $x_k$ ;  $k = 1, \dots, N$  – індекс, що визначає номер сегмента вітки.

Для пошуку оптимальних значень концентрацій легуючих домішок, що визначають концентрації носіїв струму в сегментах гілок, необхідно задати залежності параметрів матеріалів  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  від температури та концентрації носіїв струму (або домішок). Основним завданням проектування проникного сегментного генераторного термоелемента є визначення таких узгоджених параметрів (зведена густина струму  $j$  у гілках, витрати теплоносія в каналах  $G$ , концентрації легуючих домішок у матеріалах кожного сегменту) за яких ККД термоелемента досягає максимального значення.

ККД визначимо через відношення електричної потужності  $P$ , що генерується термоелементом, до зміни ентальпії теплоносія:

$$\eta = \frac{P}{\sum_{n,p} G c_p (T_m - T_C)}. \quad (4)$$

Задачу знаходження умов максимуму ККД зручно звести до задачі знаходження умов досягнення мінімуму функціоналу:

$$J = \ln \left[ \sum_{n,p} \{ G c_p (T_m - T_C) \} \right] - \ln \left[ \sum_{n,p} \left\{ G c_p (T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_K)}{l} - I \left( \frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\} \right]. \quad (5)$$

Для розв'язання задачі використано принцип максимуму Понтрягіна [8], що дає необхідні умови оптимальності:

1. Оптимальні значення питомої густини струму в вітках термоелемента  $j$  мають задовольняти рівностям

$$-\left[ \frac{\partial J}{\partial j} \right]_{n,p} + \sum_{n,p} \int_0^1 \left[ \psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial j_k} + \psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial j_k} + \psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial j_k} \right]_{n,p} dx = 0, \quad (6)$$

де  $(f_1^k, f_2^k, f_3^k)_{n,p}$  – праві частини рівнянь (1),  $\psi = (\psi_1^k, \psi_2^k, \psi_3^k)_{n,p}$  – вектор-функція імпульсів [3, 4], що визначається з розв'язку допоміжної системи диференціальних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_1}{dx} &= \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} R_1 \psi_1 - \left( \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} R_2 - \frac{\alpha_e I_k}{(S - S_K) j_k} \right) \psi_2 + \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K}{G c_p} \psi_3, \\ \frac{d\psi_2}{dx} &= \frac{j_k}{\kappa_k} \psi_1 - \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} \psi_2, \\ \frac{d\psi_3}{dx} &= -\frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K I_k}{(S - S_K) j_k} \psi_2 - \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K}{G c_p} \psi_3, \end{aligned} \right\}_{n,p} \quad (7)$$

$$\text{де } \left. \begin{aligned} R_1 &= 1 + \frac{d \ln \alpha}{dT} T - \frac{d \ln \kappa}{dT} \left( T + \frac{q}{\alpha} \right), \\ R_2 &= R_1 + \frac{\kappa}{\alpha^2 \sigma} \frac{d \ln \sigma}{dT} + \frac{d \ln \kappa}{dT} \left( T + \frac{q}{\alpha} \right). \end{aligned} \right\}_{n,p},$$

з граничними умовами:

$$\begin{aligned} \psi_1^{n,p}(1) &= 0, \\ \psi_2^{n,p}(0) &= \frac{j(S - S_k)}{l}, \\ \psi_3^{n,p}(0) &= \frac{Gc_p}{\sum_{n,p} \left\{ Gc_p(T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_k)}{l} - I \left( \frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\}}. \end{aligned} \quad (8)$$

2. Оптимальні значення витрати теплоносія  $G$  в каналах

$$-\left[ \frac{\partial J}{\partial G} \right]_{n,p} + \sum_{n,p} \int_0^1 \left[ \psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial G} + \psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial G} + \psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial G} \right] dx = 0. \quad (9)$$

3. Оптимальні значення концентрацій легуючих домішок в матеріалі кожного сегмента  $C_k$  визначаються із співвідношень

$$\int_0^1 \left[ \psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial C_k} + \psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial C_k} + \psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial C_k} \right] dx = 0, \quad k = 1, \dots, N_{n,p}. \quad (10)$$

У випадку проектування термоелемента для фіксованих матеріалів у сегментах умови оптимальності (10) не беруться до уваги. Таку методику в застосуванні до термоелектричного перетворення енергії описано, наприклад, у працях [2, 9]. Її було використано для створення комп'ютерної програми та дослідження проникного сегментного термоелемента з матеріалів на основі Co-Sb.

## Результати комп'ютерних досліджень проникного сегментного генераторного термоелемента на основі Co-Sb

Результати розрахунків залежності ККД та електричної потужності від висоти сегмента гілки представлено на рис.2. Тут представлено залежності для 1- та 2-сегментної гілки проникного термоелемента для різних температур теплоносія на вході в термоелемент. Дані наведено для випадку, коли площа поперечного перерізу гілки разом з каналами складала  $S = 1 \text{ см}^2$ , контактний опір в місцях з'єднання гілок становив величину  $r_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Розрахунок проводився при умові термостатування холодних спаїв за температури  $T_c = 300 \text{ К}$  для різних значень температур теплоносія на вході в термоелемент  $T_m = 900 \text{ К}, 1100 \text{ К}, 1500 \text{ К}$ . При цьому, температура гарячих спаїв термоелемента програмно контролювалась, щоб вона не перевищувала значення  $800 \text{ К}$  – граничне значення температурних залежностей матеріалів на основі Co-Sb.



В результаті розрахунків були знайдені оптимальні значення  $j$ ,  $G$  та параметру легування  $x$ , за яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Визначено залежності коефіцієнта корисної дії та потужності від висоти вітки.

Залежність максимального ККД  $\eta$  та питомої електричної потужності  $W$  проникного генераторного термоелемента за оптимальних значень  $j$ ,  $G$  та параметра легування  $x$  віток від висоти вітки  $l_k$  для різних температур теплоносія наведено на рис. 2. Дані наведено для діаметру каналів  $d_k=0.1$  см та числа каналів  $N_k=25$  шт. на  $1$  см<sup>2</sup>.

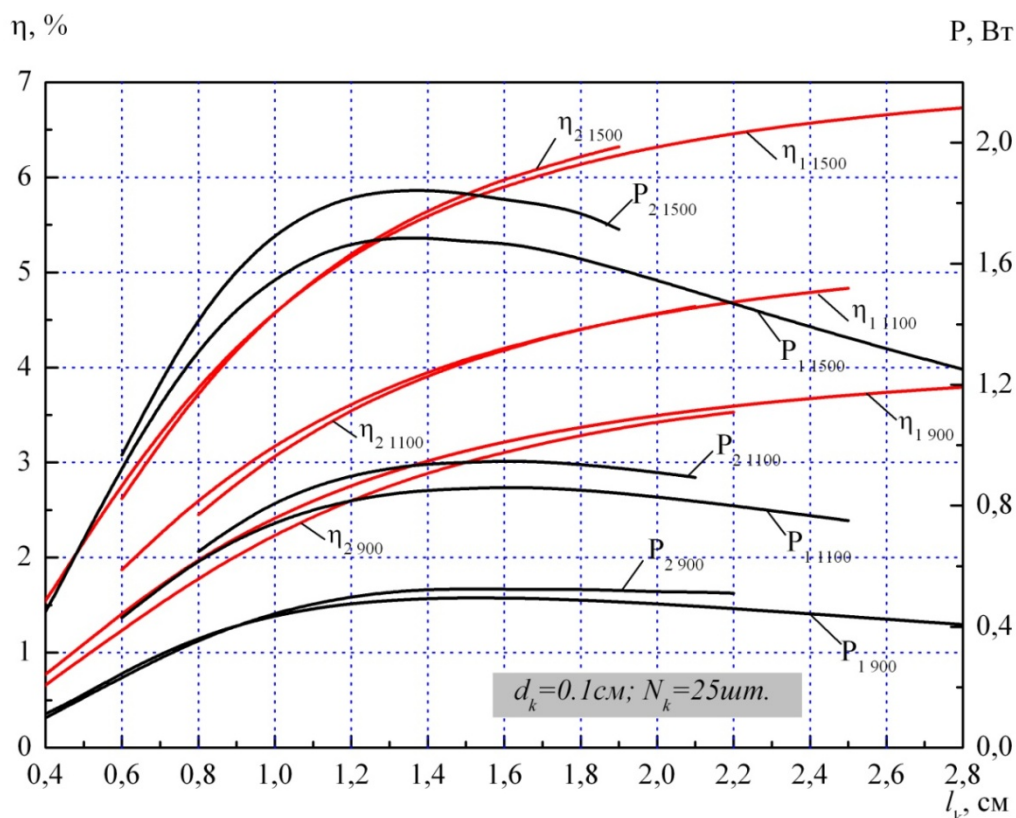


Рис. 2. Залежність ККД  $\eta$  та питомої електричної потужності  $W$  проникного генераторного термоелемента від висоти сегмента вітки  $l_k$

Видно, що генерована електрична потужність має максимум за висоти сегмента гілки, що знаходиться в інтервалі  $1.0 \div 1.6$  см. Виграш у електричній потужності при використанні 2-сегментної вітки може складати 10-20 %. В разі використання 2-сегментної вітки за величини контактного опору  $r_0 = 5 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup> істотного виграшу в ККД не спостерігається. Це обумовлено негативним впливом тепла Джоуля-Ленца в місцях з'єднання сегментів гілок. При зменшенні контактного опору в місцях з'єднання сегментів гілок можна досягти більших значень ККД.

## Висновки

1. Визначено вплив сегментування віток проникного термоелемента з матеріалів на основі Co-Sb на основні характеристики перетворення енергії. Знайдено оптимальні параметри 2-сегментного проникного термоелемента, за яких реалізується максимальна ефективність перетворення енергії.

2. Показано, що електрична потужність, що генерується 2-сегментним проникним термоелементом з матеріалів на основі Co-Sb, може бути у 1.1-1.2 рази більше.

## Література

1. Черкез Р.Г. Проникні генераторні термоелементи з матеріалів на основі Co – Sb // Термоелектрика. – 2014. – № 3. – С. 75-81.
2. Анатичук Л. И. Термоэлектричество:[монография]. Т. 4.Функционально-градиентные термоэлектрические материалы / Л. И. Анатичук, Л. Н. Вихор. - Черновцы : Букрек, 2012. - 180с.
3. C.Uher, Skutterudite-Based Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano. Edited by D.M.Rowe (CRC Press, 2006), P.34-1–34-13.
4. Jae-Yong Jung, Kwan-Ho Park and Il-Ho Kim. Thermoelectric and Transport Properties of In-filled and Ni-doped CoSb<sub>3</sub> Skutterudites. - Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 4, October 2010, pp. 773-777.
5. G. A. Lamberton, S. Bhattacharya, R. T. Littleton, M. A. Kaeser, R. H. Tedstrom, T. M. Tritt, J. Yang, and G. S. Nolas. High figure of merit in Eu-filled CoSb<sub>3</sub>-based skutterudites. - Appl. Phys. Lett. 80, 598 (2002).
6. Анатичук Л.И. Проникний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Анатичук Л.И., Черкез Р.Г. // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 35-46.
7. Анатичук Л.И. Проникний сегментний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Л.И. Анатичук, Р.Г. Черкез // Термоелектрика. – 2010. – №3.– С. 5-12.
8. Zhou A.J., Zhu T.J., Zhao X.B., et al. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions // Journal of Electronic Materials. Vol.39, №9. 2010.P.2002.
9. Черкез Р.Г. Проектування термоелектричних проникних структур на основі силіцидів Mg і Mn / Черкез Р.Г., Максимук М.В., Феняк П.П. // Термоелектрика. – 2013. – №6. – С. 62-70.
10. Білінський-Слотило В.Р. Підвищення ефективності генераторних модулів на основі CoSb шляхом використання секційних і каскадних структур / Білінський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М., Семізорів О.Ф. // Термоелектрика. – 2013. – №3. – С. 71-76.
11. Su X., Li H., Guo Q., Tang X., Zhang Q., Uher C. Structure and thermoelectric properties of Te- and Ge-doped skutterudites CoSb<sub>2.875-x</sub>Ge<sub>0.125</sub>Te<sub>x</sub> // Journal of Electronic Materials. Vol.40, № 5. 2011. P.1286-1291.
12. Zhou Ch., Morelli D., Zhou X., Wang G., Uher C. Thermoelectric properties of p-type Yb-filled skutterudite Yb<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Co<sub>4-y</sub>Sb<sub>12</sub> // Intermetallics. Vol. 19, №10. 2011. P.1390-1393.
13. Лобунец Ю. Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии / Ю. Н. Лобунец, Киев Наук. думка, 1989, 176 с.
14. Котырло Г. К., Тепловые схемы термоэлектрических устройств / Г. К. Котырло, Г. М. Щеголев // -К.:Наукова думка. - 1973. -215с.

Надійшла до редакції 04.03.2019

**Черкез Р.Г.,** *док. физ.-мат. наук, и.о. профессора*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина, *e-mail: anatysh@gmail.com*;

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

## **ВЛИЯНИЕ СЕГМЕНТИРОВАНИЯ ВЕТОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОНИЦАЕМОГО ТЕРМОЭЛЕМЕНТА ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Co-Sb**

*Приведены результаты компьютерных исследований влияния длины сегментов ветвей из материалов на основе Co-Sb на эффективность преобразования энергии. Определены оптимальные режимы работы 2- сегментного термоэлемента, по которой реализуются максимальные значения КПД. Показана возможность улучшения электрической мощности, которая генерируется при использовании 2-сегментных проницаемых термоэлементов из материалов на основе Co-Sb, в 1.1-1.2 раза.*

**Ключевые слова:** проницаемые термоэлементы, сегментные материалы, компьютерное проектирование, материалы на основе Co-Sb.

**Cherkez R.G.,** *dok. Phys.-mat. Sciences, Acting professor*<sup>1,2</sup>

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, *e-mail: anatysh@gmail.com*;  
Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynsky str.,  
Chernivtsi, 58012, Ukraine

## **EFFECT OF LEG SEGMENTATION ON THE EFFICIENCY OF PERMEABLE THERMOELEMENT OF Co-Sb BASED MATERIALS**

*The results of computer research on the effect of leg segment length of Co-Sb-based material on energy conversion efficiency are presented. The optimal operating modes of a 2-segment thermoelement are determined whereby the maximum efficiency values are realized. The possibility of 1.1-1.2-fold increase of the electric power generated by using 2-segment permeable thermoelements of Co-Sb-based materials is demonstrated. Bibl. 14, Fig. 2.*

**Key words:** permeable thermoelements, segmented materials, computer design, Co-Sb based materials.

## References

1. Cherkez R.G. (2014). Permeable generator thermoelements of Co-Sb based materials. *J.Thermoelectricity*, 3, 75-81.
2. Anatychuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Thermoelectricity. Vol.4. Functionally-graded thermoelectric materials*. Chernivtsi: Bukrek.
3. Uher C. (2006). Skutterudite-based thermoelectrics. In: *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*. D.M.Rowe (Ed.). Boca-Raton: CRC Press.
4. Jung Jae-Yong, Park Kwan-Ho and Kim Il-Ho (2010). Thermoelectric and transport properties of In-filled and Ni-doped CoSb<sub>3</sub> skutterudites. *J. of the Korean Physical Society*, 57 (4), 773-777.
5. Lambertson G.A., Bhattacharya S., Littleton R.T., Kaeser M.A., Tedstrom R.H., Tritt T.M., Yang J., and Nolas G.S. (2002). High figure of merit in Eu-filled CoSb<sub>3</sub>-based skutterudites. *Appl. Phys. Lett.* 80, 598.
6. Anatychuk L.I., Cherkez R.G. (2003). Permeable thermoelement in electric energy generation mode. *J.Thermoelectricity*, 2, 35-46.
7. Anatychuk L.I., Cherkez R.G. (2010). Permeable segmented thermoelement in electric energy generation mode. *J.Thermoelectricity*, 3, 5-12.
8. Zhou A.J., Zhu T.J., Zhao X.B., et al. (2010). Improved thermoelectric performance of higher manganese silicides with Ge additions. *J.Electronic Materials*, 39(9), 2002.
9. Cherkez R.G., Maksimuk M.V., Fenyak P.P. (2013). Design of thermoelectric permeable structures based on Mg and Mn silicides. *J.Thermoelectricity*, 6, 62-70.
10. Bilinsky-Slotylo V.R., Vikhor L.M., Mykhailovsky V.Ya., Mocherniuk R.M., Semizorov O.F. (2013). Efficiency improvement of generator modules based on CoSb through use of segmented and multi-stage structures. *J.Thermoelectricity*, 3, 71-76.
11. Su X., Li H., Guo Q., Tang X., Zhang Q., Uher C. (2011). Structure and thermoelectric properties of Te- and Ge-doped skutterudites CoSb<sub>2.875-x</sub>Ge<sub>0.125</sub>Te<sub>x</sub>. *J.Electronic Materials*, 40(5), 1286-1291.
12. Zhou Ch., Morelli D., Zhou X., Wang G., Uher C. (2011). Thermoelectric properties of p-type Yb-filled skutterudite Yb<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>Co<sub>4-y</sub>Sb<sub>12</sub>. *Intermetallics*, 19(10), 390-1393.
13. Lobunets Yu.N. (1989). *Metody raschiota i proektirovaniia termoelektricheskikh preobrazovatelei energii* [Methods of calculation and design of thermoelectric power converters]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
14. Kotyrla G.K., Schegolev G.M. (1973), *Teplovyiie skhemy termoelektricheskikh ustroistv* [Heat diagrams of thermoelectric devices]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

Submitted 04.03.2019

УДК 537

**Анатичук Л.І.**, *акад. НАН України*<sup>1,2</sup>  
**Микитюк П.Д.**, *канд. фіз.-мат. наук*<sup>1,2</sup>  
**Микитюк О.Ю.**, *канд. фіз.-мат. наук, доцент*<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Вищий державний навчальний заклад України  
«Буковинський державний медичний університет»,  
Театральна площа, 2, Чернівці, 58012, Україна

## ПРОЕКТУВАННЯ КІЛЬЦЕВОЇ ТЕРМОБАТАРЕЇ ДЛЯ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ ОДНОРАЗОВОЇ ДІЇ

---

*Приведені результати досліджень по створенню кільцевої термоелектричної батареї для джерела струму з піротехнічним джерелом тепла. Методом комп'ютерного моделювання підтверджена можливість створення кільцевої термобатареї із заданими геометричними розмірами, що забезпечує вихідну потужність 2Вт при напрузі 5В. Бібл. 2, рис. 4, табл. 3.*

**Ключові слова:** термоелектрична батарея, джерело струму, номінальна напруга, вихідна потужність.

### Вступ

У зв'язку з істотним розширенням сфери застосування систем автономного керування на об'єктах військового призначення актуальним стає питання розробки джерел електричної енергії, призначених для живлення різних електронних пристроїв.

До таких джерел живлення пред'являються підвищені вимоги щодо їх швидкодії та питомих енергетичних характеристик. Окрім своїх малих габаритно-масових параметрів вони повинні відповідати вимогам щодо імовірності безвідмовної роботи після тривалого(не менше 10 років) зберігання як в складських приміщеннях, так і в польових умовах. Окрім того, вони повинні зберігати свою працездатність в умовах підвищених кліматичних і механічних навантажень.

Сукупність цих вимог орієнтує розробників на створення джерел живлення, які працюють за принципом прямого перетворення одного з видів енергії (хімічної, механічної або теплової) на електричну. При цьому, до конструкції джерела струму пред'являються особливі вимоги, для реалізації яких потрібні нові технічні і технологічні рішення. З інформації, приведеної в [1], термоелектричні джерела струму (ТЕДС) найбільш відповідають вимогам, що висуваються до джерел живлення одноразової дії.

Основними частинами ТЕДС, що визначають їх ефективність є джерело тепла, в якості якого краще всього підходять суміші на основі цирконію та хромату барію [1], і термоелектричний перетворювач відповідної конструкції.

Проте, характер застосування вищезгаданих джерел живлення визначив їх специфіку, а оцінка сучасного стану розробок ТЕДС на основі аналізу науково-технічної інформації є проблемою. За інформацією, приведеною в [1], ТЕДС найбільш відповідають вимогам, які висуваються до джерел живлення одноразової дії.

Метою цієї роботи є дослідження по створенню високоефективної кільцевої термоелектричної батареї для ТЕДС одноразової дії.

### Кільцева термоелектрична батарея

У [2] приведені описи десятків термоелектричних генераторів (ТЕГ) з різними джерелами тепла на основі газоподібного, рідкого або твердого палива. Такі ТЕГ можуть тривалий час працювати в умовах кліматичних і механічних впливів, близьких до нормальних. Конструктивні виконання таких ТЕГ, як і їх питомі енергетичні характеристики не можуть бути застосовані в ТЕДС одноразової дії. В той же час, досвід створення термобатареї для таких ТЕГ є основою для створення оптимальної, як з точки зору конструктивного виконання, так і з точки зору технології виготовлення високоефективної термоелектричної батареї для ТЕДС. Найближчим аналогом з цієї точки зору є термоелектрична батарея, яка складається з 8 послідовно сполучених спіральних елементарних термобатареї, розташованих по колу на внутрішній поверхні циліндричного корпусу ТЕДС [1]. Простір між спіральними термобатареями заповнено термостійким компаундом для забезпечення механічної міцності термобатареї в ТЕДС.

За наявності ряду очевидних переваг перед конструкціями відомих ТЕДС конструкції термобатареї, опис якої наведено в [1], властивий ряд недоліків. Зокрема, це дуже складна технологія виготовлення спіральних термобатареї, яка є фінансово витратною, якщо ТЕДС випускаються серійно. Окрім того, спіральні термобатареї виготовляються з екструдованого термоелектричного матеріалу з низькою термоелектричною ефективністю ( $Z \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Тому було створено кільцеву термоелектричну батарею, гілки термоелементів якої виготовлено з високоефективного  $Bi_2Te_3$ .

### Комп'ютерне проектування кільцевої термобатареї для ІТ

Термоелектричний перетворювач для ТЕДС має бути спроектований з внутрішнім діаметром 39 мм і зовнішнім діаметром 50 мм у вигляді кільцевої термоелектричної батареї, що складається з розрахункової кількості елементарних однорядних термобатареї (ТЕБ), що забезпечують вихідну напругу 5В і електричну потужність 2Вт при робочому перепаді температури, який не перевищує 300К. У свою чергу ТЕБ повинні складатися із заданої кількості послідовно сполучених термоелементів з оптимальним поєднанням масо-габаритних характеристик і термоелектричних властивостей. Тому для комп'ютерного проектування використовувалася модель структурної одиниці ТЕБ - термоелемента який складається з гілок  $n$  - і  $p$ - типу провідності, комутаційних матеріалів та тепловирівнюючих електроізоляційних керамічних пластин (рис. 1).

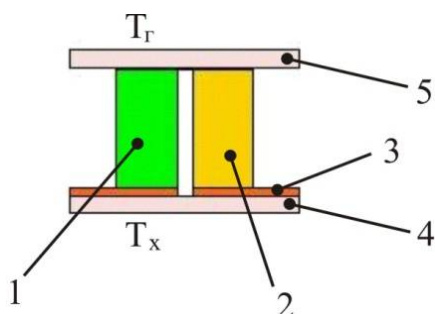


Рис. 1 Фізична модель структурного елемента ТЕБ.  
1, 2 – гілки термоелемента  $n$  - і  $p$ - типів провідності;  
3 – мідні комутаційні пластини; 4 - нижня керамічна пластинка; 5 - верхня керамічна пластинка.

Температури на тепловиділяючій і теплопоглинальній поверхнях  $T_h$  і  $T_c$  термоелемента фіксовані, бічна поверхня – адіабатично ізольована. Параметри термоелектричних матеріалів є функціями температури. Для визначення максимального ККД і максимальної електричної потужності необхідно знайти розподіл температур і щільності струму в гілках термоелемента.

Розв'язання поставленої задачі реалізується чисельним методом послідовних наближень з використанням програмного середовища «Comsol Multiphysics».

### Математичний опис моделі

Для опису потоків тепла і електрики в такому термоелементі використовувалися закони збереження енергії :

$$\operatorname{div}\vec{W} = 0, \quad (1)$$

і електричного заряду:

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

де:

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

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

$$\vec{j} = -\sigma\nabla U - \sigma\alpha\nabla T, \quad (5)$$

У цих рівняннях  $\vec{W}$  – щільність потоку енергії,  $\vec{q}$  – щільність потоку тепла,  $\vec{j}$  – щільність електричного струму,  $U$  – електричний потенціал,  $T$  – температура,  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності і теплопровідності матеріалів.

Враховуючи (3) – (5), отримаємо:

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

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

$$-\nabla[(\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma)\nabla T] - \nabla[(\alpha\sigma T + U\sigma)\nabla U] = 0, \quad (7)$$

$$-\nabla(\sigma\alpha\nabla T) - \nabla(\sigma\nabla U) = 0. \quad (8)$$

Цими нелінійними диференціальними рівняннями другого порядку в частинних похідних (7) і (8) визначаються розподіли температури  $T$  і потенціалу  $U$  в матеріалах гілок термоелементів, контактних, комутаційних і ізоляційних шарах термоелемента.

Граничні умови для розв'язання рівнянь (7) і (8) вибиралися таким чином. Фіксувалися температури теплопоглинальної і тепловиділяючої поверхні термоелемента  $T_h$  і  $T_c$ . Задавалося

нульове значення потенціалу на комутаційній пластині гілки n-типу провідності. На іншій комутаційній пластині гілки p-типу провідності задавалося значення  $U$ , яке складає половину термоЕРС, яку генерує термоелемент. У свою чергу значення генерованої термоЕРС визначалося системою рівнянь (7) і (8) за відсутності протікання струму через термоелемент.

На межах гілок термоелементів і комутаційних пластин, комутаційних пластин та керамічних пластин враховувалися умови рівності температур і теплових потоків.

Загальне рівняння програми «ComsolMyltiphysics» виглядає таким чином:

$$\nabla(-C\nabla M + \alpha M + \gamma) + \delta M + \beta \nabla M = f, \quad (9)$$

де

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix}, \quad \alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{bmatrix}, \quad \gamma = \begin{bmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{bmatrix}, \quad \delta = \begin{bmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} \\ \delta_{21} & \delta_{22} \end{bmatrix},$$
$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} \\ \beta_{21} & \beta_{22} \end{bmatrix}, \quad f = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix}, \quad M = \begin{bmatrix} T \\ U \end{bmatrix}. \quad (10)$$

З аналізу виразів (7) - (10) випливає, що рівняння (9) можна спростити до наступного виду:

$$\nabla(-C\nabla M) = 0. \quad (11)$$

Диференціальне рівняння для компонент матриці має вигляд:

$$\left. \begin{aligned} \nabla(-C_{11}\nabla T) + \nabla(-C_{12}\nabla U) &= 0 \\ \nabla(-C_{21}\nabla T) + \nabla(-C_{22}\nabla U) &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (12)$$

Співставляючи закони збереження у вигляді (7), (8) з рівняннями (12) отримаємо матрицю для комп'ютерної моделі:

$$C = \begin{pmatrix} \kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma & \alpha \sigma T + U \sigma \\ \sigma \alpha & \sigma \end{pmatrix}. \quad (13)$$

### Результати комп'ютерних досліджень

Із застосуванням вказаного методу розраховано енергетичні характеристики елементарних ТЕБ для ТЕДС. Як вхідні дані використовувалися експериментально виміряні температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів на основі телуриду вісмуту  $n$  - і  $p$ - типів провідності ( $n$  -  $Bi_2Te_3$  та  $p$  -  $Bi_2Te_3$ ), рис. 2.



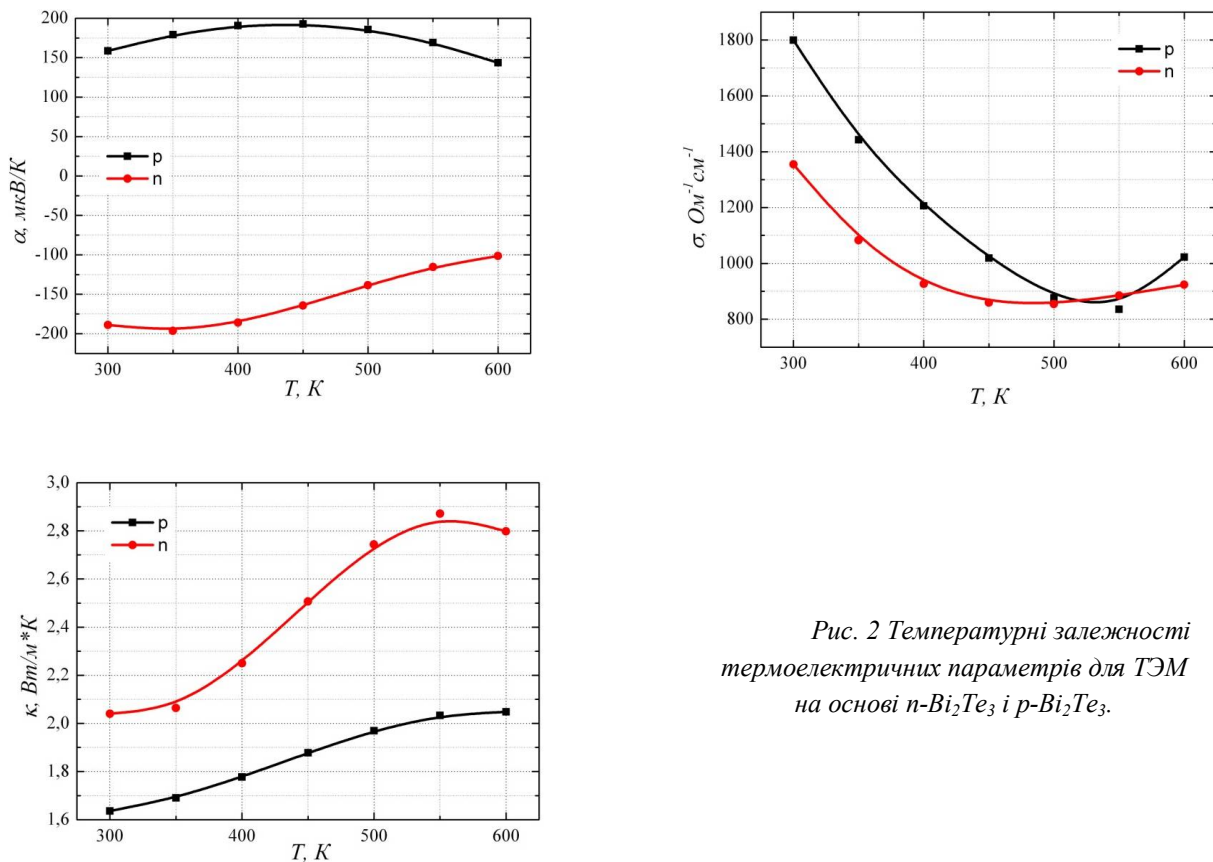


Рис. 2 Температурні залежності термоелектричних параметрів для ТЭМ на основі  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  і  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ .

Температурні залежності (рис. 2) апроксимувалися одновимірними поліномами у вигляді  $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(T)$ ,  $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(T)$ ,  $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(T)$ , коефіцієнти яких вводилися в комп'ютерну програму.

В результаті моделювання отримано розподіли температури і електричного потенціалу для одного термоелемента, з яких складаються елементарні ТЭБ (мал. 3).

Розраховані енергетичні параметри термоелемента (напруга  $U$ , потужність  $P$ , ККД  $\eta$  за робочих перепадів температури  $\Delta T = 200 \text{ K}$ ,  $250 \text{ K}$  та  $300 \text{ K}$  на його поверхнях представлено в таблиці 1.

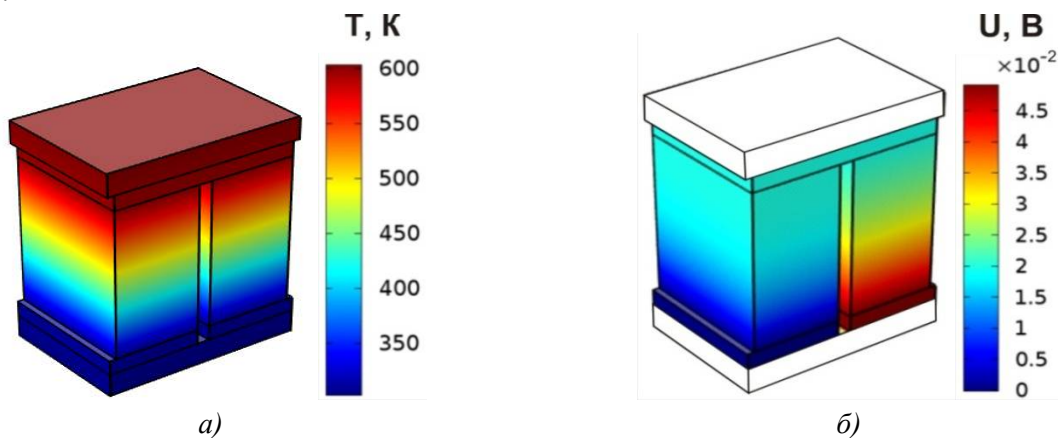


Рис. 3 Розподіл температур (а) та електричного потенціалу (б) в термоелементі.

Таблиця 1

Енергетичні параметри термоелемента

$\Delta T$ , К	$U$ , В	$P$ , Вт	$\eta$ , %
200	0.035	0.1	5.8
250	0.045	0.16	6.7
300	0.05	0.18	6.9

З урахуванням наведених даних знайдено розподіли температури та електричного потенціалу (рис. 4), а також енергетичні характеристики елементарної ТЕБ для ТЕДС (табл. 2).

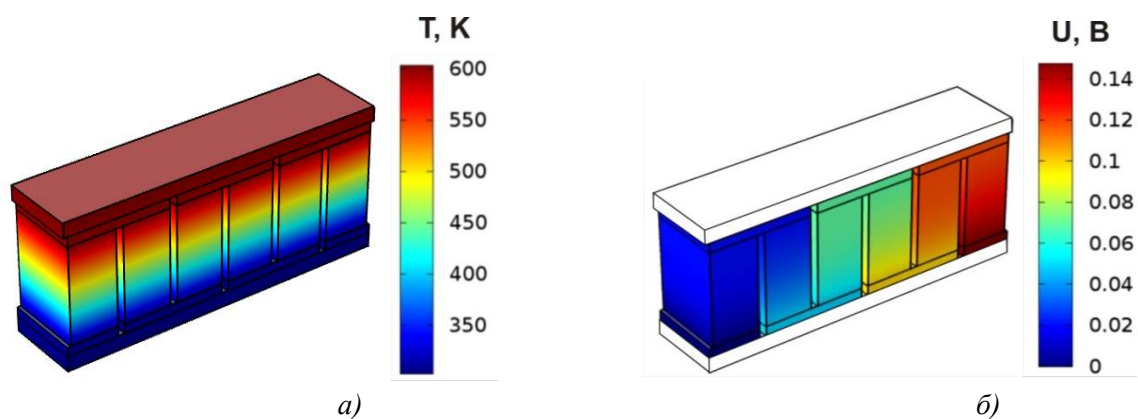


Рис. 4 Розподіл температур(а) і електричного потенціалу (б) елементарною ТЕБ.

Таблиця 2

Енергетичні характеристики елементарної ТЕБ для ТЕДС.

$\Delta T$ , К	ТЕДС		
	$U$ , В	$P$ , Вт	$\eta$ , %
200	0.105	0.31	6.0
250	0.135	0.48	6.7
300	0.145	0.56	7.0

На основі приведених в табл. 2 даних розраховано електричні характеристики кільцевої термобатареї для ТЕДС за робочих перепадів температури  $\Delta T = 200$  К, 250 К та 300 К (табл. 3).

Таблиця 3

Розрахункові електричні характеристики кільцевої термобатарей

$\Delta T, K$	ТЕДС	
	$U, B$	$P, Bt$
200	3.78	11.16
250	4.86	17.28
300	5.22	20.16

Таким чином, з даних, наведених у табл. 2 та 3 випливає, що для досягнення заданої електричної потужності та напруги ТЕДС кільцева термоелектрична батарея кожного зразка повинна складатися з 36 послідовно сполучених елементарних термобатарей. Для ТЕДС- 1 оптимальна кількість термоелементів в одній елементарній ТЕБ складає 3 штуки (6 гілок).

Слід зазначити, що комп'ютерне проектування термоелектричних перетворювачів проведене для режиму максимальної потужності, коли опір термобатарей дорівнює значенню зовнішнього навантаження. Насправді режим роботи ТЕДС буде іншим і істотний запас потужності ДС дозволить забезпечити необхідні у відповідності з ТЗ величини напруги.

Крім того, при комп'ютерному проектуванні не було враховано ряд чинників, що істотно впливають на вихідні характеристики ТЕДС. Зокрема, не враховано вплив контактних опорів на межах гілок термоелементів з комутаційними пластинами, на межах комутаційних пластин з керамікою. Окрім цього, не враховано втрати тепла з бічних поверхонь гілок ТЕБ та на шарі теплопровідного клею К- 400.

Попри це розрахунки підтвердили можливість досягнення вихідних характеристик ТЕДС за заданого робочого перепаду температури, який не перевищує 300К.

## Висновки

Методом комп'ютерного моделювання підтверджено можливість створення кільцевої термоелектричної батареї із зовнішнім діаметром 50мм і внутрішнім діаметром 39 мм для ТЕДС, яке забезпечує вихідну потужність не менше 20 Вт за напруги 5В.

## Література

1. Анатичук Л.И., Микитюк П.Д. «Малогабаритне термоелектричне джерело струму одноразової дії»// Термоелектричество- 2012, №1, с.56-62.
2. Анатичук Л.И. «Термоелементи і термоелектричні пристрої». Справочник.- К.: Наукова думка, 1979.-с.768.

Надійшла до редакції 11.02.2019

**Анатычук Л.И.,** *акад. НАН Украины*<sup>1,2</sup>  
**Микитюк П.Д.,** *канд. физ.-мат. наук*<sup>1,2</sup>  
**Микитюк О.Ю.,** *канд. физ.-мат. наук, доцент*<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет  
имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского,  
2, Черновцы, 58012, Украина;

<sup>3</sup>Высшее государственное учебное заведение Украины  
«Буковинский государственный медицинский университет»,  
Театральная площадь, 2, Черновцы, 58002, Украина

## **ПРОЕКТИРОВАНИЕ КОЛЬЦЕВОЙ ТЕРМОБАТАРЕИ ДЛЯ ИСТОЧНИКА ТОКА ОДНОРАЗОВОГО ДЕЙСТВИЯ**

*Приведены результаты исследований по созданию кольцевой термоэлектрической батареи для источника тока с пиротехническим источником тепла. Методом компьютерного моделирования подтверждена возможность создания кольцевой термобатареи с заданными геометрическими размерами, обеспечивающая выходную мощность 2 Вт при напряжении 5 В. Библ. 2, рис. 4, табл. 3.*

**Ключевые слова:** термоэлектрическая батарея, источник тока, номинальное напряжение, выходная мощность.

**L.I Anatychuk,** *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*<sup>1,2</sup>  
**P.D. Mykytiuk,** *cand. phys.-math. sciences*<sup>1,2</sup>  
**O.Yu. Mykytiuk,** *cand. phys.-math. sciences, docent*<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

<sup>3</sup>Higher State Educational Institution of Ukraine “Bukovinian State Medical University”, 2, Theatre Square, Chernivtsi, 58002, Ukraine

## **DESIGN OF AN ANNULAR THERMOPILE FOR A SINGLE ACTING CURRENT SOURCE**

*The results of studies on the creation of an annular thermopile for a current source with a pyrotechnic heat source are presented. The method of computer simulation confirmed the possibility of creating an annular thermopile with predetermined geometric dimensions, providing an output power of 2W at a voltage of 5V. Bibl. 2, Fig. 4, Tabl. 3.*

**Key words:** thermoelectric battery, current source, rated voltage, output power.

## References

1. Anatyhuk L.I., Mykytiuk P.D. (2012). Small-size thermoelectric current source of single action. *J. Thermoelectricity*, 1, 56-62.
2. Anatyhuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva. Spravochnik.* [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

Submitted 11.02.2019



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*<sup>1,2</sup>  
Прибила А.В., *канд. фіз.-мат. наук*<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58000, Україна



Прибила А.В.

## ПРО ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КОНДИЦІОНЕРІВ ДЛЯ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

*У роботі наводяться результати розрахунків та порівняльного аналізу інтегральної ефективності термоелектричних та компресійних кондиціонерів при умові їх використання для кондиціонування повітря у транспортних засобах протягом цілого року в різних кліматичних умовах. Бібл. 25, рис. 14, табл. 2.*

**Ключові слова:** термоелектричний кондиціонер, компресійний кондиціонер, ефективність.

### Вступ

*Загальна характеристика проблеми.* Загальновідомою є тенденція до зростання кількості автомобілів. Вже в 2010 році їх кількість перевищила 1 мільярд [1] і ця цифра стрімко зростає. Поряд із цим зростають і вимоги до безпеки, екології та комфорту в транспортних засобах. Отже виникає необхідність у створенні ефективних, надійних та екологічно безпечних пристроїв для забезпечення комфортних умов у транспортних засобах – кондиціонерах [2 – 8].

У літературі згадується про можливість кондиціонування повітря у транспортних засобах різними методами [2 – 8]. Особливу увагу відведено використанню компресійних кондиціонерів. Це зумовлено їх відносно високою ефективністю. Проте вони мають і низку недоліків, зокрема наявність екологічно небезпечних холодоагентів, що значно знижує привабливість до використання таких кондиціонерів. Така ситуація підсилюється переходом на екологічні види транспорту, зокрема на електромобілі [6 – 14].

В роботах [4, 8, 9] наведено використання термоелектричних перетворювачів для кондиціонування повітря в транспортних засобах. Такі кондиціонери мають низку переваг перед компресійними, а саме: відсутність шкідливих холодоагентів (екологічно безпечні), нижчі масогабаритні показники, висока надійність та простота у обслуговуванні [15, 16]. Крім того, незважаючи на вищі максимальні показники ефективності компресійних кондиціонерів у режимі охолодження, при їх експлуатації у транспортних засобах протягом року, слід користуватися інтегральними показниками ефективності (для режимів і охолодження, і нагріву) в різних часових і географічних умовах, що може значно змінити уявлення про енергетичну ситуацію кондиціонерів. Такі показники стануть справжнім критерієм енергетичної ефективності кондиціонерів в реальних умовах їх експлуатації.

**Метою пропонуваної роботи** є визначення інтегральних показників енергетичної ефективності термоелектричних та компресійних кондиціонерів транспортних засобів при різних умовах експлуатації.



помірний континентальний клімат характерний середніми температурами січня  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  та липня  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 8); для помірного мусонного клімату характерні середні температури січня  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  та липня  $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 9); субарктичний клімат характерний середніми температурами січня  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  та липня  $+8\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 10); для арктичного клімату характерні дуже суворі середні температури січня  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  та липня  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 11).

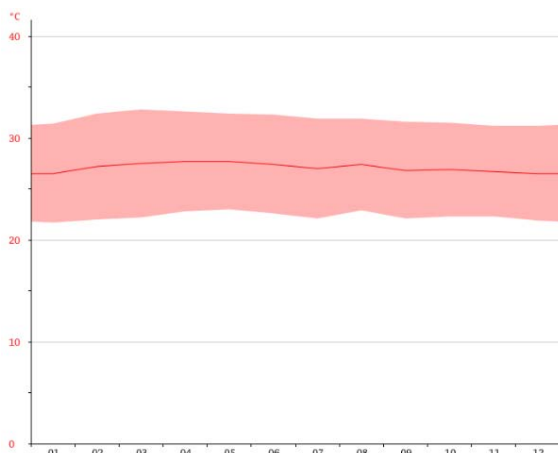


Рис. 2. Графік річної зміни температури повітря в Куала – Лумпур, Малайзія [18]

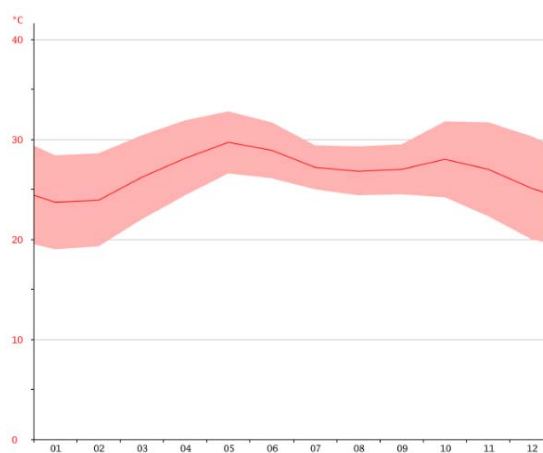


Рис.3. Графік річної зміни температури повітря в Мумбаї, Індія [18]

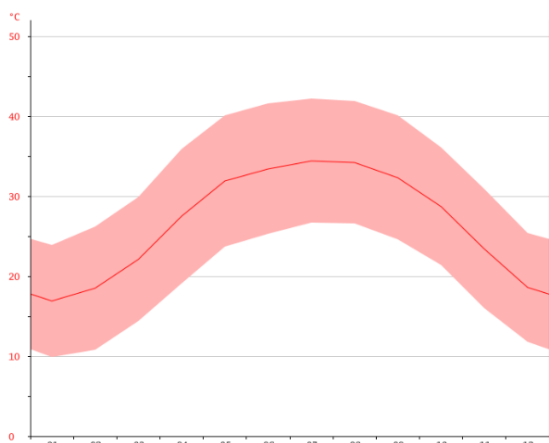


Рис.4. Графік річної зміни температури повітря в Асуані, Єгипет [18]

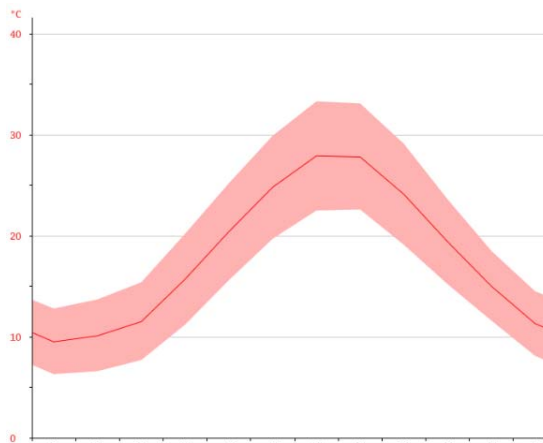


Рис.5. Графік річної зміни температури повітря в Афінах (Греція) [18]

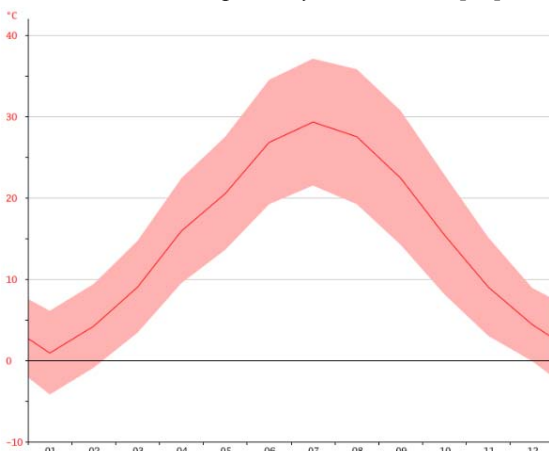


Рис. 6. Графік річної зміни температури повітря в Ашхабаді, Туркменія [18]

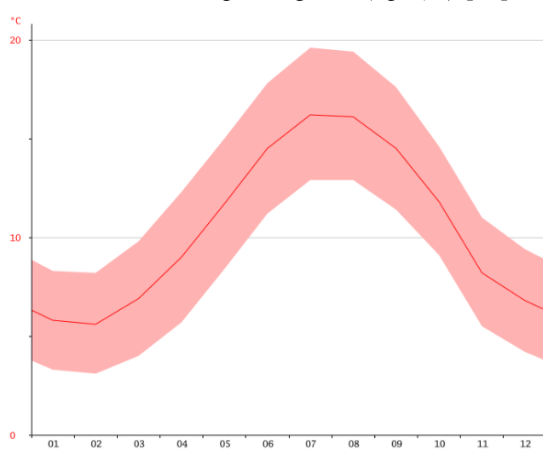


Рис. 7. Графік річної зміни температури повітря в Плімуті, Великобританія [18]



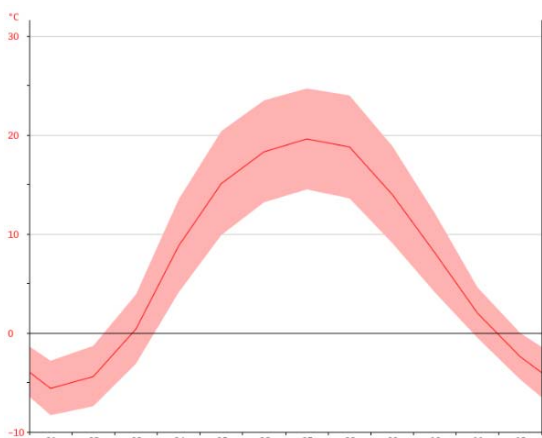


Рис. 8. Графік річної зміни температури повітря в Києві, Україна [18]

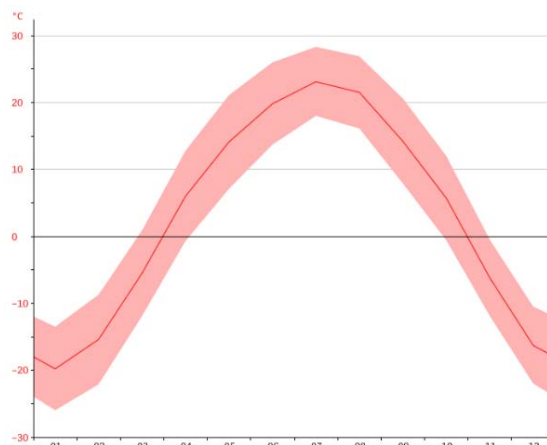


Рис. 9. Графік річної зміни температури повітря в Харбїні, КНР [18]

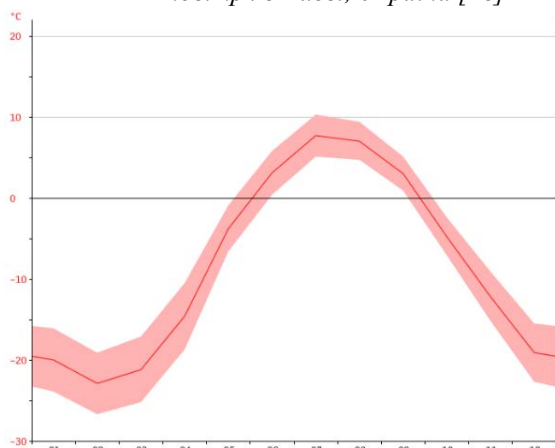


Рис. 10. Графік річної зміни температури повітря в Пойнт – Хоуп, Аляска, США [18]

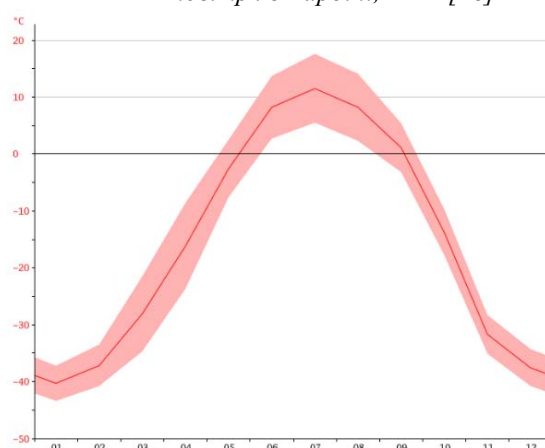


Рис. 11. Графік річної зміни температури повітря в Тіксі, Російська Федерація [18]

## Розрахунок інтегральної ефективності термоелектричних та компресійних кондиціонерів для різних кліматичних зон

### Методика розрахунку

Вибрана методика розрахунку полягає у визначенні інтегрального коефіцієнту ефективності кондиціонера для транспорту  $\kappa$ , що дорівнює відношенню між тепловим потоком  $Q$ , що переноситься кондиціонером, і енергетичними затратами на його функціонування  $W$  (1).

$$\kappa = \frac{Q}{W} \quad (1)$$

При цьому, у режимі охолодження, коли температура зовнішнього повітря перевищує  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  (різниця температур між повітрям ззовні транспортного засобу і всередині  $\Delta T > 0\text{ K}$ ), тепловий потік  $Q$  є холодопродуктивністю кондиціонера, а, відповідно, коефіцієнт  $\kappa$  є холодильним коефіцієнтом  $\varepsilon$  (2). У випадку, коли  $\Delta T < 0\text{ K}$  (температура зовнішнього повітря менша  $+20\text{ }^\circ\text{C}$ ), коефіцієнт  $\mu$  є опалювальним коефіцієнтом кондиціонера (2).

$$\begin{aligned} \Delta T > 0\text{ K} &\rightarrow \kappa = \varepsilon, \\ \Delta T < 0\text{ K} &\rightarrow \kappa = \mu. \end{aligned} \quad (2)$$

Далі визначалися усереднені значення коефіцієнту  $\kappa$  в певні інтервали часу доби, які є функцією

перепаду температур  $\Delta T$  і значенням температури оточуючого середовища. Інтервал вибрано тривалістю 4 години. Таким чином протягом доби визначалось 6 значень  $\kappa$ .

Слід зауважити, що, відповідно до санітарних вимог до кондиціонованих приміщень [25], перепад температур між оточуючим повітрям і охолодженим кондиціонером не повинен перевищувати 17 К. При цьому в залежності від значення температури оточуючого повітря цей перепад різний [25]. Ці вимоги також були використані при розрахунках.

Потім отримані дані про усереднені за інтервал часу коефіцієнти перетворення енергії  $\kappa$  сумувалися і визначалося їх усереднене значення  $\hat{\kappa}$  протягом цілого року (3).

$$\hat{\kappa} = \frac{\sum_{i=0}^n \kappa_i}{n}, \quad (3)$$

де  $n$  – це кількість інтервалів в яких визначалося усереднене значення  $\kappa$  ( $n = 365 \cdot 6 = 2190$ ).

Нижче наведено методику розрахунку  $\kappa$  і  $\hat{\kappa}$  для компресійних і термоелектричних кондиціонерів.

### Компресійні кондиціонери

З даних про властивості компресійних кондиціонерів в режимах охолодження та нагріву [2 – 24] визначені у вигляді поліномів залежності енергетичних ефективностей компресійних кондиціонерів повітря від температури оточуючого повітря та різниці температур між повітрям всередині автомобіля (20 °C) і оточуючим повітрям.

Характерно, що коефіцієнт перетворення енергії компресійних кондиціонерів в режимі нагріву є нижчим ніж в режимі охолодження. Крім того, як показано в [15, 16], їх ефективність знижується зі зменшенням потужності та ростом температури оточуючого повітря. У якості прототипа для розрахунків вибрано компресійний кондиціонер повітря максимальною холодильною потужністю 4 кВт, що відповідає типовим значенням для кондиціонерів повітря транспортних засобів.

На основі отриманих масивів даних розраховано усереднені коефіцієнти перетворення енергії компресійних кондиціонерів для визначених інтервалів часу протягом року та проведено їх інтегрування для одержання значень інтегрального коефіцієнту ефективності.

В таблиці 1 наведено результати розрахунків у вигляді значень інтегрального коефіцієнту ефективності компресійних кондиціонерів для різних кліматичних зон (типів клімату) – 1. екваторіальний клімат; 2. тропічний мусонний клімат; 3. тропічний сухий клімат; 4. субтропічний сухий клімат; 5. середземноморський клімат; 6. помірний морський клімат; 7. помірний континентальний клімат; 8. помірний мусонний клімат; 9. субарктичний клімат; 10. арктичний клімат.

Як видно з таблиці 1, зі зміною кліматичних зон від екватору до полюсів інтегральний коефіцієнт ефективності компресійних кондиціонерів знижується від 3.18 до 1.2.

*Таблиця 1*

*Залежність інтегрального показника ефективності компресійних кондиціонерів для різних кліматичних зон*

Кліматичні зони	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Інтегральний коефіцієнт ефективності	3.18	3.17	2.98	3.02	2.76	2.66	2.25	2.06	1.5	1.2

### Термоелектричні кондиціонери

Як показано в [15, 16], реальні холодильний та опалювальний коефіцієнти термоелектричного кондиціонера визначаються із співвідношень (4, 5):

холодильний коефіцієнт

$$\varepsilon_r = \frac{Q_c}{W_{TE} + W_1 + W_2} = \frac{\alpha I(T_c + Q_c N_1) - 0.5I^2 R - \lambda(T_h - T_c - (Q_h N_2 + Q_c N_1))}{W_{TE} + W_1 + W_2}, \quad (4)$$

де  $\chi_i$  – теплові опори теплообмінників  $Q_c$  – холодопродуктивність,  $Q_h$  – теплопродуктивність,  $W_{TE}$  – електрична потужність термоелектричного перетворювача,  $\alpha$  – коефіцієнт термоЕРС,  $I$  – електричний струм,  $R$  – електричний опір,  $\lambda$  – коефіцієнт тепловіддачі теплообмінників,  $T_h, T_c$  – температури гарячої та холодної сторін термоелектричного перетворювача,  $W_i$  – потужність додаткового живлення системи теплообміну,

$$N_1 = \frac{(\chi_1 + \chi_2)}{\chi_1 \chi_2}, \quad N_2 = \frac{(\chi_3 + \chi_4)}{\chi_3 \chi_4}.$$

Опалювальний коефіцієнт в такому випадку матиме вигляд:

$$\mu_r = \frac{Q_h}{W_{TE} + W_1 + W_2} = \frac{\alpha I(T_h + Q_h N_2) + 0.5I^2 R - \lambda(T_h - T_c - (Q_h N_2 + Q_c N_1))}{W_{TE} + W_1 + W_2}. \quad (5)$$

Між холодильним і опалювальним коефіцієнтами термоелектричного кондиціонера існує співвідношення:

$$\mu_r = \varepsilon_r + 1. \quad (6)$$

Співвідношення (6) свідчить, що використання термоелектричного кондиціонера в режимі нагріву має перевагу перед аналогічним режимом компресійного кондиціонера.

Слід також зауважити, що, на відміну від компресійних кондиціонерів, ефективність термоелектричних кондиціонерів зростає із зменшенням потужності та ростом температури повітря [15, 16], що також створює їм додаткові переваги.

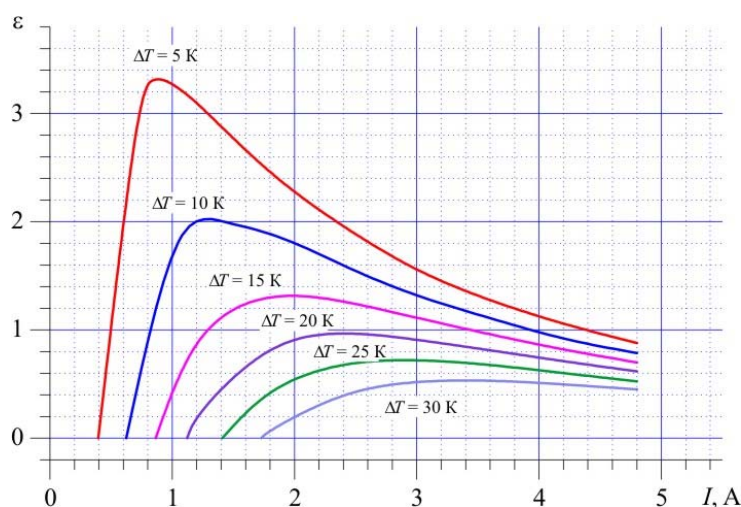


Рис. 12 Типова залежність холодильного коефіцієнта термоелектричного кондиціонера від струму живлення для різних значень перепаду температур між його гарячою і холодною сторонами.

На рис. 12 наведена типова залежність залежність холодильного коефіцієнта термоелектричного кондиціонера від струму живлення для різних значень перепаду температур між його гарячою і холодною сторонами. Дані наведено для температури оточуючого повітря 30 °С. Аналогічні залежності отримано для всіх розглянутих діапазонів температур і записані у вигляді поліномів.

На основі отриманих масивів даних розраховано усереднені коефіцієнти перетворення енергії термоелектричних кондиціонерів для вибраних інтервалів часу протягом року та проведено їх інтегрування для одержання значень інтегрального коефіцієнту ефективності.

В таблиці 2 наведено результати розрахунків у вигляді значень інтегрального коефіцієнту ефективності термоелектричних кондиціонерів для різних кліматичних зон.

Як видно з табл. 2, зі зміною кліматичних зон від екватору до полюсів інтегральний коефіцієнт ефективності термоелектричних кондиціонерів змінюється від 1.5 для тропічного сухого кліматк до 3.06 для помірного морського клімату.

Таблиця 2

*Залежність інтегрального показника ефективності компресійних кондиціонерів від географічної широти*

Кліматичні зони	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Інтегральний коефіцієнт ефективності	1.99	2.09	1.5	2.14	2.62	3.06	2.38	2.21	1.75	1.55

### Порівняння компресійних та термоелектричних кондиціонерів повітря

Таким чином, порівняння значень усередненої ефективності термоелектричних і компресійних кондиціонерів із табл. 1 і 2 свідчить про перевагу компресійних кондиціонерів в жарких кліматичних умовах екватору, тропіків і субтропіків (рис. 13). Проте, починаючи із помірних кліматичних умов, термоелектричні кондиціонери мають перевагу у ефективності до 20 %.

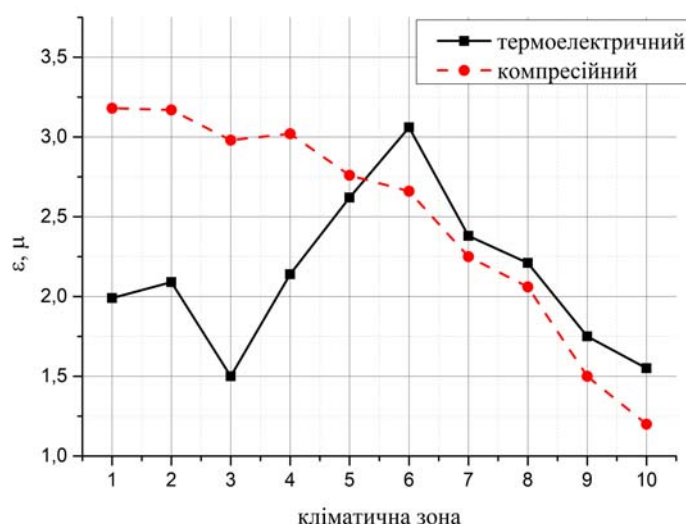


Рис. 13. Порівняння інтегрального коефіцієнту ефективності ( $\epsilon, \mu$ ) компресійних та термоелектричних кондиціонерів повітря в різних кліматичних зонах

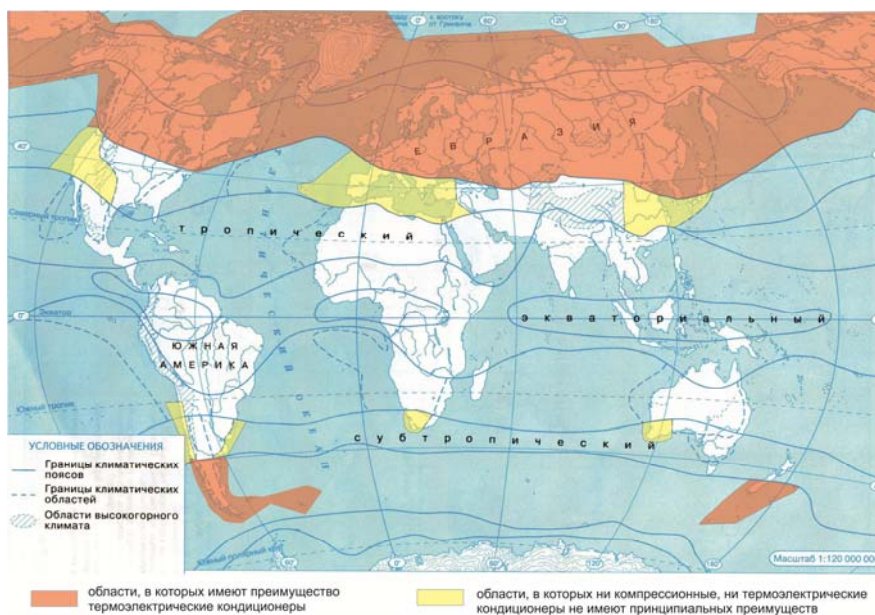


Рис. 14. Области планеты, де використання термоелектричних кондиціонерів є раціональним

Для ілюстрації рис. 13, на карту Землі (рис. 14) нанесено області, де використання термоелектричних кондиціонерів має явні переваги по ефективності (позначено червоним), і області, де використання термоелектричних і компресійних кондиціонерів приблизно рівне по ефективності (позначено жовтим).

Як видно з рис. 14, до раціональних областей використання термоелектричного кондиювання відноється майже вся Європа, Китай, Росія, Канада, частина США та країни Середземномор'я що, поряд із іншими його перевагами (екологічністю, меншими масогабаритними показниками, надійністю), робить такий варіант повітряного кондиювання привабливим для використання у автомобільному транспорті, особливо у електромобілях.

## Висновки

1. Розраховано усереднений коефіцієнт ефективності компресійних кондиціонерів при їх постійному використанні протягом року в різних кліматичних зонах. Встановлено, що зі зміною кліматичних зон від екватору до полюсів інтегральний коефіцієнт ефективності компресійних кондиціонерів знижується від 3.18 до 1.2.
2. Розраховано інтегральний коефіцієнт ефективності термоелектричних кондиціонерів при їх постійному використанні протягом року в різних кліматичних зонах. Встановлено, що зі зміною кліматичних зон від екватору до полюсів інтегральний коефіцієнт ефективності термоелектричних кондиціонерів змінюється від 1.5 для тропічного сухого кліматк до 3.06 для помірного морського клімату.
3. Порівняння значень інтегральної ефективності термоелектричних і компресійних кондиціонерів свідчить про перевагу компресійних кондиціонерів в жарких кліматичних умовах екватору, тропіків і субтропіків. Проте, починаючи із помірних кліматичних умов, термоелектричні кондиціонери мають перевагу у ефективності до 20 %, що, поряд із іншими їх перевагами (екологічністю, меншими масогабаритними показниками, надійністю), робить такий варіант повітряного кондиювання привабливим для використання у автомобільному транспорті, особливо у електромобілях.

## Література

1. [https://www.zr.ru/content/news/350201-kolichestvo\\_avtomobilej\\_v\\_mire\\_perevalilo\\_za\\_milliard/](https://www.zr.ru/content/news/350201-kolichestvo_avtomobilej_v_mire_perevalilo_za_milliard/).
2. Lee, M.Y.; Lee, D.Y. Review on Conventional Air Conditioning, Alternative Refrigerants and CO<sub>2</sub> Heat Pumps for Vehicles. *Adv. Mech. Eng.* 2013, 5, 713924
3. Lee, H.S.; Lee, M.-Y. Cooling Performance Characteristics on Mobile Air-Conditioning System for Hybrid Electric Vehicles. *Adv. Mech. Eng.* 2013, 5, 282313.
4. Ma, G.Y. Study on thermoelectric air conditioning for electric vehicles. *Refrig. Air Cond.* 1998, 14, 5–10.
5. Lee, D. Experimental study on the heat pump system using R134a refrigerant for zero-emission vehicles. *Int. J. Automot. Technol.* 2015, 16, 923–928.
6. Qi, Z.G. Advances on air conditioning and heat pump system in electric vehicles – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014, 38, 754–764.
7. Qinghong Peng and Qungui Du. Progress in Heat Pump Air Conditioning Systems for Electric Vehicles – A Review. – *Open Access Energies* 2016, 9(4), 240; doi: 10.3390/en9040240.
8. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів // *Термоелектрика*. – № 2. – 2003. – С. 52 – 56.
9. Mei, V.C.; Chen, F.C.; Mathiprakasham, B.; Heenan, P. Study of solar-assisted thermoelectric technology for automobile air conditioning. *J. Sol. Energy* 1993, 115, 200–205.
10. Cao, Z.Y. Solution to air conditioning on EVs. *Auto Electric. Parts* 2008, 47, 1–4.
11. Zhang, J.Z. Structural features of fully electric air conditioning system. *Automob. Maint.* 2006, 12, 4–5.
12. Guyonvarch, G.; Aloup, C.; Petitjean, C. Savasse ADMD. 42V Electric Air Conditioning Systems (E-A/CS) for Low Emissions, Architecture, Comfort and Safety of Next Generation Vehicles; SAE Technical Paper No. 2001-01-2500; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2001.
13. Randall, B. Blowing Hot and Cold. Available online: <https://www.teslamotors.com/blog/blowing-hot-and-cold> (accessed on 20 December 2006).
14. Torregrosa, B.; Payá, J.; Corberán, J.M. Modeling of mobile air conditioning systems for electric vehicles. In *Proceedings of the 4th European Workshop – Mobile Air Conditioning and Vehicle Thermal Systems*, Torino, Italy, 1–2 December 2011.
15. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Порівняльний аналіз термоелектричних та компресійних теплових насосів для індивідуальних кондиціонерів // *Термоелектрика*. – 2016. №2. – С 33 – 42.
16. Анатичук Л.І., Прибила А.В., Короп М.М. Порівняльний аналіз термоелектричних та компресійних теплових насосів для індивідуальних кондиціонерів в умовах підвищених температур навколишнього середовища // *Термоелектрика*. – 2016. №5. – С 95 – 98.
17. [https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BB%D1%96%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9\\_%D0%BF%D0%BE%D1%8F%D1%81](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BB%D1%96%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%BF%D0%BE%D1%8F%D1%81)
18. <https://climate-data.org/>.
19. [http://www.holodilshchik.ru/index\\_holodilshchik\\_issue\\_4\\_2005\\_Compressors\\_hermetic\\_Atlant.html](http://www.holodilshchik.ru/index_holodilshchik_issue_4_2005_Compressors_hermetic_Atlant.html)
20. <http://www.aholod.ru/upload/docs/tabl-compr.pdf>.
21. <http://www.eurobi.ru/zapchasti/kompressor/rotary/tecumseh.html>.
22. <http://www.rembittex.ru/holod/remholod.pdf>.
23. <http://holodprom.com.ua/sites/default/files/Catalog.pdf>.
24. <http://www.garantzelremont.ru/images/remont-holodilnikov.pdf>.
25. <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/v1182400-74>.

Надійшла до редакції 06.03.2019

Анатичук Л.І., акад. НАН України<sup>1,2</sup>  
Прибыла А.В., канд. физ.-мат. наук<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatysh@gmail.com;

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет  
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,  
Черновцы, 58012, Украина

## ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНДИЦИОНЕРОВ ДЛЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

В работе приводятся результаты расчетов и сравнительного анализа интегральной эффективности термоэлектрических и компрессионных кондиционеров при условии их использования для кондиционирования воздуха в транспортных средствах в течение целого года в различных климатических условиях. Библиография: 25, табл. 2, рис. 14.

**Ключевые слова:** термоэлектрический кондиционер, компрессионный кондиционер, эффективность.

L.I. Anatyshuk<sup>1,2</sup> acad. National Academy of Sciences of Ukraine  
A.V. Prybyla<sup>1,2</sup> cand. Phys. - math. Sciences

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

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine  
e-mail: anatysh@gmail.com

## ON THE EFFICIENCY OF THERMOELECTRIC AIR-CONDITIONERS FOR VEHICLES

The paper presents the results of calculations and comparative analysis of the integral efficiency of thermoelectric and compression air-conditioners, subject to their use for air conditioning in vehicles during the whole year in different climatic conditions. Bibliography: 25, Table 2, Fig. 14.

**Key words:** thermoelectric air-conditioner, compression air-conditioner, efficiency.

### References

1. [https://www.zr.ru/content/news/350201-kolichestvo\\_avtomobilej\\_v\\_mire\\_perevalo\\_za\\_milliard/](https://www.zr.ru/content/news/350201-kolichestvo_avtomobilej_v_mire_perevalo_za_milliard/).
2. Lee M.Y. Lee, D.Y. (2013). Review on conventional air conditioning, alternative refrigerants and CO<sub>2</sub> heat pumps for vehicles. *Adv. Mech. Eng.*, 5, 713924
3. Lee H.S. Lee, M.-Y. (2013). Cooling performance characteristics on mobile air-conditioning system for hybrid electric vehicles. *Adv. Mech. Eng.*, 5, 282313.

4. Ma G.Y. (1998). Study on thermoelectric air conditioning for electric vehicles. *Refrig. Air Cond.*, 14, 5–10.
5. Lee, D. (2015). Experimental study on the heat pump system using R134a refrigerant for zero-emission vehicles. *Int. J. Automot. Technol.*, 16, 923–928.
6. Qi Z.G. (2014). Advances on air conditioning and heat pump system in electric vehicles – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 38, 754–764.
7. Qinghong Peng and Qungui Du. (2016). Progress in heat pump air conditioning systems for electric vehicles – A Review. *Open Access Energies* , 9(4), 240; doi: 10.3390/en9040240.
8. Rozver Yu.Yu. (2003). Thermoelectric air conditioner for vehicles. *J. Thermoelectricity*, 2, 52 – 56.
9. Mei V.C., Chen F.C., Mathiprakasam B., Heenan P.(1993). Study of solar-assisted thermoelectric technology for automobile air conditioning. *J. Sol. Energy*, 115, 200–205.
10. Cao Z.Y. (2008). Solution to air conditioning on EVs. *Auto Electric. Parts*, 47, 1–4.
11. Zhang J.Z. (2006). Structural features of fully electric air conditioning system. *Automob. Maint.*, 12, 4–5.
12. Guyonvarch G., Aloup C., Petitjean C. Savasse ADMD. 42V Electric air conditioning systems (E-A/CS) for low emissions, architecture, comfort and safety of next generation vehicles; *SAE Technical Paper No. 2001-01-2500; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2001.*
13. Randall B. (2006). Blowing hot and cold. Available online: <https://www.teslamotors.com/blog/blowing-hot-and-cold> (accessed on 20 December 2006).
14. Torregrosa B, Payá J., Corberán J.M. (2011). Modeling of mobile air conditioning systems for electric vehicles. *Proc. of the 4th European Workshop – Mobile Air Conditioning and Vehicle Thermal Systems* (Torino, Italy, 1–2 December 2011).
15. Anatyчук L.I., Prybyla A.V. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air conditioners. *J. Thermoelectricity*, 2, 33 – 42.
16. Anatyчук L.I., Prybyla A.V., Korop M.M. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air-conditioners at elevated ambient temperatures. *J. Thermoelectricity*, 5, 95 – 98.
17. [https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BB%D1%96%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9\\_%D0%BF%D0%BE%D1%8F%D1%81](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BB%D1%96%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%BF%D0%BE%D1%8F%D1%81)
18. <https://climate-data.org/>.
19. [http://www.holodilshchik.ru/index\\_holodilshchik\\_issue\\_4\\_2005\\_Compressors\\_hermetic\\_Atlant.html](http://www.holodilshchik.ru/index_holodilshchik_issue_4_2005_Compressors_hermetic_Atlant.html)
20. <http://www.aholod.ru/upload/docs/tabl-compr.pdf>.
21. <http://www.eurobi.ru/zapchasti/kompressory/rotary/tecumseh.html>.
22. <http://www.rembitex.ru/holod/remholod.pdf>.
23. <http://holodprom.com.ua/sites/default/files/Catalog.pdf>.
24. <http://www.garantzelremont.ru/images/remont-holodilnikov.pdf>.
25. <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/v1182400-74>.

Submitted 06.03.2019



## 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 обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання).

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

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

### Подання рукопису до журналу

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

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

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

До рукопису додається:

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

## Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

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

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

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

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### Статті в журналах

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

#### Книги

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

#### Патенти

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

#### Матеріали конференцій

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

#### Автореферати дисертацій

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

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

#### Статті в журналах

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

#### Книги

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

#### Патенти

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

#### Матеріали конференцій

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

#### Автореферати дисертацій

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