

УДК 621.315.59

Градиентно-варизонные сплавы висмут-сурьма

О. И. Марков

Проанализирована возможность повышения термоэлектрической добротности сплавов висмут-сурьма с помощью формирования направленной неоднородности распределения компонентов сплава. Увеличение термоэлектрической эффективности градиентно-варизонных сплавов висмут-сурьма подтверждено экспериментально.

PACS: 84.60.Rb

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, сплавы висмут-сурьма, градиентно-неоднородный.

Введение

Широкое применение термоэлектрических преобразователей лимитируется сравнительно невысокой термоэлектрической эффективностью используемых полупроводниковых материалов. Традиционно термоэлектрическая эффективность материала определяется заданием параметра термоэлектрической эффективности, введенного Иоффе [1], а именно

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\chi}, \quad (1)$$

где α — дифференциальная термоэдс, ρ — удельное сопротивление, χ — удельная теплопроводность. С момента введения этого параметра все усилия специалистов направлены на его всемерное повышение. Однако тенденции роста параметра эффективности термоэлектрических материалов в настоящее время оставляют желать лучшего. Основные надежды возлагаются на поиски новых высокоэффективных термоэлектриков. Тем не менее, все же не следует исключать из рассмотрения возможности повышения эффективности уже известных термоэлектриков. При этом число способов максимизировать величину термоэлектрической эффективности не столь велико. Если не рассматривать методы подавления фононной составляющей теплопроводности, которые хорошо известны [1] и в большинстве термоэлектриков уже реализованы, то оптимизация сведется к варьированию концентрации носителей заряда в материале. В случае одного типа носителей повышение концентрации электронов введением активных

примесей поднимает электропроводность, но уменьшает термоэдс, а понижение концентрации приводит к обратному направлению изменения этих эффектов. При этом вводимые примеси еще способствуют падению подвижности носителей заряда, что негативно сказывается на эффективности материала. Поэтому возможности такого подхода также ограничены.

Желание оптимизировать термоэлектрическую эффективность в каждой точке ветви термоэлемента в зависимости от распределения температуры привело к развитию нового направления повышения эффективности термоэлектриков, а именно к созданию материалов с направленно изменяющейся оптимальной концентрацией носителей заряда. В неоднородных полупроводниках при прохождении электрического тока возникает распределенный эффект Пельтье [2], который также нужно использовать для повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии в каждой точке ветви термоэлемента. Однако следует отчетливо понимать, что оптимизация, проведенная для температурного поля исходной однородной ветви, приведет к изменению этого поля и сделает распределение концентрации носителей заряда снова неоптимальным. В связи с этим становится ясным, что нахождение оптимального распределения концентрации носителей заряда из условия максимальности параметра термоэлектрической эффективности Z становится в этом случае безосновательным. Как показано в работе [3], в градиентно-неоднородных полупроводниках необходимо непосредственно оптимизировать теплофизические процессы при термоэлектрическом преобразовании энергии. С этой целью необходимо провести математическое моделирование теплофизических процессов на базе решения стационарного уравнения теплопроводности с распределенными источниками теплоты, за которые отвечают эффект Джоуля, Томсона и распределенный эффект Пельтье.

Марков Олег Иванович, зав. кафедрой.
Орловский государственный университет.
Россия, 302026, г. Орел, ул. Комсомольская, 95.
Тел. (4862) 43-05-73. E-mail: O.I.Markov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2014 г.

© Марков О. И., 2014

Сплавы висмут-сурьма в полупроводниковом состоянии известны как наиболее эффективные низкотемпературные термоэлектрики [4]. Кроме того, сплавы висмут-сурьма являются прекрасным модельным материалом, который может быть использован и для моделирования возможностей повышения термоэлектрической эффективности материалов. Легирование донорными и акцепторными примесями сплавов $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ изменяет концентрацию носителей заряда этих сплавов в весьма широких пределах. Небольшие добавки теллура повышают электропроводность и даже при некотором уменьшении модуля дифференциальной термоэдс, по расчетам, должны обеспечить значительный прирост параметра Z сплавов $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$. Однако эксперимент показывает, что прирост происходит при легировании лишь до 0,001 ат. % Те. Дальнейшее повышение количества примеси теллура приводит к падению величины параметра Z . Это происходит в результате резкого падения подвижности носителей заряда с увеличением количества примеси. По-видимому, с недооценкой этого обстоятельства связаны многочисленные теоретические прогнозы роста Z при использовании в расчетах кинетических коэффициентов с постоянной подвижностью носителей заряда.

Целью данной работы является аналитическое и экспериментальное исследование возможности повышения термоэлектрической добротности сплавов висмут-сурьма с помощью формирования направленной неоднородности распределения компонентов сплава.

Постановка задачи

Как показывает наш анализ, основанный на моделировании теплофизических процессов в ветви термоэлемента, линейное распределение концентрации теллура с перепадом концентрации Те 0—0,001 ат. % вдоль ветви термоэлемента позволяет несколько поднять эффективность сплавов $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ вблизи азотных температур, но это обусловлено повышением удельной электропроводности вблизи холодного конца ветви и небольшим падением модуля дифференциальной термоэдс. Снижение модуля термоэдс уменьшает эффект Пельтье, хотя в некоторой степени и уменьшает тепловыделение в эффекте Томсона за счет уменьшения градиента термоэдс и распределенного эффекта Пельтье. Поэтому создание градиентной неоднородности активной примеси в сплавах висмут-сурьма не позволяет существенно повысить параметр термоэлектрической эффективности. К тому же выращивание градиентно-неоднородных сплавов висмут-сурьма технически трудноосуществимо. Действительно, это нужно сделать при очень малом изменении концентрации

донорной примеси (0—0,001 ат. % Те), что сложно также проконтролировать.

Учитывая особенности твердых растворов висмут-сурьма, предлагается другая возможность увеличения их термоэффективности. Сплавы висмут-сурьма образуют непрерывный ряд твердых растворов, в котором благодаря перестройке зонной структуры от висмута к сурьме образуется полупроводниковая область [5]. Схема перестройки зон в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ (заимствованная из [6]) приведена на рис. 1. Распределение концентрации электронов можно получить за счет изменения ширины запрещенной зоны при перестройке зонной структуры в сплавах $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$. Поскольку энергетическая щель появляется при 6,5 ат. % сурьмы и исчезает при 22 ат. %, достигая максимального значения при 12 ат. %, то возникает две возможности создания градиента концентрации носителей: в интервале 6,5—12 ат. % и 12—22 ат. % сурьмы. Следует ожидать, что второй вариант, более предпочтителен, поскольку решеточная теплопроводность твердых растворов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ уменьшается с ростом концентрации сурьмы и, следовательно, для интервала состава 12—22 ат. % следует ожидать меньшей теплопроводности кристаллической решетки.

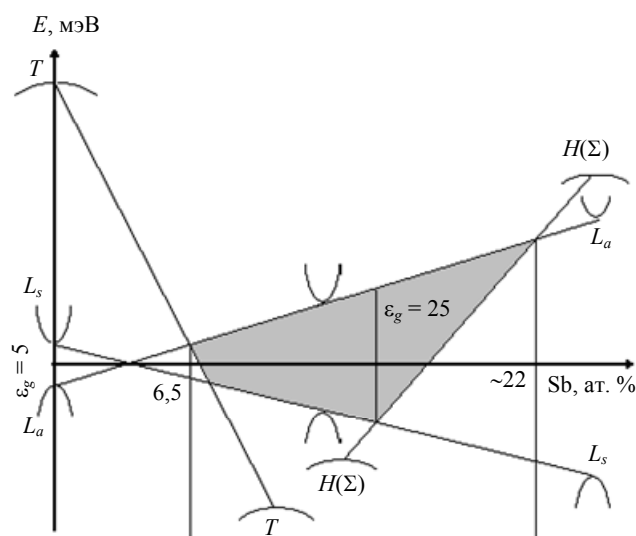


Рис. 1. Перестройка энергетического спектра в сплавах висмут-сурьма

Очевидно, здесь необходимо внести ясность в отношении использованной автором терминологии. Согласно общепринятому определению неоднородным называется полупроводник, в котором изменяется содержание примеси [7]. Отсюда понятна логика названия: «градиентно-неоднородный» термоэлектрик, получивший распространение последнее время. По определению [7], вариозонный полупроводник — такой полупроводник, у которого с координатой меняется основной хими-

ческий состав, а вместе с ним и ширина запрещенной зоны. Поэтому, следуя той же логике [7], термоэлектрики с изменяющейся шириной запрещенной зоны следует называть «градиентно-варизонными». Название «градиентно-неоднородный» по отношению к термоэлектрику с изменяющейся запрещенной зоны не только не отражает физического существа данной структуры, но и вводит в заблуждение, скрывая природу изменения концентрации носителей заряда.

Численное моделирование и результаты

Использование параметра Z для вычисления термоэлектрической эффективности градиентно-неоднородных термоэлектриков невозможно, а модернизация выражения (1) для неоднородного случая позволяет лишь качественно судить о росте эффективности. Рост эффективности термоэлектрического преобразования достигается не максимизацией Z , а оптимизацией теплофизических процессов в ветви термоэлемента [3, 8]. Оптимизация осуществляется в процессе вычислительного эксперимента, в котором рассчитывается оптимизируемая величина. Температурное поле одномерной адиабатически изолированной неоднородной ветви термоэлемента в установившемся режиме описывается стационарным уравнением теплопроводности с учетом распределенных источников теплоты (теплота Джоуля, Томсона и распределенный эффект Пельтье). Введение безразмерной координаты $\xi = x/l$ (где l — длина ветви) позволяет рассматривать тепловые процессы при термоэлектрическом преобразовании энергии в единичном объеме полупроводника — «ячейки Пельтье», которые описываются уравнением:

$$\frac{d}{d\xi} \left(\chi \cdot \frac{dT}{d\xi} \right) + \frac{Y^2}{\sigma} - YT \frac{d\alpha}{d\xi} = 0 \quad (2)$$

и граничными условиями (первое обусловлено поглощением теплоты Пельтье на холодной грани, второе — термостатированием горячей грани):

$$\chi \frac{dT}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = \alpha YT \Big|_{\xi=0}, \quad T \Big|_{\xi=1} = T_1, \quad (3)$$

где $0 \leq \xi \leq 1$ — область определения, α — дифференциальная термоэдс, σ — удельная электропроводность, χ — удельная теплопроводность, $Y = J \cdot l/S$ — управляющий параметр («удельный ток»), J — ток ветви, l , S — длина и сечение ветви, соответственно.

В случае неоднородных сплавов висмут-сурьма активная примесь определяет распределение концентрации носителей вдоль ветви, а в случае «градиентно-варизонных» сплавов распреде-

ление концентрации сурьмы создает изменяющуюся ширину запрещенной зоны, что также, в конечном счете, приводит к направленной однородности распределения концентрации носителей заряда. Так как дифференциальная термоэдс в данном случае является функцией температуры и концентрации сурьмы $\alpha(T, N)$, то полная производная может быть записана в виде суммы частных производных:

$$\frac{d\alpha}{d\xi} = \frac{\partial \alpha}{\partial T} \frac{dT}{d\xi} + \frac{\partial \alpha}{\partial N} \frac{dN}{d\xi}, \quad (4)$$

где первое слагаемое обуславливает эффект Томсона а второе — распределенный эффект Пельтье. Вследствие того, что поставленная задача нелинейная, нет возможности воспользоваться принципами оптимального управления. Поэтому изначально ограничимся выбором линейного распределения концентрации сурьмы вдоль ветви, а именно

$$N = N_0 (1 + g\xi). \quad (5)$$

При решении граничной задачи проводилась численная оптимизация перепада температуры по управляющему параметру Y (удельному току) и концентрации N_0 на холодной грани «ячейки Пельтье» при заданном значении коэффициента пропорциональности g .

Для аппроксимации температурных зависимостей кинетических коэффициентов использовались сплайны экспериментально полученных результатов как функций от температуры и состава кинетических коэффициентов однородных сплавов. Так как наибольший практический интерес представляют низкотемпературные приложения сплавов висмут-сурьма, то область аппроксимации была ограничена интервалом температур 77—130 К. В работе использовались кристаллы висмут-сурьма с направлением бинарной оси C_2 вдоль ветви термоэлемента, поскольку кристаллы этого направления механически более прочные. Ветви с направлением оси C_3 вдоль образца даже однородные по составу при наличии температурных напряжений легко скалываются в поперечном направлении по плоскости (111).

Поскольку для большинства специалистов в области термоэлектричества более привычным является использование параметра термоэлектрической добротности, то найденные при решении граничной задачи значения максимального перепада температуры были пересчитаны в значения термоэлектрической добротности Z согласно формуле

$$Z = \frac{2\Delta T_{\max}}{(T_1 - \Delta T_{\max})^2}. \quad (6)$$

На рис. 2 приведены результаты моделирования температурной зависимости термоэлектрической добротности в «градиентно-варизонных» ветвях термоэлемента. Видно, что в интервале изменения концентрации сурьмы 10—12 ат. % (попадающий в интервал 5—12 ат. %) не удается достичь даже уровня термоэлектрической добротности однородных сплавов. Это обусловлено тем, что решеточная теплопроводность неоднородного сплава выше, чем однородного с 12 ат. % сурьмы. Для интервала изменения сурьмы от 12 ат. % на холодном конце ветви до 18 ат. % на горячем конце (рис. 3) происходит ожидаемое повышение эффективности (кривая 3) как благодаря падению удельного сопротивления, так и некоторому росту дифференциальной термоэдс для состава 15 ат. %. Это позволяет повысить добротность «градиентно-варизонных» кристаллов по сравнению с однородными сплавами $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ при 80 К на 20 %, а при 130 К на 10 %.

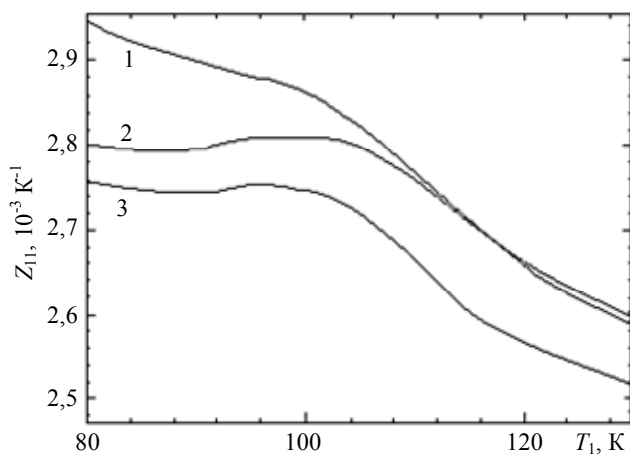


Рис. 2. Температурные зависимости Z_{11} монокристаллов: $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ (1); $\text{Bi}_{(100-x)}\text{Sb}_x$ при $10 \leq x (\xi) \leq 12$, $0 \leq \xi \leq 1$, (2); $\text{Bi}_{(100-x)}\text{Sb}_x$ при $12 \leq x (\xi) \leq 18$, $0 \leq \xi \leq 1$ (3)

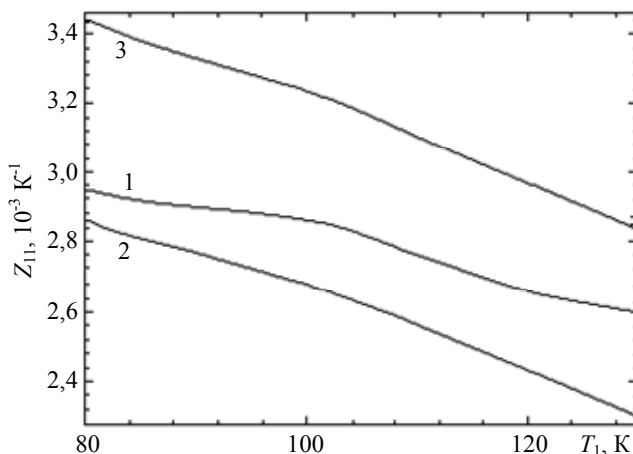


Рис. 3. Температурные зависимости Z_{11} монокристаллов $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ с $x = 12$ ат. % Sb (кривая 1); $\text{Bi}_{(100-x)}\text{Sb}_x$ с $x = 18$ ат. % Sb (2); $\text{Bi}_{(100-x)}\text{Sb}_x$ при $12 \leq x (\xi) \leq 18$, $0 \leq \xi \leq 1$ (3)

Методика, результаты эксперимента и обсуждение

С целью подтверждения расчета необходима разработка технологии создания градиентно-неоднородных сплавов висмут-сурьма. Для приготовления сплавов использовались достаточно чистые исходные составляющие, а именно: висмут марки Ви — 000, сурьма Су — экстра.

Для создания плавной неоднородности состава сплава висмут-сурьма вдоль слитка использовался следующий метод. После перемешивания компонент слиток подвергался нормальной кристаллизации, затем последующей зонной перекристаллизацией достигалась линейная зависимость концентрации сурьмы вдоль кристалла. Распределение концентрации сурьмы в градиентно-неоднородном образце термоэлектрика контролировалось рентгеновским дифракционным методом, основанным на использовании правила Вегарда для параметров решетки монокристаллов висмут-сурьма [9].

Для экспериментального определения эффективности «градиентно-варизонных» сплавов висмут-сурьма нельзя использовать стандартную методику, состоящую в измерении отдельных кинетических коэффициентов, поскольку вдоль образца должно иметь место распределение температуры, рассчитанное для ветви работающего термоэлемента. Поэтому были проведены исследования характеристик термоэлементов, одна из ветвей которого была градиентно-неоднородной. При изготовлении опытных образцов термоэлементов в качестве термоэлектрика p -типа использовался низкотемпературный термоэлектрик — монокристаллический теллурид висмута, выращенный методом Бриджмена. Термоэлектриком n -типа был, естественно, «градиентно-варизонный» сплав висмут-сурьма. Измерения проводились в вакуумированной камере при давлении $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. в интервале температур 77—115 К. На рис. 4 приведены результаты измерений максимальных перепадов температур для термоэлементов с «градиентно-варизонными» сплавами висмут-сурьма и дано сравнение полученных результатов с термопарами с однородной n -ветвью состава с 12 ат. % сурьмы. Кривая 1 относится к термоэлементу с однородной n -ветвью состава с 12 ат. % сурьмы. Как и ожидалось, сплав в интервале 5—12 ат. % Sb дал худший результат (кривая 2) по сравнению с однородной ветвью, а включение «градиентно-неоднородной ветви в противоположном направлении еще более уменьшает ее эффективность (кривая 3), что связано с более низким модулем дифференциальной термоэдс при 5 ат. % Sb на холодном конце ветви. Неоднородная ветвь 12—8 ат. % (кривая 8) также не способ-

стует увеличению эффективности термоэлемента. Бóльший перепад температур дает термопара с неоднородным сплавом висмут-сурьма с изменением концентраций от 16 ат. % на холодной грани до 12 ат. % на горячей. При его включении в противоположном направлении эффективность термопары еще более возрастает. Остальные варианты перепадов концентраций не превосходят эффективность однородного сплава висмут-сурьма. К сожалению, отсутствие низкотемпературной p -ветви с величиной термоэффективности, сравнимой с эффективностью сплавов висмут-сурьма n -типа, не позволяет существенно увеличить эффективность термоэлемента в целом. Однако экспериментальные результаты качественно подтверждают правильность теоретического вывода об эффективности модели градиентно-варизонного термоэлектрика.

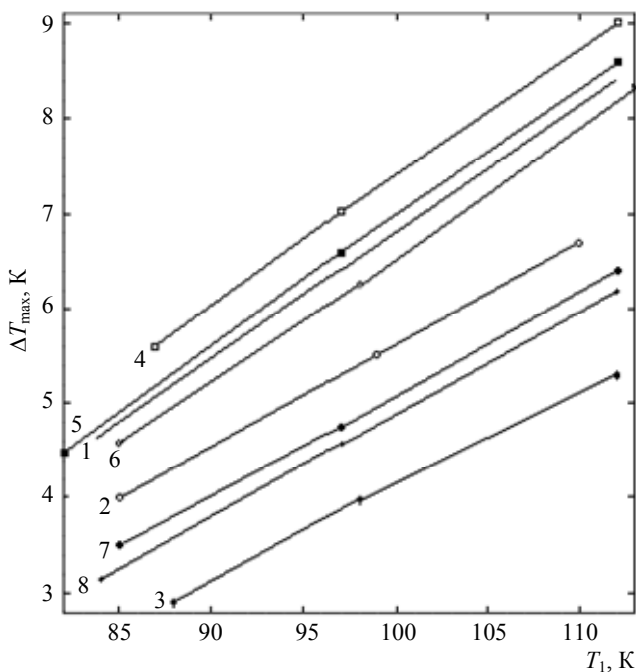


Рис. 4. Зависимость максимального перепада температуры от температуры горячей спая для термопары с: однородным сплавом $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ с $x = 12$ ат. % — кривая 1, градиентно-варизонным сплавом с перепадом концентраций 12—5 ат. % — 2, 5—12 ат. % — 3, 12—16 ат. % — 4, 16—12 ат. % — 5, 10—18 ат. % — 6, 18—10 ат. % — 7, 12—8 ат. % — 8

Выводы

В работе на основе анализа зонной структуры сплавов висмут-сурьма предсказано и последую-

щими расчетами подтверждена возможность повышения термоэлектрической эффективности с градиентным распределением состава этого сплава. Впервые экспериментально доказано, что использование ветвей термоэлементов с градиентным распределением состава сплава висмут-сурьма («градиентно-варизонных» сплавов) по длине ветви, может представлять интерес для повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии. В «градиентно-варизонных» сплавах висмут-сурьма параметр термоэлектрической эффективности увеличивается на 20 % вблизи азотной температуры. Создание «градиентно-варизонной» структуры на базе твердых растворов с целью повышения термоэлектрической добротности возможно и при использовании других полупроводников с перестраиваемой зонной структурой при изменении соотношения компонентов сплава. Основным необходимым условием является то, чтобы перестройка зонной структуры, связанная с изменением состава, приводила к возможно большим изменениям модуля дифференциальной термоэдс и удельного сопротивления при небольшом увеличении удельной теплопроводности.

Автор выражает признательность Бочегову В. И. за предоставленные для измерений высококачественные «градиентно-варизонные» монокристаллы сплавов висмут-сурьма.

Литература

1. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. — М.-Л.: АН СССР, 1960.
2. Buist R. J. / Proceedings of the XIV Int. Conf. on Thermoelectrics. St. Petersburg, Russia. 1995. P. 301—304.
3. Марков О. И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 2. С. 62.
4. Smith G. E., Wolf R. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. No. 3. P. 841.
5. Jain A. L. // Phys. Rev. 1959. V. 114. No. 6. P. 1518.
6. Родионов Н. А. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. — СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2004.
7. Ильин В. И., Мусихин С. Ф., Шик А. Я. Варизонные полупроводники и гетероструктуры. — СПб.: Наука, 2000
8. Марков О. И. / Доклады VIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения». — СПб.: ФТИ РАН, 2006. С. 155.
9. Cucka, P., Barret C. S. // Acta Cryst. 1962. V. 15. No. 9. P. 865.

Gradient variband alloys of bismuth-antimony

O. I. Markov

Oryol State University,
95 Komsomolskaya str., Oryol, 302026, Russia
E-mail: O.I.Markov@mail.ru

Received September 20, 2014

The opportunity of increase of thermoelectric figure of merit of alloys bismuth-antimony by means of formation of the directed heterogeneity of distribution of components of an alloy is analyzed. The increase in thermoelectric efficiency gradient variband alloys bismuth-antimony is confirmed experimentally.

PACS: 84.60.Rb

Keywords: thermoelectric materials, alloys bismuth-antimony, gradient-inhomogeneous.

References

1. A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements* (AN USSR, 1960) [in Russian].
2. R. J. Buist, in *Proceedings of the XIV Int. Conf. on Thermoelectrics* (St. Petersburg, Russia, 1995), pp. 301—304.
3. O. I. Markov, *Tech. Phys.* **75** (2), 62 (2005).
4. G. E. Smith and R. Wolf, *J. Appl. Phys.* **33**, 841 (1962).
5. A. L. Jain, *Phys. Rev.* **114**, 1518 (1959).
6. N. A. Rodionov, Doctoral Dissertation in Mathematics and Physics (St. Petersburg, Russia, 2004).
7. V. I. Il'in, S. F. Musikhin, and A. Ya. Shik, *Variband Semiconductors and Heterostructures* (Nauka, St. Petersburg, 2000) [in Russian].
8. O. I. Markov, in *Proc. of the VIII Interstate Seminar on Thermoelectrics* (St. Petersburg, FTI RAN, 2006), p. 155.
9. P. Cucka and C. S. Barret, *Acta Cryst.* **15**, 865 (1962).