



Струтинская Л.Т.

**ВЛИЯНИЕ ВИБРАЦИИ НА ОДНОРОДНОСТЬ  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ  $Bi_2Te_3$ , ВЫРАЩЕННЫХ  
МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ**

Струтинская Л.Т.

(Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина)

- В работе приведены результаты исследований влияния вибрации на однородность термоэлектрических материалов, выращенных методом вертикальной зонной плавки. Показано, что вибрация ампулы во время роста способствует выравниванию фронта кристаллизации и перемешиванию компонентов расплава. Благодаря вибрационному воздействию на расплав распределение примесей становится более равномерным, радиальная и осевая однородности материалов повышаются.

### **Введение**

Метод вертикальной зонной плавки широко используется для получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе  $Bi_2Te_3$ , но не всегда дает возможность получить однородные кристаллы, как по длине, так и по сечению слитка, особенно большого диаметра. Недостатком этого метода является неравномерное распределение температуры вследствие неодинакового теплоотвода при кристаллизации в центре и по краям кристалла. Это приводит к выпуклой (в сторону твердой фазы) форме фронта кристаллизации и высокой неоднородности распределения компонентов в слитке.

Исследование зависимостей распределения примесей от тепловых и динамических воздействий, в частности, конвекции, вращения, магнитного поля, вибрации и других, широко применяются для улучшения добротности термоэлектрических материалов на основе  $Bi_2Te_3$ .

Существуют различные объяснения влияния вибраций на форму и скорость роста кристаллов, их структурное совершенство и примесный состав. Так, авторы работы [1] воздействие вибраций связывают с выравниванием условий кристаллизации на границе раздела двух фаз, периодической сменой температуры на фронте кристаллизации, что приводит к равновесным формам кристаллов и изменению энергетического состояния жидкой фазы под влиянием колебаний. Изменение интенсивности колебаний влияет на соотношение скоростей роста различных граней.

В работе [2] показано, что под влиянием вибраций происходит уменьшение плотности дислокаций. Это объясняется рядом факторов, а именно: увеличением эффективности теплопереноса, взаимной аннигиляцией дислокаций, их миграцией за пределы блоков и на поверхность кристалла.

Вибрации могут уменьшить толщину пограничных слоев возле фронта кристаллизации, что имеет принципиальное значение при выращивании монокристаллов. С помощью вибрационного воздействия на расплав можно изменять величину градиента температуры на фронте кристаллизации, то есть изменять кинетику и скорость роста кристаллов [3]. Степень влияния вибраций на пограничный слой зависит от амплитуды и частоты вибраций. Считается также, что вибрации изменяют структуру расплава, влияют на кинетические (подвижность

частиц) и термодинамические факторы (величины переохлаждения). Ускорение роста кристаллов под воздействием вибраций объясняется уменьшением толщины диффузионного слоя вблизи фронта кристаллизации и увеличением скорости диффузии [4-6].

Конвективные потоки, которые возникают в расплаве, могут приводить к неоднородному распределению примесей в выращиваемых кристаллах, поэтому вибрация позволяет осуществлять управление конвективными потоками и изменять форму фронта кристаллизации. Под действием вибраций происходит перемешивание компонент расплава вблизи фронта кристаллизации, что приводит к радиальной и продольной однородности в кристалле, выращиваемого методом зонной плавки, за счет выравнивания фронта кристаллизации [7, 8]. Экспериментально установлено изменение количества примеси в кристаллической решетке при различных амплитудах вибраций, что объясняется изменением коэффициента распределения примеси при ускорении (замедлении) роста кристаллов под воздействием вибраций [7].

Воздействие вибраций обусловлено также возможностью «кластерного» («блочного») механизма роста кристаллов, связанного со структурной перестройкой расплава вблизи фронта кристаллизации, что сопоставимо с влиянием виброуплотнения на сыпучие тела [9]. Следствием уплотнения и упорядочения блоков у поверхности кристалла является, с одной стороны, ускорение роста кристаллов, а с другой – улучшение их структуры.

Следует отметить, что влияние вибраций, обычно, исследуется на установках роста методом Чохральского и в литературе практически отсутствует информация о влиянии вибрации на однородность термоэлектрического материала, выращенного методом вертикальной зонной плавки (ВЗП). Поскольку этот метод имеет широкое практическое использование, актуальными являются исследования влияния вибраций на свойства материалов, выращенных методом ВЗП.

Целью данной работы является определение влияния вибраций на однородность распределения примесей и совершенство структуры термоэлектрических материалов на основе  $Bi_2Te_3$  при его выращивании методом вертикальной зонной плавки.

### Методика эксперимента

Термоэлектрические материалы на основе твердых растворов  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  и  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  синтезировали из элементарных  $Bi$ ,  $Te$ ,  $Sb$  и  $Se$  чистотой 5N в графитизированных кварцевых ампулах диаметром 28 мм при температуре 1050 К в течение 1 часа при перемешивании в синтезной печи. Выращивание термоэлектрического материала с использованием вибрации осуществляли в тех же ампулах, заполненных аргоном, на установке вертикальной зонной плавки, схема которой приведена на рис. 1.

Установка ВЗП с использованием вибрации содержит кварцевую цилиндрическую ампулу 1 с термоэлектрическим материалом, размещенную вертикально между муфтами 2 и 3 соответственно вибрационного и прижимного устройств. С помощью электрического нагревателя 4 в ампуле 1 создается зона расплава с температурой 730 – 780 °С, которая медленно движется со скоростью  $v = 15 - 22$  мм/час при перемещении нагревателя от нижнего до верхнего конца ампулы. Одновременно с включением вертикального перемещения нагревателя начинает работать вибратор 5. Частота колебаний – 50 – 100 Гц, амплитуда колебаний – 100 – 150 мкм. Колебания передаются от вибрационной пластины 5 к термоэлектрическому материалу, который находится в ампуле 1. После однократного прохождения расплавленной зоны от нижнего конца ампулы до верхнего электропитание, поступающее к вибратору, нагревателю и устройству для перемещения выключается и

нагреватель с помощью электродвигателя 6 и реверсивного механизма перемещается в нижнее (исходное) положение для проведения следующего выращивания.

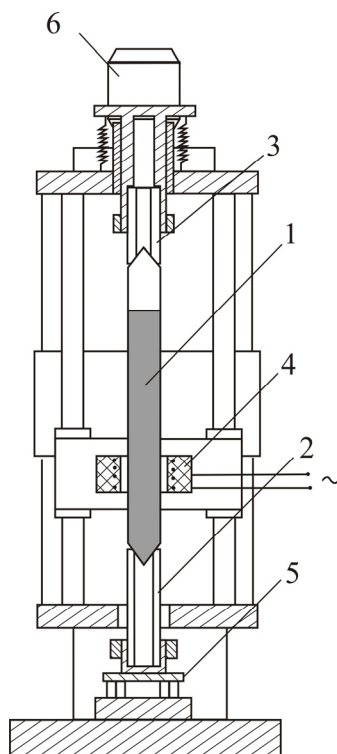


Рис. 1. Установка вертикальной зонной плавки с использованием вибрации:

- 1 – ампула с термоэлектрическим материалом;  
 2, 3 – муфты; 4 – электрический нагреватель;  
 5 – вибрационная пластина;  
 6 – электродвигатель.

$\pm 1.5\%$ , точность измерения коэффициента электропроводности –  $\pm 2.2\%$ .

Структуру выращенных кристаллов контролировали металлографическим методом на микроскопе МИМ-7 при 500-кратном увеличении. Для этого из слитка вырезали диски толщиной 8 мм, шлифовали, полировали, проводили металлографический анализ. Для лучшего выявления дислокаций, отполированные образцы травили раствором  $HNO_3:HCl:K_2S_2O_8$  (1:1:2) с водой в течение 1–1.5 мин. при температуре  $25^\circ C$ . Под действием травильного раствора происходит выборочное растворение и окисление отдельных фаз, окраска других. После травления поверхность образцов вновь исследовали на металлографическом микроскопе.

### Обсуждение результатов

Использование вибрации в процессе роста материала на установке ВЗП приводит к выравниванию фронта кристаллизации. Благодаря вибрационному воздействию на расплав распределение примесей становится более равномерным, радиальная и осевая однородность материалов повышаются.

Радиальную однородность образцов термоэлектрического материала, выращенного методом ВЗП с применением вибрации, оценивали по распределению термоэлектрических параметров ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ) по сечению слитка. На рис. 2, 3 приведены распределения коэффициента

Выращенный термоэлектрический материал (слиток) вынимают из ампулы, проводят измерения термоэлектрических параметров и подвергают дальнейшей обработке.

На такой установке выращивали многокомпонентный термоэлектрический материал *n*-и *p*-типа проводимости на основе твердых растворов  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  и  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ . Термоэлектрические параметры (коэффициент Зеебека –  $\alpha$  и электропроводность –  $\sigma$ ) измеряли по оси слитка при комнатной температуре. Вдоль слитка предварительно делали шлифы, расположенные по кругу под углом  $120^\circ$ . Результаты измерений на трех шлифах усредняли. Электропроводность образцов измеряли двухзондовым методом, коэффициент Зеебека – методом горячего зонда (при  $\Delta T = 10$  К). Температуру зонда и нагревателя в установке выращивания поддерживали с помощью терморегулятора с точностью  $\pm 0.1$  К.

Радиальную однородность образцов определяли по измерениям термоэлектрических параметров ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ) на ветках материала размером  $2 \times 2$  мм, вырезанных из дисков. Точность измерения коэффициента Зеебека составляла

Зеебека  $\alpha$  и электропроводности  $\sigma$  по сечению слитка, полученные на образцах, выращенных без вибрации и с вибрацией.

Измерение коэффициента Зеебека на ветках термоэлектрического материала показало лучшую однородность на образцах, выращенных зонной плавкой с вибрацией. Из анализа этих измерений следует, что отклонение параметра  $\alpha$  от среднего значения в этом случае составляет  $\pm 2.4\%$ , в то время как без вибрации отклонение  $\alpha \pm 5\%$ .

Коэффициент электропроводности оказался еще более чувствительным к воздействию вибрации (рис. 3). Так, без вибрации отклонение параметра  $\sigma$  от среднего значения составляет  $\pm 15\%$ , с вибрацией  $\pm 5\%$ , т.е. однородность улучшается примерно в 3 раза. Улучшение однородности коэффициента электропроводности свидетельствует о равномерном распределении компонентов по сечению слитка, что происходит в результате выравнивания фронта кристаллизации и перемешивания расплава под действием вибрации.

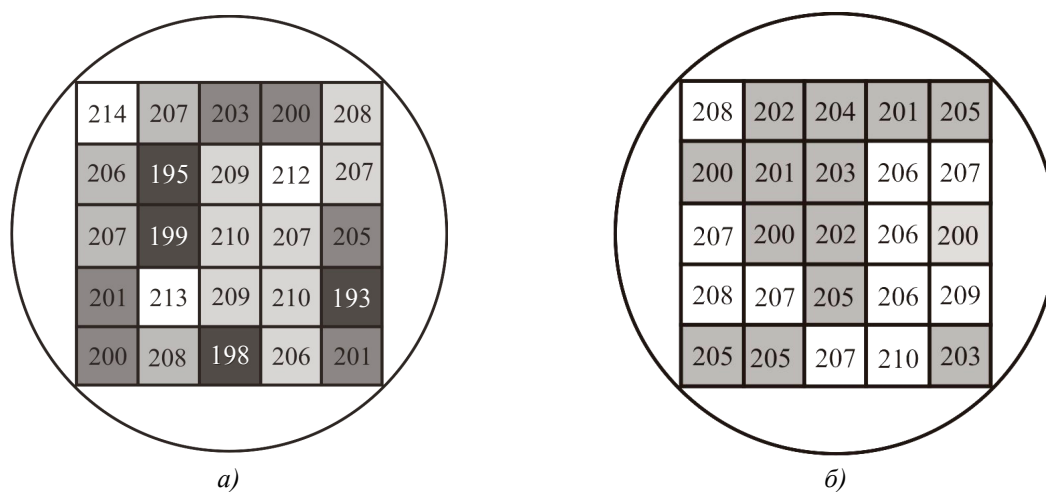


Рис. 2. Распределение коэффициента Зеебека  $\alpha$  (мкВ/К) по сечению слитка: а) – образец, выращенный без вибрации, б) – образец, выращенный с вибрацией.

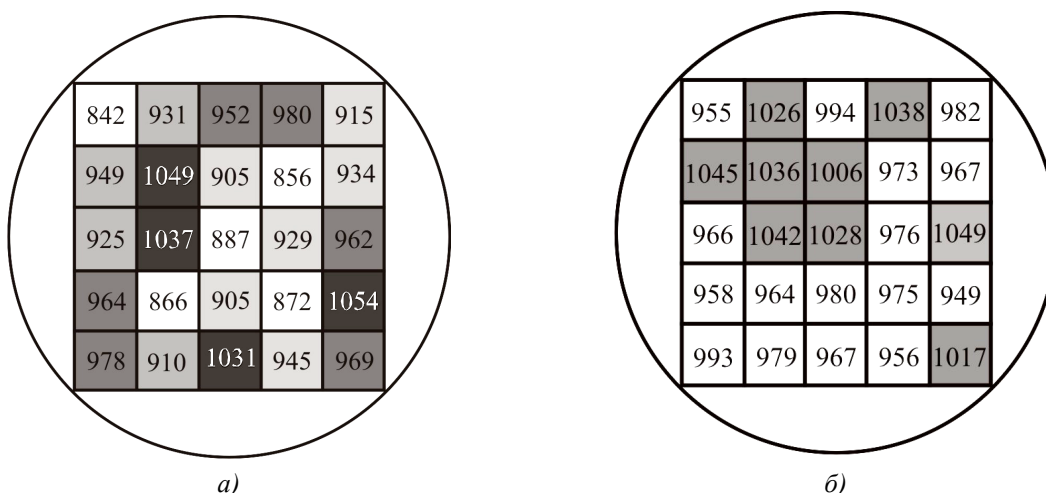


Рис. 3. Распределение коэффициента электропроводности  $\sigma$  ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) по сечению слитка: а) – образец, выращенный без вибрации, б) – образец, выращенный с вибрацией.

Металлографический метод выявления дислокаций основан на том, что скорость растворения кристалла травителем в местах нарушения кристаллической решетки больше, чем

на ненарушенных участках [10]. Исследование структуры образцов на металлографическом микроскопе показало, что под воздействием вибрации образуется мелкокристаллическая структура материала. Фотографии образцов, выращенных с использованием вибрации до и после травления, приведены на рис. 4.

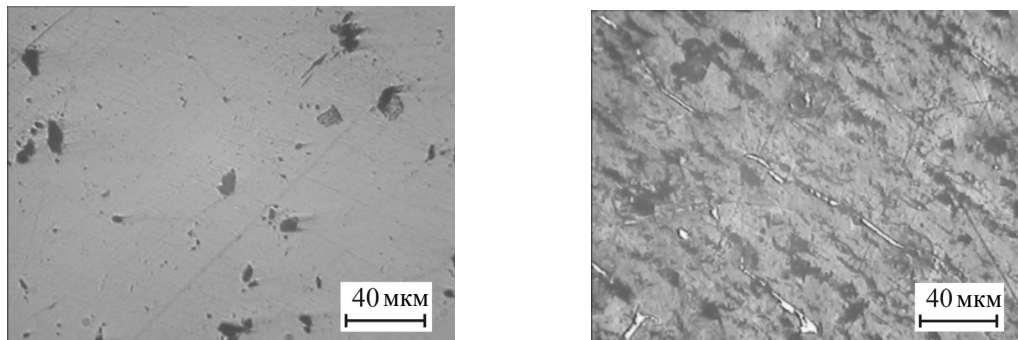


Рис. 4. Фото образцов, выращенных с использованием вибрации до и после травления.

Анализ условий кристаллизации и тщательный подбор режимов выращивания, возможность контроля и управления в процессе выращивания позволили получить слитки с высокой однородностью распределения значений  $\alpha$ ,  $\sigma$  как вдоль оси слитка, так и по его сечению. На рис. 5 – 8 приведены результаты измерений температурных зависимостей термоэлектрических параметров образцов, полученных с использованием вибрации. Измерения проводили абсолютным методом на автоматической установке в интервале температур 20 – 300 °С. Точность измерения  $\alpha$ ,  $\sigma$  составляла 0.7 – 0.8%, точность измерения коэффициента теплопроводности – 2.4%.

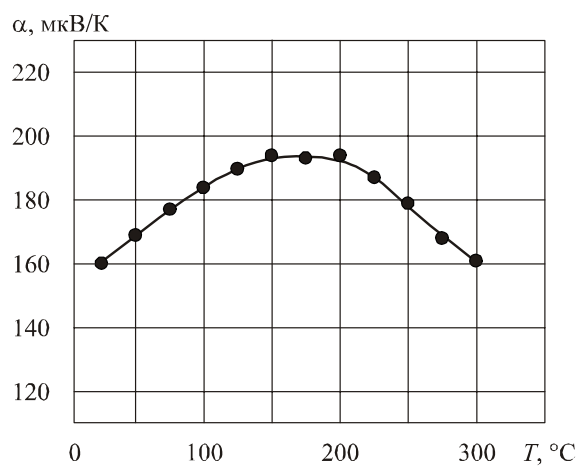


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для материала  $p$ -типа проводимости на основе твердого раствора  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ .

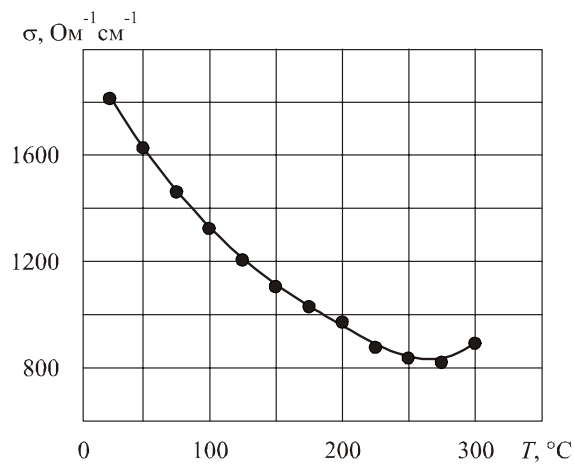


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента электропроводности для материала  $p$ -типа проводимости на основе твердого раствора  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ .

Видно, что в интервале рабочих температур от комнатной до 300 °С коэффициент Зеебека имеет максимум 195 – 185 мкВ/К при 125 – 225 °С (рис. 5), соответственно безразмерная добротность  $ZT$  достигает максимума около 1 в том же температурном интервале (рис. 8). Коэффициент электропроводности монотонно уменьшается от 1800 до 800 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (рис. 6), а коэффициент теплопроводности растет во всем температурном интервале (рис. 7).

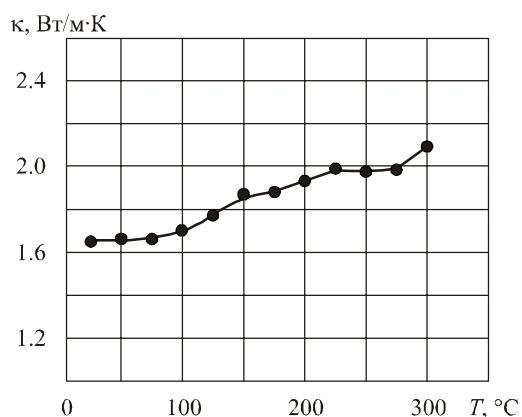


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности для материала p-типа проводимости на основе твердого раствора  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ .

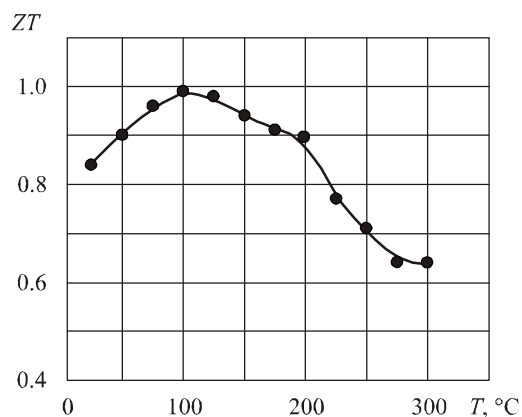


Рис. 8. Температурная зависимость безразмерной добротности для материала p-типа проводимости на основе твердого раствора  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ .

## Выводы

Разработан эффективный способ улучшения однородности и структуры термоэлектрического материала на основе  $Bi_2Te_3$ , выращенного методом вертикальной зонной плавки с использованием вибрации с частотой колебаний 50 – 100 Гц и амплитудой 100 – 150 мкм. Использование вибрации приводит к повышению однородности термоэлектрического материала по коэффициенту Зеебека в 2 раза, а по коэффициенту электропроводности – в 3 раза.

Полученные результаты показывают, что вибрация является эффективным способом влияния на гидродинамику, тепло- и массообмен, распределение примесей и кинетику роста термоэлектрических материалов на основе  $Bi_2Te_3$  методом ВЗП.

## Литература

1. Иконникова Г.М. Дислокационная структура кристаллов  $KCl$ , выращенных при вибрации расплава / Г.М. Иконникова, С.А. Бичурин // Изв. ВУЗов. Физика. – 1977. – №34. – С. 153 – 155.
2. Клубович В.В. Исследование гидродинамических условий роста вибрирующих кристаллов / В.В. Клубович, Н.В. Соболенко, Н.А. Толочко // Вес. АН БССР. ФМН. – 1991. – №4. – С. 49 – 51.
3. Простомолотов А.И. Разработка и применение методов моделирования в технологиях выращивания монокристаллов из расплава: дис...доктор технических наук / А.И. Простомолотов – М., 2004. – 361 с.
4. Zharikov E.V., Prihod'ko L.V., Storozhev N.R. Vibration convection during the growth of crystals // Growth of Crystals. 1993. – V.19. – P.71-81.
5. Филин Е.М. Экспериментальное исследование виброконвекции методом фотохромной визуализации / Е.М. Филин, В.Н. Юречко // Изв. АН СССР. МЖГ. – 1993. – №6. – С. 81 – 87.
6. Авдониин Н.А. Анализ вторичных течений в жидкости вблизи вибрирующей поверхности / Авдониин Н.А., Жариков Е.В., Калис Х.Э., Сторожев Н.Р. – ИОФ АН СССР, 1989. – 17 с. – (Препринт №90. ИОФ АН СССР).
7. Zharikov E.V., Prihod'ko L.V., Storozhev N.R. Fluid flow formation resulting from forced vibration of a growing crystal // J.Crystal Growth. – 1990. – №99. Part. 2. – N1. – P. 910-914.
8. Lyubimov D.V., Lyubimova T.P., Meradji S., Roux B. Vibrational control of crystal growth from liquid phase // J.Crystal Growth. – 1997, №180. – pp. 648-659.
9. Zharikov E.V., Zavartsev Yu.D., Laptev V.V., Samoilova S.A. Impurity distribution within the diffusion layer in the cluster crystallization model // Cryst. Res. Technol. 1989. V. 24, N8. – P.751-759.
10. Кокориш Е.Ю. Дислокации в полупроводниковых кристаллах / Е.Ю. Кокориш, Н.Н. Шефталъ // Успехи физических наук. – 1960. – Т. 72, Вып. 3. – С. 479 – 494.

Поступила в редакцию 22.10.2012.