

УДК 538.6.06

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Э. В. ОСИПОВ, В. В. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ, В. С. ЗЕМСКОВ,  
Н. И. ВАРИЧ, П. П. МИКИТЕЙ

### ГАЛЬВАНОТЕРМОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Bi — Sb

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 26 V 1971)

Исследование гальванотермомагнитных свойств монокристаллов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  представляет интерес в связи с созданием электронных охлаждающих устройств, работающих при низких температурах (<sup>1</sup>). Параметром, определяющим эффективность материалов для этих целей, является гальванотермомагнитная (г.т.м.) добротность

$$Z_{ij}^u = (N_{ij} B_k)^2 \sigma_{ii} / \kappa_{jj}, \quad (1)$$

где  $N_{ij}$ ,  $\sigma_{ii}$ ,  $\kappa_{jj}$  — изотермические коэффициенты соответственно поперечного эффекта Нернста — Эттингсгаузена, удельных электропроводности и теплопроводности,  $B_k$  — индукция магнитного поля, а  $i, j, k$  — орты прямоугольной системы координат. В простейшем случае бесконечного прямоугольного стержня максимальный перепад температур за счет гальванотермомагнитного эффекта Эттингсгаузена следующим образом связан с параметром г.т.м. добротности:

$$\Delta T_{\max} = 1/2 Z_{\text{г.т.м.}}^a T_{\text{хол}}^2, \quad (2)$$

где  $Z_{\text{г.т.м.}}^a$  — адиабатический параметр г.т.м. добротности, связанный с  $Z^u$  соотношением  $Z^a T = Z^u T / (1 - Z^u T)$ ,  $T_{\text{хол}}$  — температура холодной грани.

Экспериментально найдено (<sup>2</sup>), что выражение (2) применимо, если отношение длины образца к его ширине не меньше четырех, что соответствует практической длине образцов порядка 30 мм.

Наибольшее значение  $\Delta T_{\max} = 54^\circ \text{K}$  в интервале температур ниже  $200^\circ \text{K}$  было получено в работе (<sup>3</sup>) на образце  $\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}$  длиной 25 мм в направлении [111], изготовленном в виде призмы с экспоненциально-трапецеидальным сечением и отношением оснований около 13 при  $T_{\text{гор}} = 156^\circ \text{K}$  и  $B = 15$  кс. Это соответствует среднему значению безразмерного параметра добротности  $Z_{\text{г.т.м.}} \bar{T} = 0,49$  (<sup>4</sup>). Однако непосредственные измерения величины  $Z_{\text{г.т.м.}} \bar{T}$ , проведенные в (<sup>5</sup>), показали, что г.т.м. добротность монокристаллов Bi — Sb ниже, чем в чистом висмуте, для которого оказалось  $Z_{\text{г.т.м.}} \bar{T} = 0,30$  (в том же температурном интервале и в магнитных полях, достаточных для насыщения). Значительное расхождение между результатами двух экспериментов оставалось пока необъяснимым.

В настоящей работе с целью выяснения оптимального состава были проведены исследования г.т.м. свойств монокристаллов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , где  $x = 0 - 0,07$ , полученных по одинаковой методике и из одних и тех же исходных материалов. Не исключая возможного значительного улучшения качества монокристаллов всех составов за счет усовершенствования ме-

тогда, на полученных монокристаллах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  исследовалась лишь качественная картина изменения добротности материалов от добавления сурьмы, что позволило указать границы твердых растворов, обладающих наилучшими гальванотермомангнитными свойствами.

Ранее <sup>(6)</sup> были получены монокристаллы твердых растворов висмута с 3—10 ат. % сурьмы диаметром 10 мм, которые росли в кристаллографическом направлении [110] ромбоэдрической ячейки. Это направление роста оказалось оптимальным для выбранного материала. Однако наибольшего значения  $Z_{ij}$  достигает в направлении [111]. Таким образом, диаметр 10 мм оказался явно недостаточным.

В данной работе монокристаллы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , где  $x = 0-0,07$ , диаметром 30 мм получены методом вытягивания из расплава с одновременной подпиткой расплава путем оплавления специальных слитков сурьмы. Схема установки для выращивания монокристаллов описана в <sup>(6)</sup>.

В процессе выращивания крупных монокристаллов данным методом важную роль играет объем расплава и площадь зеркала расплава в тигле, из которого производится вытягивание монокристаллов, а также размер подпитывающего слитка. Использовались загрузки в 500, 1000 и 2000 г, что соответствовало высоте расплава 14—10 и 56—42 мм, при диаметрах тиглей от 68 до 78 мм. Исследование показало, что для осуществления нормальных условий выращивания вес загрузки должен быть не менее 2000 г, а диаметр тигля 78 мм.

Как известно <sup>(6)</sup>, объем подпитывающего стержня сурьмы зависит от диаметра выращиваемого монокристалла и эффективного коэффициента распределения висмута в сурьме. Площадь же подпитывающего стержня определится скоростью подачи его в расплав и скоростью опускания расплава по мере вытягивания монокристалла. При получении монокристаллов длиной 50—60 мм использовались подпитывающие слитки длиной 80 мм при скорости подачи его в расплав 0,1 мм/мин. Подпитка вырезалась в виде четырехугольного стержня из поликристаллического слитка сурьмы. Исходными материалами были висмут марки ВИ-000 и сурьма марки СУ-«экстра».

Затравка вырезалась в кристаллографическом направлении [110] из слитка монокристаллического висмута, выращенного методом Чохральского. Для устранения деформаций, полученных при резке, затравка травилась в течение 1—1,5 час. в растворе  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 1 : 1, промывалась в  $\text{HCl}$ , а затем в дистиллированной воде.

Как и в <sup>(6)</sup>, коэффициенты распределения сурьмы в висмуте определяли методом сравнения концентрации сурьмы в твердой фазе с концентрацией сурьмы в жидкой фазе, из которой данная фаза получена. Концентрацию сурьмы в твердой фазе находили методом гидростатического взвешивания по зависимости удельного веса от концентрации сурьмы в висмуте <sup>(7)</sup>. Концентрация сурьмы в жидкой фазе соответствовала ее концентрации в шихте.

Монокристалличность выращенных слитков выявляли химическим травлением в растворе  $\text{HNO}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$  в пропорции 1 : 1. Были получены монокристаллы висмута и твердых растворов висмута с 1,6; 3; 5; 7 ат. % сурьмы.

В результате исследования установлено, что увеличение диаметра монокристалла с 10 до 30 мм приводит к снижению температуры перегрева расплава в 10—20 раз. Изменить скорость вытягивания потребовалось только для сплава висмута с 7 ат. % сурьмы.

Таблица 1

Эффективные коэффициенты распределения

Содержание Sb, ат. %		Коэффициенты распределения Sb в Bi
твердая фаза	жидкая фаза	
1,6	0,045	36
3,0	0,3	10
5,0	0,7	7
7,0	1,15	6

Для каждого из составов твердого раствора были определены эффективные коэффициенты распределения сурьмы в висмуте (табл. 1).

Как и следовало ожидать, эффективные коэффициенты распределения по величине меньше равновесных и совпадают с найденными ранее (6) и с уменьшением скорости выращивания увеличиваются, приближаясь к равновесным значениям.

На полученных монокристаллах  $Bi_{1-x}Sb_x$ , где  $x = 0; 0,016; 0,03; 0,05; 0,07$ , были проведены измерения г.т.м. добротности с целью определения оптимального состава. Разработанная методика измерения г.т.м. добротности методом Хармана (8) позволила обеспечить точность измерений  $\pm 2\%$  при значениях безразмерного параметра г.т.м. добротности 0,4—0,5.

На рис. 1 приведены зависимости адиабатического безразмерного параметра г.т.м. добротности от состава.

Образцы всех составов вырезаны вдоль тригональной оси, причем длина их в 8—10 раз превышала наибольший поперечный размер. Измерение температурных зависимостей г.т.м. добротности проводилось в постоянном магнитном поле 10 кгс, направление магнитного

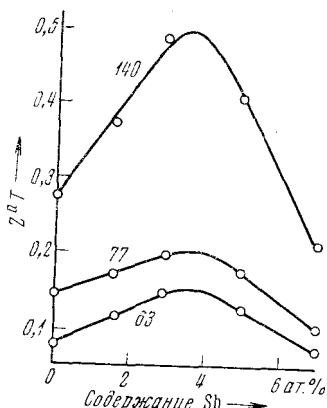


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость безразмерной адиабатической г.т.м. добротности монокристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$  от состава при различных температурах. Цифры у кривых означают температуру в °К

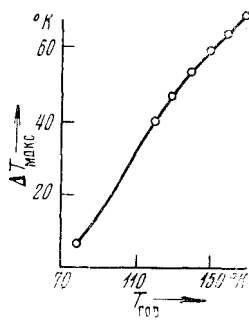


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\Delta T_{\max}$  от температуры  $T_{\text{гор}}$  горячей грани образца экспоненциального сечения из  $Bi_{0,97}Sb_{0,03}$  в магнитном поле с индукцией 16 кгс. Отношение площадей горячей и холодной граней 25

поля совпадало с биссекторной осью. Следует отметить, что при температурах жидкого и твердого азота насыщение г.т.м. добротности достигалось уже в магнитных полях 3 и 5 кгс соответственно. Для сравнения на рис. 1 приведены значения г.т.м. добротности для монокристаллов чистого висмута, который служил исходным материалом для всех полученных составов. Из рис. 1 видно, что для монокристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , где  $x = 0-0,07$ , полученных по одинаковой методике, гальванотермомангнитные свойства оказываются оптимальными для состава, в котором  $\sim 3$  ат. % Sb. Проведенные исследования показали, что оптимум состава не зависит от величины магнитного поля в пределах от 1 до 10 кгс.

На монокристаллах  $Bi_{0,97}Sb_{0,03}$  был исследован эффект Эттингсгаузена в области 80—180° К. Зависимость максимального перепада температур от температуры горячей грани на образце экспоненциального сечения в поле с индукцией 16 кгс представлена на рис. 2. Направление тока совпадало с тригональной осью, направление магнитного поля — с биссекторной. Следует отметить, что полученный перепад  $\sim 70^\circ$  К от 170° К не является

максимально достижимым, так как в этой области температур индукция поля 16 кгс недостаточна для насыщения г.т.м. добротности.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 V 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. В. Осипов, Зарубежная электронная техника, в. 7 (40) (1970). <sup>2</sup> С. F. Kooi et al., Solid-State Cryogenics, ASD-TDR-62-1100, February, 1963. <sup>3</sup> С. F. Kooi et al., J. Appl. Phys., 34, 1735 (1963). <sup>4</sup> T. C. Harman et al., Appl. Phys. Letters, 4, 77 (1964). <sup>5</sup> T. C. Harman et al., Solid-State Electron, 7, 505 (1964). <sup>6</sup> Н. X. Абрикосов, В. С. Земсков, В. В. Рождественская, Физ. и хим. обработки матер., № 5, 47 (1969). <sup>7</sup> Von Erich Pelzer, Zs. Metallkunde, 50, 392 (1959). <sup>8</sup> T. C. Harman et al., J. Appl. Phys., 30, 1351 (1959).