

УДК 53.072, 538.911



Анухин А.І.

Анухин А.І., Разіньков В.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
м. Чернівці, вул. Науки, 1, 58029, Україна



Разіньков В.В.

**КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
ТЕЛУРИДІВ ВІСМУТУ І СУРМИ
ЗОННОЮ ПЛАВКОЮ І НОРМАЛЬНОЮ
КРИСТАЛІЗАЦІЄЮ**

У роботі наведено результати математичного моделювання нормальної кристалізації і зонного плавлення твердих розчинів телуридів вісмуту і сурми. Наведено розподіл компонентів уздовж довжини злитка для випадків зонної перекристалізації і зонного вирівнювання.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, тверді розчини телуридів вісмуту і сурми, зонна плавка, кристалізація.

This paper presents the results of mathematical simulation of normal crystallization and zone melting of solid solutions of bismuth and antimony tellurides. Components distribution along the ingot length for the cases of zone recrystallization and zone leveling is given.

Key words: thermoelectric materials, solid solutions of bismuth and antimony tellurides, zone melting, crystallization.

Вступ

Основні термоелектричні матеріали *p*-типу провідності, які використовуються для створення приладів термоелектричного охолодження, базуються на сплавах телуридів вісмуту і сурми [1]. Найбільша термоелектрична ефективність досягається у твердих розчинах як у найбільш однорідних матеріалів серед сплавів [2]. Отримують тверді розчини телуридів вісмуту і сурми з розплаву нормальною кристалізацією або ж зонною плавкою, яка може також включати і зонне вирівнювання. Прогнозування розподілу компонентів уздовж злитків і, отже, опис розподілу їх електрофізичних властивостей виявляється складним завданням, оскільки кристалізація протікає в багатокомпонентних системах з коефіцієнтами розподілу компонентів, що залежать від хімічного складу і температури розплаву. У пропонованій роботі на основі математичної моделі методом послідовних наближень визначено розподіл компонентів під час кристалізації твердих розчинів телуридів вісмуту та сурми зонною плавкою і нормальною кристалізацією.

Основні положення моделі

Тверді розчини телуридів вісмуту і сурми володіють вузькою областю гомогенності поблизу стехіометричного складу, при цьому коефіцієнт розподілу телуриду сурми в телуридів вісмуту залежить від концентрації *Te – Sb* в розчині і температури розплаву [2]. Математичний

опис процесу масообміну в твердих розчинах є складним завданням, яке ще не розв'язане. У нашій роботі для математичного опису розподілу компонент під час кристалізації в системі $Bi - Sb - Te$, застосований метод послідовних наближень. Як перше наближення прийнято рівність нулю коефіцієнта розподілу телуру в твердих розчинах $(Bi, Sb)_2Te_3$ [2], при цьому система розглядається як бінарна – $(Bi, Sb)_2Te_3 - Te$. У другому наближенні залежність коефіцієнта розподілу телуриду сурми від концентрації телуру в розплаві у бінарній системі $(Bi, Sb)_2Te_3 - Te$ розглядається як лінійна, оскільки коефіцієнт розподілу телуриду сурми залежить від концентрації компонентів. У третьому наближенні враховується розчинність телуру в твердому розчині $(Bi, Sb)_2Te_3$.

У найбільш загальному випадку кристалізації з розплаву (незалежно від методу кристалізації) диференціальне рівняння для опису концентрації надстехіометричного телуру в пфаннівських припущеннях при довільному перерізі злитка має вигляд [4]

$$\frac{dC}{dV} + \frac{C(\frac{dV_{жс}}{dV} + k)}{V_{жс}} = \frac{C_0(\frac{dV_{жс}}{dV} + 1)k}{V_{жс}}, \quad (1)$$

де C – концентрація компонента у твердій фазі, C_0 – вихідна концентрація компонента, k – коефіцієнт розподілу компонента, $V_{жс}$ – об'єм розплаву, V – об'єм закристалізованої частини.

Граничні умови для рівняння (1):

$$\begin{aligned} C(0) &= kC_0, \\ V_{жс}(0) &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Розглянемо процеси масообміну для кожної кристалізації окремо. Для випадку нормальної кристалізації $\frac{dV_{жс}}{dV} = -1$. У наближенні рівності до нуля коефіцієнта розподілу телуру для нормальної кристалізації рівняння (1) має вигляд

$$\frac{dC}{dV} - \frac{C}{V_{жс}} = 0. \quad (3)$$

Концентрація надстехіометричного телуру в розплаві з урахуванням граничних умов (2) подається виразом

$$C = \frac{C_0}{1 - G}, \quad (4)$$

де G – питома частина твердої фази в злитку, яка визначається координатою X фронту кристалізації від початку злитка

$$C = \frac{C_0}{1 - X}. \quad (5)$$

Для випадку зонної перекристалізації $\frac{dV_{жс}}{dV} = 0$ і рівняння (1) набуває вигляду:

$$\frac{dC}{dV} = \frac{C_0}{V_{жс}}. \quad (6)$$

Розподіл концентрації надстехіометричного телуру в розплаві зони визначається з рівняння (6)

$$C = C_0 \left(1 + \frac{X}{V_{ж}}\right). \quad (7)$$

Величину об'єму розплаву $V_{ж}$ для випадку сталості перерізу злитка доцільно замінити на довжину розплавленої зони l . В результаті отримаємо зміну концентрації надстехіометричного телуру по довжині зонноперекристалізованого злитка, яка визначається шириною розплавленої зони. Із зони вирівнювання концентрація надстехіометричного телуру в розплаві не змінюється і залишається незмінною впродовж усього зворотного проходу зони і дорівнює

$$C = C_0 \left(1 + \frac{L}{l}\right), \quad (8)$$

де L – довжина, яку пройшла зона за прямого проходу вздовж злитка.

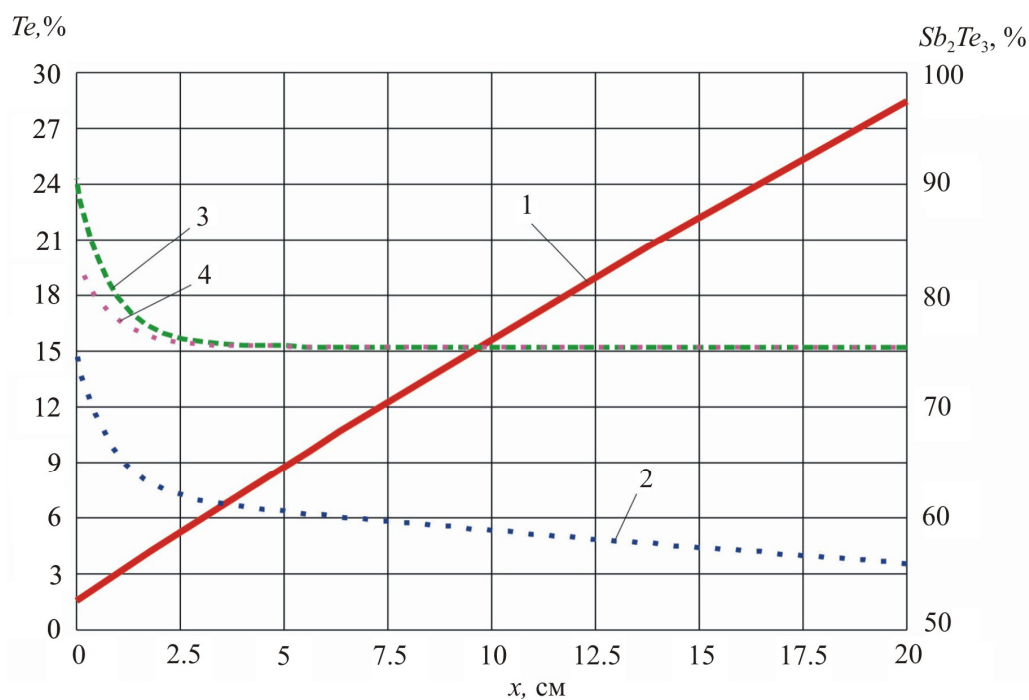


Рис.1. Розрахункова зміна концентрації компонент по довжині злитка:

1 – надстехіометричного телуру $C_{Te_liquid}(x)$, 2 – телуриду сурми $C_{TeSb_liquid}(x)$ в розплаві зони при першому проході зони, 3 – телуриду сурми в твердій фазі $C_{TeSb_solid}(x)$ за першого проході зони, 4 – телуриду сурми в твердій фазі $C_{TeSb_back_solid}(x)$ за зворотнього проході зони.

Результат інтегрування рівняння матеріального балансу показаний на рис. 1.

Для випадку зонної перекристалізації залежності коефіцієнтів розподілу отримано за наступних припущень:

- коефіцієнт розподілу телуриду сурми $k_{Sb_2Te_3}$ лінійно залежить від концентрації надстехіометричного телуру $C_{Te} / k_{Sb_2Te_3} = k_0 + \alpha * C_{Te}$, де $\alpha = 0.05$;
- коефіцієнт розподілу надстехіометричного телуру дорівнює 0.01;
- концентрація телуриду сурми дорівнює 75% (найбільш розповсюджені композиції);
- коефіцієнт розподілу телуриду сурми для стехіометричних складів дорівнює 1.02 [3];

-довжина злитка прийнята рівною 20 см;

-стартова концентрація надстехіометричного телуру прийнята рівною 1.5 %.

Як впливає з графіків концентрації компонентів, їх зміни в розплаві зони не впливають на розподіл телуриду сурми за зонного вирівнювання. Тому концентрація розчиненого телуру буде визначатися тільки досягнутим значенням концентрації надстехіометричного телуру в розплаві зони в кінці злитка. За одноразового проходу зони вздовж зливка концентрація телуру лінійно зростає в розплаві зони.

Обговорення результатів

У першому наближенні результатом розв'язання задачі розподілу компонентів за першого проходу зони є лінійна зміна концентрації надстехіометричного телуру в розплаві зони під час її руху вздовж злитка (рис. 1, залежність 1). У той же час за нормальної кристалізації концентрація надстехіометричного телуру в розплаві зони змінюється обернено пропорційно координаті фронту кристалізації від початку злитка. Це важливий результат, оскільки він дає можливість визначити, з якого складу (відносно до телуру) закристалізувався твердий розчин за зонної плавки. Останнє є простим способом управління хімічним складом розплаву зони. Наприклад, змінюючи довжину злитка, можна легко змінити склад розплаву, оскільки із зворотним проходом зонного вирівнювання концентрація телуру в зоні буде постійною і залежать тільки від трьох величин: стартової концентрації телуру C_{Te} в завантаженні, довжини злитка L і довжини розплавленої зони l . Величину $\frac{L}{l}$ можна прийняти як технологічний параметр процесу вищевказаного злитка.

Лінійна залежність концентрації надстехіометричного телуру від координати зони робить можливим отримувати діаграми «властивість-хімічний склад» для конкретного розрізу властивості зонноперекристалізованого злитка уздовж його довжини. Як впливає з чисельного рішення диференціального рівняння матеріального балансу, концентрація телуриду сурми в твердій фазі залишається рівною її концентрації в завантаженні за винятком початкової ділянки злитка. Тому після зонної перекристалізації відношення концентрацій телуридів вісмуту і сурми зберігається. У початковій частині злитка концентрація телуриду сурми вища, ніж в завантаженні, і це необхідно враховувати при побудові діаграм.

Висновки

1. При зонній плавці концентрація надстехіометричного телуру в розплаві зони лінійно збільшується пропорційно координаті фронту кристалізації від початку злитка.
2. При зонному вирівнюванні концентрація надстехіометричного телуру в розплаві постійна і дорівнює концентрації, досягнутій в кінці першого проходу зони.
3. За нормальної кристалізації концентрація надстехіометричного телуру в розплаві змінюється обернено координаті фронту кристалізації від початку злитка.
4. У твердій фазі концентрація телуриду сурми залишається постійною по довжині злитка, за винятком його початкової частини, як при зонній плавці, так і при зонному вирівнюванні.
5. Лінійна зміна концентрації надстехіометричного телуру в зоні і сталість концентрації телуриду сурми уздовж довжини злитка необхідно враховувати під час побудови діаграм «властивість-склад» для різних розрізів твердих розчинів телуридів вісмуту і сурми.

Література

1. Анатичук Л.І. Сучасний стан і деякі перспективи термоелектрики/ Л.І. Анатичук // Термоелектрика.–2007.– №2. – С.7 – 20.
2. Термоелектрическое охлаждение. / А.Ф. Иоффе, Л.С. Стильбанс, Е.К. Иорданишвили, [и др.] // М.Л.: Издательство АН СССР, 1956. – 110 с.
3. Yin W.M. and Amith A. *Bi – Sb* alloys for magneto-thermoelectric and Peltier cooling // Solid- State Electronics. 1972, v.15, P. 1141 – 1165.
4. Вигдорович В.Н. Совершенствование зонной перекристаллизации. / В.Н. Вигдорович // М.: Металлургия, 1974. – 200 с.

Надійшла до редакції 04.02.2016.