

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧИЯ В СВОЙСТВАХ ВЕТВЕЙ ХОЛОДИЛЬНОГО
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МОДУЛЯ НА ЕГО
ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Драбкин И.А.¹, Ершова Л.Б.²

¹ОАО «ГИРЕДМЕТ», Москва, 109017, Б.Толмачевский пер. д.5,
igordrabbk@mail.ru.

²ЗАО РМТ, Москва, 119991, Ленинский пр. д. 53, liubov.ershova
@rmtltd.com.

Одна из современных тенденций в производстве термоэлектрических модулей – это создание термоэлектрических батарей большой мощности с большим количеством ветвей. При этом в некоторых пределах всегда имеет место различие в свойствах (геометрических и термоэлектрических) ветвей модуля. Казалось бы, свойства модуля должны неизбежно ухудшиться из-за различия в оптимальных токах для каждой из ветвей. Однако, если проводить усреднение по ветвям, то средняя величина термоэдс $\bar{\alpha}$ может отличаться от величины $\alpha(\bar{\rho})$, где $\bar{\rho}$ – средняя величина удельного сопротивления. Если $\bar{\alpha} > \alpha(\bar{\rho})$, то разброс свойств может приводить даже к выигрышу в эффективности модуля. Рассмотрению влияния различия в геометрических и термоэлектрических свойствах ветвей модуля на эффективность его работы посвящена настоящая работа.

Рассмотрим термоэлектрический модуль с большим количеством пар ветвей, так чтобы к рассмотрению его работы можно было бы привлекать вероятностные методы. Пусть теплопереходы модуля имеют достаточно высокую теплопроводность, так что разностью температур вдоль теплопереходов можно пренебречь. Пусть температура горячего конца ветви T , а холодного T_0 . Пусть далее термоэлектрические параметры ветвей α_{ii} , ρ_{ii} , κ_{ii} – соответственно термоэдс, удельное сопротивление и теплопроводность i -ветви с типом проводимости t ($t = n, p$) не зависят от температуры. Индекс t будет сопровождать в дальнейшем все переменные, для которых учитывается тип проводимости. Уравнение, описывающее тепловой баланс на холодной стороне модуля тогда можно записать в виде [1]:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{t=1}^p \left(\frac{I^2}{\kappa_{Lti}} + \frac{I^2}{\alpha_{ii}} \right) = \sum_{i=1}^N \sum_{t=1}^p \left(\frac{I^2}{\kappa_{Lti}} + \frac{I^2}{\alpha_{ii}} \right) \quad (1)$$

где I - ток через модуль (все ветви будем считать соединенными последовательно), N - число пар ветвей в модуле, l_{ii} и d_{ii} - длина и толщина i -ветви типа t (для простоты считаем, что ветви имеют квадратное сечение), κ_{Lti} - теплопроводность решетки i -ветви типа t , L_{ii} - число Лоренца i -ветви типа t , Q_{0ii} - холодопроизводительность i ветви типа t , $\Delta T = T - T_0$. В дальнейшем зависимостью числа Лоренца от концентрации носителей заряда в ветви термоэлемента пренебрежем (ввиду не очень значительного разброса по концентрациям ветвей, используемых в одном модуле) и будем считать, что $L_{ii} = L_t$.

Пусть l_{ii} , d_{ii} , ρ_{ii} - статистически независимы, α_{ii} - функция ρ_{ii} .

Запишем l_{ii} , d_{ii} , ρ_{ii} как

$$l_{ii} = \bar{l} + \Delta l_{ii}; \quad d_{ii} = \bar{d} + \Delta d_{ii}; \quad \rho_{ii} = \bar{\rho}_{ii} + \Delta \rho_{ii}, \quad (2)$$

$i = 1, \dots, N; \quad t = n, p$

где \bar{l} , \bar{d} , $\bar{\rho}_{ii}$ - средние значения соответствующих параметров (подразумевается, что длина и высота ветви не зависят от типа проводимости), а Δl_{ii} , Δd_{ii} , $\Delta \rho_{ii}$ -

различны. Для больших N можно перейти от суммирования по ветвям к интегрированию по отклонению от средних значений:

$$\begin{aligned}
 & IT_0 \sum_{t=n,p} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_t(\rho_t) p(\Delta\rho_t) d(\Delta\rho_t) - \\
 & - \frac{1}{2} I^2 \sum_{t=n,p} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_t p(\Delta\rho_t) d(\Delta\rho_t) \int_{-\infty}^{\infty} l_t p(\Delta l) d(\Delta l) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p(\Delta d) d(\Delta d)}{d_t^2} - \\
 & - \Delta T \sum_{t=n,p} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p(\Delta l) d(\Delta l)}{\Delta l_t} \int_{-\infty}^{\infty} d_t^2 p(\Delta d) d(\Delta d) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\kappa_{Lt} + \frac{1}{\rho_t} LT_0 \right) d(\Delta\rho_t) = \\
 & = \sum_{t=n,p} \sum_{i=1}^N \frac{Q_{0t}}{N} \tag{4}
 \end{aligned}$$

Разлагая $\alpha_t(\rho_t)$, $\frac{1}{d_t}$, $\frac{1}{l_t}$, $\frac{1}{\sigma_t}$ в ряды по отклонениям от среднего значения, ограничиваясь членами второго порядка, можно после интегрирования в (4) получить следующее выражение для эффективного значения термоэлектрической эффективности Z_{eff} :

$$Z_{eff} = \bar{Z}_t \left(1 + \frac{D_{t\rho}^2}{\bar{\alpha}_t} \frac{d^2 \alpha_t}{d\rho_t^2} \Big|_{\rho_t = \bar{\rho}_t} \right) \left(1 - 4 \left(\frac{D_d}{\bar{d}} \right)^2 \right) \left(1 - \left(\frac{D_l}{\bar{l}} \right)^2 \right) \left(1 - LT \frac{D_{t\rho}^2}{\bar{\kappa}_t \bar{\rho}_t^3} \right) \tag{5}$$

Таким образом, из (13) видно, что поправка к эффективности состоит из 4 множителей, два из которых связаны только с геометрией образца, а оставшиеся два - с особенностями термоэлектрических характеристик образца.

Остановимся вначале на влиянии различий в геометрии образца. Если дисперсия по длине и ширине не превышает 5% от величины соответствующих размеров (например $D=0,01$ мм при размере 0,2 мм), то геометрический фактор приводит к уменьшению \bar{Z}_t на 1,25 %, что сравнимо с погрешностью определения Z_{eff} . Однако дальнейшее увеличение D_d и D_l ввиду квадратичности поправки приводит к быстрому уменьшению \bar{Z}_t . Так, при отношении дисперсии к

соответствующему размеру в 10%, уменьшение \bar{Z}_t составит уже 5%, что, несомненно, скажется на работе модуля. Из (5) видно также, что дисперсия по толщине ветви дает в 4 раза больший вклад, чем дисперсия по длине ветви/ Этот факт необходимо учитывать при организации резки ветвей.

Перейдем теперь к обсуждению поправок за счет свойств термоэлектрического материала на примере халькогенидов сурьмы-висмута, который используется во всех холодильных модулях. Последний множитель дает отрицательный вклад в Z_{teff} . Этот множитель обусловлен вкладом в электронную часть теплопроводности из-за различия по сопротивлению в свойствах ветвей. Если дисперсия не превышает 10% от величины удельного сопротивления, что, скорее всего, является избыточной величиной в силу особенностей технологии получения термоэлектрического материала, то вклад от последнего члена для холодильных материалов достаточно мал, т.к. величина $LT \frac{1}{\bar{\kappa}_t \bar{\rho}_t}$ не превышает 0,3, т.е. суммарный вклад от последнего множителя составляет в этом случае всего 0,3 %.

Знак изменения термоэдс и связанного с ним изменения добротности определяется знаком $\frac{d^2 \alpha_t}{d\rho_t^2}$. На рисунке 2 приведены зависимости термоэдс от удельного сопротивления для материалов на основе халькогенидов сурьмы-висмута. Видно, что для кривых при комнатной и более низкой температуре на зависимости $\alpha(\rho)$ имеется точка перегиба. Получается, что для низких концентраций носителей заряда (высокие абсолютные значения термоэдс) величина $\frac{d^2 \alpha_t}{d\rho_t^2}$ положительна и доходит до $4 \div 9 \cdot 10^7$ мкВ/КОм²см². При величине $D_{t\rho} = 0,1$ ρ Омсм, выигрыш в величине α составляет 1,8-0,3 %.

Оказывается, что, действительно, для некоторых значений α дисперсия по ρ может приводить к увеличению Z_{eff} . Таким образом, положительное влияние дисперсии по сопротивлению на величину α компенсирует отрицательное воздействие этого фактора на электронную составляющую теплопроводности. Из положительного знака $\frac{d^2 \alpha_t}{d\rho_t^2}$

следует, что чем больше дисперсия по сопротивлению, тем больше выигрыш в Z_{eff} за счет α .

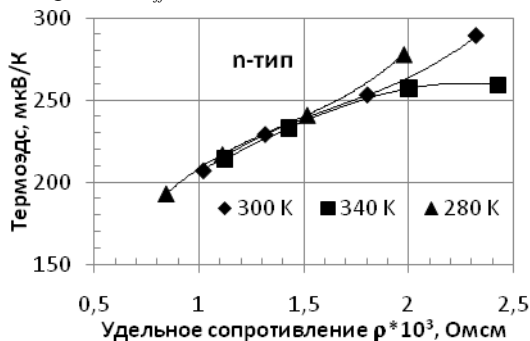
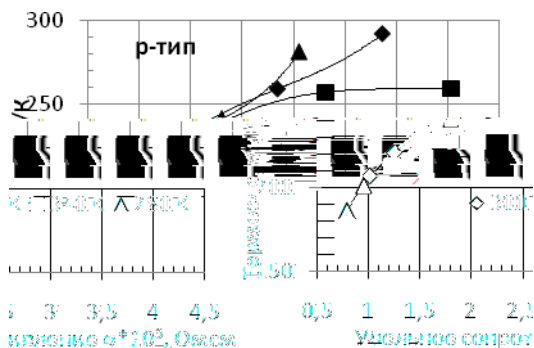


Рисунок 1 – Зависимость термоэдс от удельного сопротивления для $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te$ n-типа и $Bi_2Se_{0,3}Te_{2,7}$ p-типа



Это означает, что диапазон компенсации в этом случае достаточно велик и величина дисперсии по сопротивлению не вносит заметного вклада в уменьшения величины Z_{eff} . К сожалению, это наблюдается для

концентраций, находящихся вне сферы практического интереса при комнатной температуре из-за малой холодопроизводительности ветвей для этого диапазона.

Для высоких концентраций носителей заряда (низкие абсолютные

значения термоэдс) величина $\frac{d^2 \alpha_t}{d\rho_t^2}$ отрицательна и равна $15 \div 5$

$10^7 \text{ мкВ/КОм}^2 \text{ см}^2$. В этом случае появляется проигрыш в величине термоэдс. При $D_{tp} = 0,1$ ρ этот проигрыш составит 0,3 – 0,7 %.

В таблице 1 даны величины параметров материалов $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te$ p-типа и $Bi_2Se_{0,3}Te_{2,7}$ n-типа при 300 К (см. рисунок 2) и соответствующие численные оценки изменения термоэдс и Z_{eff} при 10%-ной дисперсии по сопротивлению.

Таблица 1 – Термоэдс и Z_{eff} при 10%-ной дисперсии по сопротивлению для n- и p-типа при 300 К.

| α , мкВ/К | $\rho \times 10^3$, Омсм | $D_p \times 10^4$, Омсм | $\frac{d^2\alpha}{d\rho^2} 10^{-8}$, мкВ/кОм ² см ² | $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$, % | $\frac{\Delta Z}{Z}$, % |
|---------------------|------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------|
| 207 | 1,01 | 1,01 | -0,631 | -0,3 | -0,6 |
| 221 | 1,25 | 1,25 | -0,523 | -0,4 | -0,8 |
| 259 | 2,35 | 2,35 | -0,008 | -0,02 | -0,04 |
| 292 | 3,37 | 3,37 | 0,969 | 1,8 | 3,6 |
| -207 | 1,02 | 1,02 | -1,530 | -0,7 | -1,4 |
| -229 | 1,32 | 1,32 | -0,800 | -0,6 | -1,2 |
| -253 | 1,80 | 1,80 | 0,377 | 0,5 | 1,0 |
| -289 | 2,32 | 2,32 | 0,016 | 0,3 | 0,6 |

Таким образом, это простое рассмотрение показывает важность правильного учета зависимости $\alpha(\rho)$. Далее оно показывает, что с этой точки зрения предпочтительно работать с материалами, чьи свойства находятся вблизи точки перегиба на кривых рисунка 1. Это будет обеспечивать максимальную разность температур на модуле. Влияние разброса параметров ветвей холодильного термоэлектрического модуля на его эффективность носит нелинейный характер. Разброс геометрических параметров ухудшает параметры модуля, причем эффект от разброса сечения ветвей в 4 раза больше, чем от разброса высоты. Различие термоэлектрических параметров, как правило, также приводит к ухудшению параметров модуля. Однако выявлена область высоких значений термоэдс термоэлектрического материала, в котором разброс параметров может вызывать увеличение эффективности модуля.

Рассмотренная в работе проблема позволяет численно оценить влияние различия в свойствах ветвей на работу термоэлектрического холодильного модуля. Результаты работы могут использоваться для улучшения качества термоэлектрических модулей.

Работа выполнена при поддержке при поддержке Российского Федерального Агенства по науке и инновациям, контракт № 02.513.12.3062.

Литература

1. Лукишкер Э.М., Вайнер А.Л., Сомкин М.Н., Водолагин В.Ю. Термоэлектрические охладители. Москва, “Радио и связь”, 1983, 175.