

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕРМОЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ 90-300К

Т.Д.АЛИЕВА, Г.Д.АБДИНОВА, Д.Ш.АБДИНОВ

*Министерства Науки и Образования, Институт Физики
AZ 1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г.Джавида, 131
tunzalaaliyeva@mail.ru*

Получена: 07.01.2024

Принята к печати: 02.03.2024

РЕФЕРАТ

Выращены монокристаллы твердых растворов $n\text{-Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, $n\text{-Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}<\text{Pb}>$, исследованы их термоэлектрические свойства в интервале $\sim 90\text{-}300\text{K}$, созданы на их основе различные одно-четырёхкаскадные термоэлектрические охлаждающие модули. Показано, что разработанные модули (охлаждатели) могут понизить температуры маломощных электронных изделий до $\sim 195\text{K}$ от температуры окружающей среды $\sim 300\text{K}$. Эти охладители внедрены в различных электронных преобразователях и сохраняют актуальность на внедрение.

Ключевые слова: твердый раствор, монокристалл, термоэлемент, термоэлектрическая эффективность.

Удобством в эксплуатации, массоэнергетическим характеристикам, надежностью работы в различных внешних условиях, большим сроком службы, легкой управляемостью и т.д. термоэлектрические преобразователи имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и холодильниками. Это обеспечивает их широкое применение в различных областях современной электронной техники. Эффективность таких преобразователей определяется, в основном, термоэлектрической добротностью $Z_T = \alpha^2 \sigma T / \chi$ (α -коэффициент термоэдс, σ, χ - удельные электропроводность и теплопроводность термоэлектрика, T - температура) применяемых в них термоэлектриков и сопротивлением переходных контактов r_k металл-полупроводник ($Z_T = Z / (1 + 2r_k \sigma / l)$, здесь l - высота термоэлемента) в них [1-3]. Указанные параметры термоэлектриков и r_k переходных контактов зависят от температуры и взаимосвязаны между собой. Поэтому коэффициенты Z , Z_T , данного термоэлектрика и термоэлемента соответственно, существенно зависят от температуры и каждый термоэлектрик в определенной температурной области

обладает приемлемым для практики значением добротности.

Для термоэлектрического охлаждения в области температур $\sim 77\div 150\text{K}$ наиболее высокую эффективность имеют твердые растворы на основе систем Bi-Sb . В температурном интервале $\sim 150\div 350\text{K}$ применяются твердые растворы систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. Для среднетемпературных (область $500\text{-}700\text{K}$) термоэлектрических генераторов подходящими являются теллуриды IV группы элементов и твердые растворы на их основе [4-7].

В данной работе представлены некоторые результаты проведенных нами исследований по получению высокоэффективных (пригодных для практического применения) термоэлектриков на основе $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, PbTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$, созданию и испытанию на их основе различных охлаждающих термоэлементов и устройств.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + 0,08\text{вес.}\% \text{CdCl}_2$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + 3,7\text{вес.}\% \text{Te}$ (эти составы имеют наибольшую термоэлектрическую эффективность при $\sim 300\text{K}$) проводился в кварцевых ампулах под вакуумом $\sim 10^{-3}\text{Па}$ совместным расплавлением компонентов при $\sim 875\text{K}$. В качестве исходных материалов использовались висмут марки Ви-000, селен марки В₅, теллур марки Т-сЧ, сурьма марки Су-0000. Исходные компоненты как в данном, так и в других случаях предварительно были очищены от поверхностной окисной пленки, а теллур также от возможных примесей методом зонной плавки. Монокристаллы данных твердых растворов были выращены методом Бриджмена в установленном режиме.

Монокристаллы $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ выращивались методом вытягивания по Чохральскому, а PbTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ были выращены методом Бриджмена из элементов свинца марки С-0000, олова марки ОСЧ-000, теллура марки Т-сЧ. Синтез составов PbTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ проводили в вакуумированных до 10^{-3}Па кварцевых ампулах с конусообразным концом совместным сплавлением исходных компонентов при $\sim 1245\text{K}$ в течение 6 часов. Внутренняя поверхность кварцевых ампул во всех случаях предварительно графитизировалась. Монокристаллы выращивались в тех же ампулах, в которых осуществлялся синтез составов.

Монокристалличность выращенных слитков соединений и твердых растворов была подтверждена рентгеновской дифракцией, их однофазность и однородность микроструктурным анализом и измерением электрического сопротивления различных участков выращенных слитков.

Из монокристаллических слитков на электроискровой установке были вырезаны экспериментальные образцы в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами $3 \times 6 \times 12\text{мм}$, а также ветви термоэлементов с различными геометрическими размерами. Удаление нарушенного слоя, образующегося на боковых и торцевых поверхностях образцов и

ветвей при резке, осуществлялось электрохимическим травлением в специальном растворе.

Термоэлектрические параметры образцов ветвей, термоэлементов и созданных на их основе охладителей определялись методами, описанными в [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термоэлектрические параметры (электропроводность σ , коэффициенты термоэдс α и теплопроводности χ) выращенных кристаллов исследовали в интервале температур от ~ 90 до 300K . Результаты исследований приведены в Таблице 1.

Как следует из данных таблицы, в температурном интервале ~ 90 - 180K наивысшей термоэлектрической эффективностью обладают монокристаллы $n\text{-Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$. С ростом температуры эффективность этого материала падает и при $\sim 300\text{K}$ составляет $1,4 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$. Выше $\sim 180\text{K}$ эффективность монокристаллов твердых растворов $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ превосходит термоэлектрическую добротность кристаллов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ и при $\sim 300\text{K}$ достигает значений $3,18 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ и $3,14 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$, соответственно. Эти значения Z при 300K не уступают соответствующим значениям термоэлектрической эффективности для данных материалов, имеющих в литературе [9-11]. Термоэлектрическая эффективность кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с $1,0\text{ат.}\%$ сверхстехиометричного свинца с ростом температуры растет и в области температур 250K достигает значения $1,91 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$, а при 300K $\sim 1,70 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$. Значения эффективности для твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ в порядке значений для термоэлектрической эффективности кристаллов PbTe при 500 - 600K [4,5].

Таблица 1

Термоэлектрические параметры монокристаллов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$.

Параметр	Т, К							
	90	130	150	180	200	250	280	300
n- $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$								
$\alpha, \text{мкВ/К}$	134	120	118	114	111	106	103	102
$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	10750	10000	9520	9020	8330	7300	6670	6250
$\chi, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$	3,44	3,69	3,78	4,10	4,16	4,50	4,58	4,60
$Z \cdot 10^{-3}, \text{К}^{-1}$	5,61	3,90	3,51	2,86	2,46	1,82	1,55	1,40
p- $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$								
$\alpha, \text{мкВ/К}$	167	173	176	181	187	198	210	216
$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	1360	1280	1240	1190	1170	1700	1050	1030
$\chi, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$	1,89	1,75	1,69	1,63	1,60	1,54	1,52	1,51
$Z \cdot 10^{-3}, \text{К}^{-1}$	2,01	2,19	2,27	2,39	2,56	2,80	3,05	3,18
n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$								
$\alpha, \text{мкВ/К}$	107	138	153	170	175	185	203	210
$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	2650	2290	2000	1770	1590	1280	1130	1060
$\chi, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$	2,32	2,01	1,91	1,79	1,71	1,62	1,54	1,49
$Z \cdot 10^{-3}, \text{К}^{-1}$	1,31	1,70	2,45	2,86	2,85	2,70	3,02	3,14
n- $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te} < 1,0 \text{ ат. \% Pb} >$								
$\alpha, \text{мкВ/К}$	37,6	61,3	76,2	95,3	123,2	147,5	159,8	160,1
$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	8712	52114	198	3036	2518	1690	1145	1026
$\chi, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$	4,37	3,41	3,00	2,60	2,35	1,93	1,71	1,57
$Z \cdot 10^{-3}, \text{К}^{-1}$	0,28	0,57	0,82	1,06	1,62	1,91	1,72	1,70

Нами разработаны, изготовлены экспериментальные образцы одно, двух, трех- и четырехкаскадных термоэлектрических охладителей на основе указанных материалов. В качестве термоэлектриков в одно-четырёхкаскадных охладителях использовались кристаллы

p- $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. В четвертом каскаде четырехкаскадного охладителя проверялись в качестве n-ветвей и кристаллы $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$. Основные параметры некоторых таких охладителей представлены в Таблице 2.

Таблица 2

Основные параметры термоэлектрических модулей при температуре окружающей среды $\sim 295\text{К}$.

Количество каскадов	Оптимальный ток питания, А	Электрическая мощность, Вт	Холодопроизводительность, мВт	Минимальная температура теплопоглощающей поверхности, К	Площадь теплопоглощающей поверхности, мм^2	Время выхода теплопоглощающей поверхности на минимальную температуру, с
1	2,0	0,9	200	239	49	25
2	2,0	1,3	120	220	12	45
3	2,0	4,2	100	205	16	70
4	6,0	1,0	80	195	28	90

При коммутации термоэлементов были использованы составы: в случае кристаллов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ эвтектика мас. % 50Bi+25Pb+12,5Sn+12,5Cd; в случае кристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ эвтектика мас. % 57Bi+43Sn; в случае кристаллов $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ эвтектика мас. % 95In+4Ag+1Au с температурой плавления ~343К, ~412К, ~413К, соответственно. Эти сплавы создают с указанными кристаллами омические контакты с переходными сопротивлениями $\sim 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, работой адгезии $\sim 800 \text{ мДж/мм}^2$ [12-15].

В процессе электроискровой резки образцов из слитков кристаллов, а также ветвей термоэлементов из образцов на поверхности реза образуется нарушенный по структуре и составу поликристаллический слой толщиной до ~20мкм, значительно ухудшающий термоэлектрические параметры этих ветвей [16,17]. При электрохимическом травлении в растворах 1л H_2O +83г KOH+67г для образцов n-типа и 1л H_2O + 90г NaOH+55г $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ для образцов p-типа при плотности тока $\sim 0,5 \text{ А/см}^2$ в течение ~50с с поверхности ветвей указанный поликристаллический слой с изгибом атомных плоскостей удаляется. Фрагментация же кристаллитов сохраняется и после длительного травления.

На торцы ветвей, обработанных таким способом, наносятся (залуживанием) соответствующие контактные сплавы. Из Таблицы 2 видно, что термоэлектрические охлаждающие модули позволяют понизить температуры до ~195К.

На основе этих модулей были разработаны, изготовлены, испытаны и внедрены в производство различные термоэлектрические охладители с требуемой конструкцией. В качестве теплопереходов между каскадами, а также термоэлектрической батареей с корпусом охладителя были использованы керамические пластинки из окиси бериллия толщиной ~1мм. На их основе созданы и внедрены охлаждаемые термоэлектрическими охладителями инфракрасные фотоприемники различных назначений.

Монокристаллы $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с 1ат.% сверхстехиометричным свинцом обладают

n-типом проводимости, достаточно низкой теплопроводностью ($\sim 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$), коэффициентом термоэдс порядка $\sim 160 \text{ мкВ/К}$. Термоэлектрическая эффективность этого состава при ~300К достигает $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Изготовлен по конструкции, указанной в [3], термоэлемент на основе кристалла $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te} < 1,0 \text{ ат}\% \text{ Pb} >$ и экспериментально определена его реальная термоэлектрическая эффективность по выражению

$$Z_p = (T - T_{\text{оми}}) / T_{\text{оми}}^2.$$

В качестве p-ветви в этом термоэлементе использована ветвь, изготовленная из монокристалла $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ с электропроводностью $\sim 773,2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, коэффициентами термоэдс $\sim 110 \text{ мкВ/К}$ и теплопроводностью $2,06 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$ при ~300К. Реальная эффективность такого термоэлемента при 300К оказалась равной $\sim 0,80 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Таким образом, выращенные монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ имеют достаточно высокую термоэлектрическую добротность в различных областях температур от ~90 до 300К и пригодны для изготовления термоэлектрических охладителей, позволяющих понизить температуры до ~195К. Такие охладители внедрены в производство различных электронных преобразователей и продолжают сохранять возможности для внедрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованием термоэлектрических свойств выращенных монокристаллов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te} < 1,0 \text{ ат}\% \text{ Pb} >$ и изготовленных на их основе термоэлементов показано, что эти материалы позволяют создать охлаждающие преобразователи, понижающие температуру до ~195К. Некоторые из этих охладителей внедрены в производство и могут быть использованы в различных областях электронной техники для охлаждения преобразователей с малыми тепловыделениями.

1. А.Ф.Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы, М.-Л.: Изд. АН СССР, (1960) 188.
2. Л.С.Стильбанс. Полупроводниковые термохолодильники, Л.: Изд.-во АН СССР, (1957) 138.
3. А.Л.Вайнер. Каскадные термоэлектрические источники холода, М.: Сов.радио, (1976) 136.
4. Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS , М.: Наука, (1968) 384.
5. А.С.Охотин, А.А.Ефимов, В.С.Охотин, А.С.Пушкарский. Термоэлектрические генераторы, М.: Атомиздат, (1966) 320.
6. А.В.Дмитриев, И.П.Звягин. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов, УФН, **180** (2010) 821-838.
7. Д.Ш.Абдинов, Э.А.Гаджиева, Б.Ш.Бархалов, В.С.Земсков, Э.Ю.Салаев. Магнитотермоэлектрические свойства термоэлементов на основе кристаллов твердых растворов висмут-сурьма и теллурид висмута, ФТП, **17** (1983) 185-186.
8. А.С.Охотин, А.С.Пушкарский, Р.П.Боровикова, В.А.Симонов. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей, М.: Наука, (1974) 168.
9. D.Li, R.R.Sun, X.Y.Qin. Thermoelectric properties of p-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ prepared by spark plasma sintering, Intermetallics, **19** (2011) 2002-2005.
10. S.Wang, W.Xie, H.Li, X.Tang. Enhanced performances of melt spun $Bi_2(Te,Se)_3$ for n-type thermoelectric legs, **19** (2011) 1024-1031.
11. З.Ф.Агаев, Т.Д.Алиева, Н.М.Ахундова, Д.Ш.Абдинов. О температурной зависимости электропроводности твердых растворов системы $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$, Неорган. материалы, **28** (1992) 1577-1578.
12. Т.Д.Алиева, Д.Ш.Абдинов. Физико-химические и электрические явления на границе раздела кристаллов твердых растворов систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ и $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ с контактными материалами, Неорган. материалы, **33** (1997) 27-38.
13. Н.М.Ахундова, Т.Д.Алиева. Влияние отжига на электрические свойства структур $(Bi-Sn)-Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$ и $(In+Ag+Au)-Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$, Неорган. материалы, **59** (2023) 23-27.
14. Г.Д.Абдинова, Т.Д.Алиева. Термоэлектрические свойства кристаллов твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Pb>$ и термоэлементов на их основе, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, **XLIII** №2 (2023) 100-104.
15. Т.Д.Алиева, Г.Д.Абдинова, Н.М.Ахундова, Д.Ш.Абдинов. Термоэлектрические свойства кристаллов $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<Sn>$ и термоэлементов на их основе, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, **XLIII** № 5 (2023) 34-41.
16. Г.Б.Абдуллаев, Т.Д.Алиева, Д.Ш.Абдинов, Э.Ю.Салаев. Влияние обработки поверхностей термоэлементов на их термоэлектрические свойства, ДАН Азерб. ССР, **46** №4 (1980) 22-24.
17. Т.Д.Алиева, Д.Ш.Абдинов, Э.Ю.Салаев. Влияние обработки поверхностей термоэлектрических материалов на свойства термоэлементов, изготовленных из твердых растворов систем $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$, Неорган. материалы, **17** (1981) 1773-1776.

90-300K TEMPERATUR İNTERVALI ÜÇÜN TERMoeLEKTRİK MATERİALLARI VƏ TERMoeLEMENTLƏR

T.C.ƏLİYEV, G.C.ABDİNOVA, C.Ş.ABDİNOV

n- $Bi_{85}Sb_{15}$, p- $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, n- $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, n- $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te<1,0at.\%Pb>$ monokristalları göyərdilərək onların 90÷300K intervalında termoelektrik xassələri tədqiq olunmuşdur. Bu materiallar əsasında bir-dördkaskadlı soyuducu termoelektrik modulları işlənmiş, hazırlanmış və sınaqdan keçirilmişdir. Göstərilmişdir ki, işlənmiş soyuducular ətraf mühitin temperaturu 300K-dən ~195K-dək soyutma verə bilirlər. Soyuducular istehsalata tətbiq olunmuş və indi də tətbiq imkanlarının saxlayırlar.

**THERMOELECTRIC MATERIALS AND THERMOELEMENTS
AT TEMPERATURE LEVEL 90-300K**

T.D.ALIEVA, G.J.ABDINOVA, D.SHABDINOV

Single crystals of solid solutions $n\text{-Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, $n\text{-Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}<\text{Pb}>$ were grown, their thermoelectric properties were studied in the range $\sim 90\text{-}300\text{K}$, and created on their basis various one- to four-stage thermoelectric cooling modules. It is shown that the developed modules (coolers) can reduce the temperature of low-power electronic products to $\sim 195\text{K}$ from the ambient temperature $\sim 300\text{K}$. These coolers are implemented in various electronic converters and remain relevant for implementation.