

06.2;12

© 1994

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО АЗОТА

*В.Л.Кузнецов, М.В.Ведерников,
П.Яндль, У.Биркхольц*

Термоэлектрическая эффективность базовых термоэлектрических материалов на основе соединений $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ n - и p -типов резко уменьшается с понижением температуры при $T < 150$ К. Известен только один высокоэффективный материал для этих и более низких температур — твердый раствор $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ n -типа. Однако отсутствие достаточно эффективного материала для положительной ветви термоэлемента сдерживает использование термоэлектрического охлаждения для области температур ниже 150 К. Согласно А.Ф. Иоффе [1], термоэлектрическая добротность термоэлемента Z_{np} определяется формулой:

$$Z_{np} = \frac{(S_n - S_p)^2}{[(\kappa_n \rho_n)^{1/2} + (\kappa_p \rho_p)^{1/2}]^2},$$

где S_i , κ_i , ρ_i — термоЭДС, теплопроводность и удельное электросопротивление материала n - и p -ветвей. Формула показывает, что при низкой добротности p -ветви добротность термоэлемента будет значительно ниже добротности n -ветви. Открытие высокотемпературных сверхпроводящих материалов позволяет решить эту проблему путем использования их в качестве второй ветви в паре с $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. В статье [2] детально рассмотрено это предложение, описано первое экспериментальное осуществление термоэлемента с пассивной ВТСП-ветвью и показано существенное улучшение параметров термоэлемента при замене менее эффективной положительной полупроводниковой ветви на пассивную сверхпроводящую ветвь. В настоящей работе представлены результаты исследования предельно достижимых характеристик термоэлемента с пассивной ВТСП-ветвью.

Наиболее эффективным термоэлектрическим материалом отрицательного типа проводимости при температурах ниже 150 К являются монокристаллы твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [3–5]. Согласно [5], максимальная термоэлек-

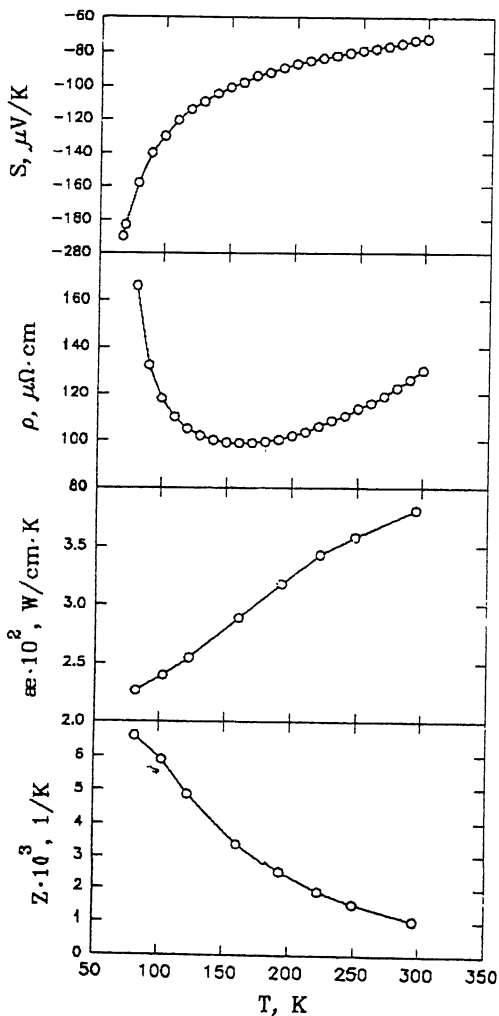


Рис. 1. Температурные зависимости термо-ЭДС S , удельного сопротивления ρ , теплопроводности κ и термоэлектрической добротности Z монокристалла $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ вдоль тригональной оси.

трическая добротность при 80 К достигается для состава $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ в направлении тригональной оси: $Z = 6.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. При приложении магнитного поля 0.1–0.15 Тл в направлении биссекторной оси на 50–60% одновременно возрастают термоЭДС и удельное сопротивление при небольшом уменьшении теплопроводности. Благодаря этому Z увеличивается до $11 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [5].

В настоящей работе материалом для активной ветви служил монокристаллический образец состава $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. Кристалл был выращен методом горизонтальной зонной плавки. Для устранения концентрационного переохлаждения и достижения высокой однородности кристалла использовали печь с подвижным эллипсоидным зеркалом [6]. Температурный градиент в расплавленной зоне составлял 40 К/см, ширина зоны не превышала 1–1.5 см. Температурные зависимости термоэлектрических свойств кристалла вдоль тригональной оси представлены на рис. 1. Добротность материала при 80 К без магнитного поля достигает $6.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и имеет тенденцию к возрастанию при дальнейшем уменьшении температуры.

В качестве материала пассивной ветви использовали образцы висмутовых сверхпроводников, которые обладают в 2–3 раза меньшей удельной теплопроводностью ($\kappa = 0.7 - 1.3 \text{ Вт/м} \cdot \text{K}$ [7]) по сравнению с иттриевой керамикой. Поликристаллические образцы состава $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ получены методом прямого индукционного плавления в холодном контейнере с последующим быстрым охлаждением расплава. Критическая температура материала составляет 87 К, критическая плотность тока при 77 К на уровне чувствительности 1 мкВ/см в отсутствие магнитного поля равна $j_c = 120 \text{ А/см}^2$. Возможность использования в термоэлементе сверхпроводниковой ветви со сравнительно низкой величиной критической плотности тока проанализирована в работе [2].

Был изготовлен термоэлемент $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{-BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ с расположением ветвей в одну линию. Благодаря такой геометрии, предложенной в [7], пассивная ветвь выносится из области сильных магнитных полей. Кроме этого, для уменьшения напряженности рассеянного магнитного поля использовали магнитные экраны, представляющие собой пластины из ВТСП-материала $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$, расположенные в непосредственной близости от пассивной ветви. Длина активной ветви равнялась 8 мм, пассивной — 12 мм, площадь сечения 0.11 и 0.014 см^2 соответственно. Для повышения добротности ветви $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ использовали ферритовые постоянные магниты. Магнитная система, а также магнитные экраны имели хороший тепловой контакт с основанием ячейки. Напряженность магнитного поля на ветви $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ составляла 0.14 Тл, на ветви $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ напряженность рассеянного магнитного поля изменялась по длине ветви от 0.02 до 0.003 Тл.

Параметры термоэлемента измеряли в небольшой вакуумированной ячейке, целиком погруженной в жидкий азот. Температуру горячего и холодного концов термоэlemen-

T_{hot} , К	B , Т	$\Delta T_{\text{exp}}^{\text{max}}$, К	$\Delta T_{\text{calc}}^{\text{max}}$, К	$Z_{\text{exp}} \cdot 10^3$, К ⁻¹	$Z_{\text{calc}} \cdot 10^3$, К ⁻¹
78.5	0	13.4	13.6	6.3	6.5
78.3	1.4	16.4	—	8.5	—

та измеряли термопарами медь — константан с диаметром медной ветви 0.02 мм, константановой — 0.1 мм, спаи свободных концов измерительных термопар помещали в жидкий азот. Погрешность определения перепада температуры на термоэлементе 0.1 К.

Экспериментально измеренные и расчетные характеристики термоэлемента представлены в таблице.

Величины термоэлектрической добротности Z_{exp} рассчитаны из экспериментальных значений $\Delta T_{\text{exp}}^{\text{max}}$, Z_{calc} вычисляли из свойств материала n -ветви с учетом контактных сопротивлений, тепловых потерь и тепловой нагрузки измерительной термопары, $\Delta T_{\text{calc}}^{\text{max}}$ получена из Z_{calc} . Поскольку мы не измеряли характеристики монокристалла $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ в магнитном поле, то рассчитать Z_{calc} и $\Delta T_{\text{calc}}^{\text{max}}$ в магнитном поле не представлялось возможным.

Экспериментально полученный результат для случая $B = 0$ очень близок к расчетной величине. Это позволяет считать, что удалось реализовать предельные возможности термоэлектрического охлаждения в области температур вблизи 77 К для современных термоэлектриков. Для случая ненулевого магнитного поля экспериментально полученная величина снижения температуры на термоэлементе ΔT несколько меньше расчетной: это следует из сравнения указанной в таблице экспериментальной величины $Z_{\text{exp}} = 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ с упомянутой величиной $Z = 11 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при 77 К из [5]. Это может быть связано с влиянием магнитного поля на сверхпроводящую ветвь, переходом ее в промежуточное состояние и выделением на ней джоулевой теплоты.

Большой интерес представляют возможности термоэлектрического охлаждения при еще более низких температурах, чем 77 К. Поэтому нами были проведены измерения параметров термоэлемента при варьировании температуры горячего спая. Снижение температуры достигалось откачкой паров жидкого азота. Результаты экспериментов представлены на рис. 2. На рисунке изображены зависимости максимального перепада температуры и добротности термоэлемента от температуры горячего спая. Повышение добротности термоэлемента при снижении температуры может быть объяснено возможным возрастанием Z активной ветви $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ при $T < 80 \text{ К}$, а также увеличением кри-

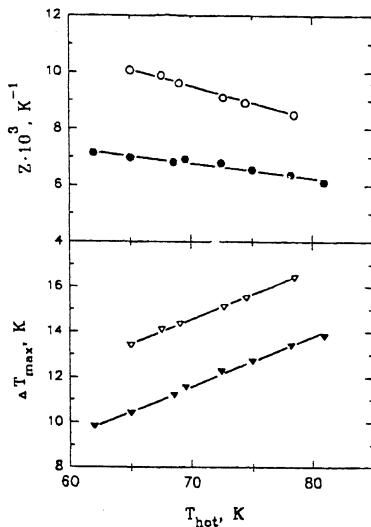


Рис. 2. Зависимость термоэлектрической добротности Z и максимального перепада температуры ΔT_{max} на термоэлементе от температуры горячего спая в нулевом магнитном поле (четыре точки) и в поле $B = 0.14$ Т (светлые точки).

тической плотности тока пассивной ветви при снижении ее температуры.

В 1993 г. опубликована статья [9], в которой описан эксперимент, аналогичный нашему. Однако величина ΔT_{max} , достигнутая в [9], значительно уступает величине, достигнутой в [2], и результату настоящей работы.

Список литературы

- [1] Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. М.-Л., 1957.
- [2] Кузнецов В.Л., Ведерников М.В., Дитман А.В., Мелех Б.Т., Бурков А.Т. // Сверхпровод. физ. хим. техн. 1991. Т. 4. N 3. С. 616-625.
- [3] Wolfe R., Smith G.E. // Appl. Phys. Lett. 1962. V. 1. N 1. P. 5-11.
- [4] Smith G.E., Wolfe R.J. // Appl. Phys. Lett. 1962. V. 33. N 3. P. 841-846.
- [5] Yim W.M., Amith A. // Sol. St. Electron. 1972. V. 15. N 10. P. 1141-1165.
- [6] Jandl P. Proceedings of Eleventh International Conference on Thermoelectrics, Arlington (Texas), США 1992. P. 254.

- [7] *Кириченко Ю.А., Русанов К.В., Тюрин Е.Г.* // Сверхпровод. физ. хим. техн. 1990. Т. 3. № 7. С. 1385-1409.
- [8] *Goldsmid H.J., Gopinathan K.K., Matthews D.N., Taylor K.N.R., Baird C.A.* // J. Phys. D. 1988. V. 21. N 2. P. 344-348.
- [9] *Fee M.G.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 10. P. 1161-1163.

Физико-технический
институт им.А.Ф. Иоффе,
С.-Петербург

Институт прикладной физики,
Университет Карлсруэ,
ФРГ

Поступило в Редакцию
1 июля 1994 г.

