

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ СИСТЕМЫ $As_2(Se_{1-x}Te_x)_3$

© М.А.Айдамиров, Г.Г.Гаджиев

Институт физики Дагестанского научного Центра

Российской академии наук,

367003 Махачкала, Россия

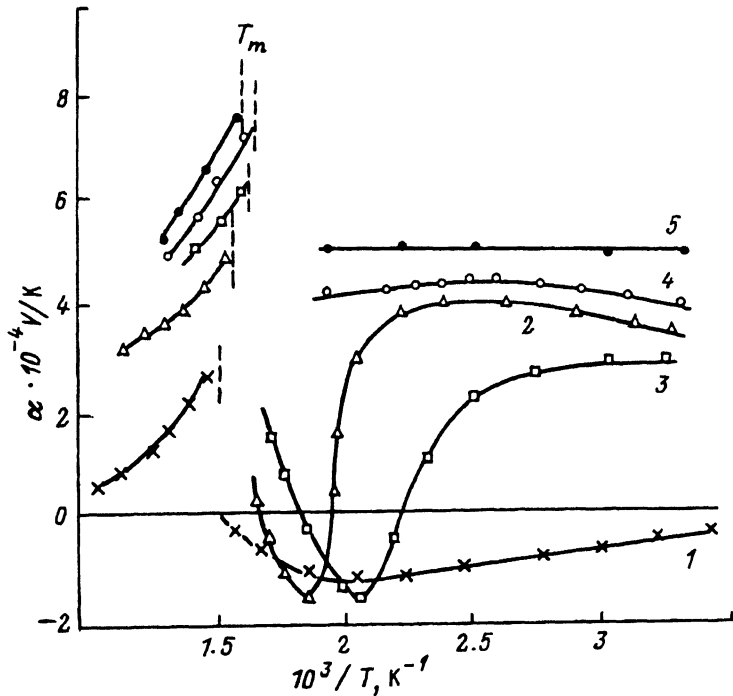
(Получена 23 августа 1994 г. Принята к печати 26 октября 1995 г.)

Изучена температурная зависимость термоэдс поликристаллических материалов системы  $As_2(Se_{1-x}Te_x)_3$  в твердом и жидком состоянии. Показано, что термоэдс и коэффициент Пельтье увеличиваются при плавлении этих полупроводников. Исследованные материалы могут быть рекомендованы для применения в каскадных термобатареях.

В разрешении проблемы прямого преобразования тепловой энергии в электрическую перспективным является путь, связанный с использованием каскадных термоэлементов [1]. В связи с этим появляются идеи комбинированного использования твердых и жидких термоэлектрических материалов в термоэлектрических устройствах различного назначения с целью увеличения их коэффициента полезного действия (кпд) и улучшения энергетических и масс-габаритных показателей. В этом случае на каком-то участке жидкий полупроводник должен находиться в контакте с твердым, в результате чего на границе раздела твердой и жидкой фаз возможно возникновение термоэлектрических эффектов. При расчете энергетических характеристик термоэлемента эти эффекты необходимо учитывать, поскольку они могут оказаться значительными по величине и давать существенный вклад в тепловой баланс преобразователя.

Повышение кпд цикла Карно возможно не только за счет увеличения градиента температуры и улучшения термоэлектрических свойств материала, но и за счет использования жидких полупроводников в качестве высокотемпературной ветви в схеме многокаскадного термоэлемента. Добротность термоэлектрического материала, применяемого в термоэлементах, определяется величинами теплопроводности, электропроводности и термоэдс.

Настоящее исследование было проведено с целью изыскания материалов, пригодных к применению в многокаскадных термоэлементах.



Температурная зависимость термоэдс для системы  $\text{As}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ . Кривые соответствуют значениям  $x$ : 1 — 1.0, 2 — 0.7, 3 — 0.6, 4 — 0.5, 5 — 0.4. Вертикальными штриховыми линиями указаны значения температуры плавления  $T_m$ .

Для этого исследована температурная зависимость термоэлектродвижущей силы поликристаллических материалов системы  $\text{As}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  в твердом и жидком состояниях и выяснен характер изменения термоэдс при фазовом переходе (твердое тело)–жидкость.

Образцы для исследования термоэдс были синтезированы по методике, описанной в работах [2,3]. Отсутствие второй фазы в материалах проверялось по измерениям термоэдс по всей поверхности образца термозондом и по измерениям микротвердости твердомером в ПМТ-3. Воспроизводимость результатов при обратном температурном ходе при измерении коэффициента термоэдс также являлась признаком однофазности образцов. Температурная зависимость термоэдс исследована методом, описанным в работе [2]. Полученные результаты для поликристаллических материалов системы  $\text{As}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  в твердом и жидком состояниях представлены на рисунке. Как видно из этого рисунка и табл. 1, ход температурной зависимости термоэдс  $\alpha$  и ее величина показывают, что данные составы в системе  $\text{As}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  являются примесными полупроводниками [3,4], а  $\text{As}_2\text{Te}_3$  в твердом состоянии является полупроводником  $n$ -типа. Перед плавлением, в области собственной проводимости, знак  $\alpha$  для составов с  $x = 0.6, 0.7$  также становится отрицательным. При переходе из твердого состояния в жидкое коэффициент термоэдс для всех составов увеличивается скачком и изменяет знак на положительный. При дальнейшем повышении температуры  $\alpha$  уменьшается линейно. Вблизи 900 К термоэдс  $\text{As}_2\text{Te}_3$

**Таблица 1.** Термоэдс и коэффициент Пельтье для системы  $As_2(Se_{1-x}Te_x)_3$

Термоэлектрические коэффициенты	$As_2(Se_{1-x}Te_x)_3$		
	$x = 0.6$	$x = 0.7$	$x = 1.0$
$\alpha_s, 10^{-6}$ В/К	234	124	-12
$\alpha_l, 10^{-6}$ В/К	633	550	288
$\Pi_s, В$	0.138	0.076	0.007
$\Pi_l, В$	0.374	0.337	0.188
$T_m, К$	591	613	653

*Примечание.*  $\alpha_s, \Pi_s$  — термоэдс и коэффициент Пельтье в твердой фазе (при  $T = T_m$ ) соответственно;  $\alpha_l, \Pi_l$  — то же самое — в жидкой фазе при  $T = T_m$ ;  $T_m$  — температура плавления.

**Таблица 2.** Температурная зависимость электропроводности  $As_2Te_3$  [2]

$T, К$	$\sigma, 10^5 \Omega^{-1}М^{-1}$
840	0.624
870	1.00
900	1.18
910	1.26
1000	1.59
1100	1.63

стремится к насыщению, как и электропроводность, что видно из данных, приведенных в работе [2] и в табл. 2.

При плавлении полупроводникового материала на границе раздела твердой и жидкой фаз возникает эффект Пельтье, влияющий на величину коэффициента полезного действия преобразователя. При наличии границы раздела фаз вещество, плавящееся со значительным уменьшением  $\alpha$  и коэффициента Пельтье ( $\Pi$ ), нецелесообразно использовать в термоэлементах вследствие снижения кпд прибора за счет выделения тепла Пельтье [1]. Для расчета значений  $\Pi$  использовано соотношение Томсона  $\Pi = \alpha T$ . Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 и рисунка, величина термоэдс и коэффициент Пельтье исследованных нами составов  $As_2(Se_{1-x}Te_x)_3$  увеличиваются скачком при переходе из твердого состояния в жидкое, что является одним из условий увеличения кпд каскадных термоэлементов. Такие материалы являются перспективными для использования в термоэлементах [1]. Последнее возможно при переходе вещества в состояние, характеризующееся усилением внутримолекулярных сил [4,5]. Коэффициент полезного действия термоэлемента можно увеличить и повышением рабочей температуры, что достигается применением жидких полупроводников в термобатареях.

Добротность составов системы  $As_2(Se_{1-x}Te_x)_3$  с  $x = 1.0$  и  $0.7$  была вычислена по формуле

$$z = \alpha^2 \sigma / \lambda$$

(здесь  $\sigma$  — электропроводность,  $\lambda$  — теплопроводность) и равна  $(0.2-0.3) \cdot 10^{-3} T^{-1}$ . Для вычисления добротности данные по электропроводности этих материалов взяты из работы [3], а по теплопроводности — из работ [6,7].

Исследованные нами материалы  $As_2(Se_{1-x}Te_x)_3$  можно рекомендовать для применения в каскадных термобатареях, несмотря на то что добротность их уступает таковой для известных термоэлектрических материалов  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ . Этот недостаток компенсируется тем, что исследованные материалы отвечают выше указанным условиям. Кроме того,  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  нельзя использовать выше (300–400) К, тогда как исследованные нами материалы можно применять и при (700–800) К, что важно для каскадных термоэлектрических батарей.

#### Список литературы

- [1] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [2] М.А. Айдамиров, З.А. Исаев, Я.Б. Магомедов. ФТТ, 18, 2109 (1976).
- [3] М.А. Айдамиров, Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов, Ш.И. Исмаилов. Деп. рук. № 1039 (М., ВИНТИ, 1988).
- [4] А.А. Андреев. *Механизм электронной проводимости в жидких металлах и полупроводниках* (Л., Наука, 1973).
- [5] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Закономерности формирования структуры электронных расплавов* (М., Наука, 1982).
- [6] Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов, Ш.И. Исмаилов. ФТТ, 17, 3628 (1975).
- [7] Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов, Ш.И. Исмаилов. ФТТ, 19, 776 (1977).

Редактор Т.А. Полянская

#### Thermoelectric effects at the solid-liquid phase boundary for $As_2(Se_{1-x}Te_x)_3$

*M.A. Aidamirov, G.G. Gadjiev*

Institute of Physics, Daghestan Scientific Centre, Russian Academy of Sciences,  
367003 Makhachkala, Russia