

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНО НЕОДНОРОДНЫХ
СПЛАВОВ Bi-Sb В ПОПЕРЕЧНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ
(МАГНЕТСОПРОТВЛЕНИЕ)

Бочегов В.И.^{1,2}, Грабов В.М.¹, Парахин А.С.²

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

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

Давно и хорошо известно, что сплавы висмута с сурьмой являются наиболее эффективными материалами для термоэлектрического преобразования энергии в области температуры 100 ÷ 200 К.

Термоэлектрическую эффективность материалов (или термоэлектрическую добротность (ТД)) обычно количественно характеризуют величиной – Z:

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

здесь α - термоэдс (коэффициент Зеебека), σ - удельная проводимость, ρ – удельное сопротивление, κ - коэффициент теплопроводности материала, из которого выполнена ветвь термоэлемента данного термоэлектрического устройства (ТУ). В представленной работе произведен анализ влияния градиентной неоднородности только намагнетосопротивление $\rho(B)$. Для обоснования такого подхода отметим два известных способа повышения ТД материалов, используемых в ТУ.

1. Оптимизация параметров ветвей ТУ с помощью создания функциональной неоднородности его ветвей, направленной вдоль градиента температуры. В работах [1-3] дан детальный анализ этого направления с широким обзором публикаций международного термоэлектрического сообщества, в том числе, применительно к сплавам висмут-сурьма.

2. Способ повышения ТД ветвей ТУ с применением магнитного поля, в том числе, с использованием сплавов висмут-сурьма [4].

Очевидна также возможность одновременного использования обоих указанных способов повышения эффективности функционирования ТУ.

В связи со сказанным выше очень интересна работа [5]. В этой работе был дан расчет поля потенциала и плотности тока в образце

полупроводника InSb, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда, при наличии поперечного по отношению к току магнитного поля, (рис. 1), в приближении экспоненциальной зависимости компонентов тензора проводимости σ от продольной координаты x_1 вида:

$$\sigma_{11}(x_1, B) = \sigma_0(B) \exp Kx_1$$

(2)

и

$$\sigma_{12} = -\sigma_{21} = \beta \sigma_{11}(x_1).$$

Здесь x_1 – координата, направленная вдоль первичного электрического тока I ; x_2 – вдоль поля Холла, а вектор индукции магнитного поля B направлен вдоль третьей координаты x_3 (рис.1); $K = \sigma^{-1} \partial \sigma / \partial x_1$ - коэффициент неоднородности, в этом случае постоянная величина, не зависящая от координат; β - угол Холла (в этой задаче считается независимым от координат).

Авторы работы [5] показали, что в этом случае плотность тока J_1 и потенциал V становятся зависящими от поперечной координаты следующим образом:

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

$$J_1 = (I/a \cdot b) \quad \text{при } K = 0, \quad (3)$$

$$V = (I/a \cdot b) \cdot (\rho(x)/K) \cdot (\gamma/2) \cdot \exp(-K\beta x_2) / \sinh(\gamma/2) \quad \text{при } K \neq 0,$$

$$V = (I/a \cdot b) \cdot (x_1 + \beta x_2) \quad \text{при } K = 0, \quad (4)$$

здесь I – интегральный продольный ток; a и b – соответственно ширина и толщина образца; $\rho(x) = 1/(\sigma_{11} + \beta^2 \cdot \sigma_{22})$ – удельное магнетосопротивление, соответствующее составу и температуре в точках с координатой x_1 , если бы образец был однородным; величина γ определяется выражением:

$$\gamma = K \alpha \beta$$

На рис. 2 представлен график распределения продольной плотности тока по ширине образца при $K \neq 0$ для двух различных значений γ в соответствии с (3). При этом авторами [5] показано, что поперечный ток отсутствует во всем объеме $J_2 = 0$, следовательно, поле вектора плотности тока J в этом случае имеет вихревой характер

$$\text{rot} J \neq 0$$

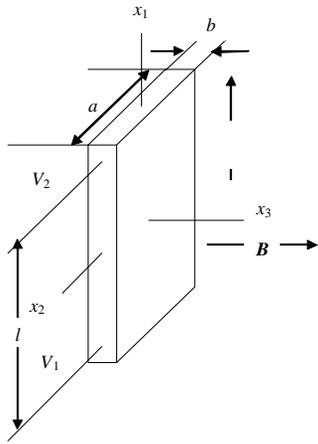


Рис. 1 Схема измерения сигналов с образца с продольной градиентной неоднородностью проводимости $\nabla\sigma \neq 0$ в поперечном магнитном поле.

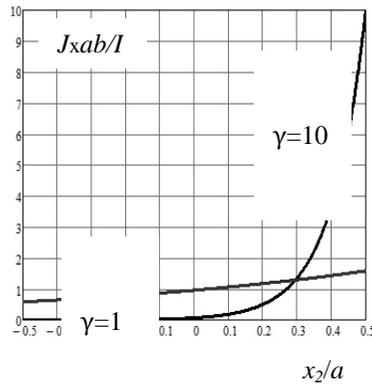


Рис. 2 Распределение плотности тока по ширине продольно-неоднородного прямоугольного образца в поперечном магнитном поле.

На основании (3) и (4) нами показано, что измеренное (кажущееся) продольное магнетосопротивление ρ будет зависеть от координаты x_2 пары точек, с которых снимается сигнал разности потенциалов $V_1 - V_2$, соответствующий измеряемому сопротивлению

$$\rho'(x_1, x_2, B) = \rho(x_1, B) \cdot (\gamma/2) \cdot \exp(-\gamma x_2/a) / \sinh(\gamma/2). \quad (5)$$

Здесь $\rho(x, B)$, как и ранее – удельное сопротивление, соответствующее его значению при продольной координате x_1 , если бы образец был однородным (т. е. при отсутствии деформации поля тока).

На гранях образца с координатами $x_2 = +a/2$ и $x_2 = -a/2$ измеренное значение продольного магнетосопротивления $\rho(B)$ будет равно:

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

Также легко показать на основании закона Джоуля-Ленца и выводов (3) и (4), взятых из [5], что эффективное значение удельного сопротивления неоднородного образца (усредненное по ширине) $\langle\rho\rangle$ будет равным:

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

Оно совпадает со средним арифметическим измеренных значений ρ' с координатами $x_2 = +a/2$ и $x_2 = -a/2$.

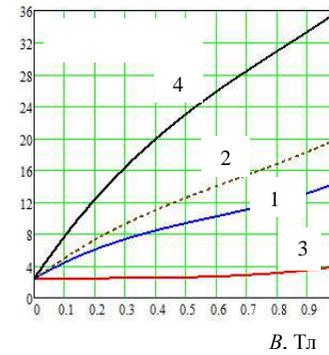


Рис. 3 Зависимость абсолютного значения магнетосопротивления $\rho(B)$ от индукции магнитного поля B в однородном по составу образце монокристалла $\text{Bi}_{88}\text{-Sb}_{12}$. Кривая 1 – без градиента температуры; кривая 2 – усредненное по сечению (эффективное) значение $\langle\rho\rangle$ при наличии продольного градиента температуры $\nabla T = 24$ К/см; кривые 3 и 4 магнетосопротивление, измеренное на противоположных гранях образца при наличии того же градиента температуры. Средняя температура во всех случаях $\langle T \rangle = 97$ К.

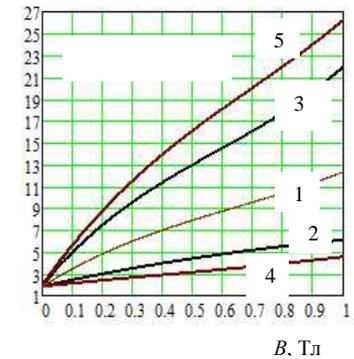


Рис. 4 Зависимость абсолютного значения магнетосопротивления $\rho(B)$ от индукции магнитного поля B в продольно неоднородном по составу образце монокристалла Bi-Sb со средним содержанием сурьмы $\langle C \rangle = 13,3$ ат%, со средней температурой $\langle T \rangle = 90,5$ К и с градиентом концентрации сурьмы $\nabla C = 4$ ат%/см во всех случаях. Кривая 1 – градиент температуры $\nabla T = 17$ К/см противоположно направлен по отношению к ∇C , измеренное на противоположных гранях образца магнетосопротивление сливается в одну линию; кривые 2 и 3 – измеренное на противоположных гранях образца магнетосопротивление без градиента температуры ($\nabla T = 0$); кривые 4 и 5 – магнетосопротивление, измеренное на противоположных гранях образца при наличии того же градиента температуры сопротивления неоднородного образца (усредненное по ширине) $\langle\rho\rangle$ будет равным:
 $\langle\rho\rangle = \rho(x_1, B) \cdot (\gamma/2) \cdot \coth(\gamma/2). \quad (7)$
 $\nabla T = 17$ К/см, сонаправленного с градиентом концентрации сурьмы ∇C .

При $\gamma \neq 0$ величина $\langle\rho\rangle$ всегда будет больше чем ρ , так как функция $\langle\rho\rangle = f(\gamma)$ возрастающая, что обусловлено появлением дополнительного вихря тока, уменьшающего эффективное сечение первичного тока (рис. 1).

На рис.3 представлены полученные экспериментально графики зависимости абсолютных значений магнетосопротивления от магнитного поля для однородного по составу монокристаллического образца сплава висмут-сурьма с содержанием сурьмы 12 ат.% при наличии и отсутствии продольного градиента температуры. Бинарная ось симметрии кристалла здесь и далее направлена вдоль лабораторной оси x_1 , тригональная – воль x_2 . Как видно из рис. 3, при отсутствии градиента температуры в однородном по составу образце кривые магнетосопротивления, измеренного на двух противоположных боковых гранях образца, совпадают, кривая 1, как и должно быть. Совершенно иная картина получается, когда в образце имеется продольная температурная неоднородность. Результаты измерения магнетосопротивления существенно различаются при смене направления магнитного поля на противоположное или смене пары измерительных зондов на одной боковой грани на пару зондов на противоположной грани, кривые 3 и 4, рис. 3.

Так как кристалл $\text{Bi}_{188}\text{-Sb}_{12}$ является полупроводником, то можно считать, что концентрация носителей зарядов в нем имеет экспоненциальную зависимость от температуры:

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

где E_g – величина энергетического зазора, k – постоянная Больцмана, T – температура. Тогда, при условии $\sigma \sim n$, коэффициент неоднородности можно представить так:

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

Отметим, что энергетический зазор в кристаллах $\text{Bi}_{100-x}\text{-Sb}_x$ имеет максимальное значение ~ 24 мэВ в окрестности состава $x \approx 12$ ат% и убывает до нуля при составе $x \approx 6,5$ ат%, а также при $x \approx 22 \div 24$ ат. % Коэффициент неоднородности (9) можно представить так:

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

Если $E_g(x)$ и $T(x)$ – константы, то оба слагаемых в квадратных скобках (10) нулевые, $K=0$, $\gamma = K\alpha\beta = 0$, и никакой деформации поля тока нет. Тогда измеряемое значение магнетосопротивления не будет зависеть от положения измерительных зондов или смены направления вектора B , кривая 1 на рис. 3. Кроме того, 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 $\gamma = K\alpha\beta \neq 0$. Значения магнетосопротивления, измеренного на противоположных боковых гранях, будут существенно различаться, кривая 3 и 4 на рис. 3. В этом случае множитель $(\gamma/2)\coth(\gamma/2) > 1$, и эффективное магнетосопротивление становится больше того, которое

соответствует данному однородному веществу при данной средней температуре с данным значением индукции магнитного поля (без деформации поля тока), то есть $\langle \rho \rangle > \rho$. Это также подтверждается экспериментом, сравнением кривых 1 и 2 на рис.3.

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 температурная неоднородность и неоднородность состава ослабляют друг друга и могут полностью друг друга компенсировать. Оба эти варианта соответствуют результатам эксперимента, представленным на рис. 4 и 5.

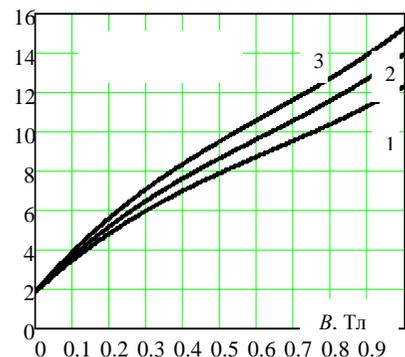


Рис.5 Зависимость абсолютного значения эффективного магнетосопротивления $\langle \rho \rangle$ от индукции магнитного поля B в продольно неоднородном по составу образце монокристалла Bi-Sb со средней концентрацией сурьмы $\langle C \rangle = 13,3$ ат% и ее градиентом $\nabla C = 4$ ат%/см, со средней 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 параллельного ∇C .

Кривые 2 и 3 на рис. 4 соответствуют измеренному на противоположных гранях образца магнетосопротивлению при наличии только неоднородности состава Bi-Sb с продольным градиентом концентрации сурьмы $\nabla C \approx 4$ ат%/см и температурой во всем объеме $T = 90,5$ К. Кривые 4 и 5 соответствуют измеренному на противоположных гранях образца магнетосопротивлению при одновременном наличии градиента концентрации сурьмы и параллельного ему градиента температуры $\nabla T = 17$ К/см в том же образце при усредненной температуре 90,1 К. И, наконец, кривая 1 на этом рисунке соответствует магнетосопротивлению (кривые, снятые с той и другой грани совпадают) с теми же градиентами концентрации сурьмы и температуры, но противоположно направленными. В этом последнем случае неоднородности состава и температуры полностью компенсируют друг

друга. На рис. 5 представлены величины $\langle \rho \rangle$, соответствующие трем комбинациям неоднородности состава и температуры в том же образе.

Отметим, что обсуждаемый эффект существенно проявляется при достаточно большом значении тангенса угла Холла β . Если же он мал ($\beta \rightarrow 0$), то величина $\gamma = K\alpha\beta \rightarrow 0$ и эффект будет исчезающе мал (см. формулы (3,4)).

Выводы

1. При наличии продольной неоднородности в полупроводниковых кристаллах, помещенных в поперечное магнитное поле, поле вектора плотности тока становится вихревым.
2. Эффективное магнетосопротивление приобретает дополнительный прирост, вызываемый вихрем тока при наличии температурной неоднородности, что необходимо учитывать при оценке ТД материалов в магнитном поле.
3. С целью повышения ТД влияние температурной неоднородности на магнетосопротивление ветвей ТУ можно скомпенсировать неоднородностью их состава.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. Украина, Институт термоэлектричества, 2012.
2. Марков, О.И. Зависимость эффективности ветви термоэлемента от распределения концентрации носителей / О.И. Марков // ЖТФ. 2005. Том 75. Вып. 2. С. 62–66.
3. Марков, О.И. Об оптимизации концентрации носителей заряда ветви охлаждающего термоэлемента / О.И. Марков // ЖТФ. 2005. Том 75.-Вып. 6. С. 132–133.
4. В. С. Земсков, А. Д. Белая, С. А. Заякин, Н. А. Булатова. Влияние магнитного поля на термоэлектрические свойства твёрдых растворов сурьмы (9 ат. %) в висмуте, легированного оловом // Неорганические материалы, - 1987. – Т. 23. - № 4. – С.554 – 557.
5. Bate R.T. and Beer A.C. Influence of conductivity gradients on galvanomagnetic effects in indium antimonide // J. Appl. Phys. – 1961 – V. 32 – P. 800 – 806.