

І.І. Павлович¹, В.М. Томашик¹, З.Ф. Томашик¹, І.Б. Стратійчук¹, О.І. Копил²

Вплив обробки на термоелектричні властивості твердих розчинів на основі Bi_2Te_3

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки 41, Київ, 03028, Україна, e-mail tomashyk@isp.kiev.ua

²Інститут термоелектрики НАН України, вул. Науки 1, Чернівці, 58000, Україна

Представлено результати експериментальних досліджень залежностей термоЕРС і електропровідності напівпровідникових матеріалів $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ та $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$, вирощених методом вертикальної зонної плавки, від термообробки синтезованих злитків. Показано, що даний матеріал дозволив збільшити коефіцієнт корисної дії термоелектричного генераторного модуля на 18 %. Вивчено характер взаємодії даних твердих розчинів з розчинами системи $\text{I}_2\text{-ДМФА-ЕГ}$. Розроблено оптимальні умови і режими хіміко-механічного полірування поверхні напівпровідникових твердих розчинів на основі Bi_2Te_3 .

Ключові слова: термоелектричний матеріал, коефіцієнт термоЕРС, електропровідність, швидкість травлення, хіміко-механічне полірування.

Стаття постуила до редакції 2709.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Методики і технології вирощування вузькозонних твердих розчинів напівпровідникових термоелектричних матеріалів халькогенідів бісмуту і стибію досить відомі [1-6] і широко застосовуються багатьма науковими організаціями, виробниками термоелектричних матеріалів і пристроїв [1, 7]. При вирощуванні злитків діаметром понад 10 мм виникають труднощі, пов'язані з їх блочністю злитків, розорієнтацією та неоднорідністю параметрів, що впливає на термоелектричні характеристики матеріалів і їх міцність [8].

Властивості блочних і монокристалічних злитків достатньо детально представлені в науковій літературі. Технологічні аспекти вирощування кристалів методом вертикальної зонної плавки описані в роботах [9-11], де наводяться залежності термоелектричних властивостей від швидкості вирощування (6-60 мм/год) та ширини розплавленої зони (10-30 мм). Авторами [10] застосовано терміни "вузька", "нормальна" і "широка" зони розплаву, а в [12] наводиться спосіб керування шириною розплавленої зони. З порівняння однорідності кристалів [11, 13] p - і n -типів провідності впливає, що отримати однорідні злитки p -типу складніше, ніж n -типу. Напівпровідникові пластини, що застосовуються для виготовлення приладів електронної техніки, повинні бути доскональними за атомною будовою і мати високу точність

геометричних параметрів, для чого необхідно розробляти оригінальні методики і технології механічної та хіміко-механічної обробки поверхні монокристалічних зразків [14]. При травленні поверхні напівпровідникових зразків виникає необхідність зменшення товщини пластин до заданого розміру з одночасним збереженням планарності.

Метою даної роботи є визначення залежностей термоелектричних параметрів твердого розчину $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ від відпалу, що приводить до зростання величини термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$, та наступна обробка зразків з використанням хіміко-механічного полірування для досягнення високоякісної поверхні при виготовленні термоелектричних приладів.

І. Експериментальна частина

Як вихідні компоненти використовували бісмут, стибій, телур і селен, чистота яких відповідала маркам Bi (ВИ-000), Te (ТВ-Ч), Sb (СУ-000), Se (ОСЧ 17-4) з вмістом основного компоненту не нижче 99,999%. Не дивлячись на достатньо низький по паспорту вміст сторонніх домішок в цих матеріалах, вони піддавались додатковій очистці перед використанням. Основну увагу при цьому приділяли очистці від кисню, по вмісту якого ці матеріали не паспортизуються, але при збереженні на повітрі вони

легко окислюються.

Вихідні компоненти у відповідних пропорціях завантажували в кварцові ампули з внутрішнім діаметром 23÷26 мм, після чого їх вакуумували і запаювали. Формально вакуум 1,3 Па є достатнім для того, щоб можна було не враховувати вплив кисню на властивості матеріалу з концентрацією носіїв понад 10^{18} см^{-3} , але поганий вакуум і присутність окислів призводить до прилипання злитка матеріалу до стінок ампули. Внаслідок цього відбувається розтріскування ампули під час вищухування і, як наслідок, втрата матеріалу, тому компоненти перед синтезом бажано переплавляти і очищати від окислів методом перекапування. Синтез проводили в коливальній печі протягом 1,5÷2 год. при температурі яка на 100 К вища за температуру ліквідусу відповідного складу твердого розчину (~700°C). Після закінчення процесу синтезу ампули витягували з печі і охолоджували на повітрі у вертикальному стані. Процес вищухування проводили в тих же ампулах із попередньою відпайкою порожньої частини ампули на відстані 2-3 см від торця злитка.

Вищухування кристалічних злитків здійснювали в десятиканальній установці, яка дає можливість одночасно отримувати злитки при різних режимах з однократним проходом розплавленої зони знизу вгору вздовж злитка. Конструкція установки, автоматизована система керування і контролю режимів вищухування дозволяє змінювати швидкість руху зони в діапазоні 3,5÷50 мм/год як дискретно, з кратністю 2,5 мм/год, так і плавно в кожному піддіапазоні швидкостей. Керованими і контрольованими параметрами в процесі росту є також температура в розплавленій зоні, яка підтримується з точністю $\pm 0,1 \text{ К}$, ширина розплавленої зони, що варіюється в діапазоні (0,5-3) d, де d – діаметр злитка, розмір градієнта на фронті кристалізації, змінюваний в межах (150-250) К/см.

Для вимірювання температурної залежності параметру електропровідності σ зразки виготовляли наступним чином: злитки розрізали на паралелепіпеди розмірами $5 \times 5 \times 30 \text{ мм}$, після чого на них механічним способом кріпили струмові та потенціальні контакти і розміщували в кварцовій реторті, заповненій інертним газом, а контакти виводили через вакуумне з'єднання. Реторту розміщували в печі, де за допомогою терморегулятора підтримували температуру заданого рівня. Через зразок пропускали струм величиною 0,5 А впродовж 5 сек для визначення падіння напруги на потенціальних контактах, розміщених на віддалі 5 мм один від одного в середній частині зразка по його довжині. Значення електропровідності σ знаходились за формулою:

$$s = \frac{IL}{US}$$

де I – струм, що проходив через зразок, U – спад напруги на зондах, L – відстань між зондами, S – площа перерізу зразка перпендикулярно струму. Усереднені по 5-ти зразках результати вимірювань

приведені на рис. 1. Слід зазначити, що отримані

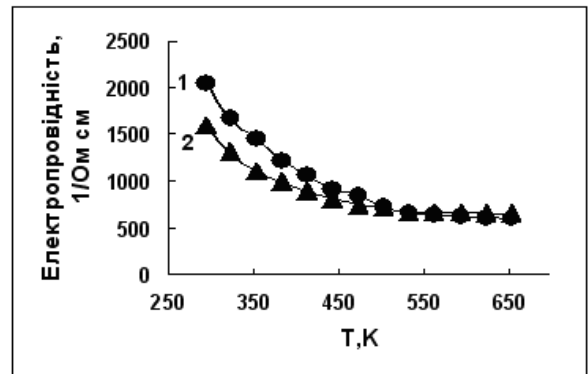


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності від температури твердих розчинів p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ (1) та n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ (2).

значення σ псевдопотрійного твердого розчину p -типу $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ добре узгоджуються зі значеннями електропровідності матеріалу n -типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ при температурах близьких до 650 К, що вказує на можливість створення на їх основі термопар для термоелектричних генераторів.

Для досліджень процесів хімічного травлення вирощених термоелектричних матеріалів травниками системи I2–диметилформамід (ДМФА) використовували зразки розміром $5 \times 7 \times 1,5 \text{ мм}$. Перед травленням їх механічно шліфували абразивними порошками марки M10, M5 та M1. Шліфувальні суміші готували у вигляді водних суспензій абразивних порошоків з дистильованою водою. Після шліфування зразки промивали теплою дистильованою водою з додаванням поверхнево-активних речовин для видалення фізичних та механічних забруднень (порошинки, частинки абразивних і металічних матеріалів та волокон, а також напівпровідника, що викришився). Далі зразки промивали дистильованою водою, знежирювали етиловим спиртом або ацетоном і висушували на повітрі. Для приготування травильних сумішей використовували I2, ДМФА та етиленгліколь (всі реактиви марки “чда”). Перед використанням розчини витримували 80-120 хв до встановлення хімічної рівноваги в травильній суміші. Процес хіміко-механічного полірування (ХМП) проводили при температурі $T = 302 \text{ К}$ з використанням обтягнутого батистовою тканиною скляного полірувальника, на який подавали приготовлений травильний розчин зі швидкістю 2-3 мл/хв. Зразки полірували впродовж 2 хв при тиску 2-3 кПа, а потім промивали 0,05 М розчином натрій тіосульфату і декілька разів деіонізованою водою, після чого висушували на повітрі. Швидкість розчинення визначали по різниці товщини кристалу до і після травлення за допомогою годинникового індикатора I МИГП з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$. Мікроструктуру отриманих після травлення поверхонь досліджували за допомогою універсального контрольного

мікроскопу ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600×.

II. Обговорення результатів

Для одержання матеріалу *p*-типу провідності використовували тверді розчини складу $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ леговані свинцем із варіацією надлишкового телуру в межах 0,5-3,0 (мас. %). Дослідження змін параметрів матеріалу *p*-типу провідності при підвищених температурах проводили шляхом ізотермічних відпалів злитків при температурі 650 К з виміром розподілу значень α і σ уздовж осі злитків через певні інтервали часу. Відпал при температурі 650 К зменшує параметр σ : очевидно склад кристалу досягає краю області гомогенності зі сторони надлишку Te. Цей ефект досягається розчиненням надлишкового телуру, який може виділятися у вигляді різного роду включень. Одночасно з рис. 2 видно, що зміна електропровідності після 40 год. відпалу незначна.

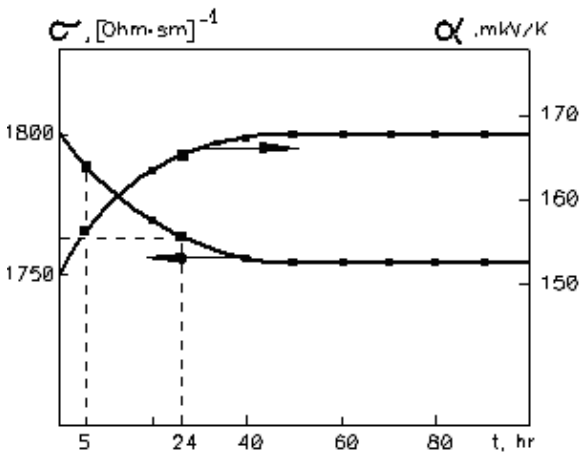


Рис. 2. Залежність параметрів α та σ термоелектричного матеріалу Bi_2Te_3 від часу відпалу.

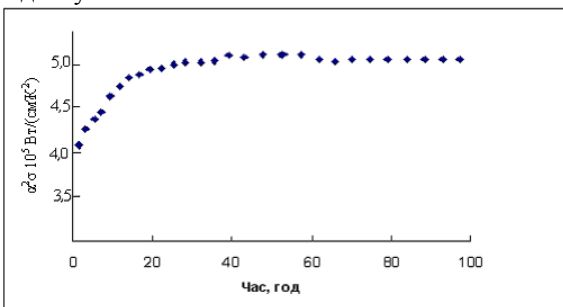


Рис. 3. Залежність термоелектричної потужності від часу відпалу термоелектричного матеріалу Bi_2Te_3 .

Досліджено, як впливає ізотермічний відпал на характеристики даного твердого розчину. За критерій було обрано термоелектричну потужність ($\alpha^2\sigma$). Була побудована крива залежності термоелектричної потужності від часу відпалу (рис. 3). Термоелектрична потужність розраховувалась через

виміряні коефіцієнти електропровідності та термоЕРС. З рис. 3 видно, що кінцеве значення термоелектричної потужності більше, ніж початкове, отже можна говорити про позитивний вплив відпалу на даний твердий розчин.

Вимірювання коефіцієнтів термоЕРС і електропровідності уздовж осі злитків проводилися методом термозонду зі стабілізованим перепадом температури і двозондовим методом на постійному струмі відповідно, із використанням механічного пристрою для контрольованого переміщення вздовж злитка [15]. У межах похибки вимірів, що складає для α і $\sigma \pm 2\%$, їхні значення постійні на довжині не менше 80 % від загальної довжини злитків.

Для проведення ХМП поверхні вказаних монокристалів нами були розроблені серії іодвмісних поліруючих травників на основі розчинів I_2 в ДМФА. При цьому враховували той факт, що за рахунок механічної складової швидкість видалення шару напівпровідникового матеріалу з поверхні пластин методом ХМП може бути в декілька раз більшою, в порівнянні з використанням травника того ж складу для хіміко-динамічного полірування (ХДП). Тому в цій системі розчинів було вибрано поліруючий травник, що містив 12 мас. % I_2 в ДМФА (базовий травник БР) з невеликими швидкостями ХДП і хорошими поліруючими властивостями, в який для зниження швидкості видалення шарів напівпровідникових матеріалів добавляли модифікатор в'язкості – етиленгліколь (ЕГ).

Було встановлено, що при збільшенні додатково введеної в базовий травник кількості ЕГ швидкість ХМП зменшується (рис. 4). Причому при введенні до

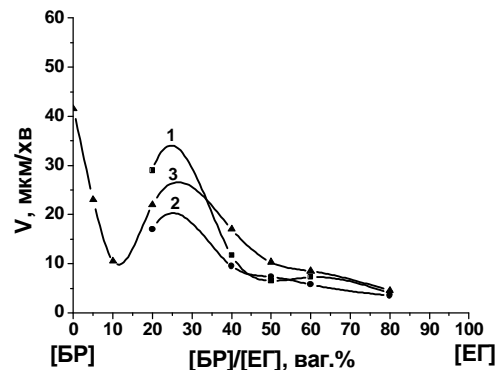


Рис. 4. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування (мкм/хв) Bi_2Te_3 (1), *n*- $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ (2) та *p*- $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ (3) від масового співвідношення базового травника (БР) і етиленгліколю (ЕГ) при $T = 302\text{ K}$.

складу БР від 20 до 80 мас. % ЕГ швидкість ХМП для Bi_2Te_3 зменшується з 29 до 4 мкм/хв і відбувається рівномірне видалення шарів матеріалу з поверхні («грубе полірування» – поверхня рівна, але без дзеркального блиску). У випадку *n*- $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ введення до складу БР від 20 до 80 мас. % ЕГ призводить до зменшення швидкості ХМП від 17 до 3,5 мкм/хв, при цьому

отримана в результаті травлення поверхня кристалів характеризується тьмяним блиском. Найкращі результати отримано для кристалів p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ при додаванні до БР від 5 до 80 мас. % ЕГ: при цьому швидкість ХМП знижується від 23 до 4,5 мкм/хв, а поверхня кристалів набуває дзеркального блиску. Отже, змінюючи співвідношення БР та ЕГ, можна обирати необхідну швидкість ХМП для вирощених матеріалів.

Результати, одержані при виконанні даної роботи, використано при виготовленні високоефективних матеріалів для термоелектричних генераторних модулів та дали можливість запропонувати й оптимізувати склади поліруючих травильних композицій для ХМП досліджуваних матеріалів.

Висновки

Встановлено, що відпал кристалів $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ протягом 40 год в інертній атмосфері при температурі 650 К призводить до зростання величини термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$. Остаточні значення α і σ залишаються незмінними після 40 год відпалу. На основі експериментальних досліджень розроблено іодвмісні травильні композиції, що характеризуються високою поліруючою здатністю та можуть бути використані для ХМП поверхні вказаних монокристалів.

Павлович І.І. – аспірант;

Томашик В.М. – вчений секретар, доктор хімічних наук, професор;

Томашик З.Ф. – старший науковий співробітник;

Стратійчук І.Б. – старший науковий співробітник;

Копил О.І. – провідний інженер.

- [1] С.Д. Летюченко, А.И. Копыл. Стабилизация параметров термоэлектрических материалов p -типа на основе $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ // *Термоэлектричество* **4**, сс. 43-52 (2002).
- [2] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, Е. Мюллер. Примесные состояния олова в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0,06, 0,12$) // *физика и техника полупроводников*. **38** (2), сс. 186-189 (2004).
- [3] Л.Н. Лукьянов, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. Влияние анизотропии рассеяния носителей заряда на термоэлектрические свойства твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ // *Физика твердого тела*, **50** (4), сс. 577-582 (2008).
- [4] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. Высокоэффективные термоэлектрические материалы n - $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ для температур ниже 200 К // *физика и техника полупроводников* **34** (4), сс. 389-393 (2000).
- [5] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, П. Рейншаус, Э. Мюллер. Влияние резонансных состояний Sn на электрическую однородность монокристаллов Bi_2Te_3 // *ФТП*. **34** (12), сс. 1417-1419 (2000).
- [6] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянов, П.П. Константинов. Анализ термоэлектрической эффективности твердых растворов n - $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ в рамках модели с изотропным механизмом рассеяния // *Физика твердого тела*, **42** (11), сс. 1985-1991 (2000).
- [7] O.B. Sokolov, S.Ya. Skipidarov, N.I. Duvankov. The variation of the equilibrium of chemical reaction in the process of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Te}_3)(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$ crystal grows // *J. Cryst. Growth* **236** pp. 181-190 (2002).
- [8] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* . Наука, М. 320 с. (1971).
- [9] Л.П. Булат. *Термоэлектрическое охлаждение. Текст лекций*. С.-Пб. СПбГУНиПТ. 147 с. (2002).
- [10] А.А. Айвазов, А.И. Анухин, А.И. Мазина, Н.А. Бобошик. Термоэлектрические свойства твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ в диапазоне 150-300 К // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27** (10), сс. 2072-2078 (1991).
- [11] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Х. Шеррер. Влияние чистоты исходных материалов и степени совершенства монокристаллов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ на их свойства // *Неорг. материалы*, **36** (7), сс. 818-823 (2000).
- [12] Neon Phil Ha, Yong Whan Ch., Don Bin Hyun, Jae Dong Shim. Effects of composition and process parameters on thermoelectric properties on n -type Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 solid solution // *AIP Conference Proceedings*, **316** (1), pp. 235-238 (1995).
- [13] A.I. Anukhin, S.Y. Skipidsrov, O.D. Sokolov, A.A. Aivazov. Microstructure of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 alloys grows by zone melting technique // *Proc. of the XXII International Conference on Thermoelectrics* pp. 125-129, August 17-21 (2003).
- [14] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л. Н. Возмилова и др. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников*. Радио и связь, М. 136 с. (1982).
- [15] Л.И. Анатыйчук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка, Киев. 768 с. (1979).