

05.2; 12

© 1992

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР НИЖЕ 150 К

В.А. Кутасов, М.В. Ведерников,  
П.П. Константинов, Ю.И. Агеев,  
Г.Т. Алексеева, Л.Н. Лукьянова,  
Ю.И. Равич, М.И. Федоров

Термоэлектрические материалы на основе  $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$  используются для целей термоэлектрического охлаждения в области комнатной температуры достаточно давно, но систематические исследования по оптимизации их термоэлектрической добротности  $Z$  для температур ниже 200 К практически не проводились [1]. В самые последние годы в связи с открытием высокотемпературных сверхпроводников актуальной стала задача охлаждения до температур 80–150 К без использования жидкого азота. Данная работа выполняется с целью исследования возможности максимального охлаждения в этой области температур с помощью термоэлектрического охладителя, использующего специально разработанные термоэлектрические материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. Представленные ниже результаты составляют первый этап – разработку материалов и создание охладителя для температур ниже 150 К.

Температурная зависимость  $Z$  анализировалась с помощью известного соотношения

$$ZT \sim \beta = \text{const} (m^*/m)^{3/2} \mu_0 \alpha_p^{-1} T^{5/2} \quad (1)$$

(где  $m^*$  и  $\mu_0$  – эффективная масса и подвижность носителей заряда,  $m$  – масса свободного электрона,  $\alpha_p$  – теплопроводность кристаллической решетки) на основании температурных зависимостей электропроводности  $\sigma$ , коэффициента термоэдс  $\alpha$  и теплопроводности  $\kappa$  с учетом эффективного параметра рассеяния носителей заряда [2].

При рассмотрении температурных зависимостей  $\alpha$  и  $\sigma$  твердых растворов  $n-Bi_{2-x}Te_{3-y}Se_y$  был сделан вывод об изменении характера температурной зависимости  $m^*$  по сравнению с таковым в  $Bi_2Te_3$  [3]. Наблюдавшееся уменьшение  $m^*$  с ростом температуры (в определенном температурном интервале) обуславливает ослабление температурной зависимости величины  $(m^*/m) \mu_0 \sim T^{-f}$  в твердых растворах по сравнению с  $Bi_2Te_3$  ( $f = 3/2$ ).

Температурная зависимость  $\alpha_p$  в твердых растворах  $n-Bi_{2-x}Te_{3-y}Se_x$  ослабляется по сравнению с зависимостью  $\alpha_p \sim T$ , характер-

ной для трехфазных процессов рассеяния и наблюдающейся лишь в нелегированном  $Bi_2Te_3$ . Таким образом в твердых растворах  $n$ -типа на основе  $Bi_2Te_3$  может быть реализована зависимость  $\beta \sim T^s$ , где  $s < 2$ , что при понижении температуры приводит к увеличению  $z$  по сравнению с  $Bi_2Te_3$ , в котором  $\beta \sim T^2$  [1].

Для смещения максимума  $z$  в область температур ниже комнатной необходимо, уменьшая концентрацию носителей заряда, приближать ее к оптимальной для заданного интервала температур. В настоящей работе эта задача была решена с помощью введения в расплав избыточного  $Te$  по отношению к стехиометрическому составу  $Bi_{2-x}Te_{2.7}Se_{0.3}$ . Концентрация носителей составила  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , величина коэффициента термоэдс  $\alpha = 300\text{--}310 \frac{\mu\text{В}}{\text{К}}$  при 300 К. Как видно из рис. 1, величина  $z_{\text{max}}$  сдвигается в область 240–250 К, среднее значение  $z = 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  в интервале температур 140–220 К.

Проблемы оптимизации состава материалов  $p$ -типа для температур ниже 200 К, несмотря на значительное число работ [4–6], нельзя считать окончательно решенными. В [6] показано, что для нелегированных составов  $p$ - $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$  при  $x < 1.5$  имеется область составов, где наряду с уменьшением  $m^*$  наблюдается также и уменьшение ширины запрещенной зоны. Поэтому можно предположить в данной области  $x$  увеличение  $\mu_0$  при оптимальной концентрации носителей заряда, по сравнению с  $\alpha = 1.5$ . Поскольку для случая акустического механизма рассеяния носителей заряда  $\mu_0 \sim m^{*-3/2}$ , то возможно увеличение параметра  $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$ .

Образцы  $p$ - $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$  ( $x < 1.5$ ) в данной работе были получены методом направленной кристаллизации. Для получения оптимальной концентрации носителей часть атомов  $Te$  замещалась атомами  $Se$  (не более 3 ат. % [7]), что в соответствии с [8] увеличивает полярность связей и уменьшает вероятность образования антиструктурных дефектов и, следовательно, приводит к уменьшению концентраций носителей заряда. Введение сверхстехиометрического  $Te$  обеспечивало дополнительное снижение концентрации носителей, так что в области комнатной температуры наблюдалась смешанная проводимость. На полученных образцах из измерений температурных зависимостей  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $z$  было показано: 1) максимум коэффициента мощности ( $\alpha^2 \beta$ ) сдвинут в область температур 140–150 К по сравнению с 190–200 К на образцах с  $x = 1.5$ ; 2) температурные зависимости  $z_p$  оказываются очень близкими для образцов с  $x = 1.5$  и  $x < 1.5$ . Таким образом, температурные зависимости оказываются при  $x < 1.5$  смещенными в область более низких температур. На рис. 1 приведены зависимости  $z$  ( $T$ ) для образца с  $x = 1.5$  (кривая 3) и для двух образцов с  $x < 1.5$  (кривые 4, 5), из которых образцы, представленные кривой 4, были использованы для двух низкотемпературных каскадов термоэлектрического охладителя. В интервале температур 140–220 К средние значения  $z$  составляют для образцов 4 и 5  $2.25 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  и  $2.84 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  соответственно.

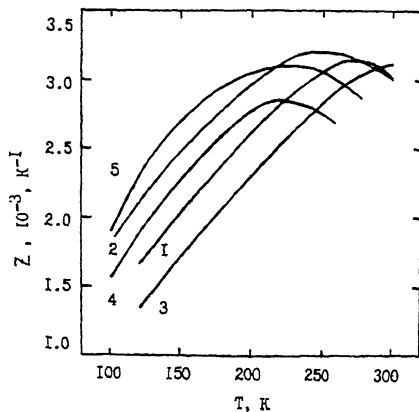


Рис. 1. Температурная зависимость термоэлектрической добротности материалов  $n$ - (1, 2) и  $p$ -типа (3-5).

1, 3 - материалы, оптимизированные для области комнатной температуры; 2, 4, 5 - оптимизированные материалы для температур  $< 200$  К.

Из материалов на основе твердых растворов  $p$ - и  $n$ -типа (рис. 1) был изготовлен однокаскадный термоэлемент, на котором измерялась зависимость максимальной разности температур  $\Delta T_M$  от температуры горячего спае  $T_H$ . При  $T_H = 150$  К величина  $\Delta T_M = 19$  К (рис. 2), что на 3 К больше величины  $\Delta T_M$ , известной из литературных данных [9].

Для достижения температуры  $< 150$  К был изготовлен 4-х каскадный термоэлектрический охладитель, в двух „холодных“ каскадах которого использовались материалы, описанные выше. Для того, чтобы избежать создания мощных каскадов предварительного охлаждения от комнатной температуры до  $T \approx 220-230$  К, в данной работе для поддержания температуры 225 К на горячем спае 4-х каскадного охладителя использовался теплоноситель из смеси этилового спирта с твердой двуокисью углерода. Для уменьшения термических напряжений в конструкции охладителя нижний („горячий“) каскад был собран из 4-х отдельных модулей. Распределение элементов по каскадам - 2:10:74:388, потребляемая мощность - 45 Вт, ток питания - 16 А. Наименьшая температура горячего спае была 225 К, при этом на холодном спае верхнего каскада была получена температура 142 К (рис. 2), что хорошо согласуется с результатами предварительного расчета термоэлектрического охладителя. Следует отметить, что имеется некоторый резерв для дополнительного снижения температуры как за счет дальнейшего повышения эффективности термоэлектрических материалов, так и за счет оптимизации конструкций многокаскадного охладителя.

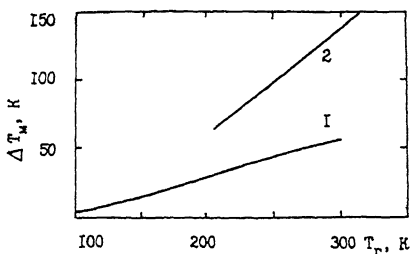


Рис. 2. Зависимости максимальной разности температур  $\Delta T_M$  от температуры горячего спая для однокаскадного термоэлемента (1) и 4-х каскадного охладителя (2).

Настоящая работа выполнена в рамках проекта № 90270 Государственной программы по исследованию высокотемпературной сверхпроводимости.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Goldsmid H.J. Electronic Refrigeration. London, Pion, 1986. P. 227.
- [2] Иконникова Г.Н., Кутасов В.А., Лукьянова Л.Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3349-3350.
- [3] Гольцман Б.М., Иконникова Г.Н., Кутасов В.А., Равич Ю.И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 542-545.
- [4] Ефимова Б.А., Казанская О.А. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1985. Т. 21. № 6. С. 933-936.
- [5] Айвазов А.А., Анухин А.И., Мазина А.И., Бобешко Н.А. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2072-2078.
- [6] Stordeu M., Stolzer M., Sobotta H., Reide V. // Phys. Stat. Sol (b). 1988. V. 150. N 1. P. 165-176.
- [7] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . М.: Наука, 1972.
- [8] Stary M., Horak J., Stordeur M., Stölzer M., // J. Phys. Chem. Sol. 1988. V. 49. N 1, P. 29-34.
- [9] Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н., Иванов Г.А., Парахин А.С., Воронин В.К. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1989. Т. 25. С. 745-749.

Поступило в Редакцию  
24 июля 1992 г.