

ПРИСТРІЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

Розроблено пристрій для отримання монокристалів твердих розчинів на основі Be_2Te_3 . Отримані кристали діаметром 36 мм мають високу однорідність і підвищену механічну міцність. Термоелектрична добротність зразків n -типу складає $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, зразків p -типу $(2,9-3,0) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

The device is work out for the realization of monocrystal hard grout by the Be_2Te_3 base. The monocrystals, which has empirical, hold the diameter of the 36 mm, very good uniformity and strength of the mechanical. The factor of merit of the thermo-electric by the crystals of the n -type is $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, by the crystals of the p -type is $(2,9-3,0) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

В останній час тверді розчини на основі телуриду вісмуту отримали широке застосування [1]. В основі технології їх отримання – метод Бріджмена [2], Чохральського [3], зонної перекристалізації [4,5]. Промислове використання, в основному, знаходить останній метод. Отримані кристали характеризуються достатньою однорідністю, а значення термоелектричної добротності для зразків n -типу провідності $z_n = (2,8-3,0) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, для p -типу – $z_p = (3,0-3,2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Діаметр злитків 4-15 мм, а довжина до 250 мм. Існуюче обладнання не дозволяє отримувати однорідні злитки більшого діаметру, а саме до величини 36 мм. Це обумовлено технологічними обмеженнями метода вертикальної зонної перекристалізації.

Проведені нами дослідження показують, що такі обмеження на величину діаметра однорідних злитків, обумовлені відсутністю єдиного, стабільного у часі центру кристалізації розплаву. Це пов'язано з тим, що матеріал, який кристалізується має малу теплопровідність і незначну анізотропію росту. Злитки, отримані за традиційною методикою вертикальної зонної перекристалізації, характеризуються відсутністю гомогенності, наявністю великої кількості двійникових прошарків і пружних напруг. У роботі [6] стабілізація заданого розподілу фронту кристалізації здійснюється пристроєм, який названо сесептором. Він виготовляється з пористого матеріалу у вигляді перфорованої шайби. Розплав, перетікає через отвір у ній, затравлюється з затравкою і піднімає сесептор, який підплавляє наступну частину вихідного матеріалу. З урахуванням цього розроблено при-

стрій для отримання більш досконалих монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту збільшеного діаметру.

Створений пристрій складається зі співвісно розташованих фонового і зонного нагрівників, а також механізму переміщення контейнера з загрузкою. У контейнері з загрузкою послідовно розміщені монокристалічна затравка, яка знаходиться у кристалоутримувачі, та розташований нижче полікристалічний злиток. Кристалоутримувач виготовляється із незмочуваного, пористого матеріалу, питома вага якого менше питомої ваги кристалу, що вирощується. Між кристалоутримувачем і полікристалічним злитком міститься теплоірівнююча шайба. Вона виконана з матеріалу, теплопровідність і питома вага якого значно більші від відповідних параметрів матеріалу, що кристалізується. Внутрішні і зовнішні поверхні шайби покриті адгезійним матеріалом.

Принцип роботи пристрою такий. Контейнер з загрузкою встановлюється у кристалізаційну установку так, щоб теплоірівнююча шайба містилась між верхньою гранню вихідного злитку і нижньою гранню кристалоутримувача на рівні зонного нагрівача. Установка виводиться на відповідний температурний режим, при цьому розплавляють незначну кількість синтезованого матеріалу. Оскільки шайба опускається до низу, то розплав через центральний отвір потрапляє на верх неї і заповнює її сферичну поверхню, підплавляючи при цьому монокристалічну затравку. Теплоірівнююча шайба повільно опускається, опираючись своєю нижньою поверхнею на розплав. Після закінчення операції затравлення,

включається механізм підняття контейнера, і поступово проходить процес вирощування монокристалу. При цьому відбувається неперервне підживлення розплаву вихідним матеріалом, який потрапляє знизу через центральний отвір тепло-вирівнюючої шайби.

Запропонований пристрій – тепловирівнююча шайба – є ефективним регулятором розподілу температурного поля фронту кристалізації. Теплова енергія зонного нагрівача досягає центру швидше через шайбу, ніж через розплав, що дозволяє створювати необхідну конфігурацію фронту кристалізації і миттєво ним керувати. Густина матеріалу шайби обирається значно більшою густини розплавленого матеріалу і шайба тоне у розплаві, але утримується нижче нагрівної зони, опираючись на нерозплавлений матеріал протягом усього часу переміщення зони вздовж ампули.

Відомо, що при вертикальній зонній плавці, досить важко візуально визначити ширину розплавленої зони, оскільки кристал і розплав однаково відбивають світло. Температуровирівнююча шайба, яка легко спостерігається, значно спрощує контроль за розплавленою зоною, ширина котрої співрозмірна з шириною шайби. Як показують дослідження, при відношенні діаметра шайби до внутрішнього діаметра контейнера менше 0,93 візуальне спостереження не можливе через заповнення простору між шайбою і контейнером розплавленим матеріалом. При співвідношенні цих діаметрів більше 0,99 виникає заклинення шайби стінками контейнера. Збільшення температури у зоні супроводжується передачею додаткової енергії шайбі, яка тоне у розплаві, і так підплавляє додаткову порцію вихідного матеріалу. Зменшення температури у зоні супроводжується відштовхуванням шайби матеріалом, що кристалізується від низу, і піднімає її у область фронту кристалізації. В обох випадках візуальне спостереження дозволяє оперативно втручатись в управління температурним режимом у печі, і, відповідно, в процес вирощування кристалу. Наявність тепловирівнюючої шайби до мінімуму зменшує конвективні потоки фронту кристалізації, що забезпечує єдиний центр кристалізації і сприяє зменшенню термічних напруг. При цьому необхідно проводити зонне вирівнювання вирощеного кристалу не менше двох разів.

Все це створює можливість вирощування монокристалів твердих розчинів на основі телуриду вісмуту великих геометричних розмірів, які характеризуються високою досконалістю.

Використовуючи запропоноване обладнання, вирощені такі матеріали: злиток *n*-типу провідності $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$, легований CdCl_2 (температура фону 753 К, температура зони 993 К), злиток *p*-типу $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_3$, легований Te (температура фону 773 К, температура зони 1023 К). Отримані монокристали твердих розчинів телуриду вісмуту діаметром 36 мм і довжиною до 300 мм. Вони характеризуються великою однорідністю, значення термоелектричної добротності $z_n = (2,9-3,0) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для злитків *n*-типу провідності, $z_p = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для злитків *p*-типу провідності (виміри здійснені при температурі 300 К). Крім цього, вирощені злитки мали підвищену механічну міцність на вигин – $R_G = 100-105 \text{ МПа}$ при температурі 300 К, вони гомогенні, в них відсутні двійникові прошарки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гольдцман В.А., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . - М.: Наука, 1972.
2. Булатова Н.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.И. Термоэлектрические свойства сплавов на основе теллурида висмута выше 300 К // Неорганические материалы. - 1979. - **15**, №5. - С.895-896.
3. Абрикосов Н.Х., Свечникова Т.Е., Чижевская С.И. Легирование монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ галагенидами элементов пятой группы // Неорганические материалы. - 1974. - **14**, №1. - С.43-45.
4. А.с. №148773 (СССР). Термоэлектрический материал *p*- типа проводимости / Арамашев К.А. // Открытия. Изобретения. - 1986.
5. Горобец М.В., Простеби Л.И., Рюхтин В.В., и др. Получение термоэлектрических материалов с повышенной добротностью в промышленных условиях // Электронная техника. Сер. Материалы. - 1979. - вып.12. - С.126-128.
6. Patent № 3933572 (USA). Method for growing crystals / O'Connor et al. - 1976.