

05:06

Влияние гальваномагнитного стационарного вихревого тока на магнито-термоэлектрическую добротность градиентно-неоднородных сплавов висмут—сурьма

© В.И. Бочегов^{1,2}, В.М. Грабов¹¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург² Курганский государственный университет, Курган
E-mail: max_vib@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2014 г.

Исследовано влияние продольной градиентной неоднородности в кристаллах висмут—сурьма на эффективное магнетосопротивление, как одного из параметров, определяющих величину термоэлектрической добротности при наличии поперечного магнитного поля. Показано, что в условиях работы термоэлемента при действии внешнего магнитного поля негативное влияние неоднородности кристалла, вызванное наличием градиента температуры, можно компенсировать неоднородностью его состава и тем самым обеспечить повышение термоэлектрической добротности термоэлемента.

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, a , 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 магнитотермоэлектри-

ческого преобразования энергии в области температур 75–150 К [2–5], а градиентная неоднородность $\text{grad } C \neq 0$ может быть существенным средством повышения термоэлектрической эффективности ветвей термоэлемента, работающего при наличии градиента температуры [6,7].

Термоэлектрическая эффективность материалов Z (в некоторых работах ее называют „термоэлектрическая добротность“ (ТД) [8]) определяется выражением

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa = Z = \alpha^2 / \kappa \rho, \quad (1)$$

где α — коэффициент термоэдс (Зеебека), σ — удельная электропроводность, ρ — удельное сопротивление и κ — коэффициент теплопроводности материала, из которого выполнена ветвь термоэлемента (термопары), входящей в данное термоэлектрическое устройство (ТУ). Величины, входящие в выражение (1) справа от знака равенства, в общем случае являются функциями координат в объеме термоэлемента уже постольку, поскольку температура в объеме функционирующего ТУ является функцией координат. Обычно при вычислении величины Z используют усредненные по объему значения этих параметров. Однако, как будет показано ниже, учет функциональной зависимости этих параметров обеспечивает более адекватное описание явлений переноса в ветвях термоэлемента. При этом наличие функциональной скачкообразной или градиентной неоднородности (состава, концентрации носителей заряда и (или) энергии Ферми), направленной вдоль градиента температуры, при определенных условиях обеспечивает повышение термоэлектрической эффективности ветвей ТУ [1], что непосредственно показано на примере исследований кристаллов висмут–сурьма [6,7]. Кроме того, в работах [2–5] экспериментально показано, что ТД кристаллов висмут–сурьма существенно возрастает под воздействием внешнего магнитного поля.

При одновременном использовании градиентной неоднородности материала и воздействия внешнего магнитного поля важно определить оптимальное сочетание указанных факторов, приводящее к повышению термоэлектрической эффективности ветвей ТУ.

Расчетный анализ магнетосопротивления кристаллов висмут–сурьма при наличии градиентной неоднородности основан на использовании результатов работы [9], в которой выполнен расчет распределения потенциала и плотности электрического тока в градиентно-неоднородном

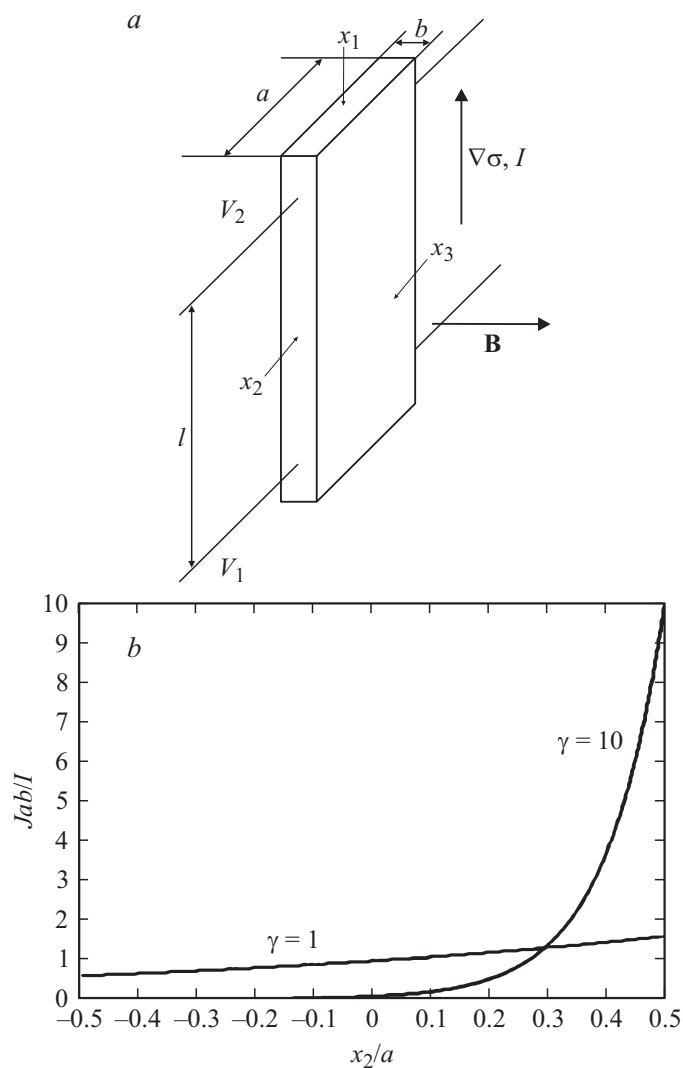


Рис. 1. Схема измерения магнетосопротивления полупроводникового образца с продольной градиентной неоднородностью проводимости $\nabla\sigma \equiv \partial\sigma/\partial x_1 \neq 0$ в поперечном магнитном поле (a). Распределение плотности тока по ширине продольно-неоднородного прямоугольного образца в поперечном магнитном поле (b).

образце InSb, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда, при наличии поперечного по отношению к электрическому току магнитного поля (рис. 1, *a*). Взаимная ориентация первичного электрического тока I , вектор индукции магнитного поля \mathbf{B} и градиентной неоднородности в декартовых координатах x_1, x_2, x_3 видны из этого же рисунка. Градиентная неоднородность вдоль оси x_1 задается коэффициентом $K = \sigma^{-1} \partial \sigma / \partial x_1$, который принимает значение, не зависящее от координат, если компоненты тензора проводимости $\hat{\sigma}$ экспоненциально зависят от продольной координаты x_1

$$\sigma_{11}(x_1, B) = \sigma_0(B) \exp Kx_1, \quad \sigma_{12} = -\sigma_{21} = \beta \sigma_{11}(x_1). \quad (2)$$

Такое представление неоднородности вполне оправданно для полупроводникового кристалла однородного состава, например, при наличии в образце постоянного градиента температуры, параллельного оси x_1 . В выражении (2) β — угол Холла, который для простоты также можно принять не зависящим от координат.

Как показано в [9], в этом случае плотность тока J_1 и потенциал V зависят от поперечной координаты x_2 следующим образом и справедливым только при $K \neq 0$:

$$J_1 = (I/ab)(\gamma/2) \cdot \exp(-K\beta x_2) \text{ при } K \neq 0, \quad (3)$$

$$V = (I/ab)(\rho(x_1)/K)(\gamma/2) \exp(-K\beta x_2) / \sinh(\gamma/2) \text{ при } K \neq 0. \quad (4)$$

В выражениях (3), (4) I — интегральный электрический ток в направлении x_1 ; a и b — соответственно ширина и толщина образца; $\rho(x_1) = 1/(\sigma_{11} + \beta\sigma_{22})$ — удельное магнетосопротивление, соответствующее концентрации носителей заряда при данном значении x_1 , если бы образец был однородным, а величина γ определяется выражением

$$\gamma = Ka\beta. \quad (5)$$

На рис. 1, *b* приведен график распределения плотности электрического тока в направлении x_1 по ширине образца, т.е. в зависимости от координаты x_2 , при $K \neq 0$ для двух различных значений γ в соответствии с (3). При этом поперечный ток отсутствует во всем объеме $J_2 = 0$. Как следует из выражения (3), при $\gamma \neq 0$ поле вектора плотности электрического тока \mathbf{J} в плоскости, перпендикулярной вектору магнитной индукции, имеет вихревой характер, $\text{rot } \mathbf{J} \neq 0$.

На основании выражений (3) и (4) нами показано, что величина разности потенциалов, измеренная между зондами на передней и задней гранях образца с координатами $x_2 = +a/2$ и $x_2 = -a/2$, при одинаковых положениях зондов по координате x_1 (рис. 1, *a*) будет различной, так что соответствующее измеренное магнетосопротивление ρ' будет иметь значение

$$\rho'(x_1, x_2 = \pm a/2, B) = \rho(x_1, B)(\gamma/2) \exp(\pm\gamma/2) / \sinh(\gamma/2). \quad (6)$$

В выражении (6) $\rho(x, B)$, как и ранее, — удельное сопротивление, соответствующее параметрам вещества при данном значении координаты x_1 в неоднородном образце и значению магнитной индукции \mathbf{B} , при условии, что вещество с этими параметрами однородно (т.е. при отсутствии деформации поля тока).

На основании закона Джоуля–Ленца и выражений (3) и (4) также можно показать, что эффективное значение удельного магнетосопротивления неоднородного образца (усредненное по его ширине) $\langle \rho \rangle$ будет равным:

$$\langle \rho \rangle = \rho(x_1, B)(\gamma/2) \coth(\gamma/2), \quad (7)$$

что совпадает со средним арифметическим измеренных значений ρ' на гранях с координатами $x_2 = +a/2$ и $x_2 = -a/2$ (рис. 1, *a*). При $\gamma \neq 0$ величина $\langle \rho \rangle$ всегда будет больше, чем ρ , так как функция $(\gamma/2) \coth(\gamma/2) > 1$. Это обусловлено появлением дополнительного вихря тока, уменьшающего эффективное сечение первичного тока (рис. 1, *b*). Заметим, что смена знака координаты грани (переход от боковых зондов на передней грани к боковым зондам на задней грани, рис. 1, *a*) при измерении магнетосопротивления эквивалентна смене направления магнитного поля на противоположное с сохранением положения зондов, так как определяющим является знак при величине γ в выражении (6), который, в свою очередь, определяется и знаком тангенса угла Холла β (5).

Для выполнения эксперимента однородные кристаллы твердых растворов висмут–сурьма были получены зонной перекристаллизацией от затравки по методу [10]. Градиентно-неоднородные кристаллы были получены по методу [11]. В выращенных однородных кристаллах значение концентрации сурьмы составляло 12 at.%, что соответствует полупроводниковому состоянию с наибольшим значением величины запрещенной зоны [12]. Ширина образца $a = 5$ mm, расстояние между

зондами на боковых гранях $l = 4$ mm. Бинарная ось симметрии кристалла направлена вдоль оси x_1 , тригональная — вдоль x_2 .

Результаты измерения продольного магнетосопротивления с использованием зондов на двух противоположных боковых гранях образца (см. рис. 1, *a*), на однородном по составу образце висмут–сурьма с содержанием сурьмы 12 at. % приведены на рис. 2, *a*.

Как видно из рис. 2, *a*, при отсутствии градиента температуры в однородном по составу образце кривые магнетосопротивления, определенного с использованием пар зондов на одной и затем на другой боковых гранях образца, совпадают, как и должно быть — кривая 1. Совершенно иная картина получается, когда в образце имеется продольная температурная неоднородность, кривые 3 и 4. При этом кривая 2, соответствующая эффективному сопротивлению, проходит существенно выше кривой 1.

Так как кристаллы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в определенном интервале составов и температур являются полупроводниками [12], можно считать, что концентрация носителей тока n в нем отвечает в общем случае условию:

$$n \sim \exp(E_g(x_1)/2kT(x_1)), \quad (8)$$

где E_g — ширина энергетического зазора, k — постоянная Больцмана, T — температура. Тогда, считая $\sigma \sim n$, коэффициент неоднородности можно представить так:

$$K = n^{-1} \partial n / \partial x_1. \quad (9)$$

Отметим, что в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ при температуре 77 К энергетический зазор принимает максимальное значение ~ 24 meV в районе состава $x \approx 12$ at. % и убывает до нуля при составе $x \approx 6.5$ at. % со стороны уменьшения концентрации сурьмы, а также при $x \approx 22\text{--}24$ at. % со стороны увеличения ее концентрации [12]. Тогда для полупроводникового состояния коэффициент неоднородности можно представить так:

$$K = n^{-1} [(\partial n / \partial E_g)(\partial E_g / \partial x_1) + (\partial n / \partial T)(\partial T / \partial x_1)]. \quad (10)$$

Отсюда следует, что если $E_g(x)$ и $T(x)$ — константы, то оба слагаемых в квадратных скобках нулевые, так что $K = 0$, $\gamma = Ka\beta = 0$, и деформации поля тока нет. Поэтому измеряемое значение магнетосопротивле-

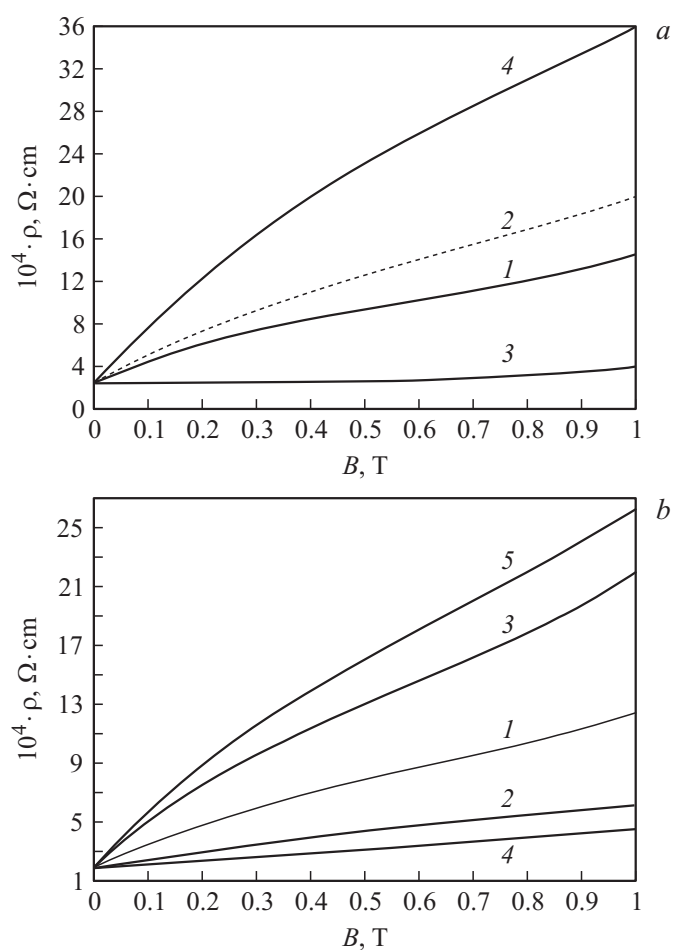


Рис. 2. Зависимость измеренного на боковых гранях магнетосопротивления ρ от индукции магнитного поля B в однородном по составу образце монокристалла $\text{Bi}_{88} - \text{Sb}_{12}$ при средней температуре $\langle T \rangle = 97 \text{ K}$ с градиентом температуры $\nabla T = 24 \text{ K/cm}$ и без него (a) и аналогичные зависимости в продольно-неоднородном по составу образце монокристалла Bi-Sb со средним содержанием сурьмы $\langle C \rangle = 13.3 \text{ at. \%}$, со средней температурой $\langle T \rangle = 90.5 \text{ K}$ и с градиентом концентрации сурьмы $\nabla C = 4 \text{ at. \% / cm}$ при наличии градиента температуры $\nabla T = 17 \text{ K/cm}$ и без него (b).

ния не будет зависеть от того, на каких гранях расположены зонды — кривая 1 на рис. 2, а, так как при этом множитель $(\gamma/2)\coth(\gamma/2)$ в выражении (7) обращается в единицу и $\langle\rho\rangle = \rho$.

Если же $\partial E_g/\partial x_1 = 0$, а $\partial T/\partial x_1 \neq 0$, то $\gamma = Ka\beta \neq 0$ и значения магнетосопротивления, измеренного с использованием зондов на одной из граней образца при положительном и отрицательном направлениях вектора магнитной индукции, существенно различаются, кривые 3 и 4 на рис. 2, а. В этом случае множитель $(\gamma/2)\coth(\gamma/2) > 1$, и эффективное магнетосопротивление становится больше его значения, соответствующего данному однородному веществу при данной средней температуре с данным значением индукции магнитного поля, т.е. $\langle\rho\rangle > \rho$. Это также подтверждается экспериментом, что следует из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 2, а.

И наконец, когда оба слагаемых в квадратных скобках выражения (10) не равны нулю, возможны два варианта: 1 — оба слагаемых имеют один и тот же знак (положительный или отрицательный), в этом случае температурная неоднородность усиливается неоднородностью состава вещества; 2 — эти слагаемые имеют противоположные знаки, в этом случае негативное влияние на магнетосопротивление температурной неоднородности и неоднородности состава взаимно ослабляются и могут полностью компенсировать друг друга.

Оба варианта были реализованы экспериментально. В этом эксперименте в кристалле Bi–Sb среднее значение концентрации сурьмы и ее продольный градиент равны соответственно $\langle C \rangle = 13.3 \text{ at. \%}$, $\nabla C \approx 4 \text{ at. \% / cm}$, ширина образца $a = 0.2 \text{ cm}$, расстояние вдоль оси x_1 между зондами $l = 4 \text{ mm}$. Кристаллографическая ориентация образца та же, что и в предыдущем случае образца, однородного по составу. Результаты измерения магнетосопротивления приведены на рис. 2, б и 3.

Кривые 2 и 3 на рис. 2, б соответствуют магнетосопротивлению, измеренному с использованием зондов, расположенных на противоположных боковых гранях образца при наличии только неоднородности состава с продольным градиентом концентрации сурьмы $\nabla C \approx 4 \text{ at. \% / cm}$ и одинаковой температурой во всем объеме $T = 90.5 \text{ K}$. Кривые 4 и 5 соответствуют магнетосопротивлению, измеренному с использованием тех же двух пар боковых зондов в этом образце при той же средней температуре $T = 90.5 \text{ K}$, но при одновременном наличии сонаправленных градиентов $\nabla C \approx 4 \text{ at. \% / cm}$ и $\nabla T = 17 \text{ K / cm}$. И наконец, кривая 1 на этом рисунке соответствует ситуации, когда

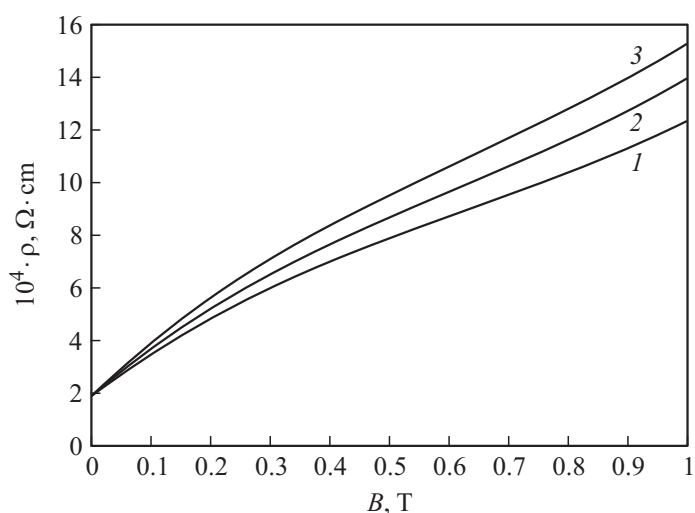


Рис. 3. Зависимость абсолютного значения эффективного магнетосопротивления (ρ) от индукции магнитного поля B в продольно-неоднородном по составу образце монокристалла Bi–Sb со средней концентрацией сурьмы $\langle C \rangle = 13.3$ at.% и ее градиентом $\nabla C = 4$ at.%/cm, со средней температурой $\langle T \rangle = 90.5$ К. Кривая 1 — при наличии градиента температуры $\nabla T = 17$ К/см, антипараллельного ∇C . Кривая 2 — без градиента температуры ($\nabla T = 0$). Кривая 3 — при наличии градиента температуры $\nabla T = 17$ К/см, сопараллельного ∇C .

те же градиенты (состава и температуры) противоположно направлены. Обе пары зондов дают одну и ту же кривую. В этом последнем случае влияния неоднородности состава и температуры на магнетосопротивление полностью компенсируют друг друга.

На рис. 3 представлены значения $\langle \rho \rangle$, соответствующие трем вышеописанным комбинациям неоднородности состава и температуры в том же образце.

Напрашивается простой вывод, что с целью повышения ТД дополнительный прирост магнетосопротивления, вызванный температурной неоднородностью в ветвях ТУ, можно компенсировать воздействием неоднородности состава ветвей ТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки России, в сфере научной деятельности.

Список литературы

- [1] *Анатычук Л.И., Вихор Л.Н.* Термоэлектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. Украина: Институт термоэлектричества, 2012. С. 111–117.
- [2] *Иванов Г.А., Куликов В.А., Налетов В.Л., Панарин А.Ф., Регель А.Р.* // ФТП. 1972. Т. 6. В. 11. С. 1296–1299.
- [3] *Земсков В.С., Гусаков В.П., Рослов С.А., Белая А.Д., Рождественская А.Д.* // Доклады АН СССР. Физика. 1975. Т. 222. № 2. С. 316–318.
- [4] *Земсков В.С., Белая А.Д., Бородин П.Г.* // Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 7. С. 1154–1157.
- [5] *Земсков В.С., Белая А.Д., Заякин С.А., Булатова Н.А.* // Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 4. С. 554–557.
- [6] *Марков О.И.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 2. С. 62–66.
- [7] *Марков О.И.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 6. С. 132–133.
- [8] Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник / Под ред. Л.И. Анатычук. Киев.: Наукова думка, 1979.
- [9] *Bate R.T., Veer A.C.* // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 800–806.
- [10] *Бочегов В.И., Иванов К.Г., Родионов Н.А.* // Приборы и техника эксперимента. 1980. № 2. С. 218.
- [11] *Бочегов В.И., Налетов В.Л.* Способ получения термоэлектрических бинарных сплавов. Описание изобретения к А.с. № 957585, 1980.
- [12] *Грабов В.М., Иванов Г.А., Налетов В.Л., Понарядов В.С., Яковлева Т.А.* // ФТТ. 1969. Т. 11. В. 12. С. 3653–3655.