



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June 2005
Июнь

№43
səhifə
page 171-173
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

К ВОПРОСУ ОБ УВЕЛИЧЕНИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ И ПРОЦЕНТА ВЫХОДА ГОДНОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ В УСЛОВИЯХ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

МАГЕРРАМОВ А.А., БАРХАЛОВ Б.Ш.

*Институт Физики НАН Азербайджана,
пр. Гусейна Джавида, 33, Баку,
Az-1143, E-mail: bbarhal@mail.ru*

Рассмотрены различные методы получения монокристаллических слитков полупроводниковых материалов для термоэлектрических преобразователей энергии. На основе анализа теоретических и экспериментальных данных выработан ряд рекомендаций, направленных на увеличение термоэлектрической добротности получаемых термоэлектрических материалов и повышение процента выхода годного полупроводникового материала на основе халькогенидов висмута и сурьмы в условиях промышленного производства.

Термоэлектрическая добротность Z материалов n - и p -типа проводимости, используемых в твердотельных электронных охладителях достаточно высокая и достигает значений $Z \geq (3,2 - 3,4) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [1]. Достижение столь высоких значений добротности материалов стало возможным благодаря как усложнению их состава, например, увеличение содержания Bi_2Se_3 от 4 % до 10% для материала n -типа, так и получению кристаллов с достаточно совершенной структурой методами Чохральского или Бриджмена.

Однако, оценивая методы получения халькогенидов висмута и сурьмы, следует учитывать массовость производства и их стоимость. Большинство российских фирм, специализирующихся в области серийного производства термоэлектрических модулей и систем, такие как «Норд» (г. Москва), «Криотерм», «Остерм» (г. Санкт-Петербург) «Электроника НН» (г. Нижний Новгород), используют в своих изделиях материалы с $Z \geq (2,8-3,0) \cdot 10 \text{ K}^{-1}$, полученные методом зонной плавки [2]. При этом диаметр полученных слитков термоэлектрического материала находится в пределах 7÷9 мм. Известно, что отношение σ/χ для твердых растворов на основе Bi_2Te_3 величина анизотропная, имеющая наибольшее значение в направлении, параллельном плоскости спайности. Поэтому в слитках, полученных направленной кристаллизацией, величина термоэлектрической эффективности Z максимальна вдоль их оси и приближается к величине $Z_{||}$ монокристалла [3].

Необходимо отметить, что в настоящее время нет удовлетворительной теории образования реального кристалла. Это - результат прежде всего больших сложностей, которые таят в себе реальные кристаллы, содержащие множество самых разнообразных дефектов. Возникая в процессе кристаллизации, дефекты влияют на этот процесс. Поэтому следует рассматривать теорию кристаллизации как частное выражение теории фазовых переходов, непременно с учетом всех особенностей кристаллического состояния. Однако такой учет не осуществлен ни в одной из современных теорий. Все они исходят из ряда упрощающих условия роста, предпосылок, что обеспечивает определенную, часто очень узкую область применения в практике кристаллизации. Каждая теория объясняет только одну сторону процесса кристаллизации. По-видимому, можно ставить под сомнение возможность создания "универсальной" теории роста кристаллов, учитывающей все явления, связанные с их получением [4].

Хорошо известно, что зонная плавка - это метод, используемый в первую очередь для очистки материалов, хотя она используется для выращивания кристаллов. Однако, применение этого метода для получения кристаллов связано с трудностями принципиального характера. Дело в том, что в его основе лежит свойство перераспределения компонентов между жидкой и твердой фазами, и как результат - неоднородность полученного кристалла по составу. Этот метод может быть использован для получения

однородных кристаллов при том условии, что любые сегрегационные эффекты, обусловленные перемещением зоны в одном направлении, будут устранены путем повторного ее прохождения в противоположном направлении. В практике же, при получении вещества, только материал *n*-типа проходит зонную перекристаллизацию в двух противоположных направлениях с целью равномерного распределения легирующей примеси (*Cl*, *Br* или *I*) и получения кристалла с равномерными по длине свойствами. Считается, что для материала *p*-типа двукратное прохождение зоны не обязательно, так как в этот материал с целью получения оптимальной концентрации носителей заряда, как правило, добавляют избыточный теллур. Теллур вводится для компенсации акцепторного действия избытка сурьмы, образующегося из-за смещения стехиометрии. Он не растворяется полностью в материале, а выделяется в виде второй фазы, оттесняющейся при направленной кристаллизации к концу слитка или выделяющейся внутри зерен и на их границах зерен и блоков. Это приводит к неравномерному распределению свойств по длине слитка и его поперечному сечению, а также к снижению процента выхода годного материала.

Одним из решающих факторов в зарождении кристаллов является переохлаждение. Чтобы обеспечить переохлаждение, необходимо предварительно нагреть жидкость значительно выше температуры плавления и устранить из раствора всякие твердые частицы - механические включения, окислы исходных компонентов и т.п., которые являясь инициаторами неконтролируемой кристаллизации, отрицательно влияют на качество кристалла. Удаление этих частиц достигается путем предварительной очистки компонентов непосредственно перед синтезом вещества. Висмут в жидком состоянии переливают через капилляр и очищают от окисной пленки и механических включений, теллур высокой чистоты - переплавляется с последующим отделением верхней части слитка. Сурьму очищают от окисной пленки механическим путем с помощью металлической щетки, хотя предпочтительно очистить ее возгонкой из жидкого состояния, удалив при этом и механические включения. Селен, выпускаемый промышленностью в слитках или гранулах можно не очищать, поскольку он не содержит такого количества окисных пленок и механических включений, влияющих на процесс кристаллизации.

На зарождение кристаллов оказывают влияние соприкасающиеся с жидкостью поверхности твердых тел, в частности, стенки ампулы. Отдельные участки неоднородной поверхности обладают различной активностью в отношении образования новой фазы. Эта активность определяется как физико-химической природой участка, так и его геометрической формой и величиной. Такие дефекты на стенках ампулы, как трещины и каналы почти молекулярного размера, способствуют хаотическому зарождению кристаллов в поверхностном слое слитка, содержащего также дефекты и газовые поры. Поверхностный слой, имея определенную толщину, составляет часть массы кристалла, и его доля будет тем больше, чем меньше диаметр слитка.

Как известно, качество получаемых кристаллов на основе халькогенидов висмута и сурьмы зависит от скорости (*v*) и равномерности перемещения нагревателя или ампулы с веществом, стабильности температуры печи, градиента температуры (*G*) у фронта кристаллизации и его формы [3]. Экспериментальные исследования показали, что увеличение *v* и уменьшение *G* вызывает снижение величины *Z* из-за уменьшения α и σ , и роста χ , в материалах как *n*-типа, так и *p*-типа проводимости. Увеличение скорости роста кристаллов от 1,5 до 12 см/час для $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ влечет за собой уменьшение значения $\alpha^2\sigma$ на 5-10 %, а для $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,3}$ - на 20-25%. Эти данные были получены при значении $G=200\div 250$ град/см. Найденные экспериментальные значения $(G/v)_{кр}$ для твердых растворов $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$, $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ и $Bi_2Te_{2,1}Se_{0,9}$ находятся, соответственно, в пределах $(2\div 2,5)\cdot 10^5$, $(1\div 1,5)\cdot 10^6$ и $(2\div 8)\cdot 10^6$ град·с/см². Анализ других экспериментальных данных показывает, что наибольшее значение *Z* наблюдается при скоростях роста кристаллов от 0,8 до 1,5 см/час для Bi_2Te_3 с различным содержанием Bi_2Se_3 . Чем больше содержание Bi_2Se_3 в сплаве, тем меньшая скорость необходима для роста кристалла. Уменьшение значения *G* так же вызывает снижение параметра $\alpha^2\sigma$.

На свойства анизотропных веществ влияет степень разориентации кристаллических зерен, а также неравномерное распределение состава твердого раствора по длине и поперечному сечению кристалла. В литературе указаны две группы неоднородностей, отличающихся по протяженности и причинам их возникновения - это макронеоднородности и микро-неоднородности. Последнее устраняется путем гомогенизирующего отжига. К макронеоднородностям относится монотонное изменение состава материалов по сечению и длине слитков, выращенных методом направленной кристаллизацией. Изменение состава материала по сечению, по мнению авторов [3], связано с неплоской, вогнутой в сторону твердой фазы, формой фронта кристаллизации. Вероятно, это искажение связано с выделением теплоты кристаллизации и действием радиальных тепловых потоков в слитке. Скорость роста и условия конвекции расплава в различных участках неплоского фронта кристаллизации различаются, что приводит к изменению эффективного коэффициента распределения и к изменению состава от центра к периферии слитка. Для того, чтобы избежать макронеоднородности в слитках, делают фронт кристаллизации плоским, уменьшают диаметр слитка (при фиксированном диаметре и размере нагревателя) и скорость роста, или усиливают осевой градиент температуры в области кристаллизации. В условиях серийного производства материалов уменьшение диаметра слитков или скорости выращивания приводит к снижению объемов выпуска продукции, а усиление осевого градиента приводит к усложнению конструкции установок по выращиванию кристаллов и увеличению затрат электроэнергии. В [5] теоретически исследовались зависимость формы, размер и стабильность расплавленной зоны от радиуса прутка, плотности жидкости, поверхностного натяжения и т.п. при выращивании кристалла методом зонной

плавки. Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что основным условием получения качественного, равномерного по длине и сечению кристалла, является приблизительное равенство ширины зоны расплава диаметру слитка. Добиться этого условия можно путем приближения внутреннего диаметра печи к диаметру слитка, не увеличивая при этом ее мощности, подобрав необходимую температуру нагрева.

Авторы, получающие халькогениды висмута и сурьмы методом Чохральского, получили результат, прямо противоположный данным работы [3]. С целью увеличения производительности процесса они разработали технологические условия выращивания монокристаллов большого диаметра (40±50 мм). Исследования кристаллов твердого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ показали, что увеличение диаметра монокристаллов приводит к повышению как осевой, так и радиальной однородности [6].

В [3] описывается производственная технология вертикальной зонной плавки, где ампулы с выращиваемым материалом связывались в пучок, опускались в печи, и, пройдя зону нагрева, попадали в охлаждаемый цилиндр. Интересным представляется тот факт, что наибольшую величину Z имели слитки диаметром 10±15 мм. Уменьшение же значений Z вне этого интервала так и не нашел объяснения в рамках известных моделей роста кристаллов.

Из всего вышеизложенного следует, что путем увеличения диаметра слитка выпускаемых мате-

риалов в среднем с 8 мм до 16 мм возможно добиться повышения их термоэлектрической эффективности в условиях опытно-промышленного производства, одновременно увеличив процент выхода годной продукции. С другой стороны, это позволит в качестве материала n -типа использовать, например, твердый раствор $Bi_2Te_{2,88}Se_{0,12}$ вместо $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$, процесс кристаллизации которого не требует создания в нагревателе большого градиента температуры и снижения скорости выращивания.

Приведенный анализ позволяет дать следующие рекомендации по технологии получения материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы в условиях опытно-промышленного производства:

- исходные компоненты должны быть тщательно очищены от окисных пленок и механических включений;
- скорость выращивания должна быть в пределах 1 см/час;
- диаметр слитков должен составлять величину ~ 16 мм;
- ширина зоны расплава должна быть равной диаметру слитка;
- перемещение зоны должно происходить в двух направлениях;
- полученный материал должен подвергаться гомогенизирующему отжигу

-
- [1]. Свечникова Т.Е., Константинов П.П., Алексеева Г.Т. Электрофизические свойства монокристаллов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, легированных различными элементами I–VI групп периодической системы. Материалы VI Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, октябрь, 1998 г., с. 30.
- [2]. Булат Л.П. Термоэлектрическое охлаждение в России: состояние и тенденции. Материалы VIII Межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применение”, Санкт-Петербург, ноябрь, 2002 г. с.36.
- [3]. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Издательство «Наука», Москва, 1972 г.
- [4]. Козлова О.Г. Рост кристаллов. Изд. Московского Университета, 1967 г.
- [5]. Джонс Д.У. Методы выращивания кристаллов тугоплавких металлов. В кн. «Рост кристаллов», изд. «Мир», Москва, 1977 г., с. 293.
- [6]. Свечникова Т.Е., Максимова Н.М. и др. Исследование однородности термоэлектрических свойств по длине и поперечному сечению монокристаллов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$. Тезисы докладов IV Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, ноябрь, 1994 г., с.5.