

УДК 537.322
PACS 72.15.Jf

Численное моделирование максимального перепада температур в термоэлектрической ветви из градиентно-варизонного сплава висмут-сурьма в области температур 70–120 К

В. И. Бочегов, Т. В. Дензанова*, Л. Н. Никифорова, И. А. Пешкова

Курганский государственный университет, Курган, Россия

* asteria55@yandex.ru

Неоднородные сплавы висмут-сурьма являются наиболее эффективными термоэлектриками при 100 К. В этой статье описывается численное моделирование поля температур в зависимости от тока в термоэлектрической ветви из градиентно-неоднородного сплава $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ в пределах полупроводниковой области интервала $11\text{at}\% < x < 19\text{at}\%$ с помощью COMSOL Multiphysics. В модели учитывается, что параметры вещества, влияющие на термоэлектрическую эффективность, а именно – удельная теплопроводность, термоэдс и удельная электропроводность, являются переменными величинами вдоль ветви. Градиенты неоднородности сплава и температуры при этом лежат в плоскости спайности образца. Для моделирования указанной задачи была численно решена система уравнений теплопроводности и уравнения обобщенного закона Ома с учетом непрерывно распределенных источников тепла, за которые ответственны тепло Джоуля, эффект Томсона и эффект Пельтье. Из численных расчетов видно, что в области 70–120 К наблюдается рост максимального перепада температур при наличии противоположных градиентов концентрации сурьмы и температуры в образце по сравнению с однонаправленными градиентами или однородным сплавом. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными для термоветви с таким же составом неоднородности ($11\text{at}\% < x < 19\text{at}\%$ Sb).

Ключевые слова: эффект Пельтье; сплав Bi-Sb; термоэлектричество

Поступила в редакцию 03.04.2023; после рецензии 13.04.2023; принята к опубликованию 13.04.2023

Numerical simulation of the maximum temperature difference in a thermoelectric branch made of a variband bismuth-antimony alloy in the temperature range of 70–120 K

V. I. Bochegov, T. V. Denzanova*, L. N. Nikiforova, I. A. Peshkova

Kurgan State University, Kurgan, Russia

* asteria55@yandex.ru

Inhomogeneous bismuth-antimony alloys are the most efficient thermoelectrics at 100 K. This article describes a numerical simulation by means of COMSOL Multiphysics of the temperature field as a function of the current in a thermoelectric branch made of a gradient-inhomogeneous $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ alloy within the semiconductor region of the interval $11\text{ at. } \% < x < 19\text{ at. } \%$. The model takes into ac-

count that the parameters of the substance affecting the thermoelectric figure of merit, namely thermal conductivity, thermoelectric power, and electrical conductivity, are variable along the branch. In this case, the alloy inhomogeneity and temperature gradients lie in the cleavage plane of the sample. To simulate this problem, the authors numerically solved a system of heat conduction equations and the generalized Ohm's law equations, taking into account continuously distributed heat sources, for which the Joule heat, the Thomson effect, and the Peltier effect are responsible. It can be seen from numerical calculations that in the region of 70–120 K, there is an increase in the maximum temperature difference in the presence of opposite gradients of the antimony concentration and temperature in the sample, compared to unidirectional gradients or a homogeneous alloy. The results obtained were compared with experimental data for a thermal branch with the same inhomogeneity composition (11 at. % x <math>< 19</math> at. % Sb).

Keywords: Peltier effect; Bi-Sb alloy; thermoelectricity

Received 03 April 2023; revised 13 April 2023; accepted 13 April 2023

doi: 10.17072/1994-3598-2023-2-44-49

1. Введение

Для охлаждения при низких температурах (около 100 К) эффективно используется полупроводниковый состав Bi-Sb.

Несколько исследований указали на то, что улучшение термоэлектрической добротности различных материалов и устройств можно достичь путем создания неоднородности состава вдоль направления перепада температуры в термоэлементах. Например, метод Анатычука Л. И. [1] заключается в сборке элементов из отдельных секций с различающимся составом, что значительно увеличивает эффективность устройств. Эти секционно собранные элементы, которые называются «Функционально-неоднородными термоэлектрическими материалами», предназначены преимущественно для термоэлектрической генерации [2].

Градиентная неоднородность, исследуемая авторами, отличается от функционально-неоднородных материалов школы Анатычука, которые сложны в изготовлении и имеют дополнительное контактное сопротивление, ухудшающее их эффективность.

Авторами экспериментально было выявлено, что нелинейность теплопроводности оказывает влияние на термоэлектрические эффекты в градиентно-неоднородных кристаллах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ [3, 4], и возникли вопросы о том, как подобная неоднородность может повлиять на Пельтье-охлаждение.

В работах [5, 6] были проведены экспериментальные исследования Пельтье-эффекта для термоветвей из градиентно-неоднородных кристаллов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$, содержащих от 7 до 11 ат. %, либо от 11 до 19 ат. % сурьмы. Из результатов стало известно, что перепад температуры между охлаждаемым контактом и термостатом значительно выше при определенных взаимных направлениях градиентов состава и температуры.

Целью данной работы является численное исследование и последующее сравнение с экспери-

ментом поля температур в градиентно-неоднородном кристалле $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$, содержащем от 11 до 19 ат. % сурьмы.

2. Численное моделирование

Данные для численного расчета были взяты из эксперимента. В эксперименте для n -ветви в Пельтье-паре был выбран Bi-Sb кристалл, у которого плоскость спайности соответствовала направлению вектора плотности тока. Градиенты концентрации сурьмы и температуры были ориентированы вдоль этого же вектора. Кристаллический образец представлял собой прямоугольный параллелепипед размерами $11.65 \times 2.1 \times 1.3$ мм. Для пассивной r -ветви использовалась медная фольга. Ее геометрические параметры: $13 \times 2.1 \times 0.05$ мм. Параметры r -ветви были выбраны из оптимального соотношения сечений при известных средних значениях удельных проводимости и теплопроводности ветвей.

Для расчетов была использована линейная аппроксимация распределения концентрации сурьмы в образце.

Для создания математической модели, которая позволит рассчитать температурное поле образца с учетом возможной неоднородности, как по составу, так и температуре, необходимо определить исходные уравнения.

Таковыми являются обобщенные законы Ома и Фурье:

$$\vec{j} = \sigma(-\nabla\varphi - \alpha\nabla T), \quad (1)$$

$$\vec{q} = -\kappa\nabla T + \alpha T \vec{j} + \varphi \vec{j}. \quad (2)$$

где j – плотность тока, q – плотность теплового потока, σ – удельная электропроводность, α – дифференциальная термоэдс, κ – удельная теплопроводность, φ – потенциал.

В общем случае удельная электропроводность, термоэдс, и удельная теплопроводность являются тензорами второго ранга, зависящими как от температуры, так и от состава сплава.

Дополним уравнения Ома и Фурье законами непрерывности:

$$\nabla \cdot \vec{j} = 0, \tag{3}$$

$$\nabla \cdot \vec{q} = 0. \tag{4}$$

Вследствие симметрии и выбранных направлений градиентов температуры, состава и вектора плотности тока можно рассматривать одномерную задачу. В этом случае электропроводность, термоэдс и удельная теплопроводность описываются только одной компонентой тензора, которая является функцией состава сплава и температуры.

Подставим (1) и (2) в (3) и (4). Учитывая, что задача одномерная, получим следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d\sigma}{dC} \frac{dC}{dx} + \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dx} \right) \frac{d\varphi}{dx} + \\ & + \sigma \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d\alpha}{dC} \frac{dC}{dx} \frac{dT}{dx} + \frac{d\alpha}{dT} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 \right) + \\ & + \alpha \left(\frac{d\sigma}{dx} \frac{dT}{dx} + \sigma \frac{d^2T}{dx^2} \right) = 0, \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned} & - \frac{d\kappa}{dC} \frac{dC}{dx} \frac{dT}{dx} - \frac{d\kappa}{dT} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 - \\ & - \kappa \frac{d^2T}{dx^2} + \left(\frac{d\alpha}{dC} \frac{dC}{dx} + \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dx} \right) Tj + \\ & + \alpha j \frac{dT}{dx} + \frac{d\varphi}{dx} j = 0. \end{aligned} \tag{6}$$

Кроме этих уравнений тепловые потоки должны удовлетворять граничным условиям. Температура горячего спая постоянна и равна T_0 :

$$T(0) = T_0. \tag{7}$$

На холодном спае поток тепла равен теплу, поглощаемому за счет эффекта Пельтье на этом спае:

$$-\kappa \frac{dT}{dx} \Big|_{x=L} = \alpha Tj, \tag{8}$$

где L – длина образца. Примем, что холодный спай адиабатически изолирован. Граничные условия по электрическому току: нижний конец образца заземлен, на верхнем конце задана плотность тока j .

Для приближения зависимостей кинетических коэффициентов от температуры и состава неоднородных сплавов использовались полиномы второй степени на основе данных из литературы [7, 8].

На рис. 1, 2 и 3 представлены соответственно аппроксимации удельной электропроводности, дифференциальной термоЭДС и удельной теплопроводности от двух переменных: c – концентрации сурьмы в образце, T – температуры. Диапазон

концентраций от 0 до 20 ат% Sb, диапазон температур – от 80 до 120 К.

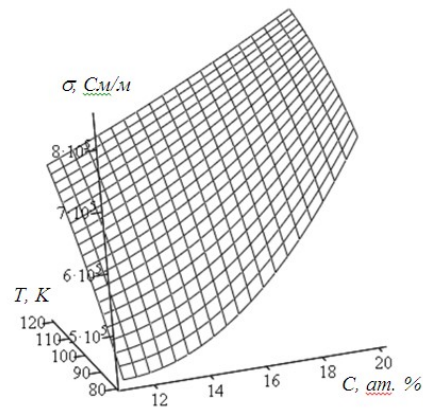


Рис. 1. Аппроксимация удельной электропроводности

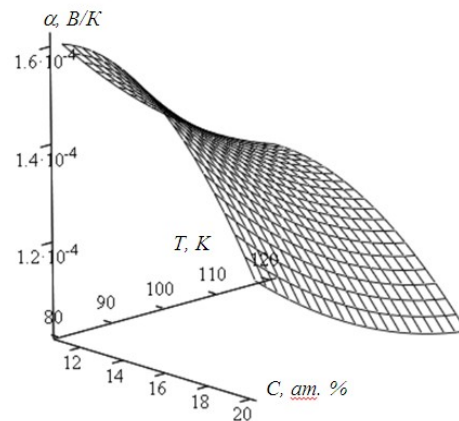


Рис. 2. Аппроксимация дифференциальной термоэдс

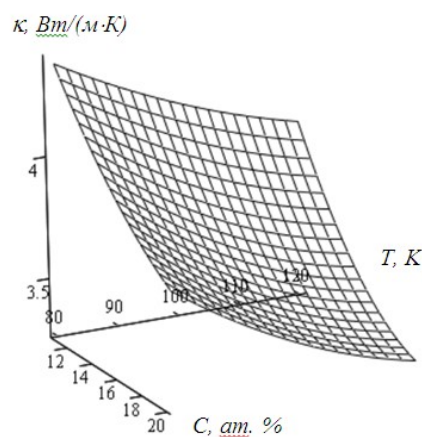


Рис. 3. Аппроксимация удельной теплопроводности

В работе [6] были выполнены эксперименты, чтобы установить связь перепада температуры ΔT на образце между термостатом и охлаждаемой гранью и величиной тока через термоэлемент. Для этого измерения проводились дважды. Первое измерение было сделано в первой позиции монтажа, где торец кристалла с концентрацией 11 ат. % был

помещен на термостат, а второй торец с концентрацией 19 ат. % – на охлаждаемом контакте Пельтье. Второе измерение было проведено во второй позиции монтажа, где торцы были поменяны местами. Оба измерения были осуществлены при одной и той же температуре термостата 100 К, с шагом в 0.3 А на протяжении диапазона от 0 А до 3 А. Градиент состава кристалла был параллелен с градиентом температуры в одном случае и антипараллелен во втором. Результаты приведены на рис. 4.

Уравнения (5) и (6) при указанных выше граничных условиях решались численно методом конечных элементов с помощью COMSOL Multiphysics.

Результаты численного моделирования перепада температур на образце в зависимости от температуры горячего спая и взаимного направления градиентов концентрации и температуры представлены на рис. 5.

Зависимость максимального перепада температуры на образце при противоположных направлениях градиентов концентрации и температуры от

температуры горячего спая показана на рис. 6.

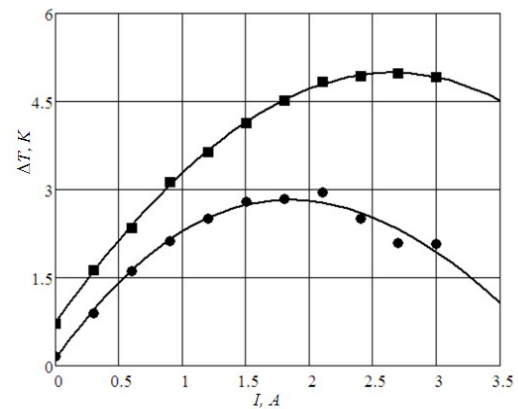


Рис. 4. Экспериментально измеренный перепад температуры в зависимости от тока через образец: ■ – при противоположных направлениях градиентов концентрации и температуры; ● – при одинаково направленных градиентах концентрации и температуры [6]

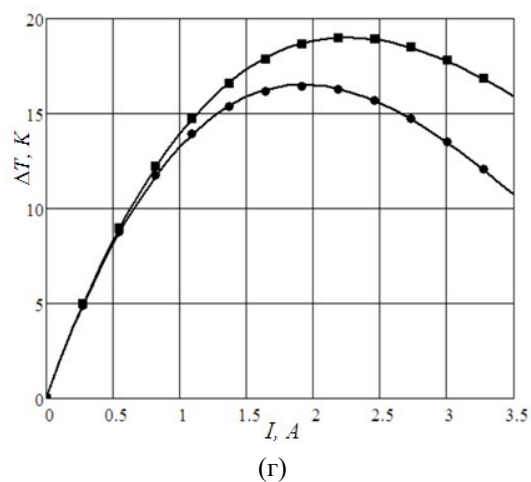
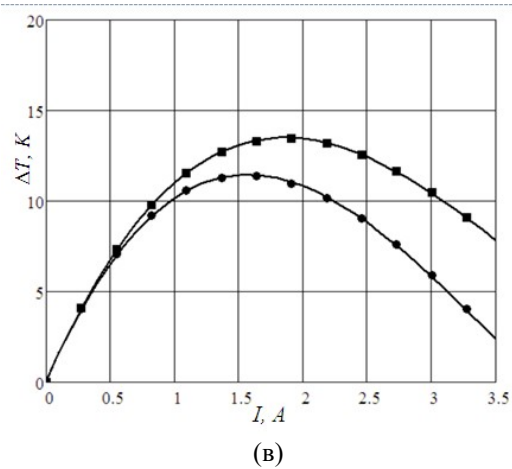
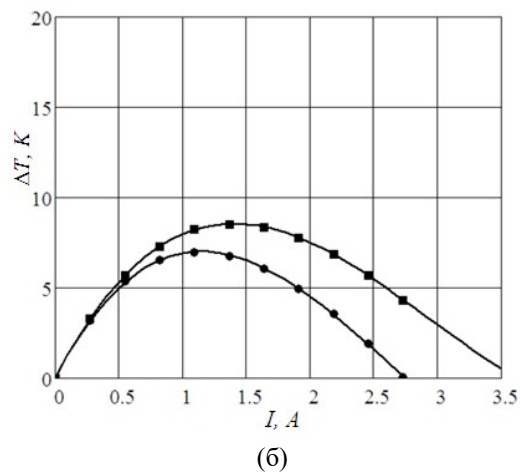
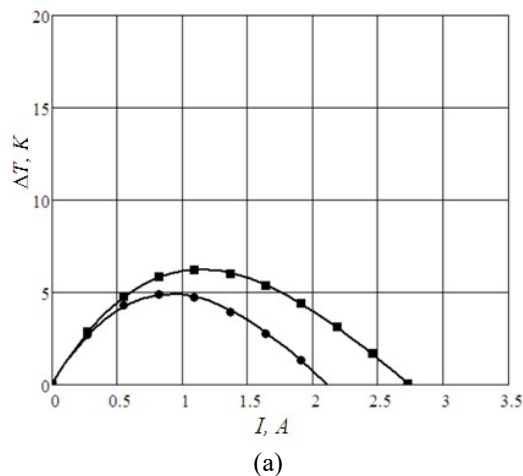


Рис. 5. Графики моделирования зависимости максимального перепада температуры ΔT на образце от величины тока I , температура горячего спая: а – 70К; б – 80К; в – 100К; г – 120К; Кривые, обозначенные ■ - при противоположных направлениях градиентов концентрации и температуры, ● - при сонаправленных градиентах концентрации и температуры

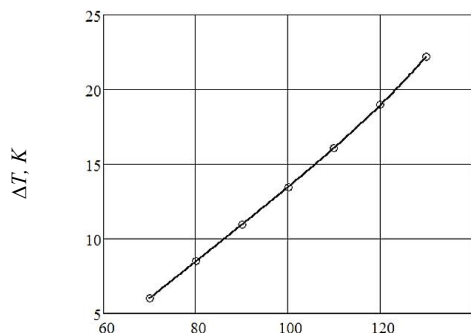


Рис. 6. Зависимость максимального перепада температуры ΔT на образце при оптимальном токе от температуры горячего спая T

3. Результаты и обсуждение

Из результатов численного расчета следует, что при всех температурах горячего спая наблюдается увеличение максимального перепада температур при наличии противоположных градиентов концентрации и температуры по сравнению со случаем, когда эти же градиенты однонаправлены. Однако в численном моделировании, как видно из рис. 4 и рис. 5, этот перепад при температуре горячего спая 100 К оказывается больше, чем в эксперименте. Это объясняется следующим фактором: при численном расчете не учитывались параметры пассивной ветви, в качестве которой в эксперименте была использована медная фольга. Медь имеет теплопроводность на два порядка больше, чем сплав висмут-сурьма, и создает поток тепла от термостата, который маскирует эффекты Пельтье и Томсона. Таким образом, перепад температур вследствие указанных эффектов в численной модели был максимально возможным для исследуемого материала.

Однако полного совпадения экспериментальных и расчетных данных в данном моделировании и не требовалось достигать. Его цель – доказать теоретически, что градиентная неоднородность сплава Bi-Sb влияет на эффект Пельтье, увеличивая или, наоборот, уменьшая его при различных взаимных направлениях градиента состава и температуры.

4. Заключение

В результате численного моделирования поля температур было обнаружено, что при оптимальном значении тока в градиентно-варизонном образце кристалла $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ с интервалом концентраций сурьмы от 11 до 20 ат. % наблюдается заметное увеличение максимального перепада температур при противоположных градиентах температуры и состава. В дальнейшем предполагается провести эксперимент, где в качестве р-ветви будет использован Bi_2Te_3 , что позволит приблизить эффект охлаждения к максимально возможному для данного термоэлемента. Все эти выводы могут найти практическое применение при поиске эффективных термоэлектрических материалов в области температур 70–120 К.

Список литературы

1. Anatyshuk L. I., Vikhor L. N., Ludchak I. Yu., Termena I. S. Design and technology of generator modules of segmented thermoelements based on Bi-Te // *J. Thermoelectr.* 2010. N. 1. P. 58–69.
2. Anatyshuk L. I., Vikhor L. N., Ludchak I. Yu., Termena I. S. Segmented generator modules using Bi_2Te_3 -based materials // *J. Electron. Mater.* 2011. Vol. 40 (6). P. 957–961.
3. Бочегов В. И., Мельников Н. А. Нелинейность (поляризованность) теплопроводности варизонных градиентно-неоднородных по составу кристаллов системы $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ в полупроводниковой области состава при температуре около 100К // Тр. XIV Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». Курган, 2018. С. 42–46.
4. Bochegov V. I., Melnikov N. A. The thermal conductivity of the variband crystals of the $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ system in the semiconductor region of the composition at the temperature of about 100 K // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 544, 012033.
5. Мельников Н. А., Никифорова Л. Н., Пешкова И. А. Экспериментальное исследование влияния градиентной неоднородности кристалла системы $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ в интервале 7 ат. % < C < 11 ат. % на эффект Пельтье при температуре около 100К // Сб. статей X рег. конф. магистрантов, асп. и мол. уч. по физике, математике и химии. Омск: Изд-во Омского государственного университета, 2022. С. 77–82.
6. Бочегов В. И., Никифорова Л. Н., Пешкова И. А. Экспериментальное исследование влияния градиентной неоднородности кристалла системы $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ в интервале 11 < C < 19 ат. % на эффект Пельтье при температуре около 100К // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2023. Т. 16. № 2. С. 5–12.
7. Куликов В. А. Исследование зоны проводимости сплавов висмут-сурьма с концентрацией сурьмы 0–22 ат. %, легированных теллуром и селеном, по явлениям переноса в интервале температур 77–300 К: дисс. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГПИ, 1970. 132 с.
8. Грабов В. М. Энергетический спектр и механизмы релаксации носителей заряда в легированных кристаллах висмута, сурьмы и сплавов висмут-сурьма: дисс. д. физ.-мат. наук. СПб: РГПУ, 1998. 603 с.

References

1. Anatyshuk L. I., Vikhor L. N., Ludchak I. Yu., Termena I. S. Design and technology of generator modules of segmented thermoelements based on Bi-Te. *J. Thermoelectr.*, 2010, no. 1, pp. 58–69.
2. Anatyshuk L. I., Vikhor L. N., Ludchak I. Yu., Termena I. S. Segmented generator modules using Bi_2Te_3 -based materials. *J. Electron. Mater.*, 2011, vol. 40, no. 6, pp. 957–961.

3. Bochegov V. I., Melnikov N. A. Nelineinost' (poliarnost') teploprovodnosti varizonnykh gradientno-neodnorodnykh po sostavu kristallov sistemy $\text{Bi}_x\text{-Sb}_{1-x}$ poluprovodnikovoi oblasti sostava pri temperature okolo 100K [Nonlinearity (polarity) of thermal conductivity of variband crystals of the $\text{Bi}_x\text{-Sb}_{1-x}$ system in the semiconductor region of the composition at a temperature of about 100 K]. *Trudy XIV Rossiiskogo seminara «Komp'uter-noe modelirovanie fiziko-khimicheskikh svoystv stekol i rasplavov»* [Proc. of XIV Russian Seminar 'Computer Modeling of Physical and Chemical Properties of Glasses and Melts']. Kurgan, 2018, pp. 42–46. (In Russian)
4. Bochegov V. I., Melnikov N. A. The thermal conductivity of the variband crystals of the $\text{Bi}_x\text{-Sb}_{1-x}$ system in the semiconductor region of the composition at the temperature of about 100 K. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 544, 012033.
5. Melnikov N. A., Nikiforova L. N., Peshkova I. A. Eksperimental'noe issledovanie vliianiia gradientnoi neodnorodnosti kristalla sistemy $\text{Bi}_{100}\text{-C-SbC}$ v intervale 7 at. % < C < 11 at. % na effekt Pel'te pri temperature okolo 100K [Experimental study of the influence of the gradient inhomogeneity of a crystal of the $\text{Bi}_{100}\text{-C-SbC}$ system in the range of 7 at. % < C < 11 at. % on the Peltier effect at a temperature of about 100K]. *Sbornik statei X regional'noi konferentsii magistrantov, aspirantov i molodykh uchenykh po fizike, matematike i khimii* [Proc. of X Regional Conf. of Master's Students, Postgraduate Students and Young Scientists on Physics, Mathematics, and Chemistry]. Omsk: Omsk State University, 2022, pp. 77–82. (In Russian)
6. Bochegov V. I., Nikiforova L. N., Peshkova I. A. Experimental study of the effect of gradient inhomogeneity of the $\text{Bi}_{100}\text{-C-SbC}$ crystal in the range of 11 < C < 19 at. % on the Peltier effect at a temperature of about 100 K. *LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science*, 2023, vol. 16, no. 2. pp. 5–12. (In Russian).
7. Kulikov V. A. *Issledovanie zony provodimosti splavov vismut-sur'ma s kontsentratsiei sur'my 0–22 at. %, legirovannykh tellurom i selenom, po iavleniiam perenosy v intervale temperatur 77–300 K* [Investigation of the conduction band of bismuth-antimony alloys with the antimony concentration of 0–22 at. %, doped with tellurium and selenium, according to transfer phenomena in the temperature range of 77–300 K] Cand. phys. and math. sci. thesis. Leningrad: Herzen Institute, 1970. 132 p. (In Russian)
8. Grabov V. M. *Energeticheskii spektr i mekhanizmy relaksatsii nositelei zariada v legirovannykh kristallakh vismuta, sur'my i splavov vismut-sur'ma* [Energy spectrum and relaxation mechanisms of charge carriers in doped crystals of bismuth, antimony, and bismuth-antimony alloys]. Dr. phys. and math. sci. thesis. St. Petersburg: Herzen University, 1998. 603 p. (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Бочегов В. И., Дензанова Т. В., Никифорова Л. Н., Пешкова И. А. Численное моделирование максимального перепада температур в термоэлектрической ветви из градиентно-варизонного сплава висмут-сурьма в области температур 70–120 К // Вестник Пермского университета. Физика. 2023. № 2. С. 45–50. doi: 10.17072/1994-3598-2023-2-45-50

Please cite this article in English as:

Bochegov V. I., Denzanova T. V., Nikiforova L. N., Peshkova I. A. Numerical simulation of the maximum temperature difference in a thermoelectric branch made of a variband bismuth-antimony alloy in the temperature range of 70–120 K. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2023, no. 2, pp. 45–50. doi: 10.17072/1994-3598-2023-2-45-50

Сведения об авторах

1. *Василий Иванович Бочегов*, д-р. физ.-мат. наук, профессор кафедры «Физика»; Курганский государственный университет, ул. Советская, 63, стр. 4, Курган, 640020
2. *Татьяна Викторовна Дензанова*, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика»; Курганский государственный университет, ул. Советская, 63, стр. 4, Курган, 640020
3. *Лидия Николаевна Никифорова*, аспирант; Курганский государственный университет, ул. Советская, 63, стр. 4, Курган, 640020
4. *Ирина Александровна Пешкова*, инженер; Курганский государственный университет, ул. Советская, 63, стр. 4, Курган, 640020

Author information

1. *Vasilii I. Bochegov*, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor at the Physics Department; Kurgan State University; 63, bld. 4, Sovetskaya st., 640020, Kurgan, Russia
2. *Tatiana V. Denzanova*, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Physics Department, Kurgan State University; 63, bld. 4, Sovetskaya st., Kurgan, 640020, Russia
3. *Lidia N. Nikiforova*, Postgraduate Student, Kurgan State University; 63, bld. 4, Sovetskaya st., 640020, Kurgan, Russia
4. *Irina A. Peshkova*, Engineer, Kurgan State University; 63, bld. 4, Sovetskaya st., 640020, Kurgan, Russia