

**ГРАДИЕНТНЫЕ ЭКСТРУДИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И
ТЕРМОЭЛЕМЕНТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Г.Д.АБДИНОВА, М.М.ТАГИЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Получены градиентные термоэлектрические экструдированные материалы на основе твердых растворов $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Показано, что применение этих материалов приводит к повышению добротности термоэлементов на 6-9%.

В термоэлектрических материалах максимальная добротность получается при концентрациях носителей тока $\sim 10^{19}\text{см}^{-3}$ [1]. В рабочем режиме существует градиент температуры вдоль ветвей термоэлементов, следовательно, в этом режиме значения электрических параметров вдоль ветвей непостоянные. Поэтому использование ветвей с заданными распределениями электрических параметров по их длине (градиентные термоэлектрические материалы) должно привести к росту добротности термоэлементов.

В данной работе получены и исследованы экструдированные образцы $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с градиентными электрическими параметрами и термоэлементы на их основе. Указанные твердые растворы являются наиболее эффективными материалами при $\sim 150\div 300\text{K}$.

В твердом растворе $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ растворяется $\sim 0,2\text{ат.}\%\text{Te}$ и при этом существенно изменяется концентрация носителей тока. Концентрация электронов в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ получается введением в них атомов галогенов [2].

Экструдированные прутки с градиентными электрическими свойствами были получены следующим способом. Предварительно, методом холодного прессования порошков твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ изготавливались заготовки (брикеты) диаметром $\sim 4\text{мм}$ и толщиной $\sim 5\text{мм}$. Были использованы порошки твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3+4\text{ат.}\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$ с различным содержанием избыточного теллура (от 0 до 0,5ат.%) по отношению к стехиометрическому составу и порошки твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с различным содержанием CdCl_2 (от 0 до 0,06вес.%). Затем брикеты устанавливались в коническую матрицу с коэффициентом вытяжки ~ 4 . За коэффициент вытяжки принималось отношение площадей поперечного сечения исходной заготовки (S_1) и полученного в результате экструзии прутка (S_2): $K = S_1/S_2$. Для получения брикетов в прессформу засыпались поочередно порошки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3+4\text{ат.}\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$ с содержанием избыточного теллура (0; 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20; 0,50ат.%) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с 0; 0,001; 0,002; 0,004; 0,016; 0,008; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06ат.%) CdCl_2 . Брикеты были получены при $\sim 300\text{K}$ под давлением 4Т/см^2 . Производилась горячая экструзия материалов. Режим экструзии имел следующие параметры.

Для твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$:

Температура экструзии $T_3 \approx 663 \pm 3\text{K}$; Давление экструзии $P_3 \approx 8\text{Т/см}^2$.

Для твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$:

Температура экструзии $T_3 \approx 653 \pm 3\text{K}$; Давление экструзии $P_3 \approx 9\text{Т/см}^2$.

Из экструдированных прутков на электроэрозионной разрезной установке вырезали образцы длиной $\sim 10\text{мм}$ и диаметром $\sim 2\text{мм}$. Было измерено распределение коэффициентов термо-э.д.с. (α) и электропроводности (σ) по длине

образцов. Измерения α и σ проводились с шагом по 2,5мм на образцах $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, начиная с конца с максимальным избытком теллура и на образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, начиная с конца, в котором концентрация CdCl_2 равна нулю.

Были исследованы образцы, не прошедшие термообработку после экструзии, и те же образцы, прошедшие послеэкструзионный отжиг при 660К в течение 2 часов. Результаты измерений распределения коэффициента термо-э.д.с. и электропроводности по длине образцов представлены в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Изменения коэффициентов термо-э.д.с. (α) и электропроводности (σ) по длине образцов на основе твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

Образцы, не прошедшие послеэкструзионный отжиг				
	Номера последовательных участков длиной ~2,5мм по длине образцов			
	1	2	3	4
α , мкВ/К	198	207	214	223
σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	610	490	420	400
Образцы, прошедшие послеэкструзионный отжиг				
α , мкВ/К	202	213	222	234
σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	1030	910	805	648

Таблица 2.

Изменения коэффициентов термо-э.д.с. (α) и электропроводности (σ) по длине образцов на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$.

Образцы, не прошедшие послеэкструзионный отжиг				
	Номера последовательных участков длиной ~2,5мм по длине образцов			
	1	2	3	4
α , мкВ/К	165	177	185	197
σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	1010	902	867	803
Образцы, прошедшие послеэкструзионный отжиг				
α , мкВ/К	192	203	210	218
σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	1293	1100	1045	970

Из таблиц видно, что удается получить образцы р- и n-типов проводимости на основе твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ с градиентом коэффициента термо-э.д.с. α и электропроводности σ 25-32мкВ/К. и ~ 400Ом⁻¹см⁻¹, соответственно, на длине ~10мм.

Эффективность твердых растворов на основе теллурида висмута имеет ярко выраженную температурную зависимость и обладает наибольшим значением в интервале температур 290÷300К, поэтому при разработке и изготовлении многокаскадных термоэлектрических охладителей необходимо покаскадная оптимизация параметров ветвей термоэлементов. Опыты показывают, что в интервале 150÷330К оптимальные параметры термоэлектрических материалов для разных каскадов соответствуют значениям, представленным в Таблице 3.

Различные участки ветвей термоэлементов каждого каскада, одно- и многокаскадных термобатарей имеют различные температуры (ввиду существования градиента температуры вдоль ветвей) при рабочем режиме, поэтому целесообразно иметь и градиент термоэлектрических параметров вдоль ветвей. При этом распределение оптимальных значений термоэлектрических параметров вдоль ветвей должно соответствовать распределению температур вдоль этих ветвей.

Как следует из данных Таблицы 1 и 2, этого можно добиваться в экструдированных материалах на основе р $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, полученных вышеописанным способом.

Таблица 3.

Покаскадная оптимизация параметров термоэлектрических материалов.

Номера каскадов	Рабочие интервалы температур, К	Тип проводимости	Параметры при 300К	
			σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	α , мкВ/град
I	330-230	p	1000±100	210±10
		n	900±100	210±10
II	250-170	p	700±100	225±10
		n	70±100	230±10
III, IV	200-150	p	650±50	235±5
		n	550±50	245±5

Были изготовлены и исследованы термоэлементы на основе градиентных экструдированных материалов. Для сравнения исследованы и термоэлементы на основе экструдированных материалов p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃+4%Se+05ат.% Te, n-Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}+0,04ат.%CdCl₂ с оптимальными значениями α и σ при ~300К. Опыты показали, что действительно на термоэлементах на основе градиентных экструдированных материалов максимальный перепад температуры ΔT_{\max} , возникающий за счет эффекта Пельтье, на 6÷9% больше, чем на термоэлементах с ветвями на основе материалов с однородными термоэлектрическими параметрами.

Это объясняется тем, что в случае неоднородных по термоэлектрическим свойствам ветвях теплота Пельтье поглощается не только на холодном спае термопары, но и в объеме самой ветви, что приводит к дополнительному снижению температуры на холодном спае термопары по сравнению с использованием однородных ветвей.

Таким образом, выяснено, что применением экструдированных градиентных материалов на основе p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ и n-Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} удастся повысить термоэлектрическую добротность термоэлементов на 6÷9%.

1. А.Ф.Иоффе, *Полупроводниковые термоэлементы*, Изд-во АН СССР, (1960) 180.
2. А.Л.Вайнер, *Каскадные термоэлектрические источники холода*, Советское радио, (1976) 136.
3. Б.М.Гольцман, В.А.Кудинов, И.А.Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃*, Наука (1972) 320.

GRADIENTLİ EKSTRUZİYA MATERIALLARI VƏ ONLAR ƏSASINDA TERMOELEMENTLƏR

G.C.ABDİNOVA, M.M. TAĞIYEV

p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, n-Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} bərk məhlulları əsasında gradientli termoelektrik materialları alınmışdır. Göstərilmişdir ki, bu materialların tətbiqi termoelementlərin effektivliyini 6-9% artırır.

GRADIENTAL EXTRUSION MATERIALS AND THERMOELEMENTS ON THEIR BASIS

G.J.ABDİNOVA, M.M.TAGIYEV

Gradiental thermoelectric material on the basis of p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, n-Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} have been obtained. It has been shown that applications of these materials increases an efficiency of thermoelements by 6÷9%.

Редактор: Дж.Абдинов