

# ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ВИСМУТ—СУРЬМА

## HOMOGENISATION OF THE BISMUTH – ANTIMONY ALLOYS

**В.Г. Шепелевич**

*Белорусский государственный университет,*

*E-mail: [Shepelevich@bsu.by](mailto:Shepelevich@bsu.by)*

Сплавы системы висмут-сурьма, содержащие 8 – 15 ат. % Sb, благодаря своим кинетическим свойствам (удельному электросопротивлению, дифференциальной термо-э.д.с., коэффициенту теплопроводности и др.) находят широкое применение в приборостроении, в том числе и создании термоэлектрических устройств, работающих при температурах ниже комнатных [1, 2]. Однако сплавы системы висмут – сурьма склонны к образованию при кристаллизации дендритной и ячеистой структуры, влияющей на их кинетические свойства и ухудшающей термоэлектрические параметры. В связи с этим в данном сообщении представлены результаты исследования стабильности дендритной структуры и влияния гомогенизации на кинетические свойства сплавов висмута с концентрацией сурьмы 8 – 12 ат. %.

Поликристаллические сплавы Bi – (8 – 12) ат. % Sb приготовлены литьем в графитовую изложницу. Средняя скорость охлаждения расплава  $10^2$  К/с. Исследование дендритной структуры проводили с помощью растровой электронной микроскопии, металлографического и рентгеноспектрального анализов. Удельное электросопротивление  $\rho$ , магнетосопротивление  $\beta$ , коэффициент Холла  $R$  и дифференциальную термо-э.д.с. исследуемых образцов измеряли в интервале 77 – 293 К компенсационным методом..

В литых образцах сплавов Bi – (8 – 12) ат. % Sb образуется дендритная структура. Расстояние между главными осями соседних дендритов находится в пределах 25 – 50 мкм. Рентгеноспектральные исследования поликристаллического сплава Bi – 9 ат. % Sb показали, что концентрация сурьмы в центре дендритов составляет  $\approx 20$  ат. %, а в междендритных областях достигает  $\approx 2$  ат. %.

Литые поликристаллические подвергались гомогенизационному отжигу. Магнетосопротивление и абсолютная величина коэффициента Холла исследуемых поликристаллических сплавов при гомогенизации сначала монотонно увеличиваются, а затем не изменяются. Более сложно при гомогенизации изменяется удельное электросопротивление: для сплава с 8 ат. % Sb уменьшается на несколько процентов, для сплава с 12 ат. % Sb при низких температурах увеличивается, а при комнатных – незначительно уменьшается. Значения кинетических коэффициентов литых поликристаллов при 77 К до и после гомогенизации при 538 К в течение 20 ч, представлены в таблице.

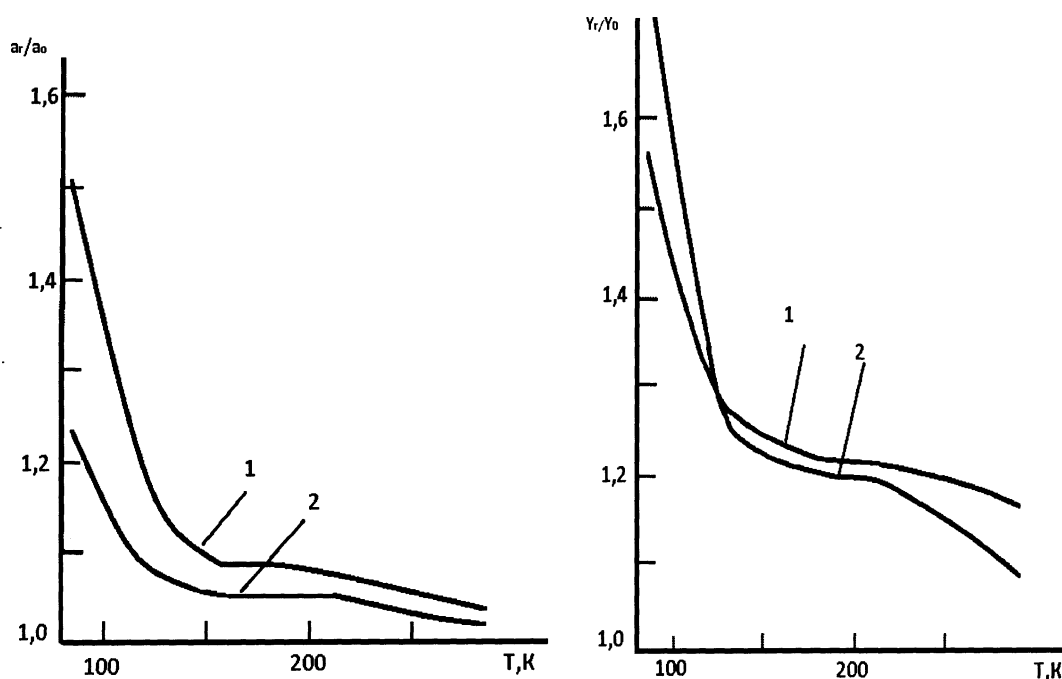
Таблица. Кинетические коэффициенты сплавов висмута с сурьмой, измеренные при 77 К до и после и гомогенизации

Концентрация сурьмы	Состояние сплава	Уд.электросопр. ( $\rho \cdot 10^8$ , Ом·м)	Магнетосопрот. $\beta$	Коэфф. Холла ( $R \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /Кл)
8	Исходное	137	0,200	-14,8
8	Гомогенизированное	127	0,380	-23,8
12	Исходное	161	0,105	-12,5
12	Гомогенизированное	213	0,430	-51,3

Процессы переноса в сплавах системы висмут – сурьма определяются электронами и дырками, концентрации которых равны. Расчет по двухзонной изотропной модели показал, что в процессе гомогенизации сплавов происходят уменьшения концентрации носителей зарядов и увеличение их подвижностей.

Легирование висмута сурьмой до 10 ат. % приводит к уменьшению концентрации электронов и дырок и увеличению их подвижностей [3]. При дальнейшем увеличении содержания сурьмы наблюдается увеличение концентрации носителей тока и уменьшение их подвижности. Дендритная ликвация в исследуемых сплавах вызывает образование областей, обогащенных и обедненных сурьмой, поэтому в дендритных образцах концентрация носителей заряда будет более высокой, а их подвижность – более низкой, чем в сплавах с однородным распределением сурьмы. При гомогенизации происходит постепенное уменьшение областей с повышенной и пониженной концентрацией сурьмы, что приводит к уменьшению концентрации электронов и дырок и увеличению их подвижностей.

Гомогенизация сплавов Bi – (8 – 12) ат. % Sb приводит к увеличению абсолютной величины дифференциальной термо-э.д.с. На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\alpha_r(T)/\alpha_o(T)$  ( $\alpha_o(T)$  и  $\alpha_r(T)$  – дифференциальные термо-э.д.с. сплавов до и после гомогенизации при 538 К в течение 20 ч. Дендритная структура наиболее сильно влияет на дифференциальную термо-э.д.с. при низких температурах. Дифференциальная термо-э.д.с. сплавов принимает экстремальное значение при концентрации сурьмы  $\approx 10$  ат. % [4].



а б

Рис. 1. Температурная зависимость отношения  $\alpha_r(T)/\alpha_o(T)$  (а) и  $Y_r(T)/Y_o(T)$  (б) для сплавов, содержащих 8 (1) и 12 (2) ат. % Sb

Изменения  $\rho$  и  $\alpha$  при гомогенизации сплавов обуславливает увеличение термоэлектрического коэффициента мощности  $Y = \alpha^2/\rho$ . На рис. 1 представлена температурная зависимость отношения  $Y_r(T)/Y_o(T)$ , ( $Y_o$ ,  $Y_r$  – термоэлектрические коэффициенты мощности до и после гомогенизации). Гомогенизация приводит к значительному увеличению термоэлектрического коэффициента мощности сплавов в области низких температур.

Гомогенизация сплавов висмута с сурьмой протекает медленно. Время гомогенизации  $t_r$  определяли как время, в течение которого происходило изменение коэффициента Холла и магнетосопротивления при гомогенизационном отжиге. Металлографические исследования не обнаружили дендритной структуры после отжига в течение времени  $t_r$ . На рис. 2 представлена зависимость времени гомогенизации сплава Bi – 12 ат. % Sb от температуры отжига, которая может быть аппроксимирована выражением  $t_r = A \exp(-\varepsilon/kT)$  ( $A$  –

константа,  $\varepsilon$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана). Энергия активации оказалась равной 1,0 эВ, что ненамного превышает сумму энергий активаций образования вакансий и их миграций.

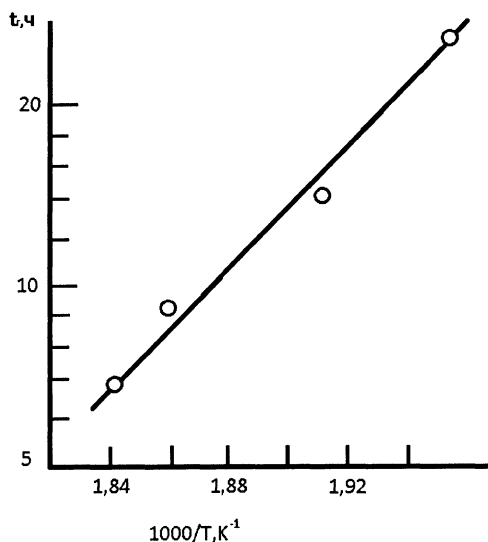


Рис. 3. Зависимость времени гомогенизации от температуры отжига сплава Вi – 12 ат. % Sb

Следует отметить, что процесс гомогенизации является длительным и энергозатратным. Поэтому данные исследования показывают, что целесообразно использовать технологии получения сплавов висмут – сурьма, при которых в процессе кристаллизации формируется структура с однородным распределением компонентов. К таким технологиям относится высокоскоростное затвердевание, при котором скорость охлаждения жидкой фазы достигает  $10^6$  К/с. Исследования показали, что абсолютная величина дифференциальной термо-э.д.с. сплава Вi – 12 ат. % Sb в виде быстрозатвердевших фольг выше, массивных образцов монокристаллов и порошковых брикетов [5].

Таким образом, гомогенизация сплавов висмута с сурьмой приводит к существенному увеличению магнетосопротивления, абсолютных величин коэффициента Холла и дифференциальной термо-э.д.с. и термоэлектрического коэффициента мощности.

Работа выполнена при поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф13МЛД-007).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания. М.: Сов. Радио, 1968. 183с.
2. Шепелевич В.Г., Гречанников Э.Е. Взаимосвязь структуры и физических свойств сплавов висмут—сурьма. Мозырь: УО МГПУ им. И.П. Шамякина, 2007. 128 с.
3. Иванов Г.А., Попов А.М. Электрические свойства сплавов висмут—сурьма. Физика твердого тела. 1963. Т. 5, № 9. С. 2409.
4. Левицкий Ю.Т., Иванов Г.А. Высокотемпературные исследования электрических и гальваномагнитных свойств сплавов Вi – Sb. Физика металлов и металловедение. 1969.Т.28, № 5. С. 804.
5. Шепелевич В.Г. Модифицирование структуры и свойств полуметаллов и их сплавов сверхбыстрой закалкой из расплава. Дис. ... докт. .физ.-мат. наук: 01.04.07. Минск, 1992. 402 с.