

УДК 537.322.15

Барабаш В.А.¹, Глязер С.А.¹, Громов Г.Г.¹, Драбкин И.А.²,
Ершова Л.Б.¹, Молчанова С.А.¹

¹Общество с ограниченной ответственностью «Компания РМТ», ул. Ларина, 22 д,
Нижний Новгород, 603152, Россия;

²Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической
промышленности (ОАО «Гиредмет»), Б. Толмачевский пер., 5/1, Москва, 119017, Россия

ПОДБОР ЭКСТРУДИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА – СУРЬМЫ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕМЕНТА

Экструдированные термоэлектрические материалы различного типа проводимости на основе халькогенидов висмута и сурьмы, как показывают приводимые экспериментальные данные, довольно заметно отличаются по своим термоэлектрическим свойствам. В работе рассмотрены вопросы согласования в термоэлементе ветвей из таких материалов. Показано, что условие равенства абсолютных значений термоЭДС при комнатной температуре является хорошим критерием согласования материалов в термоэлементе, обеспечивающим максимальную разность температур на нем.

Ключевые слова: экструдированный термоэлектрический материал, термоэлемент, максимальная разность температур.

Extruded thermoelectric materials of different conductivity types based on bismuth and antimony chalcogenides, according to the reported experimental data, are much different in their thermoelectric properties. This paper deals with matching of thermoelement legs of such materials. It is shown that condition of equality of the absolute values of Seebeck coefficient at room temperature is a good criterion for matching of materials in a thermoelement assuring maximum temperature difference on it.

Key words: extruded thermoelectric material, thermoelement, maximum temperature difference.

Введение

Кристаллические халькогениды сурьмы-висмута по своим физическим свойствам являются анизотропными материалами. Их характеристики в направлении оси симметрии третьего порядка и в направлении, перпендикулярном к ней, могут отличаться в несколько раз. При конструировании термоэлементов из материалов на основе халькогенидов сурьмы-висмута, полученных зонной плавкой, проблемы согласования ветвей *n*- и *p*-типов не возникает, потому что термоэлектрические характеристики ветвей, вырезанных из направленных кристаллов в направлении, перпендикулярном тригональной оси (вдоль плоскостей спайности), очень близки. Поэтому для согласования ветвей достаточно взять ветви различных типов с близкими значениями электропроводности или термоЭДС.

При экструзии таких материалов образуется деформационная текстура, в которой большая часть зерен расположена таким образом, что их тригональная ось направлена перпендикулярно оси экструзии. В кристаллических материалах *p*-типа отношение электропроводности

в направлении, перпендикулярном тригональной оси, к электропроводности в направлении тригональной оси (анизотропия электропроводности) составляет 2 – 2.5 [1, 2], анизотропия теплопроводности такая же, как и электропроводности; анизотропия термоЭДС отсутствует. Это приводит к отсутствию анизотропии термоэлектрической эффективности. Поэтому в экструдированных материалах *p*-типа при наличии идеальных контактов между зернами термоэлектрическая эффективность должна быть такой, как и в монокристалле. В материалах *n*-типа анизотропия электропроводности около 4, в то время как анизотропия теплопроводности 2. Анизотропия термоЭДС отсутствует. Различие в анизотропии теплопроводности и электропроводности приводит к тому, что в экструдированных материалах линии электрического тока и теплового потока могут локально не совпадать, что приведет к образованию вихревых токов [3] и снижению термоэлектрической эффективности. Поэтому в экструдированных материалах термоэлектрическая эффективность материалов *n*-типа должна быть меньше термоэлектрической эффективности материалов *p*-типа, и вопрос подбора пар в термоэлементе становится актуальным.

Термоэлектрические параметры экструдированных материалов

Температурные зависимости термоэлектрических свойств, производимых в фирме РМТ экструдированных термоэлектрических материалов, проводились на установке DX8080 производства фирмы РМТ. При измерениях использовался шестипроводной метод Хармана [4, 5]. Размеры образцов составляли (длина × ширина × высота) 2 × 2 × 1.6 мм³. На торцы образцов наносились гальванические антидиффузионные покрытия *Ni* по технологии, используемой для серийного производства термоэлектрических модулей.

Результаты измерений приведены на рисунках 1 – 3.

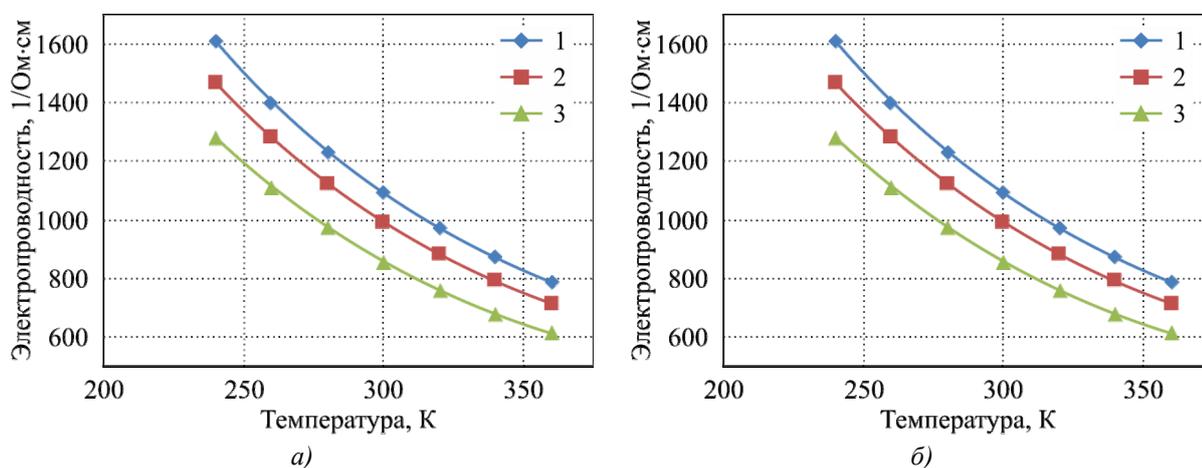


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности а) для $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ *p*-типа ($1 - \alpha_{300} = 200$ мкВ/К, $2 - \alpha_{300} = 210$ мкВ/К, $3 - \alpha_{300} = 216$ мкВ/К) и б) для $Bi_2Se_{0.15}Te_{2.85}$ *n*-типа ($1 - \alpha_{300} = -208$ мкВ/К, $2 - \alpha_{300} = -213$ мкВ/К, $3 - \alpha_{300} = -219$ мкВ/К).

Температурные зависимости термоэлектрической эффективности приведены на рисунке 4.

Для исследованных образцов термоэлектрическая эффективность при 300 К составляла $(3.05 - 3.13) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ для *p*-типа и $(2.83 - 2.87) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ для *n*-типа. Эти значения несколько ниже для *p*-типа, чем опубликованные в литературе [6, 7], что может быть связано с небольшим коэффициентом вытяжки (≈ 10) в используемом при экструзии инструменте. Из рисунка видно, что при 300 К в материале *n*-типа эффективность растет с ростом термоЭДС, а в материале

p-типа она вначале растет, а затем падает. Средние значения эффективности термоэлемента находятся в пределах $(2.95 - 2.98) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

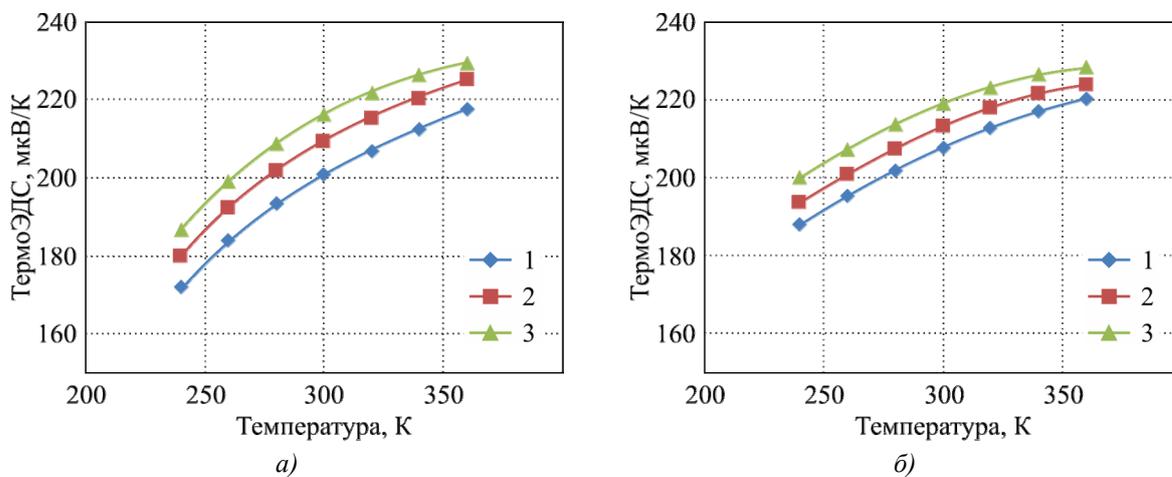


Рис. 2. Температурные зависимости термоЭДС а) для $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ *p*-типа и б) для $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{2.85}$ *n*-типа. Обозначения те же, что и на рис. 1.

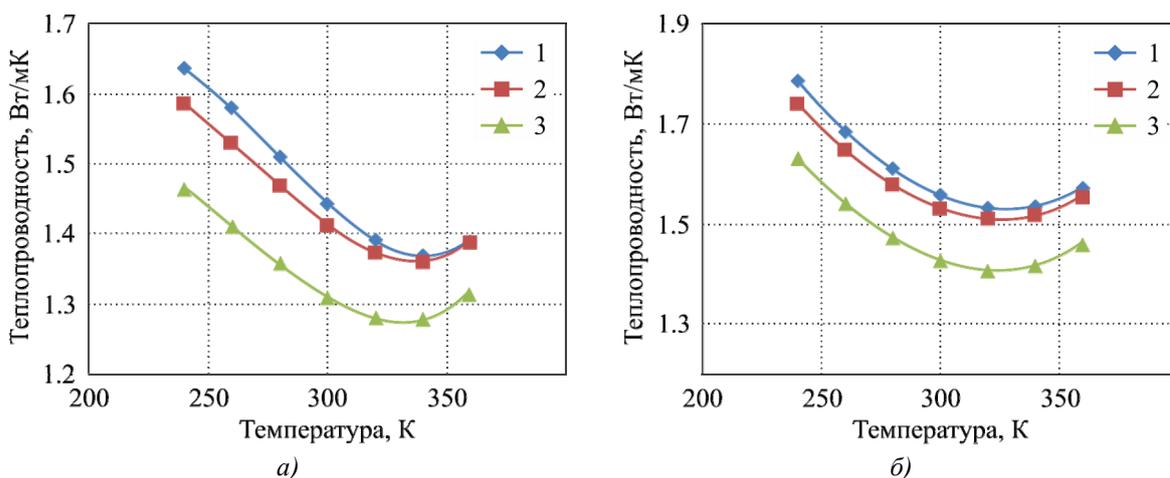


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности а) для $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ *p*-типа и б) для $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{2.85}$ *n*-типа. Обозначения те же, что и на рис. 1.

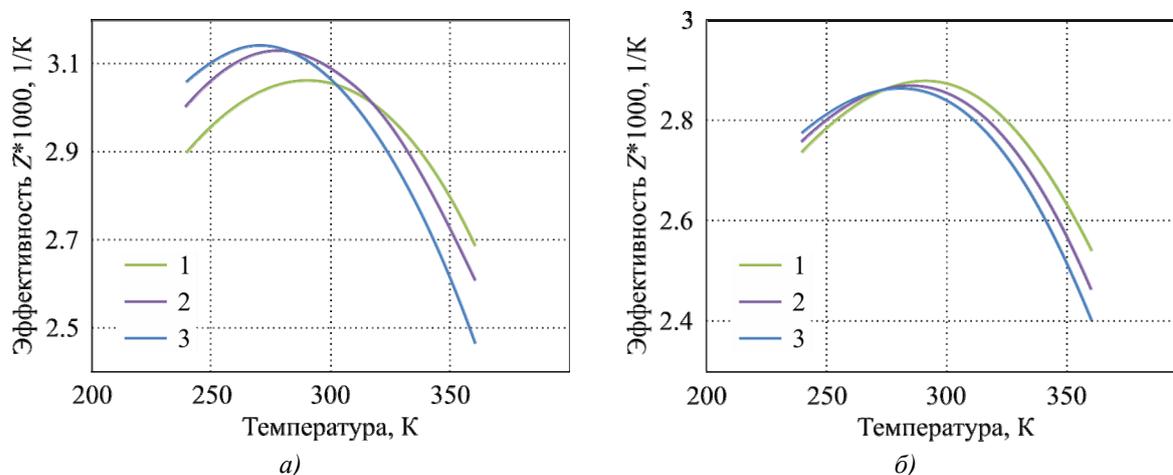


Рис. 4. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z а) для $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ *p*-типа и б) для $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{2.85}$ *n*-типа. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Следует отметить, что в нашем распоряжении были образцы, полученные другими производителями. По результатам наших измерений, их термоэлектрическая эффективность не превышала эффективность, полученную на наших образцах.

В измерениях по Харману контактное сопротивление оказывается включенным в измеряемое сопротивление ветви. Казалось бы, этим самым автоматически решается вопрос учета контактного сопротивления в термоэлектрических процессах. Для температурно-независимых термоэлектрических параметров дело обстоит именно так, но в реальном случае ситуация оказывается сложнее. Дело в том, что температурное поле внутри ветви определяется, в том числе, и Джоулевым теплом, выделяющимся внутри ветви. А оно связано с температурной зависимостью электрического сопротивления материала без учета контактного сопротивления. Контактное сопротивление проявляется лишь в процессах тепловыделения на концах ветви. Поэтому при измерении методом Хармана, чтобы вычленить электропроводность материала, необходимо предварительно определить контактное сопротивление.

Наиболее явное проявление контактного сопротивления наблюдается в зависимости ΔT_{\max} от высоты ветви. Удобно оценивать контактное сопротивление ρ_c по изменению максимальной разности температур для модулей с ветвями различной высоты. Если при изменении высоты ветви от l до l' максимальная разность температур изменяется от ΔT_{\max} до $\Delta T'_{\max}$, то в приближении температурно-независимых термоэлектрических параметров

$$\rho_c = \frac{\rho}{2} \frac{A}{\left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l'}\right) - \frac{1}{l'} A}, \quad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление материала и

$$A = \frac{(\Delta T'_{\max} - \Delta T_{\max})(T + \Delta T_{\max})}{(T - \Delta T_{\max})\Delta T_{\max}}. \quad (2)$$

Из данных по модулям фирмы РМТ контактное сопротивление равно $2 - 2.5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см². Электропроводность материала σ_m в этом случае находится из электропроводности σ_H , измеренной по Харману с помощью соотношения

$$\sigma_m = \frac{\sigma_H}{1 - \frac{2\rho_c}{l} \sigma_H}, \quad (3)$$

где l – высота ветви, на которой производят измерения методом Хармана. Из-за контактного сопротивления приводимые на рисунке 1 данные по электропроводности занижены на 3 – 5 %. Соответственно занижены и данные по термоэлектрической эффективности.

Характеристики термоэлектрических модулей

Максимальная разность температур на термоэлементе будет соответствовать максимальной величине эффективности термоэлемента Z_{th} . В приближении температурно-независимых термоэлектрических параметров для ветвей термоэлемента, имеющих одинаковое сечение, условие подбора пар для достижения максимума Z_{th} дается соотношением [8]:

$$\sigma_n \kappa_n = \sigma_p \kappa_p. \quad (4)$$

Для сравнения характера зависимостей электропроводности материалов n - и p -типов на рисунке 5 приведены зависимости электропроводности при 300 и 320 К от абсолютной величины термоЭДС при 300 К.

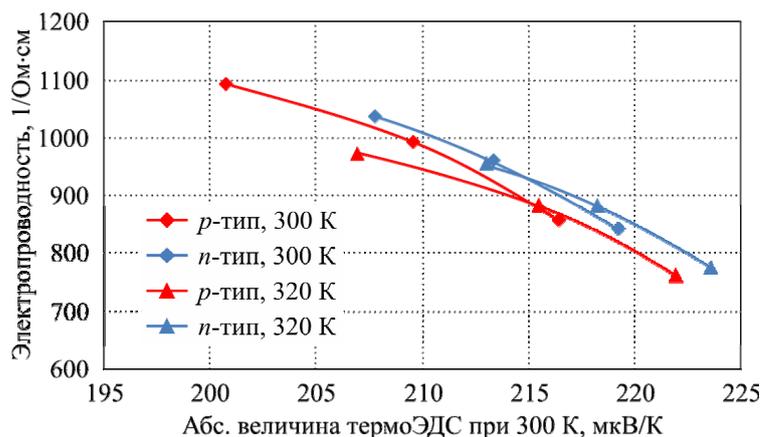


Рис. 5. Зависимость электропроводности от абсолютной величины термоЭДС при 300 К.

Из приведенных данных видно, что кривые для материалов *n*-типа расположены несколько выше соответствующих кривых для материалов *p*-типа. Т.е. материалы *n*-типа имеют большую удельную мощность по сравнению с материалами *p*-типа. Теплопроводность материалов *n*-типа также несколько больше теплопроводности материалов *p*-типа при одинаковых значениях термоЭДС. Причем у *n*-типа относительное превышение теплопроводности оказывается больше относительного превышения электропроводности, вследствие чего термоэлектрическая эффективность для материала *n*-типа оказывается меньше термоэлектрической эффективности материала *p*-типа. Но в целом, для удовлетворения условия (4) необходимо, чтобы термоэлемент образовывали материалы с близкими абсолютными величинами термоЭДС.

Однако температурные зависимости термоэлектрических параметров могут серьезно нарушить справедливость (4). Наиболее последовательно учет температурных зависимостей можно произвести методами оптимального управления [9]. Однако при таком расчете трудно проследить связь с уравнениями теплового баланса, используемыми при температурно-независимых термоэлектрических параметрах. Поэтому в расчете использовалась модель эффективных значений термоэлектрических параметров [10], что позволяет сохранить форму уравнения теплового баланса, которое при нулевом тепловом потоке на холодном конце ветви имеет вид:

$$\alpha_{c,eff,t} T_c I - \frac{1}{2} I^2 R_{c,eff,t} - K_{eff,t} = 0, \quad (5)$$

где T_c – температура холодного конца ветви, I – ток через ветвь, а

$$K_{eff,t} = \bar{K} = \frac{s}{\int_0^L \frac{dx}{\kappa(T_x)}}, \quad t = n, p, \quad (6)$$

где L – длина ветви, а s – площадь поперечного сечения ветви типа проводимости t ;

$$R_{c,eff,t} = \frac{2\bar{K}}{s^2} \int_0^L \rho(T_y) dy \int_y^L \frac{dx}{\kappa(T_x)}, \quad t = n, p; \quad (7)$$

$$\alpha_{c,eff,t} = \alpha(T_c) + \frac{\bar{K}}{s T_c} \int_0^L T_y \frac{d\alpha(T_y)}{dT} \frac{dT}{dy} dy \int_y^L \frac{dx}{\kappa(T_x)}, \quad t = n, p; \quad (8)$$

T_x, T_y – функции распределения температур вдоль ветвей термоэлемента. Сравнение результатов расчета методами [9] и [10], выполненное в работе [11] показало, что они одинаковы. Для того, чтобы воспользоваться формулами (4) – (8) необходимо знать распределение температур вдоль ветвей термоэлемента. Для этого надо предварительно решить уравнение теплопроводности, задавшись некими начальными граничными условиями, а затем методом последователь-

льных приближений найти при заданной температуре горячего конца ветви T_h минимально достижимую температуру T_c .

Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчета ΔT_{\max} для различных сочетаний пар n- и p-типов при температуре горячего конца термоэлемента $T_h = 300$ К

α_p при 300 К \ α_n при 300 К	200 мкВ/К	210 мкВ/К	216 мкВ/К
	$\Delta T_{\max}, \text{К}$		
– 208 мкВ/К	73.6(72.39)	74.5	74.6
– 213 мкВ/К	73.7	74.6(74.27)	74.9
– 219 мкВ/К	73.5	74.6	75.2(74.35)

Видно, что различия в ΔT_{\max} доходят до двух градусов, в то время как, исходя из среднего значения эффективности термоэлемента, они не должны превышать 0.3 К. Условие согласования ветвей по электрическим свойствам (4) при учете температурных зависимостей приобретает вид:

$$\sigma_{\text{eff } n} \kappa_{\text{eff } n} = \sigma_{\text{eff } p} \kappa_{\text{eff } p}, \quad (9)$$

где соответствующие значения удельных электропроводностей и теплопроводностей находятся из (6) и (7). В таблице 2 приведены расчетные значения параметра рассогласования ветвей δ

$$\delta = \frac{\sigma_{\text{eff } n} \kappa_{\text{eff } n}}{\sigma_{\text{eff } p} \kappa_{\text{eff } p}} - 1. \quad (10)$$

Таблица 2

Результаты расчета параметра рассогласования ветвей δ для различных сочетаний пар n- и p-типов

α_p при 300 К \ α_n при 300 К	200 мкВ/К	210 мкВ/К	216 мкВ/К
	$\delta, \%$		
–208 мкВ/К	–6.3	7.0	37
–213 мкВ/К	–16.1	–4.1	22.7
–219 мкВ/К	–32.6	–23.4	–1.5

Из таблицы видно, что идеально согласованная пара – это материалы с $\alpha_n = -219$ мкВ/К и $\alpha_p = 216$ мкВ/К, где и получается наибольшее значение ΔT_{\max} , согласно таблице 1. Диагональные элементы таблицы наилучшим образом согласованы. При этом абсолютная величина термоЭДС n-типа на несколько единиц превышает термоЭДС p-типа. Данные таблицы 1 согласуются с этими результатами. Таким образом, критерий близости абсолютных значений термоЭДС для пары ветвей термоэлемента является достаточно справедливым и удобным в практическом использовании.

Экспериментальная проверка совместимости пар ветвей термоэлементов проводилось путем прямого измерения ΔT_{\max} для модулей, специально собранных из ветвей с различными свойствами. Результаты измерений приведены также в таблице 1 в круглых скобках. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показывает достаточно хорошее совпадение результатов. Причем расчет правильно отражает экспериментально наблюдаемую тенденцию увеличения ΔT_{\max} с ростом абсолютных значений термоЭДС.

Выводы

Измерены методом Хармана температурные зависимости термоэлектрических параметров экструдированных термоэлектрических материалов, серийно производимых фирмой РМТ (Россия). Термоэлектрическая эффективность при 300 К составляла $(3.05 - 3.13) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для *p*-типа и $(2.83 - 2.87) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для *n*-типа. В отличие от кристаллических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы термоэлектрические свойства экструдированных материалов *n*- и *p*-типа заметно отличаются. Рассмотрение согласования в термоэлементе ветвей из таких материалов показывает, что условие близости абсолютных значений термоЭДС при комнатной температуре для пары ветвей термоэлемента является достаточно хорошим и удобным для практического применения.

Литература

1. Иванова Л.Д. Электрофизические свойства монокристаллов теллурида сурьмы, легированных селеном и висмутом / Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Ю.А. Сидоров // Неорг. Материалы. – 1999. – № 1. – С. 44 – 52.
2. Анизотропия свойств монокристаллов $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ / Кутасов В.А. [и др.] // ФТТ. – 1987. – Т. 29, № 10. – С. 3008 – 3011.
3. V.N. Abrutin, I.A. Drabkin, and L.B. Ershova, Curl Currents Occurrence in Homogeneous Isotropic Thermoelectric Elements, *Proc. of 5th European Conference on Thermoelectrics* (Odessa, September 10-12, 2007), pp. 163 – 165.
4. T.C. Harman, J.M. Honig, Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties, *J. Appl. Physics* 29, 1373 – 1375 (1959).
5. V. Abrutin, I. Drabkin, and V. Osvenski, Corrections Used when Measuring Materials Thermoelectric Properties by Harman Method, *Proc. of 2nd European Conference on Thermoelectrics* (Krakov, September 15-17, 2004).
6. D. Vasilevsky, N. Kukhar, S. Turenne, and R.A. Masur, Hot Extruded $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$ Alloys for Advanced Thermoelectric Modules, *Proc. of 5th European Conference on Thermoelectrics* (Odessa, September 10-12, 2007), pp. 64 – 67.
7. Экструдированные материалы твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы / Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина [и др.] // Термоэлектрики и их применение. – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 246 – 251.
8. Термоэлектрические охладители: [ред. Вайнер А.Л.]. – М.: Радио и связь, 1983. – 173 с.
9. Анатычук Л.И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов / Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк. – Черновцы: Прут, 1992.
10. Драбкин И.А. Основные энергетические соотношения для холодильной ветви с учетом температурных зависимостей термоэлектрических параметров / И.А. Драбкин, З.М. Дашевский // Термоэлектрики и их применение. – Санкт-Петербург. – 2000. – С. 292 – 297.
11. Драбкин И.А. Сравнение различных подходов к оптимизации однокаскадных термоэлектрических модулей / И.А. Драбкин, Л.Б. Ершова // Термоэлектрики и их применение. – Санкт-Петербург. – 2006. – С. 378 – 390.

Поступила в редакцию 04.06.2014.