

06.2

Изменение параметров ветвей термоэлементов на основе халькогенидов висмута и сурьмы при интеркаляции подвижной меди

© М.А. Коржуев, Л.Д. Иванова

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

РАН, Москва

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

Поступило в Редакцию 19 сентября 2005 г.

Эффект конверсии типа проводимости ($p \rightarrow n$), наблюдавшийся ранее при интеркаляции подвижной меди в слоистые кристаллы на основе халькогенидов Bi и Sb, использован для создания термоэлектрического модуля из исходных кристаллов p -типа проводимости. Необходимые ветви n -типа проводимости получали уже после сборки модуля путем насыщения материала медью методом автоэлектрохимического легирования (АЭХЛ). Рассмотрены возможности метода АЭХЛ для оптимизации характеристик n - и p -ветвей модулей путем введения небольших количеств подвижной меди в материал.

PACS: 84.60.Rb

Введение. Кристаллическую структуру узкозонного полупроводникового соединения — теллурида висмута Bi_2Te_3 ($E_g = 0.13$ eV при 300 K), 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_p , высокую термоэлектрическую добротность Z до $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, легко скальваются 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 p -типа в термоэлементах обычно используют сплавы на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Sb}_2\text{Te}_3$, в качестве материалов n -типа — сплавы на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [1]. Ранее при введении $\sim 0.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

меди в образцы $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ наблюдали конверсию типа электронной проводимости образцов ($p \rightarrow n$) [2]. Целью настоящей работы было использовать эффект конверсии для создания термоэлектрического модуля из исходных кристаллов p -типа. Необходимые ветви n -типа получали уже после сборки модуля путем насыщения материала медью методом автоэлектрохимического легирования (АЭХЛ) [2,3].

Эксперимент. Для эксперимента были использованы монокристаллы $p\text{-}(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}$ ($Z_{\text{max}} \sim 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 300 К) [4]. Из материала был изготовлен термоэлектрический модуль, состоящий из двух p -ветвей ($1.7 \times 2.0 \times 6.0 \text{ mm}$), токоподводящих шин (медь, луженая оловом), теплоперехода (ВеО) и медной нелуженой коммутирующей пластины. Модуль опускали в медьпроводящий электролит (aq. CuSO_4), так чтобы электролит покрывал только легируемую ветвь и часть коммутирующей пластины. Легирование материала происходило путем переноса меди от коммутирующей пластины к образцу под действием э.д.с. E короткозамкнутой электрохимической ячейки $\text{Cu/aq. CuSO}_4/\text{X}$ (здесь X — легируемый материал). Насыщение образцов медью происходило исключительно быстро в результате суперионной проводимости меди в материале (коэффициент диффузии меди $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ при $T = 300 \text{ K}$) [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 (ΔT) производили в вакуумированном криостате в интервале температур 100–300 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены зависимости термо-э.д.с. $\bar{\alpha}_{300\text{K}}$ 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 $Z_{300\text{K}}$ (2) от времени АЭХЛ. Из рис. 1 видно, что в процессе АЭХЛ величина термо-э.д.с. $\alpha_{300\text{K}}$ материала испытывала конверсию (кривая 1), при этом величина термоэлектрической добротности модуля Z , достигая значений $Z_{\text{max}} \sim 2.8\text{--}2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 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].

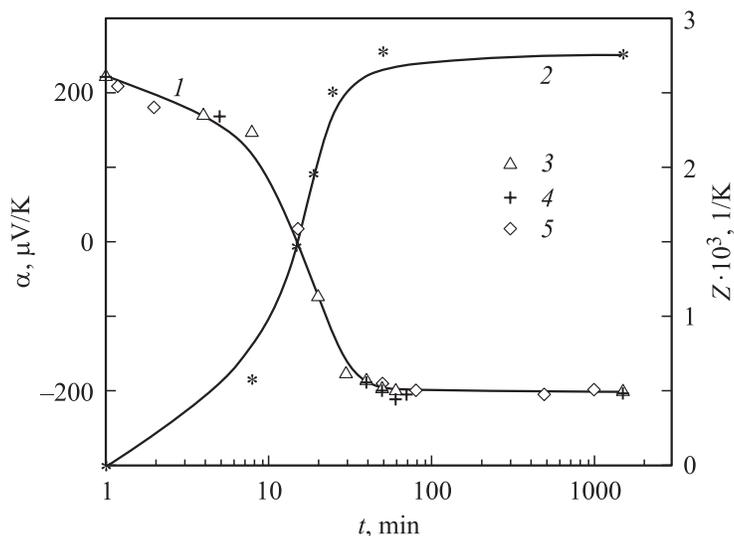


Рис. 1. Зависимость термо-э.д.с. $\bar{\alpha}_{300\text{K}}$ ветви $((\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04})$ (Cu) (1) и термоэлектрической добротности модуля $Z_{300\text{K}}$ (2) от времени АЭХЛ (3 — свободная ветвь; 4 — ветвь в составе модуля; 5 — ветвь сравнения из Bi_2Te_3 [2]).

В интервале $T = 100\text{--}300\text{ K}$ был исследован перепад температур ΔT , даваемый модулем с ветвями p - $((\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04})$ и n - $((\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96}+(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04})$ (Cu), предельно насыщенной медью при комнатной температуре (кривая 4, рис. 2). Величина оптимального рабочего тока модуля составляла $I_0 = 2.1\text{--}2.7\text{ A}$. Для сравнения на рис. 2 приведены также данные, полученные нами для стандартного модуля, собранного из ветвей n - и p -типа (см. таблицу). Величину термоэлектрической добротности модулей (рис. 2) рассчитывали по экспериментальным значениям ΔT из соотношения $\Delta T = ZT_c^2/2$ [1] (кривые 1 и 2) либо по температурным зависимостям свойств — термо-э.д.с. α , электрической проводимости σ и теплопроводности κ [4] из соотношения $Z = \alpha^2\sigma/\kappa$ (точки Δ и \square) [1].

Из рис. 2 видно, что полученный модуль имеет достаточно высокие термоэлектрические характеристики, близкие к характеристикам модуля сравнения: $\Delta T = 69.6\text{ K}$ при температуре горячего спая $T_0 = 297\text{ K}$

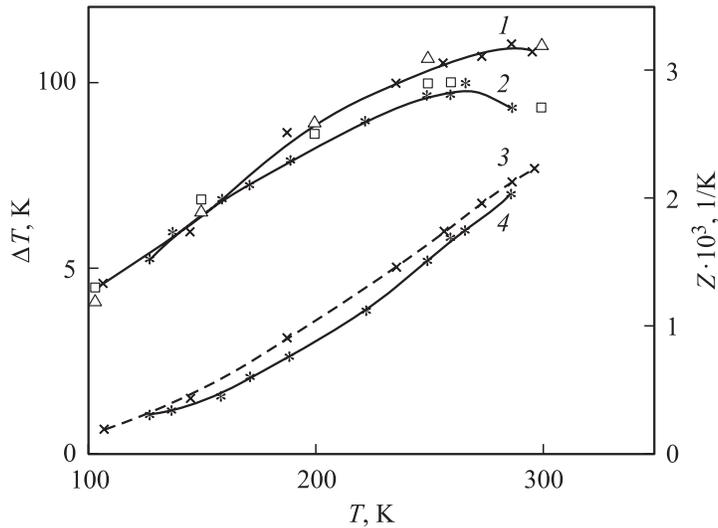


Рис. 2. Термоэлектрическая добротность Z (1, 2) и перепады температур ΔT (3, 4), даваемые модулем сравнения (см. таблицу) (1, 3) и исследованным в работе модулем (рис. 1) (2, 4). Точки Δ и \square у кривых 1 и 2 — расчет Z исходя из температурных зависимостей α , σ и κ .

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. работы [4]).

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

Модуль	Материал	α , $\mu\text{V/K}$	σ , Cm/cm	$\kappa \cdot 10^3$, $\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$	$Z \cdot 10^3$, $1/\text{K}$
Исследо- ванный в работе	$n\text{-}((\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96} + (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04})\langle\text{Cu}\rangle$	-208	~ 700	~ 11.0	~ 2.8
	$p\text{-}((\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96} + (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04})$	220	715	11.0	3.1
Сравне- ния	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$	-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

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 n -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, собранных 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. 320 с.
- [2] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. // Физика и химия обработки матер. 1992. № 1. С. 132–138.
- [3] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 12. С. 2141–2149.
- [4] Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Поликарпова Н.В., Смирнова Е.И. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. В. 6. С. 669–673.