

05

Влияние градиентной неоднородности на термомагнитные свойства сплавов висмут-сурьма

© В.И. Бочегов^{1,2}, В.М. Грабов¹, В.А. Куликов², И.А. Нечаев²

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

² Курганский государственный университет, Курган
E-mail: max_vib@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 декабря 2014 г.

Исследовано влияние продольной градиентной неоднородности в кристаллах висмут-сурьма на их термомагнитные свойства. Показано, что наличие градиента температуры и (или) состава приводит к существенной и нетривиальной деформации поля магнитотермоэлектрического потенциала под воздействием поперечного магнитного поля и появлению стационарного вихревого электрического тока, показано также, что при определенной комбинации взаимного направления температурной неоднородности и неоднородности состава можно существенно ослабить вихревой ток.

Градиентно-неоднородной обычно называют среду, в которой в макроскопическом объеме $\text{grad } \eta \neq 0$, где η — какой-либо параметр, определяющий свойства среды, или среду, находящуюся в макроскопически неоднородном поле, например, температурном $\text{grad } T \neq 0$, силовом электрическом $E(x_1, x_2, x_3)$, магнитном $B(x_1, x_2, x_3)$ и др. [1]. В данной работе исследованы монокристаллические образцы твердых растворов висмут-сурьма в виде прямоугольных параллелепипедов, рис. 1, а), с заданной неоднородностью распределения компонентов $\text{grad } C = (dC/dx_1) \neq 0$, где C — концентрация атомов сурьмы в твердом растворе висмут-сурьма. Выбор кристаллов твердых растворов висмут-сурьма обусловлен тем, что они являются наиболее эффективными материалами для термоэлектрического и магнитотермоэлектрического преобразования энергии в области температур 75–150 К [2–4], а градиентная неоднородность $\text{grad } C \neq 0$ может быть существенным средством повышения термоэлектрической эффективности ветвей термоэлемента,

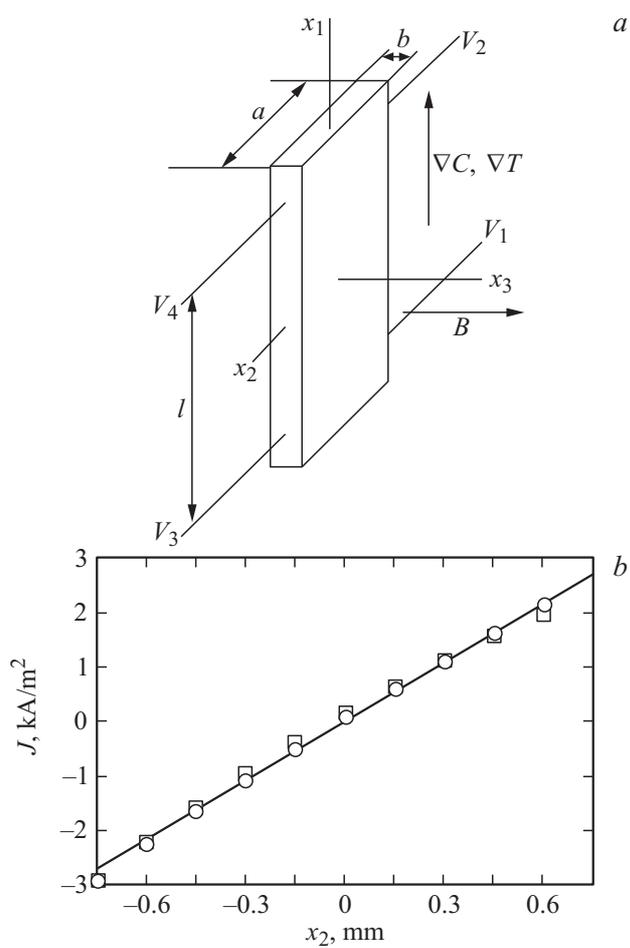


Рис. 1. Схема измерения термомагнитных свойств образца с продольной градиентной неоднородностью состава и температуры в поперечном магнитном поле (а). Распределение плотности тока по ширине образца (b): полученное аналитически — сплошная линия; при численном решении с постоянной (усредненной) проводимостью — кружочки; при численном решении с экспоненциальной зависимостью проводимости от продольной координаты — квадратики.

работающего при наличии градиента температуры [5,6]. При одновременном использовании градиентной неоднородности материала и воздействия внешнего магнитного поля важно определить оптимальное сочетание указанных факторов, приводящее к повышению термоэлектрической эффективности ветвей термоэлектрических устройств.

В работе [7] экспериментально и теоретически показано, что при наличии градиентной неоднородности, направленной вдоль первичного тока и определяемой величиной $\partial R/\partial x_1 \neq 0$, где R — коэффициент Холла в гальваномагнитном эффекте полупроводникового образца прямоугольной формы, поле вектора плотности тока \mathbf{J} становится вихревым, т.е. $\text{rot } \mathbf{J} \neq 0$. Это приводит к дополнительному приросту магнетосопротивления неоднородного материала по сравнению с однородным и, как следствие, к уменьшению термоэлектрической добротности. В магнитотермоэлектрических явлениях аналогом поперечного эффекта Холла является поперечный эффект Нернста–Эттинсгаузена, описываемый линейным соотношением

$$E_2 = QB_3 \nabla_1 T, \quad (1)$$

где E_2 — поперечная составляющая напряженности электрического поля по отношению к градиенту температуры и индукции магнитного поля B_3 , Q — коэффициент Нернста–Эттинсгаузена. Если величина $Q = Q(x_1)$ меняется с изменением продольной координаты x_1 , то можно предположить, что подобно описанному в работе [7] изменению поля потенциала гальваномагнитного эффекта возникнет изменение потенциала и тока магнитотермоэлектрического эффекта, приводящее к появлению вихревого электрического тока в объеме градиентно-неоднородного материала.

На рис. 2 представлены полученные авторами настоящей публикации и ранее не публиковавшиеся результаты измерения одной из компонент коэффициента Нернста–Эттинсгаузена Q для различных температур в зависимости от состава сплава $\text{Bi}_{100-C}\text{-Sb}_C$, где C — концентрация сурьмы в сплаве (at.%), из которого видно, что этот коэффициент зависит как от температуры, так и от состава сплава. Следовательно, величина $Q(x_1)$ может меняться с координатой x_1 , как вследствие наличия градиента температуры, так и вследствие изменения состава вдоль этой координаты.

Сформулируем исходные посылки для формирования математической модели расчета поля потенциала и тока в образце, имеющем в

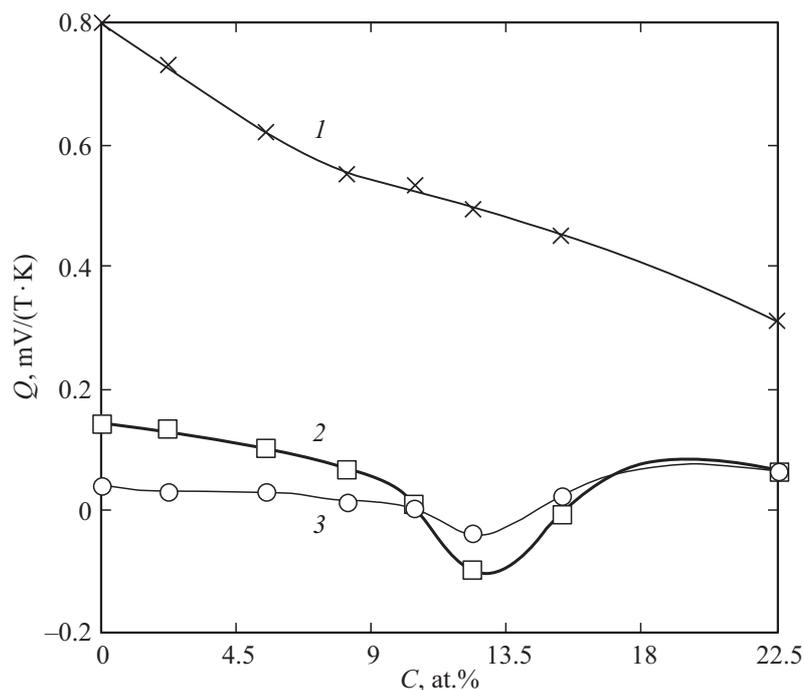


Рис. 2. Экспериментальная зависимость компоненты коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттингаузена $Q_{23,1}$ от концентрации сурьмы C в сплаве $\text{Bi}_{100-C}\text{-Sb}_C$ при температурах: 1 — $T = 80$ К, 2 — $T = 200$ К, 3 — $T = 300$ К. Цифры в нижнем индексе коэффициента Q обозначают оси симметрии кристалла, вдоль которых направлен градиент температуры (первая цифра), напряженность поля поперечного эффекта (вторая цифра) и направление индукции магнитного поля (третья цифра).

общем случае температурную неоднородность, оцениваемую градиентом температуры — $\nabla T \neq 0$, и неоднородность состава, оцениваемую градиентом концентрации сурьмы — $\nabla C \neq 0$. Схема расположения такого образца, вырезанного по осям симметрии кристалла, в декартовых координатах (x_1, x_2, x_3) представлена на рис. 1, а. С учетом наличия поперечных эффектов и при совпадении кристаллографических осей монокристаллического образца с осями координат тензоры проводимости

σ_{ij} и коэффициента термоэдс α_{k1} будут иметь вид

$$\sigma_{ij}(x_1, B) = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}, \quad \alpha_{k1}(x_1, B) = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{vmatrix}. \quad (2)$$

На обобщенный закон проводимости

$$J_i = \sigma_{ij}(-\nabla_j V + \alpha_{j1} \nabla_1 T) \quad (3)$$

наложим требования закона непрерывности тока

$$\operatorname{div} \mathbf{J} = 0, \quad (4)$$

где \mathbf{J} — вектор плотности тока, J_i — его компоненты. Ограничимся решением двумерной задачи, считая $\nabla_3 V = \nabla_3 T = \nabla_2 T = 0$ и $\nabla T = \nabla_1 T \neq 0$. Проводимость будем считать постоянной в объеме образца, $\sigma_{ij}(x_1, x_2, x_3) = \text{const}$, а компоненты тензора термоэдс представим в виде линейной зависимости от координаты x_1

$$\alpha_{11} = \alpha_0 + bx_1; \quad \alpha_{12} = (Q_0 + qx_1)B, \quad (5)$$

где α_0 , b , Q_0 и q — некоторые константы, B — индукция магнитного поля. Далее учтем, что декартовы координаты совпадают с главными осями кристалла, а значит в соответствии с принципом Онзагера тензоры (2) являются антисимметричными:

$$\alpha_{21} = -\alpha_{12}, \quad \sigma_{21} = -\sigma_{12}. \quad (6)$$

Учитывая сказанное и подставив выражения (5) и (6) в уравнения (3) и (4), получим уравнение в частных производных относительно термоэлектрического потенциала V вида

$$\sigma_{11} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right) + \sigma_{22} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} \right) = (b\sigma_{11} + qB\sigma_{12}) \nabla T. \quad (7)$$

Граничные условия формулируем так: 1) поперечная плотность тока на боковых границах образца отсутствует; 2) интегральный продольный ток также равен нулю:

$$J_2(x_1, x_2 = \pm a/2) = 0, \quad \int_{-a/2}^{a/2} J_1(x_1, x_2) dx_2 = 0, \quad (8)$$

где a — ширина образца. Такая краевая задача дает нам следующее аналитическое решение с точностью до константы интегрирования:

$$V = \nabla T \left[\left(\frac{bx_1}{2} + \alpha_0 + \frac{qBx_2}{2} \right) x_1 + \left(x_1 + \frac{2Q_0}{q} + \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}} x_2 \right) \frac{qBx_2}{2} \right]. \quad (9)$$

Подставим данное решение (9) в (3) и получим

$$J_2(x_1, x_2, x_3) = 0; \quad J_1 = -(\sigma_{11} + \sigma_{12}^2/\sigma_{22})(x_2)qB\nabla T. \quad (10)$$

Из выражения (10) видим, что вектор плотности тока носит вихревой характер

$$\text{rot } J = -(\sigma_{11} + \sigma_{12}^2/\sigma_{22})qB\nabla T = qB\nabla T/\rho_{11} \neq 0. \quad (11)$$

Теперь оценим разности потенциалов, снимаемые с разных пар зондов (рис. 1, a), и соответствующие им измеряемые продольные и поперечные коэффициенты термоэдс. Введем обозначения: $V_1 = V(x_1 = -l/2, x_2 = a/2)$, $V_2 = V(x_1 = l/2, x_2 = a/2)$, $V_3 = V(x_1 = -l/2, x_2 = -a/2)$, $V_4 = V(x_1 = l/2, x_2 = -a/2)$, тогда разности потенциалов можно обозначить так: $V_{12}^{\parallel} = V_2 - V_1$, $V_{34}^{\parallel} = V_4 - V_3$ — это продольные и $V_{13}^{\perp} = V_3 - V_1$, $V_{24}^{\perp} = V_4 - V_2$ — поперечные разности потенциалов (рис. 1, a). С учетом этих обозначений из решения (9) получим

$$V_{12}^{\parallel} = (\alpha_0 + qBa/2)\Delta T, \quad V_{34}^{\parallel} = (\alpha_0 - qBa/2)\Delta T, \\ V_{13}^{\perp} = Ba \left(\frac{Q_0}{l} - \frac{q}{2} \right) \Delta T, \quad V_{24}^{\perp} = Ba \left(\frac{Q_0}{l} + \frac{q}{2} \right) \Delta T, \quad (12)$$

здесь $\Delta T = l\nabla T$ — разность температуры между уровнями зондов 1 и 2 или зондов 3 и 4 (между точками со значениями координат $x_1 = \pm l/2$). Из четырех выражений (12) можно легко видеть, что, во первых, продольные разности потенциалов в соответствии с предлагаемой расчетной моделью существенно должны различаться, т.е. V_{12}^{\parallel} и V_{34}^{\parallel} разные, а во-вторых, это различие оказывается точно таким же, как и между поперечными разностями потенциалов V_{13}^{\perp} и V_{24}^{\perp} . Различаются они на одну и ту же величину

$$\Delta V = qBa\Delta T. \quad (13)$$

Измеренные таким образом продольные коэффициенты термоэдс α_{11} будут зависеть от того, на какой боковой грани снимался сигнал

$$\alpha_{11}(x_2 = \pm a/2) = (\alpha_0 \pm qBa/2). \quad (14)$$

Как следует из (9), поперечная разность потенциалов $V^\perp = V(x_1, a/2) - V(x_1, -a/2)$ для любого заданного значения x_1 между точками на грани $x_2 = a/2$ и на грани $x_2 = -a/2$, отнесенная к ширине образца, будет равна $V^\perp/a = E^\perp = (Q_0 + qx_1)B\nabla T$, где E^\perp — напряженность поперечного поля. Отсюда следует для поперечного коэффициента термоэдс выражение $\alpha_{12} = (Q_0 + qx_1)B$, которое в точности соответствует второму аппроксимационному выражению из формул (5).

Для выполнения эксперимента, результаты которого представлены на рис. 3, однородные кристаллы твердых растворов висмут–сурьма были получены зонной перекристаллизацией с предварительным зонным выравниванием по методу [8].

Для выполнения эксперимента, результаты которого представлены на рис. 3, *a* и *b*, градиентно-неоднородный кристалл был получен нормальной кристаллизацией по тому же методу. Ширина исследованного неоднородного образца $a \approx 1.5$ mm, расстояние между зондами на боковых гранях $l = 5$ mm. Среднее содержание сурьмы в этом неоднородном образце $C = 9.0$ at.%, величина градиента концентрации $\nabla C = 3.4$ at.%/cm. Градиент температуры в одном случае противоположен градиенту концентрации сурьмы (сплошные линии), а в другом случае сонаправлен (пунктирные линии). В том и другом случае значение градиента температуры одинаковое и равно $\nabla T = 28.3$ K/cm. Бинарная ось симметрии кристалла направлена вдоль оси x_1 , тригональная — вдоль x_2 . На этих рисунках представлены экспериментальная зависимость от индукции поперечного магнитного поля B продольных разностей потенциалов, отнесенных к разности температуры $V^\parallel/\Delta T$, снятых с разных боковых граней (рис. 3, *a*), и такая же зависимость для отношения поперечных разностей потенциалов к продольному перепаду температуры $V^\perp/\Delta T$ (рис. 3, *b*). Как следует из рис. 3, для произвольной заданной величины магнитной индукции, различия между значениями, соответствующими параллельной и антипараллельной ориентациям градиентов температуры и состава для продольной термоэдс (рис. 3, *a*) и поперечной термоэдс (рис. 3, *b*), оказываются примерно одинаковыми в полном соответствии с формулой (13), полученной на основании описанной выше простой модели. Из этих графиков видно также,

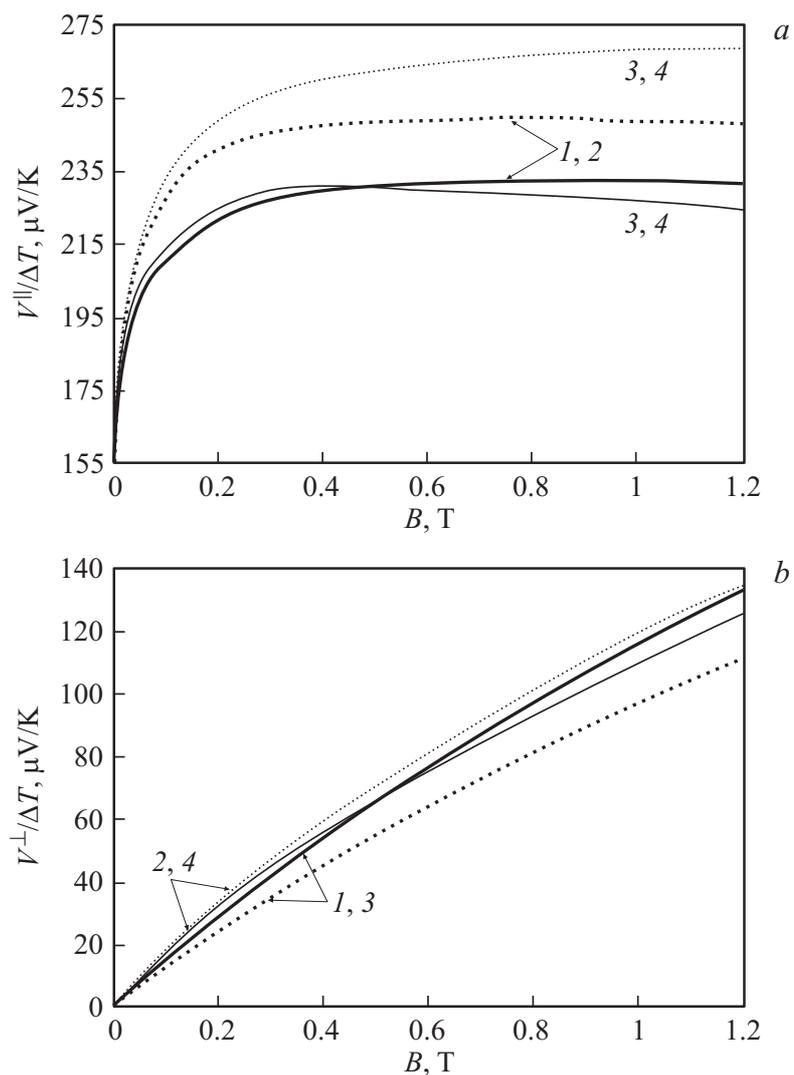


Рис. 3. Зависимость величин $V^{\parallel}/\Delta T$ (a) и $V^{\perp}/\Delta T$ (b) от величины индукции поперечного магнитного поля при условии $\nabla T \uparrow\uparrow \nabla C$ (пунктирные линии) и $\nabla T \uparrow\downarrow \nabla C$ (сплошные линии). Цифры у кривых обозначают пары зондов, на которых измеряется разность потенциалов.

что действие неоднородности, определяемое градиентом коэффициента Нернста–Эттингсгаузена $q = \partial Q / \partial x_1$, зависит от взаимной ориентации градиентов температуры и состава. Это следует из того, что в соответствии с экспериментальными данными (рис. 2), величина Q зависит как от температуры T , так и от концентрации сурьмы в сплаве C . Тогда справедливо следующее:

$$q \equiv \frac{\partial Q}{\partial x_1} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) \nabla_1 T + \left(\frac{\partial Q}{\partial C} \right) \nabla_1 C. \quad (15)$$

Из этого выражения видно, что эффект неоднородности будет усиливаться, если слагаемые справа от знака равенства одного знака, и, наоборот, будет ослабляться, если эти слагаемые разного знака и вплоть до полного исчезновения при равенстве их модулей, что и наблюдается при $\nabla T \uparrow \downarrow \nabla C$ для значений $B \approx 0.5$ Т.

В заключение несколько слов об использованном в нашей модели приближении не зависящего от координат тензора проводимости. Использовано данное приближение исключительно с целью получения аналитического решения данной краевой задачи, которая, по крайней мере, могла бы дать качественную картину изменения поля потенциала, вызванного градиентной неоднородностью. На наш взгляд, это оказалось вполне оправданным, как видно из сравнения выражений (12)–(14) с графиками на рис. 3. Для оценки различия между полем потенциала, рассчитанным выше, и полем, полученным с учетом координатной зависимости проводимости, нами проведено и численное решение данной задачи. В одном случае с применением экспериментально полученной зависимости компонентов тензора проводимости от продольной координаты, аппроксимированной экспонентой, и в другом случае с применением усредненных по объему и не зависящих от координат этих компонентов. Для иллюстрации этого различия на рис. 1, *b* даны графики распределения плотности продольного тока по поперечной координате x_2 в среднем сечении исследованного образца с использованием выше описанной модели и с использованием численного решения при усредненной и экспоненциально-аппроксимированной проводимости. Численный расчет проводился для случая $B = 0.4$ Т, ∇C сопараллелен ∇T , при этом аппроксимационные функции компонентов проводимости следующие: $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 2.02 \cdot 10^4 \cdot \exp(217.9x_1)(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$; $\sigma_{12} = 4.95 \cdot 10^4 \cdot \exp(217.9 \cdot x_1)(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, а в случае усреднения: $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 2.085 \cdot 10^4(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $\sigma_{12} = 4.95 \cdot 10^4(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Линии всех гра-

фигов практически сливаются. Чтобы их можно было различить, мы вынуждены были графики, полученные численно, представить в виде точек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/376 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 59.

Список литературы

- [1] *Анатычук Л.И., Вихор Л.Н.* Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. Украина: Институт термоэлектричества, 2012.
- [2] *Иванов Г.А., Куликов В.А., Налетов В.Л., Панарин А.Ф., Регель А.Р.* // ФТП. 1972. Т. 6. № 11. С. 1296–1299.
- [3] *Земсков В.С., Белая А.Д., Бородин П.Г.* // Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1154–1157.
- [4] *Земсков В.С., Белая А.Д., Заякин С.А., Булатова Н.А.* // Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 4. С. 554–557.
- [5] *Марков О.И.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 2. С. 62–66.
- [6] *Марков О.И.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 6. С. 132–133.
- [7] *Бочегов В.И., Грабов В.М.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 20. С. 29–38.
- [8] *Бочегов В.И., Иванов К.Г., Родионов Н.А.* // ПТЭ. 1980. № 2. С. 218.