

Криогенный термоэлектрический модуль для рабочего интервала температур ниже 90 К

© Н.А. Сидоренко, З.М. Дашевский

ЗАО „Ферротек Норд“,
109383 Москва, Россия

E-mail: sidorenko@ferrotec-nord.com

Поступила в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 14 февраля 2019 г.

Рассмотрена возможность создания термоэлектрических охладителей для рабочих температур ниже 90 К. Для этих температур невозможно использовать стандартную схему термоэлемента, состоящего из двух полупроводниковых ветвей *n*- и *p*-типа проводимости, соединенных в последовательную электрическую цепь. В области криогенных температур есть единственный эффективный термоэлектрический материал *n*-типа проводимости на основе твердых растворов Bi–Sb. Для этого случая исследованы термоэлементы с термоэлектрической *n*-ветвью и пассивной ветвью на основе высокотемпературного сверхпроводника. Предложена конструкция термоэлектрического охладителя (модуля), состоящего из термоэлектрических *n*-ветвей (экструдированные кристаллы Bi_{0,91}Sb_{0,09}) и пассивных ветвей на основе высокотемпературного сверхпроводника (пленка YBa₂Cu₃O_{7-x}). Для увеличения термоэлектрической добротности модуля *ZT* использовано магнитное поле. Для криогенного модуля при температуре горячих спаев $T_h = 80$ К, потребляемом токе $I = 6.4$ А и напряжении $U = 0.10$ В получены максимальный перепад температур между горячими и холодными спаями $\Delta T > 13.5$ К и максимальная холодопроизводительность $Q_c > 0.36$ Вт.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47723.32

1. Введение

Перспективы развития криогенных термоэлектрических охладителей, работающих при температурах ниже 90 К, связаны с потребностью аэрокосмической промышленности в спутниковых системах охлаждения детекторов дальнего инфракрасного излучения. Применение традиционных низкотемпературных термоэлектрических (ТЭ) материалов на основе твердых растворов Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y не позволяет создать эффективные ТЭ охладители для температур ниже 90 К (рис. 1) [1]. При температурах 60–90 К наиболее высокой ТЭ доб-

ротностью обладают монокристаллы твердых растворов Bi–Sb с содержанием сурьмы от 7 до 15 ат% [2,3]. Более того, особенностью этих материалов является значительное увеличение ТЭ добротности *Z* в поперечном магнитном поле (рис. 1).

Однако в области криогенных температур есть единственный эффективный термоэлектрический материал *n*-типа проводимости на основе твердых растворов Bi–Sb. Так как при температурах ниже 90 К эффективность материалов *p*-типа проводимости низка, невозможно создать стандартный термоэлемент, состоящий из *n*- и *p*-ветвей, соединенных в последовательную цепь. В этом случае предлагается вместо ветвей *p*-типа использовать пассивные ветви. Нормальные металлы не подходят в качестве материала для пассивных ветвей в силу своей высокой теплопроводности, согласно закону Видемана–Франца

$$k_e = L_0 \sigma T, \quad (1)$$

где k_e — электронная теплопроводность, L_0 — постоянная Лоренца, σ — электропроводность, T — абсолютная температура.

Для высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) закон Видемана–Франца не выполняется и высокая электропроводность пассивной ветви не сопровождается ее высокой теплопроводностью. Поэтому сверхпроводящие материалы являются наилучшими для использования в качестве пассивных ветвей термоэлементов. Использование сверхпроводников в качестве пассивных ветвей и монокристаллов твердых растворов Bi–Sb впервые обсуждалось в работе [4] и более тщательно исследовалось в работах [5,6]. Попытка создания криогенного охладителя с пассивной ветвью выполнена так-

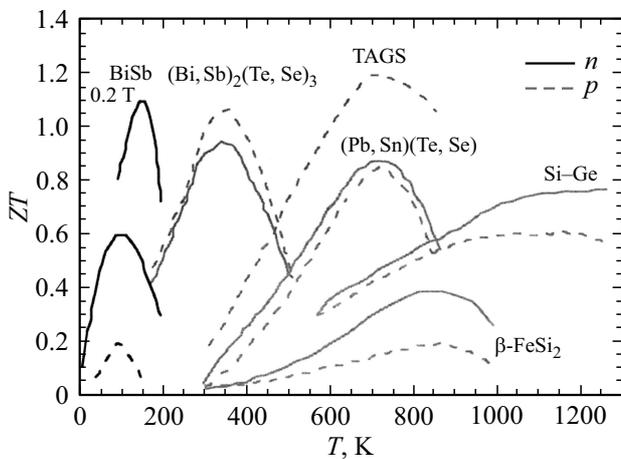


Рис. 1. Безразмерная термоэлектрическая добротность *ZT* различных термоэлектрических материалов в интервале температур 0–1200 К [1].

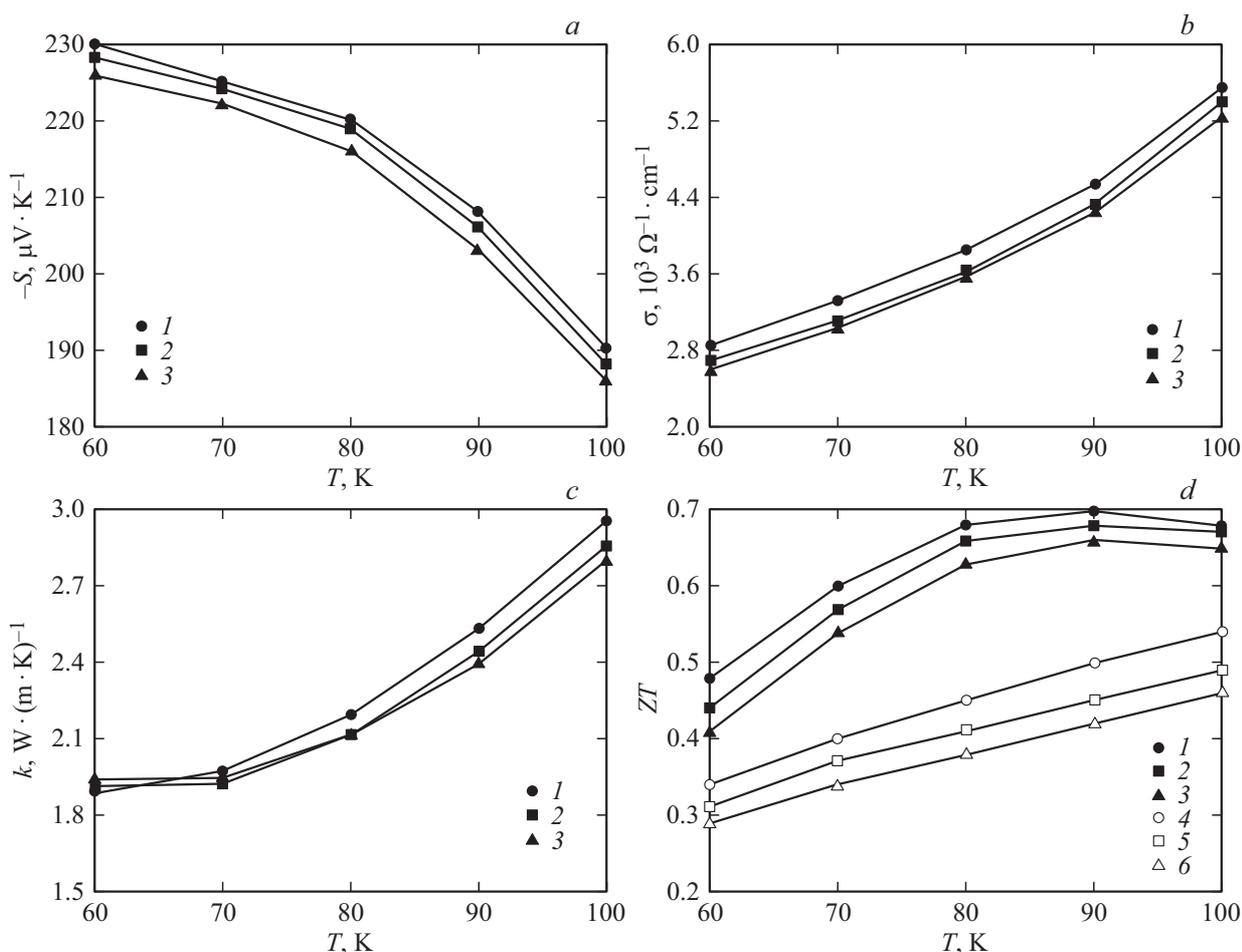


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека S (a), электропроводности σ (b), теплопроводности k (c) и термоэлектрической добротности ZT (d) для монокристаллов и экструдированных кристаллов $n\text{-Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ вдоль тригональной оси для монокристаллов и вдоль оси экструзии для экструдированных кристаллов.

же в работе [7]. Однако низкая механическая прочность монокристаллов Bi-Sb не позволяет использовать эти материалы в реальных ТЭ устройствах.

В настоящей работе для создания ТЭ ветвей использовались монокристаллы $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$, выращенные методом Чохральского с подпиткой расплава твердой сурьмой. Для упрочнения кристаллов использовался метод экструзии в жидкой среде под высоким гидростатическим давлением с последующим отжигом в инертной среде. Структурные, механические и ТЭ свойства указанных кристаллов подробно описаны в нашей работе [8].

Рассмотрены термоэлектрические свойства этих материалов в магнитном поле при температурах 60–100 К. Представлена конструкция криогенного модуля с плечеными ВТСП ветвями, которые являются более технологичными в изготовлении по сравнению с объемными ВТСП ветвями.

2. Экспериментальные результаты

В настоящей работе с целью повышения ТЭ добротности криогенного охладителя (модуля) исследовалось

влияние магнитного поля на свойства ТЭ кристаллов. Исследовались коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность, безразмерная ТЭ добротность ZT монокристаллов и экструдированных кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$. Измерения ТЭ добротности проводились методом Хармана. Для монокристаллов измерялась ZT в направлении тригональной оси, для экструдированных кристаллов — ZT вдоль оси экструзии. Влияние магнитного поля на ТЭ свойства кристаллов исследовалось в интервале температур 60–100 К. Величина индукции магнитного поля B составляла 0.2 Тл. Для монокристаллических и экструдированных образцов магнитное поле ориентировалось вдоль биссекторной оси.

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициентов Зеебека S , электропроводности σ , теплопроводности k и добротности ZT в магнитном поле для $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$. Для сравнения на рис. 2, d представлены значения ZT без магнитного поля.

На рис. 2 кривые 1 и 4 соответствуют свойствам монокристаллического образца, кривые 2 и 4 соответствуют свойствам кристалла, экструдированного при коэффициенте вытяжки $K = 1.2$, кривые 3 и 6 соответству-

ют свойствам кристалла, экструдированного при $K = 3$. Кривые 1, 2, 3 соответствуют свойствам кристаллов в поперечном магнитном поле. Кривые 4, 5, 6 соответствуют значениям ZT кристаллов без магнитного поля.

Приведенные данные указывают на существенное увеличение ТЭ добротности как монокристаллических, так и экструдированных образцов в поперечном магнитном поле.

3. Пассивные ветви на основе высокотемпературного сверхпроводника

Набор пассивных ВТСП ветвей криогенного ТЭ модуля состоит из 6 параллельных полосок пленки ВТСП материала $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, нанесенной на полированную плоскость (001) монокристалла титаната стронция. Температура сверхпроводящего перехода пленки составляет 90 К. Толщина ВТСП пленки составляла 0.5 мкм, толщина монокристаллической подложки 0.25 мм. Ширина ВТСП полосок составляла 2 мм, длина 16 мм, расстояние между полосками 0.1 мм. ВТСП пленки были покрыты защитными слоями Ni и Au толщиной 0.1 мкм. Защитные слои гарантировали хорошие электрические паяные контакты между пассивными ветвями и медными шинами модуля, а также способствовали стабильности свойств ВТСП пленки. Величина контактного сопротивления составляла $(0.8 - 1.1) \cdot 10^{-4}$ Ом \cdot мм² при 77 К. Теплопроводность пассивной ВТСП ветви определялась теплопроводностью подложки. Теплопроводность подложки составляет (18–20) Вт/(м \cdot К) при 77 К. Плотность критического тока ВТСП материала j_c превышала значение $5 \cdot 10^6$ А/см² при 77 К.

4. Криогенный термоэлектрический модуль с пассивными ветвями на основе высокотемпературного сверхпроводника

Однокаскадный криогенный ТЭ модуль представляет собой ряд из 6 термоэлементов, соединенных последовательно. Каждый термоэлемент состоит из активной ветви n -типа, изготовленной из кристалла $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$ и пассивной ВТСП ветви. Термоэлементы размещены на керамической подложке из AlN. Конструкция модуля схематически представлена на рис. 3. Размеры активных ТЭ ветвей составляли: сечение 2×2.5 мм соответственно вдоль биссекторной и бинарной осей, высота 4 мм вдоль тригональной оси для монокристаллических ветвей и вдоль оси экструзии для ветвей из экструдированных кристаллов.

Эффективность охлаждения криогенных модулей исследовалась в криостате в условиях вакуума (остаточное давление $< 10^{-2}$ Па). Горячая сторона модуля термостатировалась при температуре 80 К. На рис. 4 представлены зависимости холодопроизводительности Q_c криогенных модулей от перепада температур ΔT между

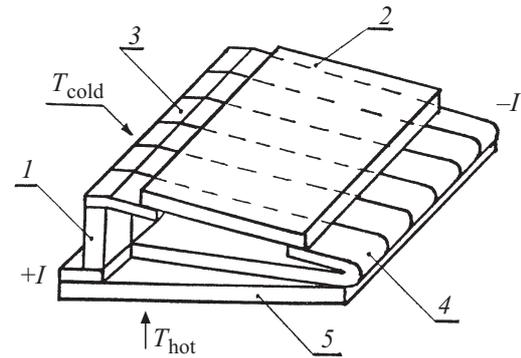


Рис. 3. Схема термоэлектрического модуля с n -ТЭ ветвями и пассивными пленочными ВТСП ветвями. Магнитное поле B величиной 0.2 Тл ориентировано вдоль биссекторной оси n -ветвей. 1 — n -Bi-Sb ветви, 2 — пассивные ветви из ВТСП пленок, 3 и 4 — медные шины, 5 — керамическая подложка из AlN.

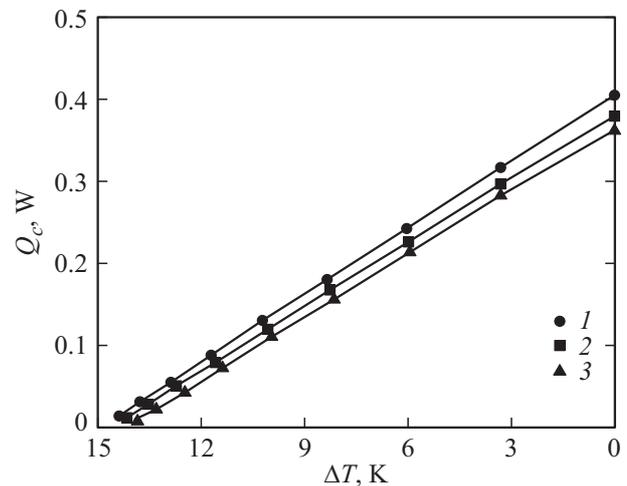


Рис. 4. Холодопроизводительность Q_c модуля с n -ТЭ ветвями и пассивными ВТСП ветвями в зависимости от перепада температур ΔT . 1 — ТЭ ветви, выполненные из монокристаллов $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$, 2 — ТЭ ветви из кристаллов $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$, экструдированных при коэффициенте вытяжки $K = 1.2$, 3 — ТЭ ветви из кристаллов $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$, экструдированных при $K = 3$.

горячими и холодными спаями модуля. Рабочий ток для всех модулей составлял $I = 6.4$ А для достижения максимального значения ΔT .

5. Заключение

1. Разработан термоэлектрический охладитель (модуль) для рабочих температур $T < 90$ К, состоящий из n -ТЭ ветвей на основе кристаллов Bi-Sb и пассивных ветвей на основе ВТСП пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

2. В криогенном охладителе достигнута высокая термоэлектрическая эффективность при удовлетворительной механической прочности ТЭ ветвей на основе экструдированных кристаллов $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$ (предел проч-

ности ТЭ ветвей на изгиб $\sigma_u = 29 \pm 3$ МПа [8]). При температуре горячей стороны модуля $T_h = 80$ К получены максимальное значение $\Delta T > 13.5$ К и максимальное значение холодопроизводительности $Q_c > 0.36$ Вт.

Список литературы

- [1] B. Lenoir. Lecture, Ecole thématique „Thermoélectricité“ (Juillet 1–6, 2012, Ventron) <http://gdr-thermoelectricite.cnrs.fr/ecole2012/ermit2012-lenoir.pdf>
- [2] H.J. Goldsmid. *Introduction to thermoelectricity*. Springer ser. *Materials science* (Berlin, Springer Verlag, 2016) v. 121, p. 153.
- [3] V.S. Zemskov, A.D. Belaya, U.S. Beluy, G.N. Kozhemyakin. *J. Cryst. Growth*, **212** (1), 161 (2000).
- [4] H.J. Goldsmid, K.K. Gopinathan, D.N. Matthews. *J. Phys. D*, **21**, 344 (1988).
- [5] V.L. Kuznetsov, M.V. Vedernikov, A.B. Ditman, B.T. Melekh, A.T. Burkov. *Superconductivity: Physics, Chemistry, Technology (in Russian)*, **4** (3), 616 (1991).
- [6] M.V. Vedernikov, V.L. Kuznetsov. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 1995) p. 609.
- [7] C.C. Mino, J.W. Cochrane, E.H. Volckmann, G.J. Russel. *J. Electron. Mater.*, **26**, 915 (1998).
- [8] Н.А. Сидоренко, З.М. Дашевский. *ФТП*, **53** (2019) в печати.

Редактор А.Н. Смирнов

Cryogenic thermoelectric cooler at operating temperature below 90 K

N.A. Sidorenko, Z.M. Dashevsky

„Ferrotec Nord“ Corporation,
109383 Moscow, Russia

Abstract It is considered the possibility of creating thermoelectric coolers for operating temperatures below 90 K. For these temperatures it is not possible to use a standard circuit of a thermoelement, consisting of two *n*- and *p*-semiconductor legs, connected in a series electrical circuit. In the area of cryogenic temperatures there is only an effective thermoelectric (TE) material of *n*-type conductivity, based on solid solutions Bi–Sb. In this case thermoelements composed of *n*-TE leg and a passive leg, based on high temperature superconductor (HTSC) were studied. A thermoelectric cooler (module), consisting of six TE legs (extruded crystals Bi_{0.91}Sb_{0.09}) and passive legs based on HTSC (YBa₂Cu₃O_{7-x}) films was designed. A magnetic field was used with to increase the dimensionless figure of merit *ZT* of cryogenic module. For created cryogenic module at hot side temperature $T_h = 80$ K, a current $I = 6.4$ A and a voltage $U = 0.10$ V the maximum value of temperature drop $\Delta T > 13.5$ K and a maximum cooling capacity $Q_c > 0.36$ W were achieved.