

ПОДВИЖНАЯ МЕДЬ В ВЕТВЯХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3

Коржуев М.А., Иванова Л.Д.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова (ИМЕТ) РАН,

Российская Федерация, Москва, 119991, Ленинский просп., д. 49,

E- mail: korzhuev@ultra.imet.ac.ru; ivanova@ultra.imet.ac.ru

Кристаллическую структуру узкозонного полупроводникового соединения - теллурида висмута Bi_2Te_3 ($E_g = 0.13$ eV при 300 К), принадлежащего к ромбоэдрической сингонии (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), можно представить в виде набора пятислойных слоев – *квинтетов* ($-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ -), чередующихся вдоль тригональной оси [1]. Слоистые кристаллы типа Bi_2Te_3 имеют анизотропию физических свойств, низкую решеточную теплопроводность κ_r , высокую термоэлектрическую добротность Z до $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, легко скалываются по плоскостям спайности (0001), между слоями могут быть интеркалированы быстро диффундирующие примеси- доноры ($M=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Li}$ и др.) [1-3].

В качестве материалов р- типа в термоэлементах обычно используют сплавы на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, в качестве материалов п- типа – сплавы на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ [1]. Ранее при введении $\sim 0,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ меди в образцы р- Bi_2Te_3 наблюдали конверсию типа электронной проводимости образцов ($p \rightarrow n$) [2]. Целью настоящей работы было использовать эффект конверсии для создания термоэлектрического модуля из исходных кристаллов р- типа. Необходимые ветви п- типа получали уже после сборки модуля путем насыщения материала медью методом автоэлектрохимического легирования (АЭХЛ) [2,3].

Эксперимент. Для экспериментов были использованы монокристаллы р- $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04}$, обладающие повышенными термоэлектрическими характеристиками ($Z_{\text{max}} \sim 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) [4]. Из материала был изготовлен термоэлектрический модуль (рис.1), состоящий из двух р- ветвей (3, 5). Модуль опускали в медь- проводящий электро-

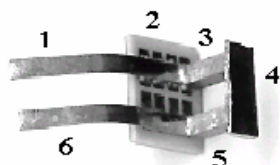


Рис.1. Конструкция использованного термоэлектрического модуля.

1, 6 - токоподводящие шины (медь, луженая оловом); 2 - теплопереход (BeO); 3, 5 – ветви ($1,7 \times 2,0 \times 6,0$ mm) из р- $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04}$; 4 – медная нелуженая коммутирующая пластина

лит (aq. CuSO_4), так чтобы электролит покрывал только легируемую ветвь (5) и нижнюю часть медной пластины (4, рис.1). Легирование материала происходило путем переноса меди от пластины (4) к образцу по действием э.д.с. E короткозамкнутой электрохимической ячейки $\text{Cu}/ \text{aq. CuSO}_4/ X$ (здесь X - легируемый материал). Насыщение образцов медью происходило исключительно быстро в результате суперионной проводимости меди в материале (коэффициент диффузии меди $\sim 10^{-4} \text{ см}^2/ \text{ с}$ при $T= 300$ К) [3] и заканчивалось по достижении состояния предельно насыщенного медью твердого раствора ($E= 0$) [2]. На различных стадиях процесса АЭХЛ методом микрозонда исследовали распределение термо-э.д.с. α по длине ветвей, термоэлектрическую добротность Z модуля измеряли методом Хармана. Определение эффекта охлаждения модуля (ΔT) производили в вакуумированном криостате в интервале температур 100- 300 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис.2 приведено распределение термо-э.д.с. $\alpha_{300 \text{ K}}$ вдоль легируемой ветви $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04} < \text{Cu} >$ в зависимости от времени АЭХЛ. Величину $\alpha_{300 \text{ K}}$ измеряли непосредственно после завершения

определенного этапа легирования. Из рис. 2 видно, что в процессе АЭХЛ исходный образец (кривая 1) испытывал конверсию электронной проводимости (кривые 2→3) и затем достигал состояния предельно насыщенного медью твердого раствора (кривая 4). Более равномерное распределение меди для результирующего состояния (кривая 4) связано с сопутствующими процессами гомогенизации образца.

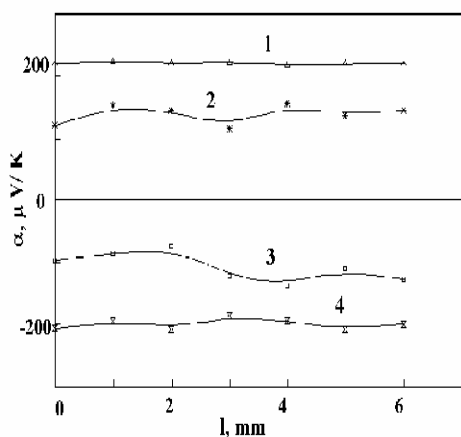


Рис.2. Распределение термо-э.д.с. $\alpha_{300\text{ К}}$ вдоль ветви $((\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04})\langle\text{Cu}\rangle$ в зависимости от времени АЭХЛ. t , мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 20; 4 – 1500.

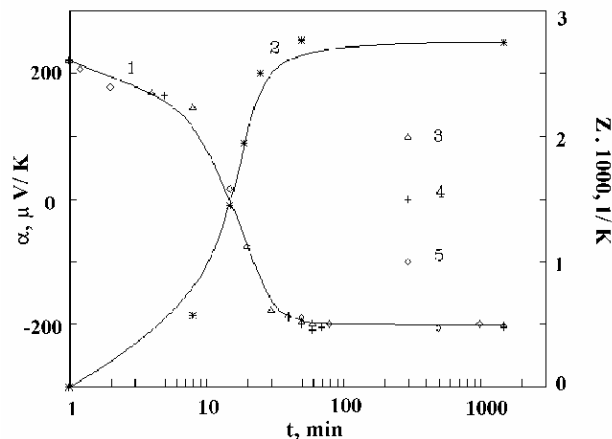


Рис.3. Зависимость термо-э.д.с. $\bar{\alpha}_{300\text{ К}}$ ветви $((\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04})\langle\text{Cu}\rangle$ (1) и термоэлектрической добротности модуля $Z_{300\text{ К}}$ (2) от времени АЭХЛ (3 – свободная ветвь; 4 – ветвь в составе модуля; 5 – ветвь из Bi_2Te_3 [2]).

На рис. 3. приведены зависимости термо-э.д.с. $\bar{\alpha}_{300\text{ К}}$ легируемой ветви $((\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04})\langle\text{Cu}\rangle$ (1) и термоэлектрической добротности модуля $Z_{300\text{ К}}$ (2) от времени АЭХЛ. Из рис.3 видно, что в процессе АЭХЛ величина термо-э.д.с. $\alpha_{300\text{ К}}$ материала изменяла свое значение на обратное (кривая 1), при этом величина термоэлектрической добротности модуля (рис.1) возрастала, достигая значений $Z_{\text{max}} \sim 2,8-2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для состояний, близких к предельному насыщению образцов медью (кривая 2). Кинетика процессов АЭХЛ для образцов $((\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04})\langle\text{Cu}\rangle$ при этом существенно не отличалась для свободной ветви и ветви в составе модуля (точки 3 и 4), равно как и от образцов $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)\langle\text{Cu}\rangle$ такого же размера (точки 3,4 и 5) [2,3].

В интервале $T = 100-300\text{ К}$ был исследован перепад температур ΔT , даваемый модулем (рис.1) с ветвью п- $((\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04})\langle\text{Cu}\rangle$, предельно насыщенного медью при комнатной температуре (кривая 4, рис.4). Величина оптимального рабочего тока модуля составляла $I_0 = 2,1-2,7\text{ А}$. Для сравнения на рис.4 приведены также данные, полученные нами для стандартного модуля, собранного из ветвей п- и р- типа, характеристики которых были близки к характеристикам ветвей исследованного модуля (табл.). Величину термоэлектрической добротности модулей (рис.4) рассчитывали по экспериментальным значениям ΔT из соотношения $\Delta T = Z \cdot T_{\text{хол}}^2 / 2$ [1] (кривые 1 и 2), либо по температурным зависимостям свойств - термо-э.д.с. α , электрической проводимости σ и теплопроводности κ [4] из соотношения $Z = \alpha^2 \sigma / 2\kappa$ (точки Δ и \square) [1].

Из рис.4 видно, что полученный модуль (рис.1) имеет достаточно высокие термоэлектрические характеристики, близкие к характеристикам модуля сравнения: $\Delta T = 69,6\text{ К}$ при

Таблица

Характеристики материалов ветвей исследованного модуля и модуля сравнения ($T = 300 \text{ K}$)

Модуль	Материал	α , $\mu\text{V/K}$	σ , Cm/cm	κ 103, $\text{W}/(\text{cm. K})$	Z 03, $1/1\text{K}$
Исследованный в работе	n- $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04}<\text{Cu}>$	-208	~ 700	$\sim 11,0$	$\sim 2,8$
	p- $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3)_{0,96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04}$	220	715	11,0	3,1
Сравнения	n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$	-186	1504	17,5	2,97
	p- $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$	188	1261	17,2	2,59

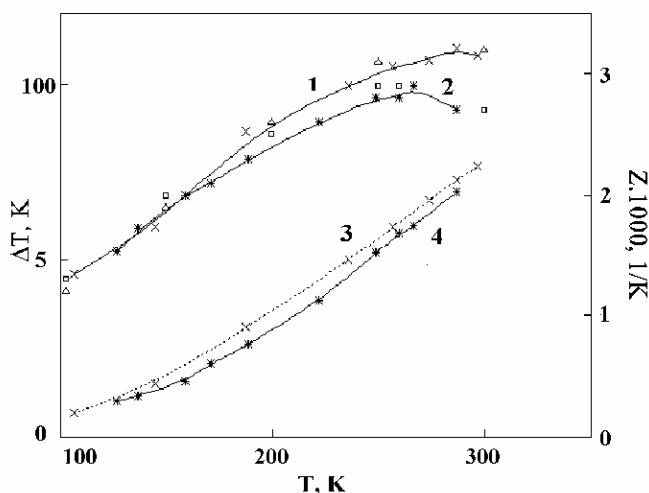


Рис.4. Термоэлектрическая добротность Z (1,2) и перепады температур ΔT (3,4), даваемые модулем сравнения (табл.) (1,3) и исследованным в работе модулем (рис.1) (2, 4). Точки Δ и \square - у кривых 1 и 2 – расчет Z исходя из температурных зависимостей α , σ и κ

температуре горячего спая $T_0 = 297 \text{ K}$ и максимум $Z_{\max} \sim 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, несколько смещенный в сторону низких температур из-за большей величины α (кривые 1-4, рис.4, табл.) [4].

Заключение. Таким образом, в настоящей работе показано, что термоэлектрический модуль на основе слоистых кристаллов типа Bi_2Te_3 может быть собран исходя только из материалов p- типа проводимости. Необходимые ветви p- типа проводимости получали уже после сборки модуля путем насыщения материала медью, приводящей к конверсии типа электронной проводимости образцов ($p \rightarrow n$). Насыщение производили путем автоэлектрохимического легирования (АЭХЛ) [2], которое представляет собой саморегулирующийся электрохимический процесс, позволяющий получать предельно насыщенные медью твердые растворы на основе слоистых кристаллов типа Bi_2Te_3 . Полученный таким образом термоэлектрический модуль имел высокие характеристики, близкие к термоэлектрическим характеристикам модулей, собранным из лучших материалов p- и n- типа проводимости [4]. Описанная методика АЭХЛ позволяет также производить оптимизацию характеристик модулей в процессе их разработки и корректировку характеристик уже собранных модулей с целью увеличения их термоэлектрической эффективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320с
- [2] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н., Банкина В.Ф. Физика и химия обработки материалов, №3, 121 (1989); №4, 134 (1990); № 4, 115 (1995).
- [3] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. ФТП, 25, 2141 (1991).
- [4] Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Поликарпова Н.В., Смирнова Е.И. Неорганические материалы, 33, 669 (1997); 37, 149 (2001).