

ABSTRACT

STUDIUL PUTERII TERMOELECTRICE ÎN ALIAJELE SEMICONDUCTOARE LICHIDE DIN SISTEMUL BINAR Tl-S, TEZĂ DE DOCTORAT, autor ing. Ștefan Adam

Teza de doctorat abordează problema materialelor termoelectrice de interes în conversia directă a energiei termice în electricitate prin efect Seebeck, sau în refrigerarea statică nepoluantă prin efect Peltier, cu aplicații potențiale în microelectronică și construcția calculatoarelor performante, sau în recuperarea căldurii-deșeu a autovehiculelor rutiere și a centralelor nucleare energetice. În contrast cu semiconductorii solizi care sunt materiale termoelectrice recunoscute, aliajele investigate în teză sunt semiconductori lichizi aparținând grupului calcogenurilor. Determinările experimentale de putere termoelectrică în aliajele lichide Tl+35,3%at S (aliaj I); Tl+42.9%at S (aliaj II); Tl+46%at S (aliaj III); Tl+50%at S (aliaj IV); Tl+55%at S (aliaj V), într-un interval de temperaturi ce începe cu $\leq 10^{\circ}\text{C}$ deasupra temperaturii lichidus, incluzând domeniul de pre-solidificare al fiecărui aliaj, aduc contribuții noi la patrimoniul internațional de date asupra materialelor termoelectrice. Utilizând un mod original de reprezentare a rezultatelor în funcție de supraîncălzirea topiturii deasupra temperaturii lichidus, autorul pune în evidență particularități noi în dependența de temperatură și compoziție a puterii termoelectrice în aliajele lichide din sistemul Tl-S. Pe această cale a fost identificat un fenomen nou constând din influența conținutului de sulf asupra tipului de variație cu temperatura a coeficientului Seebeck. Astfel rezultatele indică o distincție netă între grupul 1 de aliaje lichide cu comportare semiconductoare unică până la punctul de solidificare (aliajele I și II) și grupul 2 de aliaje (III, IV, V) cu comportare semiconductoare la temperaturi înalte dar metalică în regiunea de pre-solidificare. Distincția aceasta este confirmată de valorile diferite ale energiei de activare calculată pentru transportul termoelectric ($E=0,65-0,8\text{eV}$ în grupul 1, respectiv $0,3-0,5\text{eV}$ în grupul 2) precum și de diferența de structură între cele două grupuri de aliaje semnalată prin difracție de neutroni. Cea mai interesantă explicație a acestei diferențe de comportare a puterii termoelectrice în cele două grupuri de aliaje, explicație confirmată de datele diagramei de echilibru fazic, este adusă de ideea nouă emisă de autor că în regiunea de pre-solidificare structura atomică și electronică a aliajelor lichide investigate este determinată de natura ultimelor cristale care se dizolvă în lichid (Tl_2S în grupul 1, respectiv Tl_4S_3 și TlS în grupul 2). Utilitatea folosirii supraîncălzirii este confirmată și de un alt fapt: curbele coeficientului Seebeck care apăreau paralele când erau reprezentate funcție de temperatură apăreau suprapuse, sugerând o identitate de structură, când erau reprezentate funcție de supraîncălzire. Din punct de vedere practic rezultatul cel mai important este că valorile coeficientului Seebeck ale aliajelor lichide investigate sunt superioare celor din compusul semiconductor solid Bi_2Te_3 cu cea mai largă aplicare actuală în dispozitivele termoelectrice.

ABSTRACT

"STUDY OF THE THERMOELECTRIC POWER FOR LIQUID SEMICONDUCTOR ALLOYS IN THE BINARY Tl-S SYSTEM", Ph. D. THESIS, author eng. Ștefan Adam

The thesis deals with the thermoelectric materials involved in the direct conversion of thermal energy in electricity by means of the Seebeck effect and in the static non-polluting refrigeration by means of the Peltier effect, having potential applications in microelectronics, performant computers hardware as well as in the recovery of the waste heat of autovehicles and of nuclear power stations. In contrast to solid semiconductors that are well established thermoelectric materials, the alloys investigated in the thesis are liquid semiconductors belonging to the chalcogenide group. The experimental determinations for the thermoelectric power in the liquid alloys Tl+35,3at%S (alloy I); Tl+42.9at.%S (alloy II); Tl+46at%S (alloy III); Tl+50at%S alloy (IV); Tl+55at%S (alloy V) in a temperature range that includes the pre-freezing region (starting with $\leq 10^{\circ}\text{C}$ above the liquidus point) bring new contributions to the international data system on thermoelectric materials. By using an original way to represent the results versus the overheating of the melt above the liquidus temperature, the author puts in evidence new peculiarities in the temperature and composition dependence of the Seebeck coefficient in liquid Tl-S alloys. In this way a new phenomenon was identified consisting in the influence of the sulfur content on the type of temperature dependence of the thermoelectric power in liquid Tl-S alloys. So the results point to a clear distinction between the alloys in group 1 showing a unique semiconductor behavior down to the liquidus point (alloys I and II) and the alloys in group 2 (III, IV, V) exhibiting a semiconductor behavior at high temperatures but a rather metallic one in the pre-freezing region. This distinction is confirmed by the different values calculated for the activation energy of the thermoelectric transport ($E=0,65-0,8\text{eV}$ in group 1, as compared to $0,3-0,5\text{eV}$ in group 2), as well as by the difference in structure of the two groups of liquid alloys signaled by neutron diffraction. The most interesting explanation of this difference in behavior of the thermoelectric power, which is confirmed by the data of the phase diagram, is brought about by the new idea suggested by the author to correlate the atomic and electronic structure of the investigated liquid alloys with the nature of the last crystals to dissolve in the melt (Tl_2S in group 1, as compared to Tl_4S_3 and TlS in group 2). The usefulness of the new idea to use the overheating was also confirmed by the interesting fact that the Seebeck coefficient curves that seemed parallel when plotted against temperature appear superposed (indicating an identity in structure) when plotted against overheating. From a practical standpoint the most important result lies in the fact that the values for the Seebeck coefficient of the investigated liquid alloys are higher than those of the solid semiconductor compound Bi_2Te_3 which finds the largest widespread application in thermoelectric devices.

