

УДК 537.322.15

Барабаш В.А.¹, Глязер С.А.¹, Громов Г.Г.², Драбкін І.А.¹, Єршова Л.Б.¹, Молчанова С.А.¹

¹Товариство з обмеженою відповідальністю «Компанія РМТ»,
вул. Ларіна, 22Д, Нижній Новгород, 603152, Росія

²Державний науково-дослідний і проектний інститут рідкометалевої промисловості
(ВАТ «Гіредмет»), пров. Б. Толмачовський, 5, Москва, 119017, Росія

ПІДБІРКА ЕКСТРУДОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДІВ БІСМУТУ – СУРМИ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТА

Екструдовані термоелектричні матеріали різного типу провідності на основі халькогенідів бісмуту і сурми, як показують експериментальні дані, досить помітно відрізняються за своїми термоелектричними властивостями. У роботі розглянуті питання узгодження в термоелементі віток з таких матеріалів. Показано, що умова рівності абсолютних значень термоЕРС при кімнатній температурі є добрим критерієм узгодження матеріалів у термоелементі, що забезпечує максимальну різницю температур.

Ключові слова: екструдований термоелектричний матеріал, термоелемент, максимальна різниця 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 thermoEMF 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.

Вступ

Кристалічні халькогеніди сурми-бісмуту за своїми фізичними властивостями є анізотропними матеріалами. Їх характеристики в напрямку осі симетрії третього порядку і у перпендикулярному їй напрямку можуть відрізнятися в кілька разів. При конструюванні термоелементів з матеріалів на основі халькогенідів сурми-бісмуту, отриманих зонною плавкою проблем узгодження віток *n*- і *p*-типів не виникає, тому що термоелектричні характеристики віток, вирізаних з спрямованих кристалів у напрямку перпендикулярним тригональній осі (уздовж площин спайності) дуже близькі. Тому для узгодження віток досить взяти вітки різних типів з близькими значеннями електропровідності або термоЕРС.

При екструзії таких матеріалів утворюється деформаційна текстура, у якій більша частина зерен розташована таким чином, що їх тригональна вісь спрямована перпендикулярно осі екструзії. У кристалічних матеріалах *p*-типу відношення електропровідності в напрямку перпендикулярним тригональній осі до електропровідності в напрямку тригональної осі (анізотропія електропровідності) становить 2 – 2.5 [1, 2], анізотропія теплопровідності така ж, як і електропровідності; анізотропія термоЕРС відсутня. Це приводить до відсутності анізотропії термоелектричної ефективності. Тому, в екструдованих матеріалах *p*-типу при наявності ідеальних контактів між зернами, термоелектрична ефективність повинна бути такою, як і в монокристалі. У матеріалах *n*-типу анізотропія електропровідності близько 4, у той час як анізотропія теплопровідності 2. Анізотропія термоЕРС відсутня. Відмінність в анізотропії теплопровідності й

електропровідності приводить до того, що в екструдованих матеріалах лінії електричного струму і теплового потоку можуть локально не збігатися, що приведе до утворення вихрових струмів [3] і зниженню термоелектричної ефективності. Тому в екструдованих матеріалах термоелектрична ефективність матеріалів *n*-типу повинна бути меншою від термоелектричної ефективності матеріалів *p*-типу, і питання підбірки пар в термоелементі стає актуальним.

Термоелектричні параметри екструдованих матеріалів

Температурні залежності термоелектричних властивостей, вирощених фірмою РМТ екструдованих термоелектричних матеріалів, проводилися на установці DX8080 виробництва фірми РМТ. При вимірюванні використовувався шестипровідний метод Хармана [4,5]. Розміри зразків склали (довжина х ширина х висота) $2 \times 2 \times 1.6 \text{ мм}^3$. На торці зразків наносилися гальванічні антидифузійні покриття *Ni* за технологією, що застосовуються для серійного виробництва термоелектричних модулів.

Результати вимірювання наведено на рисунках 1-3.

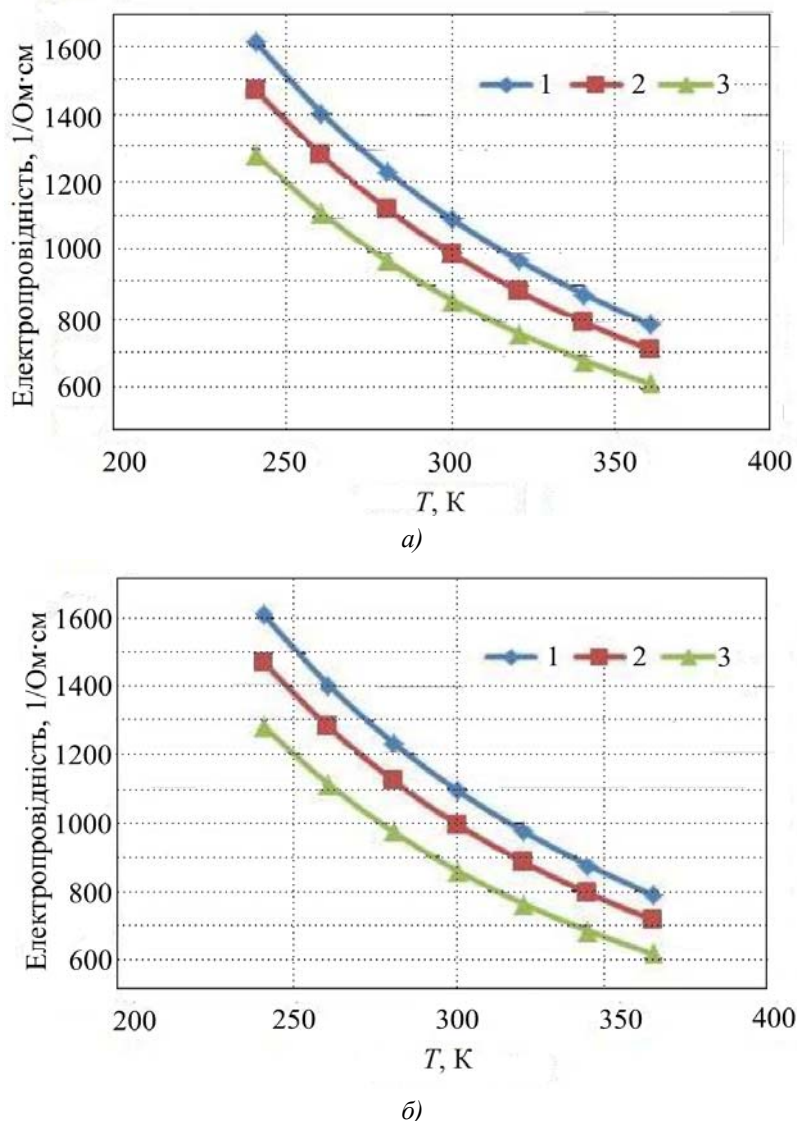


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності а) для $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ *p*-типу (1- $\alpha_{300} = 200 \text{ мкВ/К}$, 2 - $\alpha_{300} = 210 \text{ мкВ/К}$, 3 - $\alpha_{300} = 216 \text{ мкВ/К}$) і б) для $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{2.85}$ *n*-типу (1- $\alpha_{300} = -208 \text{ мкВ/К}$, 2 - $\alpha_{300} = -213 \text{ мкВ/К}$, 3 - $\alpha_{300} = -219 \text{ мкВ/К}$).

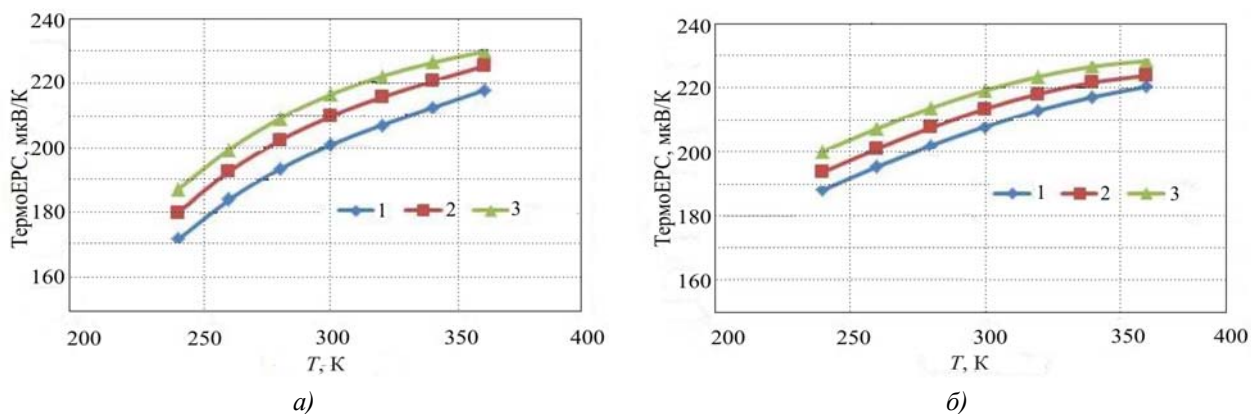


Рис. 2. Температурні залежності термоЕРС а) для $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ p-типу й б) для $Bi_2Se_{0.15}Te_{2.85}$ n-типу. Позначення ті ж, що і на рис.1.

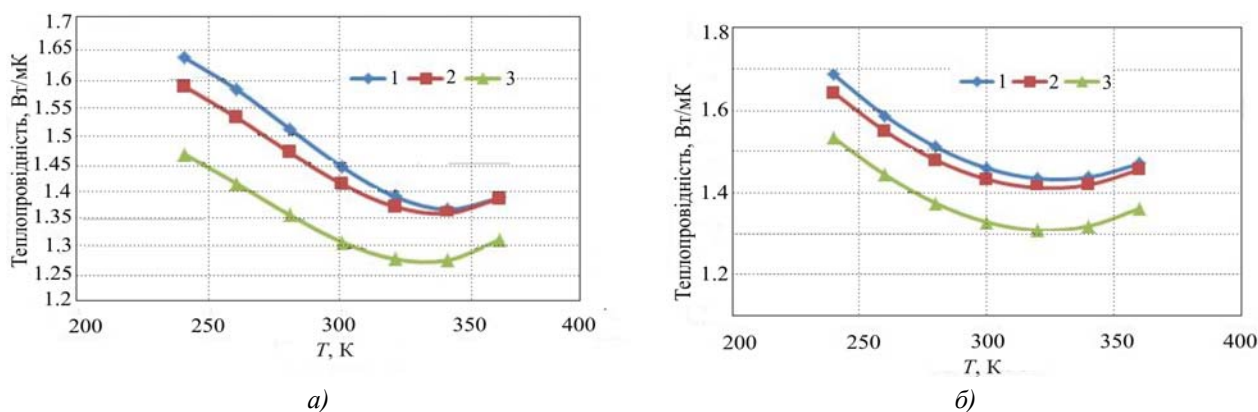


Рис. 3. Температурні залежності теплопровідності а) для $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ p-типу і б) для $Bi_2Se_{0.15}Te_{2.85}$ n-типу. Позначення ті ж, що і на рис. 1.

Температурні залежності термоелектричної ефективності наведено на рисунку 4.

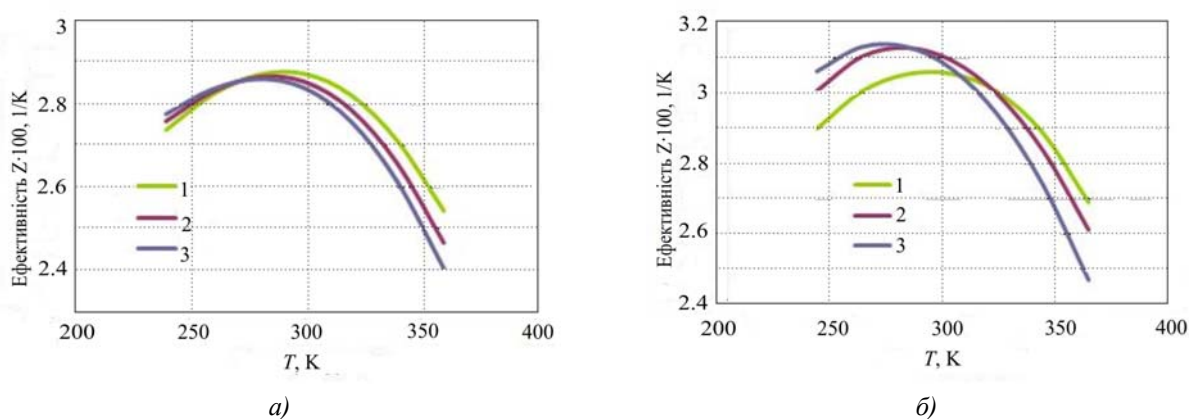


Рис. 4. Температурні залежності термоелектричної ефективності Z а) для $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ p-типу і б) для $Bi_2Se_{0.15}Te_{2.85}$ n-типу. Позначення ті ж, що і на рис.1.

Для досліджуваних зразків термоелектрична ефективність при 300 К становила $(3.05 - 3.13) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ для p-типу і $(2.83 - 2.87) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ для n-типу. Ці значення дещо нижчі для p-типу, ніж опубліковані в літературі [6,7], що може бути пов'язано з невеликим коефіцієнтом витяжки (≈ 10) в інструменті, що

використовується при екструзії. З рисунка видно, що при 300 К в матеріалі *n*-типу ефективність збільшується зі зростанням термоЕРС, а в матеріалі *p*-типу вона спочатку зростає, а потім падає. Середні значення ефективності термоелемента знаходяться в межах $(2.95 - 2.98) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Слід зазначити, що у нас також були зразки інших виробників. За результатами наших вимірювань, їх термоелектрична ефективність не перевищувала ефективність, отриману на наших зразках.

У вимірюваннях за методом Хармана контактний опір виявляється включеним у вимірюваний опір вітки. Здавалося, цим самим автоматично вирішується питання врахування контактного опору в термоелектричних процесах. Для температурно-незалежних термоелектричних параметрів це саме так, але насправді ситуація виявляється складнішою. Справа в тому, що температурне поле всередині вітки визначається, у тому числі, і Джоулевым теплом, що виділяється всередині вітки. А воно пов'язане з температурною залежністю електричного опору матеріалу без обліку контактного опору. Контактний опір проявляється лише в процесах тепловиділення на кінцях вітки. Тому при вимірюваннях методом Хармана, щоб вичленувати електропровідність матеріалу, необхідно попередньо визначити контактний опір.

Найбільш явно контактний опір проявляється в залежності ΔT_{max} від висоти вітки. Зручно оцінювати контактний ρ_c опір за зміною максимальної різниці температур для модулів з вітками різної висоти. Якщо при зміні висоти вітки від l до l' максимальна різниця температур змінюється від ΔT_{max} до $\Delta T'_{max}$, то в наближенні температурно-незалежних термоелектричних параметрів

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

де ρ – питомий опір матеріалу і

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

З інформації про модулі фірми РМТ контактний опір рівний $2 - 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Електропровідність матеріалу σ_m в цьому випадку визначається з електропровідності σ_H , вимірюваної за методом Хармана і вираховуваної зі співвідношення

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

де l – висота вітки, на якій проводились вимірювання методом Хармана. Із-за контактного опору, дані про який наведено на рис. 1, значення електропровідності занижені на 3-5%. Відповідно занижені і дані по термоелектричній ефективності.

Характеристики термоелектричних модулів

Максимальна різниця температур на термоелементі буде відповідати максимальній величині ефективності термоелемента Z_{th} . У наближенні температурно-незалежних термоелектричних параметрів для віток термоелемента, що мають однаковий переріз, умова підбірки пар для досягнення максимуму Z_{th} дається співвідношенням [8]:

$$\sigma_n K_n = \sigma_p K_p. \quad (4)$$

Для порівняння характеру залежностей електропровідності матеріалів n - і p -типів на рис. 5 наведені залежності електропровідності при 300 і 320 К від абсолютної величини термоЕРС при 300 К.

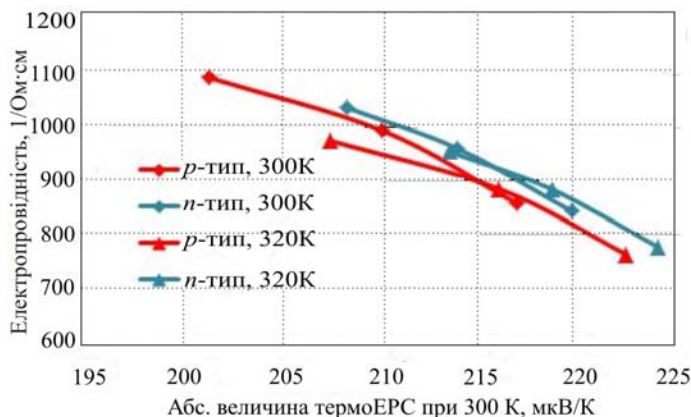


Рис. 5. Залежність електропровідності від абсолютної величини термоЕРС при 300 К.

З наведених даних видно, що криві для матеріалів n -типу розташовані трохи вище відповідних кривих для матеріалів p -типу. Тобто матеріали n -типу мають більшу питому потужність у порівнянні з матеріалами p -типу. Теплопровідність матеріалів n -типу також трохи більша теплопровідності матеріалів p -типу при однакових значеннях термоЕРС. Причому в n -типі відносне перевищення теплопровідності виявляється більшим відносного перевищення електропровідності, у результаті чого термоелектрична ефективність для матеріалу n -типу виявляється меншою від термоелектричної ефективності матеріалу p -типу. Але в цілому, для задоволення умови (4) необхідно, щоб термоелемент утворювали матеріали із близькими абсолютними величинами термоЕРС.

Однак, температурні залежності термоелектричних параметрів можуть серйозно порушити справедливність (4). Найбільш послідовно врахування температурних залежностей можна зробити методами оптимального керування [9]. Однак при такому розрахунку важко відстежити зв'язок з рівняннями теплового балансу, що використовуються при температурно-незалежних термоелектричних параметрах. Тому в розрахунку використовувалася модель ефективних значень термоелектричних параметрів [10], що дозволяє зберегти форму рівняння теплового балансу, яке при нульовому тепловому потоці на холодному кінці вітки має вигляд:

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

де T_c - температура холодного кінця вітки, I - струм через вітку, а

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

де L - довжина вітки, а s - площа поперечного перетину вітки типу провідності t .

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

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

T_x, T_y - функція розподілу температур уздовж вітки термоелемента. Порівняння результатів розрахунків методами [9] і [10] було виконано в роботі [11], яке показало, що вони дають однакові результати. Для того, щоб скористатися формулами (4) – (9) необхідно знати розподіл температур уздовж віток термоелемента. Для цього треба попередньо розв'язати рівняння теплопровідності, задавшись деякими початковими граничними умовами, а потім методом послідовних наближень знайти при заданій температурі гарячого кінця вітки T_h мінімально досягну температуру T_c .

Результати розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати розрахунків ΔT_{max} для різних комбінацій пар n - і p -типів при температурі гарячого кінця термоелемента $T_h = 300$ К.

α_p при 300 К	200 мкВ/ К	210 мкВ/ К	216 мкВ/ К
α_n при 300 К	ΔT_{max} , 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, що відмінність у ΔT_{max} доходить до двох градусів, у той час як, виходячи із середнього значення ефективності термоелемента вони не повинні перевищувати 0.3 К. Умова узгодження віток за електричними властивостями (4) при врахуванні температурних залежностей набуває вигляду:

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

де відповідні значення питомих електропровідностей і теплопровідностей вираховуються із (6) і (7). У табл. 2 наведені розрахункові значення параметра неузгодженості віток δ

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

Таблиця 2

Результати розрахунків параметра неузгодженості віток δ для різних комбінацій пар n - і p -типів.

α_p при 300 К	200 мкВ/К	210 мкВ/К	216 мкВ/К
α_n при 300 К	δ , %		
-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

З таблиці видно, що ідеально узгоджена пара - це матеріали з $\alpha_n = -219$ мкВ/ К і $\alpha_p = 216$ мкВ/К, де й виходить найбільше значення ΔT_{max} згідно з табл. 1. Діагональні елементи таблиці щонайкраще узгоджені. При цьому абсолютна величина термоЕРС n -типу більша на кілька одиниць термоЕРС p -типу. Дані табл. 1 узгоджуються з цими результатами. Таким чином, критерій близькості абсолютних значень термоЕРС для пари віток термоелемента є досить справедливим і зручним у практичному використанні.

Експериментальна перевірка сумісності пар віток термоелементів проводилася шляхом прямого вимірювання ΔT_{max} для модулів, спеціально зібраних з віток з різними параметрами. Результати вимірювання наведені також у табл. 1 у круглих дужках. Порівняння експериментальних і розрахункових даних показує досить добрий збіг результатів. Причому розрахунок правильно відображає тенденцію збільшення ΔT_{max} , яка спостерігалася експериментально, з ростом абсолютних значень термоЕРС.

Висновки

Виміряні методом Хармана температурні залежності термоелектричних параметрів екструдованих термоелектричних матеріалів, серійно вироблених фірмою РМТ (Росія). Термоелектрична ефективність при 300 К становила $(3.05 - 3.13) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для *p*-типу і $(2.83 - 2.87) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для *n*-типу. На відміну від кристалічних матеріалів на основі халькогенідів бісмуту і сурми термоелектричні параметри екструдованих матеріалів *n*- і *p*-типу помітно відрізняються. Розгляд узгоджень в термоелементі віток з таких матеріалів показує, що умова наближень абсолютних значень термоЕРС при кімнатній температурі для пари віток термоелемента є достньо доброю і зручною для практичних застосувань.

Література

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 $Bi_2Te_{3-x}Se_x$, В.А. Кутасов [и др.] // ФТТ, 1987 – т. 29, №10, С. 3008-3011.
3. Abrutin V.N., Drabkin I.A., Ershova L.B. Curl Currents Occurrence in Homogeneous Isotropic Thermoelectric Elements. Proc. of 5th European Conference on Thermoelectrics, Odessa, September 10-12, 2007, P. 163-165.
4. Harman T.C., Honig J.M. Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties, // J. Appl. Physics, **29**, P.1373- 1375, (1959).
5. Abrutin V., Drabkin I., Osvenski V. Corrections Used when Measuring Materials Thermoelectric Properties by Harman Method, Proc. of 2nd European Conference on Thermoelectrics, Krakov, September 15-17, 2004.
6. Vasilevsky D., Kukhar N., Turenne S., Masur R.A.. Hot Extruded $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ Alloys for Advanced Thermoelectric Modules, Proc. of 5th European Conference on Thermoelectrics, Odessa, September 10-12, P. 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. Вайнер А.Л., ред. Термоэлектрические охладители. А.Л. Вайнер // М., Радио и связь, 1983 – С.173.
9. Анатычук Л.И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк // Чернивы, «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.

Надійшла до редакції 4.06.2014