

О ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЛАВОВ $Bi - Sb$ И ЛЕГИРОВАННЫХ Te И Sn

А. Георгицэ, Б. Королевский
Тираспольский Государственный университет
e.gheorghita@mail.ru

Abstract: In this paper are presents efficiency Z in $Bi - Sb$ alloys in the wide range of Bi and Sb content depending on temperature. It is shown that the increase of Sb content, and temperature, from 77K to 300K, thermoelectric efficiency Z decreases. Maximum of Z corresponds to concentration 12%at of Sb . Introducing Te and Sb impurities leads to decrease the thermoelectric efficiency.

Ключевые слова: термоэлектрическая эффективность, легирование теллуром, термоэлектрические батареи.

I. Введение

Исследование термоэлектрической эффективности сплавов $Bi - Sb$ впервые встречается в работах Вольфа и Смита [1], которые показали превосходства этих сплавов по сравнению с широко известным соединением Bi_2Te_3 как материала для термоэлектрического охлаждения в области низких температур.

Однако указанные авторы проводили исследования на монокристаллах низкого качества, а в ряде работ [2], [3], выполненных на совершенных кристаллах, такие исследования проводились только для сплавов $Bi - Sb$ с концентрацией Sb до 15ат%. Для последних сплавов получены более высокие значения термоэдс, что позволяет ожидать получения сравнительно высоких коэффициентов термоэффективности Z .

II. Определение коэффициента термоэффективности

В данном сообщении, на основе экспериментального материала по электрическим, термоэлектрическим и тепловым свойствам гомогенных монокристаллов сплавов $Bi - Sb$ с содержанием сурьмы до 40 ат%, рассчитана термоэлектрическая эффективность Z этих сплавов в интервале температур 77-300° К.

Гомогенные монокристаллы получены методом зонной перекристаллизацией при скорости роста 0,5 мм/час. Качество монокристаллов и их однородность подтверждается металлографическими и рентгенографическими исследованиями.

Для расчета воспользовались формулой

$$Z = \frac{a^2}{\kappa r},$$

где a - термоэдс сплава, r - удельное сопротивление, κ - теплопроводность сплава. Все эти параметры получены экспериментально на одних и тех же образцах. Расчетные данные

Z сплавов с разной концентрацией Sb при различных температурах показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что по мере роста концентрации Sb , а также и температуры, начиная от 77 К до комнатной,

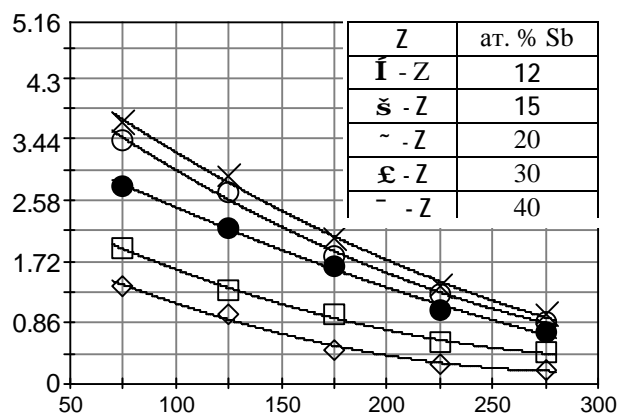


Рис. 1. Температурная зависимость термоэффективности сплавов $Bi - Sb$ для различных составов сплава

термоэффективность падает. Это связано с тем, что с добавлением Sb происходит изменение энергетического спектра сплавов $Bi - Sb$, что ведет к резкому изменению свойств: уменьшается концентрация носителей и растет их подвижность, что приводит к увеличению a и r .

Кроме того атомы Sb создают дополнительное тепловое сопротивление, что ведет к уменьшению решеточной теплопроводности. Все это согласно формуле, приведенной выше, приводит к уменьшению Z .

Максимум термоэффективности приходится на сплав $Bi_{88} - Sb_{12}$ на образцах, вырезанных вдоль бинарной оси. Это хорошо видно на рис. 2, где приводится, для наглядности, изменение Z во всей области концентрации. Как видно из рис. 1 и рис. 2 с ростом концентрации Sb , Z падает, однако имеется некоторая тенденция Z к постоянной величине при концентрации выше 30ат%. Такая тенденция может быть поскольку при этих концентрациях α практически остается постоянной при одновременном росте a и r .

Так в сплавах $Bi_{60}Sb_{40}$ с различной степенью легирования Te и Sn в связи с технологическими трудностями получения совершенных монокристаллов таких составов, а также с малой величиной эффектов, не удалось получить надежные результаты подобно тем, которые получены на сплавах с меньшим содержанием сурьмы. Интересным представляется обратиться к температурным зависимостям термо-э.д.с. в сплавах легированных Te и Sn . В первом случае легирования приводит к понижению абсолютного значения a в области низких температур. Это связано, очевидно, с высокой исходной концентрацией электронов и дырок в исходном материале, то есть с более сильным, чем в сплаве $Bi_{70}Sb_{30}$, перекрытием зон. Из сравнения свойств сплавов с разным содержанием сурьмы следует, что по мере увеличения концентрации сурьмы, во-первых, возрастает перекрытие зон и, во-вторых, «выравниваются» подвижности электронов и дырок. С этим связано малое значение, малый рост термо-э.д.с. в сплаве $Bi_{50} - Sb_{50}$.

Легирование сплавов $Bi - Sb$ теллуром и оловом влияет на термоэффективность. Небольшие примеси Te поднимают уровень химического потенциала (примеси Sn понижают уровень химического потенциала) эффективная масса электронов повышается и резко падает их подвижность, что ведет к уменьшению термоэффективности.

Интерес представляет также и сплав $Bi_{80}Sb_{20}Sn_{0,2}$ для которого a положительно, что

позволяет думать о возможности использования таких сплавов в качестве положительных каскадов в термопреобразовательных устройствах.

III. Выводы

Таким образом из данного сообщения следует, что некоторые сплавы из рассмотренных составов могут представить практический интерес т.к. при тщательном исследовании этих сплавов могут быть достигнуты вполне удовлетворительные результаты по Z , особенно в области легирования сплавов $Bi - Sb$ примесью олова.

IV. Литература

1. Wolf L., Smith, „Physics Rev.”, 2, 1275, 1965.
2. В. Куликов и др. ФТТ, № 3, 1972.
3. В. Налетов, В. Кумков, ФТТ, № 2, 1974.

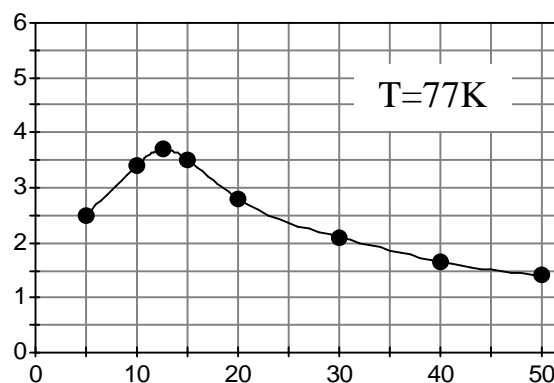


Рис. 2. Зависимость Z от состава сплавов $Bi - Sb$