



Горський П.В.

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

Кузь Р.В., канд. фіз.-мат наук^{1,2}

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

email: gena.grim@gmail.com,

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна



Кузь Р.В.

АНАЛІТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК ВПЛИВУ МЕТАЛЕВОГО ПОКРИТТЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГІЛОК НА ККД ГЕНЕРАТОРНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА

Визначено вплив захисного металевого покриття бічної поверхні термоелектричних гілок на ККД генераторного термоелемента. При цьому враховано, що металеве покриття шунтує термоелектричну гілку як за електричним струмом, так і за тепловим потоком. Теоретичні розрахунки зроблено без врахування вихрових термоелектричних струмів у системі «термоелектричний матеріал – захисне покриття» і температурних залежностей характеристик металу і термоелектричного матеріалу для пари «телурид вісмуту – нікель». Враховано вплив металевого покриття на ефективну термоЕРС гілки. Показано, що при врахуванні впливу металевого покриття на термоЕРС гілки ККД є різко монотонно спадною функцією товщини металевого покриття, так що для досягнення ККД термоелемента на рівні близько 5% товщина покриття повинна складати не більше 0.5 мкм за висоти гілки 1 мм, близько 0.9 мкм за висоти гілки 2 мм і близько 1 мкм за висоти гілки 3 мм. При цьому вважається, що електричний контактний опір складає близько $10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, а тепловий контактний опір відсутній. Однак за наявності теплового контактного опору на рівні $0.8 \text{ К}\cdot\text{см}^2/\text{Вт}$ ККД термоелемента зберігається на рівні близько 5.3% навіть за товщини покриття 5 мкм. Бібл., рис., табл..

Ключові слова: надійність термоелемента, термоелектрична гілка, металеве покриття, шунт, термоелектрична добротність, ефективна термоЕРС, товщина покриття, максимальний ККД термоелемента.

Вступ

Надійність, зокрема ресурсна стійкість термоелектричних генераторних модулів є навіть більш важливою їх характеристикою, ніж споживчі характеристики. Це зумовлено тим, що вони застосовуються, зокрема, у таких системах, де їх заміна в разі відмови неможлива або вельми утруднена, наприклад у космічній сфері та медицині. А ресурс істотно визначається стійкістю

термоелементів, з яких складаються ці модулі, і, отже, стійкістю термоелектричних матеріалів, з яких виготовлено їх термоелектричні гілки. Серед характерних механізмів відмов термоелементів та термоелектричних генераторних модулів виділяють, зокрема, сублімацію летких компонентів та легуючих домішок з термоелектричних матеріалів та механічне руйнування термоелектричних гілок як у процесі виготовлення термоелектричних генераторних модулів так і у процесі їх експлуатації. Для попередження або нівелювання негативного впливу цих факторів на споживчі характеристики термоелектричних генераторних модулів бічну поверхню термоелектричних гілок частково або повністю вкривають різними покриттями, причому повністю – як правило полімерними [1], склоемалевими [2] або керамічними [3], а частково – металевими [4]. Для підвищення механічної стійкості термоелектричних генераторних модулів при їх проектуванні спеціально узгоджують між собою механічну міцність, коефіцієнт лінійного термічного розширення, модуль Юнга, коефіцієнт Пуассона та теплопровідність термоелектричного матеріалу [5 – 7], а також застосовують спеціальні каркаси між термоелектричними гілками для обмеження їх переміщень і деформацій у ході експлуатації генераторних модулів [8]. В усіх цих випадках домагаються зниження шунтування термоелектричних гілок за тепловим потоком [9]. Однак для одночасного розв’язання перелічених проблем уявляється перспективним суцільне покриття бічної поверхні термоелектричних гілок металом. Оскільки таке покриття істотно шунтує термоелектричну гілку за електричним струмом і тепловим потоком, то метою даної статті є орієнтовна оцінка впливу геометричних характеристик такого покриття на ККД термопарного термоелемента у режимі генерування електричної енергії.

Фізична модель термоелемента з повністю захищеними гілками

Схематичне зображення фізичної моделі термопарного термоелемента з повністю захищеними гілками наведено на рис. 1.

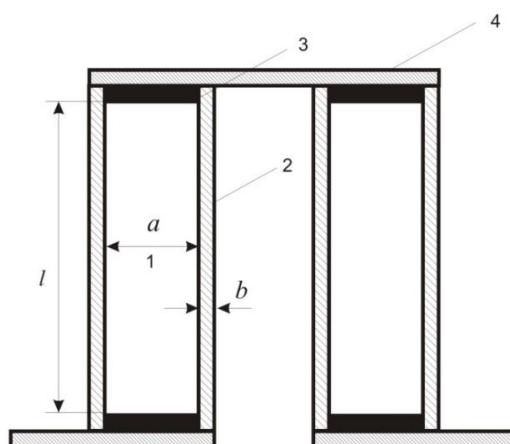


Рис. 1. Фізична модель термоелемента з захищеними гілками: 1 – термоелектричний матеріал; 2 – захисне покриття; 3 – антидифузійний шар; 4 – припаяна мідна комутація

В моделі вважається що гілка має форму прямокутного паралелепіпеда з квадратним поперечним перерізом. Металеve покриття є суцільним. Окрім того в моделі на початковому етапі дослідження робляться наступні припущення: 1) нехтується температурними залежностями термоелектричних параметрів напівпровідника і металу, тобто вони вважаються приблизно сталими в інтервалі температур, в якому працює термоелемент; 2) вихрові струми на межі термоелектричного матеріалу з металом відсутні; 3) торцеві грані покривного шару контактують з металевими комутаційними електродами. В такому разі термоелектрична гілка еквівалентна двом паралельно з'єднаним електричним та тепловим опорам, якщо захисне покриття вкриває її бічну поверхню повністю. У термопарному термоелементі такі гілки слід вважати послідовно з'єднаними електрично і паралельно з'єднаними по теплу. Враховуємо також електричний та тепловий контактні опори, які вважаємо незалежними від температури. Власним опором металеві комутації, припою та антидифузійного покриття нехтуємо.

Розрахунок ККД термоелемента і обговорення його результатів

Для розрахунку ККД такого термоелемента спочатку визначимо електричний та тепловий опір кожної гілки. Вони дорівнюють відповідно:

$$R_E = \frac{\rho_s \rho_m l + 2\rho_{ce} \left[4\rho_s (\delta + \delta^2) + \rho_m \right]}{a^2 \left[4\rho_s (\delta + \delta^2) + \rho_m \right]}, \quad (1)$$

$$R_T = \frac{\kappa_s^{-1} \kappa_m^{-1} l + 2\rho_{ct} \left[4\kappa_s^{-1} (\delta + \delta^2) + \kappa_m^{-1} \right]}{a^2 \left[4\kappa_s^{-1} (\delta + \delta^2) + \kappa_m^{-1} \right]}. \quad (2)$$

В цих формулах a – сторона поперечного перерізу гілки, l – її довжина, $\delta = b/a$ – відносна товщина покриття, тобто відношення товщини покриття до сторони квадратного перерізу гілки, ρ_s , ρ_m – відповідно питомі електричні опори, κ_s , κ_m – відповідно теплопровідності напівпровідника і металу, ρ_{ce} , ρ_{ct} – електричний та тепловий питомі контактні опори відповідно.

Перейдемо до визначення ККД термоелемента з частково або повністю захищеними гілками. Нехай матеріали гілок мають однакові питомі електричні опори та теплопровідності та однакові за величиною але протилежні за знаком коефіцієнти термоЕРС α_s . Тоді добротність термоелектричної гілки дорівнюватиме:

$$Z = \frac{\alpha_s^2 R_T}{R_E}. \quad (3)$$

Враховуючи співвідношення (1) і (2), ми знайдемо для неї наступний вираз:

$$Z = \alpha_s^2 \frac{\left\{ \kappa_s^{-1} \kappa_m^{-1} l + 2\rho_{ct} \left[4\kappa_s^{-1} (\delta + \delta^2) + \kappa_m^{-1} \right] \right\} \left[4\rho_s (\delta + \delta^2) + \rho_m \right]}{\left[4\kappa_s^{-1} (\delta + \delta^2) + \kappa_m^{-1} \right] \left\{ \rho_s \rho_m l + 2\rho_{ce} \left[4\rho_s (\delta + \delta^2) + \rho_m \right] \right\}}. \quad (4)$$

Покладаючи в цій формулі $\delta = 0$, $\rho_{ct} = 0$, $\rho_{ce} = 0$ прийдемо до відомого виразу для добротності термоелектричного матеріалу:

$$Z_{TEM} = \alpha_s^2 / \rho_s \kappa_s. \quad (5)$$

Зауважимо, що формула (4) справедлива і для гілки з круговим поперечним перерізом, якщо під δ розуміти відношення товщини покриття до діаметру кругового перерізу гілки.

Але, строго кажучи, слід додатково врахувати вплив покриття і на термоЕРС гілки, враховуючи, що гілку з металевим покриттям, строго говорячи, слід розглядати не як одне з паралельно під'єднаним опором, а як два паралельно з'єднаних джерела електричної енергії. Еквівалентну електричну схему гілки з покриттям зображено на рис. 2.

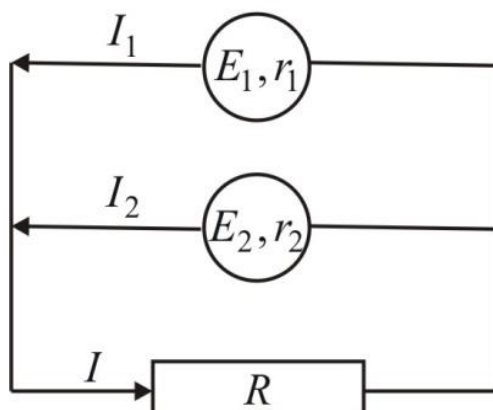


Рис.2. Еквівалентна електрична схема термоелектричної гілки з покриттям.

За правилами Кірхгофа складемо рівняння для струмів:

$$\begin{aligned} I_1 + I_2 - I &= 0 \\ I_1 r_1 + IR &= E_1 \\ I_2 r_2 + IR &= E_2 \end{aligned} \quad (6)$$

З цієї системи знайдемо струм I :

$$I = \frac{E_1/r_1 + E_2/r_2}{(1/r_1 + 1/r_2) \left(R + \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \right)}. \quad (7)$$

З виразу (10) випливає, що два паралельно з'єднаних джерела електричної енергії еквівалентні одному джерелу з еквівалентною ЕРС, яка дорівнює:

$$E = \frac{E_1/r_1 + E_2/r_2}{1/r_1 + 1/r_2}, \quad (8)$$

та еквівалентним внутрішнім опором, який дорівнює:

$$r = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}. \quad (9)$$

З формули (11) випливає, що для гілки p - типу у неї слід підставити:

$$E_1 = \alpha_s \Delta T, \quad (10)$$

$$E_2 = \alpha_m \Delta T, \quad (11)$$

а для гілки n - типу слід підставити:

$$E_1 = \alpha_s \Delta T, \quad (12)$$

$$E_2 = -\alpha_m \Delta T, \quad (13)$$

де α_m – термоЕРС металу.

і, окрім того, для гілок обох типів слід підставити:

$$r_1 = \rho_s \frac{l}{a^2}, \quad (14)$$

$$r_2 = \frac{\rho_m l}{4a^2(\delta + \delta^2)}. \quad (15)$$

Тому вираз для ефективної добротності термоелектричної гілки набуде такого остаточного вигляду:

$$Z_e = \left[\frac{\alpha_s \rho_s^{-1}}{\rho_s^{-1} + \rho_m^{-1}(\delta + \delta^2)} \right]^2 \times \frac{\left\{ \kappa_s^{-1} \kappa_m^{-1} l + 2\rho_{ct} \left[4\kappa_s^{-1}(\delta + \delta^2) + \kappa_m^{-1} \right] \right\} \left[4\rho_s(\delta + \delta^2) + \rho_m \right]}{\left[4\kappa_s^{-1}(\delta + \delta^2) + \kappa_m^{-1} \right] \left\{ \rho_s \rho_m l + 2\rho_{ce} \left[4\rho_s(\delta + \delta^2) + \rho_m \right] \right\}}. \quad (16)$$

Перейдемо тепер до розрахунку максимального ККД термоелемента в режимі генерування

електричної енергії. Геометричні розміри гілки без покриття будемо вважати рівними $a = 1.4$ мм, $l = 1, 2$ або 3 мм, товщину покриття b , і, отже, параметр $\delta = b/a$ вважатимемо змінним, а параметри матеріалів вважатимемо незалежними від температури і рівними наступним значенням: $\alpha_s = 160$ мкВ/К, $\rho_s = 7.143 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, $\rho_m = 7.5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\kappa_s = 1.7$ Вт/(м·К), $\kappa_m = 90$ Вт/(м·К), питомий електричний контактний опір $\rho_{ce} = 10^{-9}$ Ом·м², а тепловим контактним опором знехтуємо. Для обчислення максимального ККД $\eta_{\max}$ скористаємося наступною формулою [10]:

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + 0.5Z_e(T_h + T_c)} - 1}{\sqrt{1 + 0.5Z_e(T_h + T_c)} + T_c/T_h}, \quad (17)$$

де T_h та T_c – відповідно температури гарячої та холодної сторін термоелемента, Z_e – ефективна термоелектрична добротність гілки з покриттям. Результати обчислення ККД між крайніми температурами 300 та 500 К наведено на рис. 3, 4.

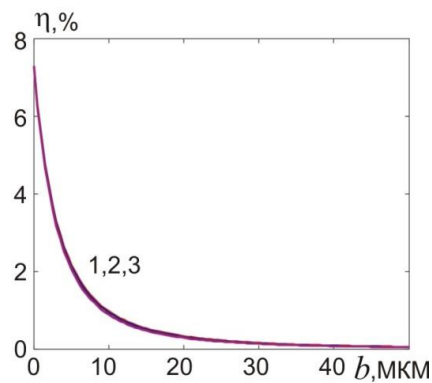


Рис. 3. Залежність ККД від товщини нікелевого покриття гілки на основі Ві-Те у широкому діапазоні товщин з урахуванням впливу покриття на термоЕРС гілки 1 – за висоти гілки 3 мм; 2 – за висоти гілки 2 мм; 3 – за висоти гілки 1 мм

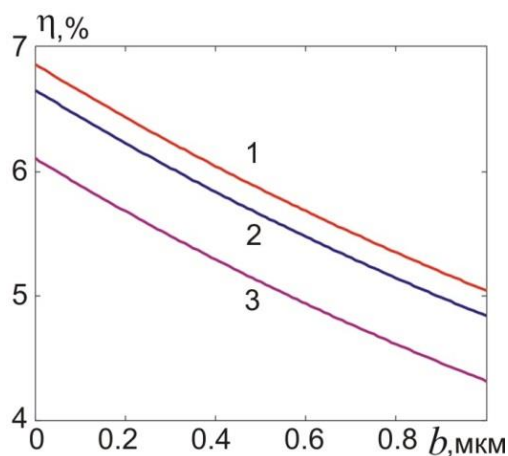


Рис. 4. Залежність ККД від товщини нікелевого покриття гілки на основі Ві-Те у діапазоні товщин, за яких можливе збереження ККД термоелемента на рівні не меншому за 4%: 1 – за висоти гілки 3 мм; 2 – за висоти гілки 2 мм; 3 – за висоти гілки 1 мм

З рисунків видно, що при урахуванні впливу металевого покриття на термоЕРС гілки ККД термоелемента є різко монотонно спадною функцією товщини покриття. Якщо не враховувати вплив теплового контактного опору, то виходить, що для збереження ККД термоелемента на рівні принаймні 5 % слід робити покриття товщиною не більше 0.9 мкм за висоти гілки 2 – 3 мм.

Однак наявність теплового контактного опору до певної міри нівелює негативний вплив шунтування гілок за тепловим потоком. Це ілюструється рис. 3. При цьому ми, ґрунтуючись на результатах виконаних нами розрахунків теплових контактних опорів, вважаємо, що максимальне значення контактного опору може складати близько $\rho_{ct}=0.8 \text{ К}\cdot\text{см}^2/\text{Вт}$.

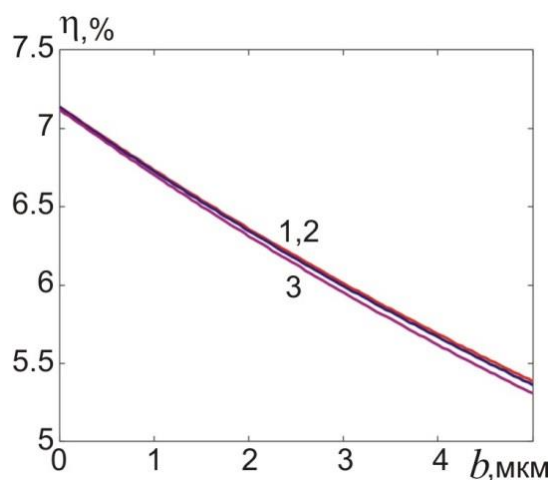


Рис. 5. Залежність ККД від товщини нікелевого покриття гілки в разі врахування теплових контактних опорів у широкому інтервалі товщин.

Нумерація кривих та ж, що на рис. 4.

Ми бачимо, що вплив теплових контактних опорів сповільнює падіння ККД термоелемента зі зростанням товщини нікелевого покриття гілок. Таким чином, якщо оцінку теплових контактних опорів зроблено коректно, то можна вважати, що ККД термоелемента в разі покриття бічної поверхні гілки на основі *Bi-Te* нікелевим антисублімаційним шаром товщиною 5 мкм збережеться на рівні 5.3-5.4 %.

Порівняємо ці результати з результатами праці [11] у якій досліджувався у тому числі вплив наявності електропровідних шарів з нікелю на ізотермічних гранях зонально-неоднорідного термоелемента на основі *Bi-Te* на його ККД. Показано, що ККД такого термоелемента є монотонно зростаючою функцією товщини покриття, яка досить швидко виходить на насичення за відношення товщини покриття до лінійного розміру витка термоелемента рівного близько 0.06. Значення ККД при цьому досягає близько 5.1 %, що, як випливає з рис. 3, є близьким до наших результатів за товщини нікелевого антисублімаційного шару, рівної близько 5 мкм. Однак строге порівняння цих результатів не є коректним, тому що

еквівалентні електричні схеми термопарного термоелемента з захисним електропровідним шаром на кожній гілці і зонально- неоднорідного термоелемента, в якому електропровідний шар електрично з'єднує n - та p - області принципово відмінні між собою.

Висновки

1. Без врахування вихрових струмів у системі «термоелектрична гілка – антисублімаційне захисне металеве покриття» та температурних залежностей термоелектричних параметрів термоелектричного матеріалу і металу розраховано термоелектричну добротність гілки з повністю захищеною бічною поверхнею.
2. Показано, що за відсутності теплових контактних опорів максимальний ККД термоелемента з повністю захищеними гілками збережеться на рівні близько 5 %, якщо за висоти гілки 2 – 3 мм товщина покриття не перевищуватиме 0.9 – 1 мкм.
3. За наявності теплових контактних опорів величиною близько 0.8 К·см²/Вт максимальний ККД термоелемента з повністю захищеними гілками збережеться на рівні близько 5.3 %, якщо за висоти гілки 1 – 3 мм товщина покриття не перевищуватиме 5 мкм.

Література

1. Гришин В.И. Способ изготовления полупроводниковых ветвей для термоэлектрического модуля и термоэлектрический модуль / В.И. Гришин, Д.В. Котлов. // Номер публикации WO/2015/126272. Дата публикации 27.08.2015. № международной заявки PCT/RU2014/000116. Дата международной заявки 24.02.2014. МПК H01L35/32 2006.1, H01L35/34 2006.1, CPC H01L35/10, H01L35/32, H01L35/34. Заявитель: общество с ограниченной ответственностью «Рустек».
2. Сабо Є.П. Механізми, що визначають ресурсні можливості термоелектричних перетворювачів. / Є.П. Сабо. Механізми, що визначають ресурсні можливості термоелектричних перетворювачів. // Термоелектрика. – 2006. – №2. – С. 59-70.
3. Salvo M. Glass-ceramic oxidation protection of higher manganese silicide thermoelectrics / M.Salvo, F. Smeacetto, F. D'Isanto et al. // Journal of European Ceramic Society. – 2018. – <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.007>
4. US patent No US 7480984 B1 (2009). J.S. Sakamoto, T. Caillat, J.-P. Fleurial, G.J. Snyder. Method of suppressing sublimation in advanced thermoelectric devices.
5. Wereszczak A.A. Thermoelectric mechanical reliability. / A.A. Wereszczak, R. McCarty, A. Thompson, J. Sharp. – 2012 Vehicle technologies annual merit review and peer evaluation meeting. Arlington VA. 15 May 2012.
6. Liu W. Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: from materials to devices. / W. Liu, Q. Jie, H.S. Kim and Z. Ren. – Preprint of department of physics and Texas center for superconductivity (TcSUH) – University of Houston, Texas 77204, USA. – 60 p.
7. Karri N.K. Reliable thermoelectric module design under opposing requirements from structural and

- thermoelectric considerations / N.K. Karri, C. Mo // Journal of electronic materials. – November 2017. – P.1-10. – <https://doi:10.1007/s11664-017-5934-6>.
8. Yi Yan. Vertical self-defined thermoelectric legs for use in thin-film micro thermo electric generators (μ -TEG)/ Yi Yan // A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Electrical Engineering) in the University of Michigan – 2019.
9. Song Lv. Study of thermal insulation material influence on the performance of thermoelectric generators by creating a significant effective temperature difference. /Lv Song, M. Liu, W. Xe et al. // Energy Conversion and Management – 2020. –Vol.207. – P.112516-1 – 112516-9.
- 10.Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка. 1979. – 768 с.
- 11.Анатичук Л.И. Оптимізація зонально-неоднорідного термоелемента з електропровідними шарами на ізотермічних гранях./ Л.И. Анатичук, Р.В. Кузь, О.Я. Лусте. // Термоелектрика. – 2005. – №3. – С. 68-73.

Надійшли до редакції: 13.03.2022

Gorskyi P.V., D.Sc (Phys &Math)^{1,2},

Kuz R.V., Cand. Sc (Phys &Math)^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,

1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,

email: gena.grim@gmail.com,

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

2 Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

ANALYTICAL CALCULATION OF THE EFFECT OF METAL COATING OF THERMOELECTRIC LEGS ON THE EFFICIENCY OF GENERATOR THERMOELEMENT

The effect of the protective metal coating of the lateral surface of thermoelectric legs on the efficiency of a generator thermoelement has been determined. At the same time, it is taken into account that the metal coating shunts the thermoelectric leg both in terms of electric current and heat flux. Theoretical calculations were made without taking into account eddy thermoelectric currents in the "thermoelectric material - protective coating" system and the temperature dependences of the characteristics of the metal and thermoelectric material for the "bismuth telluride - nickel" couple. The effects of the metal coating on the effective thermoEMF of the leg are taken into account. It is shown that when the influence of the metal coating on the thermoEMF of the leg is taken into account, the efficiency is a sharply monotonically decreasing function of the thickness of the metal coating, so that in order to achieve the efficiency of a thermoelement at a level of about 5%, the coating thickness should be no more than 0.5 μm at a leg height of 1 mm, about 0.9

μm for the leg height of 2 mm and about 1 μm with a leg height of 3 mm. In so doing, it is assumed that the electrical contact resistance is about $10^{-5} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, and the thermal contact resistance is absent. However, in the presence of thermal contact resistance at a level of $0.8 \text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$, the efficiency of the thermoelement remains at a level of about 5.3% even with a coating thickness of 5 μm .

Key words: thermoelement reliability, thermoelectric leg, metal coating, shunt, thermoelectric figure of merit, effective thermoEMF, coating thickness, maximum thermoelement efficiency.

References

1. WO/2015/126272. V.I.Grishin, D.V.Kotlov. Method of manufacturing semiconductor legs for thermoelectric module and thermoelectric module.
2. Sabo E.P. (2006). Mechanisms that determine the resource possibilities of thermoelectric converters. *J.Thermoelectricity*, 2, 59-70.
3. Salvo M., Smeacetto F., D'Isanto F. et al. (2018) Glass-ceramic oxidation protection of higher manganese silicide thermoelectrics *Journal of European Ceramic Society*. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.007>
4. US patent No US 7480984 B1 (2009). J.S. Sakamoto, T. Caillat, J.-P. Fleurial, G.J. Snyder. Method of suppressing sublimation in advanced thermoelectric devices.
5. Wereszczak A.A., McCarty R., Thompson, Sharp J. (2012). Thermoelectric mechanical reliability. *Vehicle technologies annual merit review and peer evaluation meeting*. Arlington VA. 15 May 2012.
6. Liu W., Jie Q., Kim H.S., Ren Z. *Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: from materials to devices*. – Preprint of department of physics and Texas center for superconductivity (TcSUH) – University of Houston, Texas 77204, USA. – 60 p.
7. Karri N.K., Mo C. (2017). Reliable thermoelectric module design under opposing requirements from structural and thermoelectric considerations. *Journal of Electronic Materials*. November, 2017, 1-10. – <https://doi:10.1007/s11664-017-5934-6>.
8. Yi Yan. (2019). Vertical self-defined thermoelectric legs for use in thin-film micro thermo electric generators (μ -TEG)/ Yi Yan . *A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Electrical Engineering) in the University of Michigan*.
9. Song Lv., Liu M., Xe W. et al. (2020). Study of thermal insulation material influence on the performance of thermoelectric generators by creating a significant effective temperature difference. *Energy Conversion and Management*, Vol.207, 112516-1 – 112516-9.
10. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskiye ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Guidebook]*. Kyiv: Naukova Dumka.
11. Anatychuk L.I., Kuz R.V., Luste O.J. (2005). Optimization of zone-inhomogeneous thermoelement with electrically conductive layers on isothermal faces. *J.Thermoelectricity*, 3, 68-73.

Submitted: 13.03.2022