



Струтинська Л.Т.

**ВПЛИВ ВІБРАЦІЇ НА ОДНОРІДНІСТЬ  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ  
НА ОСНОВІ  $Bi_2Ti_3$ , ВИРОЩЕНИХ  
МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ**

Струтинська Л.Т.

(Інститут термоелектрики, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна)

- У роботі наведено результати досліджень впливу вібрації на однорідність термоелектричних матеріалів, вирощених методом вертикальної зонної плавки. Показано, що вібрація ампули під час росту сприяє вирівнюванню фронту кристалізації й перемішуванню компонентів розплаву. Завдяки вібраційному впливу на розплав розподіл домішок стає рівномірнішим, радіальна й осьова однорідність матеріалів підвищуються.

### Вступ

Метод вертикальної зонної плавки широко використовується для одержання низькотемпературних термоелектричних матеріалів на основі  $Bi_2Ti_3$ , але не завжди дає можливість одержати однорідні кристали як по довжині, так і по перетину злитка, особливо великого діаметра. Недоліком цього методу є нерівномірний розподіл температури внаслідок неоднакового тепловідводу під час кристалізації в центрі й по краях кристала. Це призводить до опуклої (убік твердої фази) форми фронту кристалізації й високої неоднорідності розподілу компонентів у злитку.

Дослідження залежностей розподілу домішок від теплових і динамічних впливів, зокрема конвекції, обертання, магнітного поля, вібрації й інших широко застосовуються для поліпшення добротності термоелектричних матеріалів на основі  $Bi_2Ti_3$ .

Є різні пояснення впливу вібрацій на форму й швидкість росту кристалів, їх структурна досконалість і домішкова сполука. Автори роботи [1] вплив вібрацій пов'язують із вирівнюванням умов кристалізації на границі розподілу двох фаз, періодичною зміною температури на фронті кристалізації, що призводить до рівноважних форм кристалів і зміні енергетичного стану рідкої фази під впливом коливань. Зміна інтенсивності коливань впливає на співвідношення швидкостей росту різних граней.

У праці [2] показано, що під впливом вібрацій відбувається зменшення густини дислокацій. Це пояснюється низкою факторів, а саме: збільшенням ефективності теплопереносу, взаємною анігіляцією дислокацій, їх міграцією за межі блоків і на поверхню кристала.

Вібрації можуть зменшити товщину прикордонних шарів біля фронту кристалізації, що має принципове значення у вирощуванні монокристалів. За допомогою вібраційного впливу на розплав можна змінювати величину градієнта температури на фронті кристалізації, тобто змінювати кінетику й швидкість росту кристалів [3]. Ступінь впливу вібрацій на прикордонний шар залежить від амплітуди й частоти вібрацій. Вважається також, що вібрації змінюють структуру розплаву, впливають на кінетичні (рухливість часток) і термодинамічні фактори (величини переохолодження). Прискорення росту кристалів під впливом вібрацій пояснюється зменшенням товщини дифузійного шару поблизу фронту кристалізації й збільшенням швидкості дифузії [4-6].

Конвективні потоки, які виникають у розплаві, можуть призводити до неоднорідного

розподілу домішок у вирощуваних кристалах, тому вібрація дає можливість здійснювати керування конвективними потоками й змінювати форму фронту кристалізації. Під дією вібрацій відбувається перемішування компонентів розплаву поблизу фронту кристалізації, що призводить до радіальної й поздовжньої однорідності в кристалі, вирощуваного методом зонної плавки, за рахунок вирівнювання фронту кристалізації [7, 8]. Експериментально встановлено [7] зміну кількості домішки в кристалічній ґратці за різних амплітуд вібрацій, що пояснюється зміною коефіцієнта розподілу домішки з прискоренням (уповільненням) росту кристалів під впливом вібрацій.

Вплив вібрацій обумовлений також можливістю «кластерного» («блокового») механізму росту кристалів, пов'язаного зі структурною перебудовою розплаву поблизу фронту кристалізації [9], що співставлено із впливом віброущільнення на сипучі тіла. Наслідком ущільнення й упорядкування блоків у поверхні кристала є, з одного боку, прискорення росту кристалів, а з іншого – поліпшення їх структури.

Слід зазначити, що вплив вібрацій, звичайно, досліджується на установках росту методом Чохральського й у літературі практично відсутня інформація про вплив вібрації на однорідність термоелектричного матеріалу, вирощеного методом вертикальної зонної плавки (ВЗП). Оскільки цей метод має широке практичне використання, актуальними є дослідження впливу вібрацій на властивості матеріалів, вирощених методом ВЗП.

Мета пропонованої праці – визначення впливу вібрації на однорідність розподілу домішок і досконалість структури термоелектричних матеріалів на основі  $Bi_2Ti_3$  у його вирощуванні методом вертикальної зонної плавки.

### Методика експерименту

Термоелектричні матеріали на основі твердих розчинів  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  і  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  синтезували з елементарних  $Bi$ ,  $Te$ ,  $Sb$  і  $Se$  чистотою 5N у графітованих кварцевих ампулах діаметром 28 мм за температури 1050 К упродовж 1 години і перемішуванні в синтезній печі. Вирощування термоелектричного матеріалу з використанням вібрації здійснювали в тих же ампулах, заповнених аргоном на установці вертикальної зонної плавки, схему якої наведено на рис. 1.

Установка ВЗП із використанням вібрації містить кварцову циліндричну ампулу 1 з термоелектричним матеріалом, розміщену вертикально між муфтами 2 і 3 відповідно вібраційного й притискного обладнань. За допомогою електричного нагрівача 4 в ампулі 1 створюється зона розплаву з температурою 730–780 °С, яка повільно рухається зі швидкістю  $v = 15 - 22$  мм/год з переміщенням нагрівача від нижнього до верхнього кінця ампули. Одночасно із включенням вертикального переміщення нагрівача починає працювати

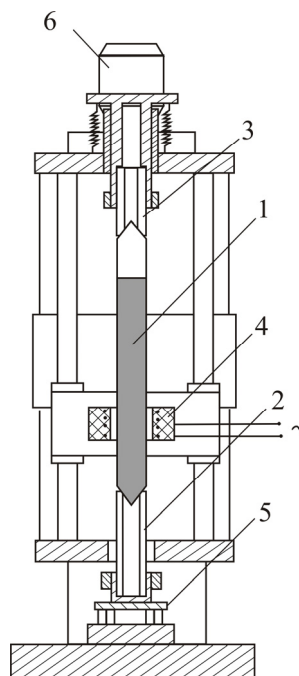


Рис. 1. Установка вертикальної зонної плавки з використанням вібрації: 1 – ампула з термоелектричним матеріалом; 2, 3 – муфти; 4 – електричний нагрівач; 5 – вібраційна пластина; 6 – електродвигун.

вібратор 5. Частота коливань – 50–100 Гц, амплітуда коливань – 100–150 мкм. Коливання передаються від вібраційної пластини 5 до термоелектричного матеріалу, який перебуває в ампулі 1. Після однократного проходження розплавленої зони від нижнього кінця ампули до верхнього електроживлення, що надходить до вібратора, нагрівача й обладнання для переміщення вимикається, й нагрівач за допомогою електродвигуна 6 і реверсивного механізму переміщається в нижнє (вихідне) положення для проведення наступного вирощування.

Вирощений термоелектричний матеріал (злиток) виймають із ампули, проводять вимірювання термоелектричних параметрів і піддають подальшій обробці.

На такій установці вирощували багатокомпонентний термоелектричний матеріал  $n$ - $i$   $p$ -типу провідності на основі твердих розчинів  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$  і  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ . Термоелектричні параметри (коефіцієнт Зеєбека –  $\alpha$  і електропровідність –  $\sigma$ ) вимірювали по осі злитка за кімнатної температури. Уздовж злитка попередньо робили шліфи, розташовані по колу під кутом  $120^\circ$ . Результати вимірів на трьох шліфах усереднювали. Електропровідність зразків вимірювали двозондовим методом, коефіцієнт Зеєбека – методом гарячого зонда (за  $\Delta T = 10$  К). Температуру зонда й нагрівача в установці вирощування підтримували за допомогою терморегулятора з точністю  $\pm 0.1$  К.

Радіальну однорідність зразків визначали за вимірами термоелектричних параметрів ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ) на вітках матеріалу розміром  $2 \times 2$  мм, вирізаних з дисків. Точність виміру коефіцієнта Зеєбека становила  $\pm 1.5\%$ , точність виміру коефіцієнта електропровідності –  $\pm 2.2\%$ .

Структуру вирощених кристалів контролювали металографічним методом на мікроскопі МІМ-7 за 500-кратного збільшення. Для цього зі злитка вирізували диски товщиною 8 мм, шліфували, полірували, проводили металографічний аналіз. Для кращого виявлення дислокацій відполіровані зразки труїли розчином  $HNO_3:HCl:K_2S_2O_8$  (1:1:2) з водою упродовж 1–1.5 хв. за температури  $25^\circ C$ . Під дією травильного розчину відбувається вибіркове розчинення й окиснення окремих фаз, забарвлення інших. Після травлення поверхню зразків знову досліджували на металографічному мікроскопі.

### Обговорення результатів

Використання вібрації в процесі росту матеріалу на установці ВЗП призводить до вирівнювання фронту кристалізації. Завдяки вібраційному впливу на розплав розподіл домішок стає рівномірнішим, радіальна й осьова однорідність матеріалів підвищуються.

Радіальну однорідність зразків термоелектричного матеріалу, вирощеного методом ВЗП із застосуванням вібрації, оцінювали за розподілом термоелектричних параметрів ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ) по перерізу злитка. На рис. 2, 3 наведено розподіли коефіцієнта Зеєбека  $\alpha$  і електропровідності  $\sigma$  по перерізу злитка, отримані на зразках, вирощених без вібрації й з вібрацією.

Вимірювання коефіцієнта Зеєбека на вітках термоелектричного матеріалу показало кращу однорідність на зразках, вирощених зонною плавкою з вібрацією. З аналізу цих вимірів випливає, що відхилення параметра  $\alpha$  від середнього значення в цьому випадку становить  $\pm 2.4\%$ , у той час як без вібрації відхилення  $\alpha$   $\pm 5\%$ .

Коефіцієнт електропровідності виявився ще більш чутливішим до впливу вібрації (рис. 3). Так, без вібрації відхилення параметра  $\sigma$  від середнього значення становить  $\pm 15\%$ , з вібрацією  $\pm 5\%$ , тобто однорідність поліпшується приблизно в 3 рази. Поліпшення однорідності коефіцієнта електропровідності свідчить про рівномірний розподіл компонентів по перерізу злитка, що відбувається в результаті вирівнювання фронту кристалізації й перемішування розплаву під дією вібрації.

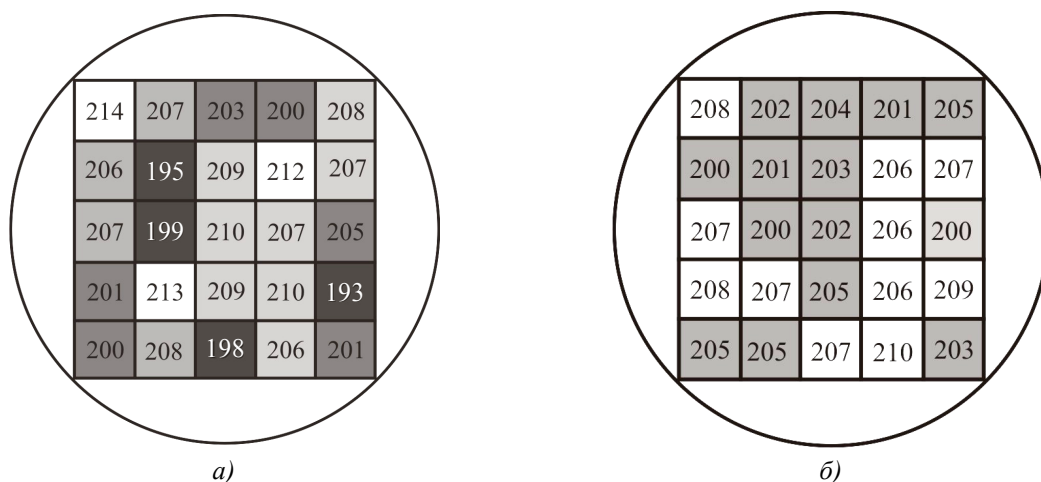


Рис. 2. Розподіл коефіцієнта Зеєбека  $\alpha$  (мкВ/К) по перерізу злитка: а) – зразок, вирощений без вібрації, б) – зразок, вирощений з вібрацією.

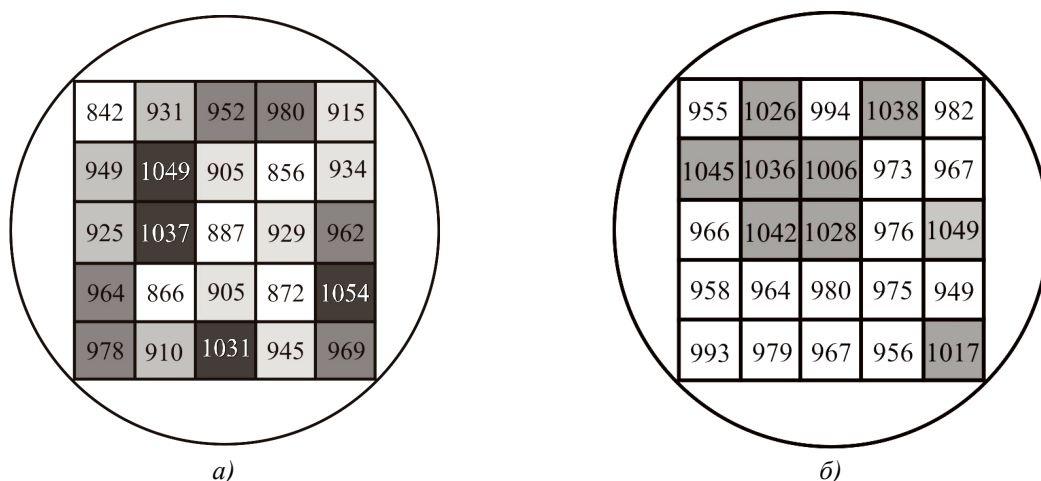


Рис. 3. Розподіл коефіцієнта електропровідності  $\sigma$  ( $Om^{-1}\cdot cm^{-1}$ ) по перерізу злитка: а) – зразок, вирощений без вібрації, б) – зразок, вирощений з вібрацією.

Металографічний метод виявлення дислокацій заснований на тому, що швидкість розчинення кристала травником у місцях порушення кристалічної ґратки більша, ніж на непорушених ділянках [10]. Дослідження структури зразків на металографічному мікроскопі показало, що під впливом вібрації утворюється дрібнокристалічна структура матеріалу. Фотографії зразків, вирощених з використанням вібрації до й після травлення, наведені на рис. 4.

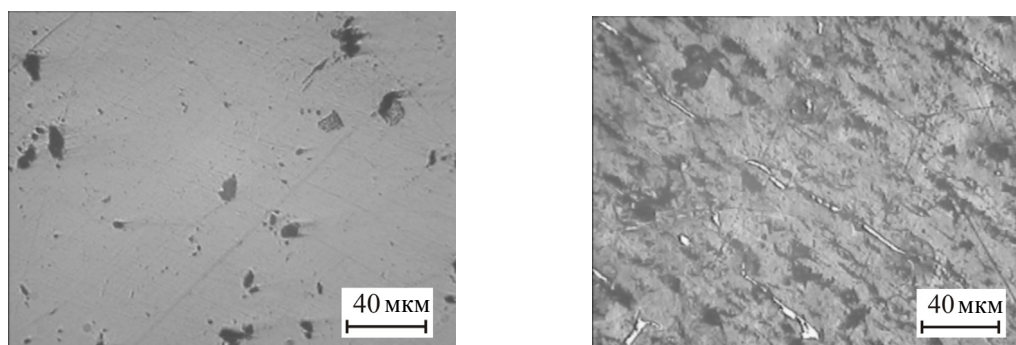


Рис. 4. Фото зразків, вирощених з використанням вібрації до й після травлення.

Аналіз умов кристалізації й ретельний підбір режимів вирощування, можливість контролю й керування в процесі вирощування дали можливість одержати злитки з високою однорідністю розподілу значень  $\alpha$ ,  $\sigma$  як уздовж осі злитка, так і по його перерізу. На рис. 5–8 наведено результати вимірювання температурних залежностей термоелектричних параметрів зразків, отриманих з використанням вібрації. Вимірювання здійснювали абсолютним методом на автоматичній установці в інтервалі температур 20–300 °С. Точність вимірювання  $\alpha$ ,  $\sigma$  становила 0.7–0.8%, точність вимірювання коефіцієнта теплопровідності – 2.4%.

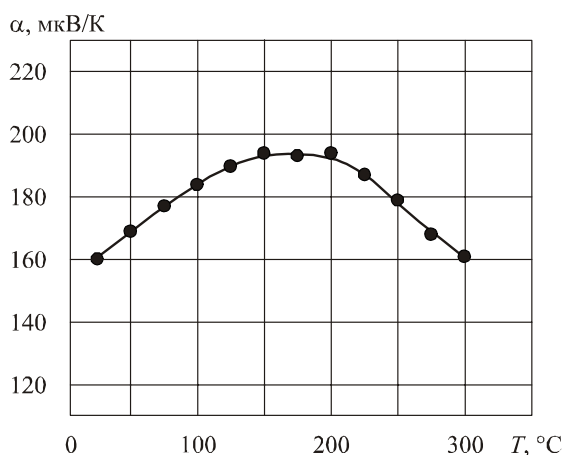


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнта Зеебека для матеріалу р-типу провідності на основі твердого розчину  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ .

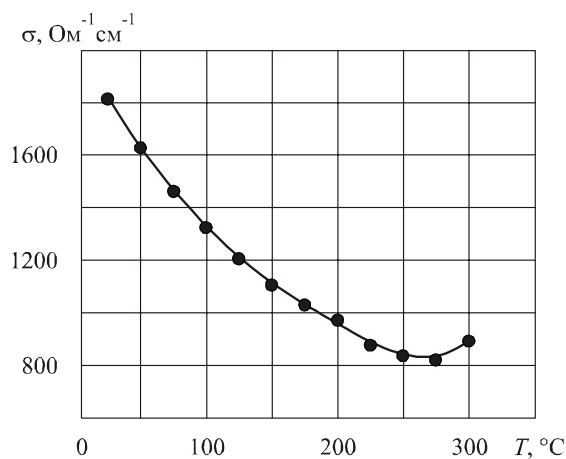


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта електропровідності для матеріалу р-типу провідності на основі твердого розчину  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ .

Видно, що в інтервалі робочих температур від кімнатної до 300 °С коефіцієнт Зеебека має максимум 195–185 мкВ/К за 125–225 °С (рис. 5), відповідно безрозмірна добротність  $ZT$  досягає максимуму близько 1 у тому ж температурному інтервалі (рис. 8). Коефіцієнт електропровідності монотонно зменшується від 1800 до 800 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (рис. 6), а коефіцієнт теплопровідності зростає у всьому температурному інтервалі (рис. 7).

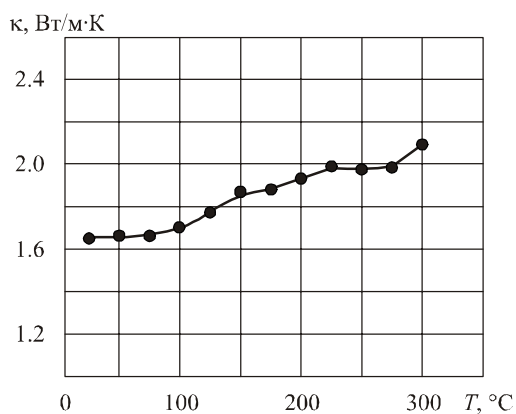


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності для матеріалу р-типу провідності на основі твердого розчину  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ .

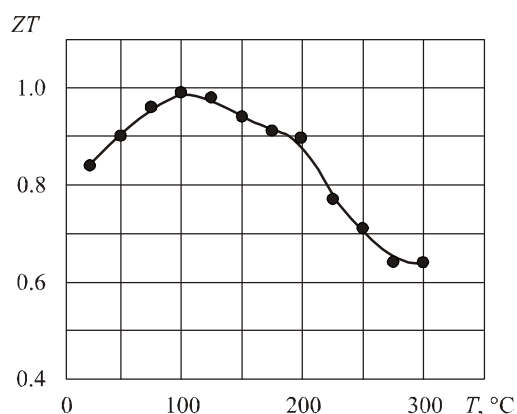


Рис. 8. Температурна залежність безрозмірної добротності для матеріалу р-типу провідності на основі твердого розчину  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ .

## Висновки

Розроблено ефективний спосіб поліпшення однорідності й структури термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$ , вирощеного методом вертикальної зонної плавки з використанням

вібрації частотою коливань 50 – 100 Гц і амплітудою 100 – 150 мкм. Використання вібрації призводить до підвищення однорідності термоелектричного матеріалу за коефіцієнтом Зеебека в 2 рази, а за коефіцієнтом електропровідності – в 3 рази.

Вібрація – ефективний спосіб впливу на гідродинаміку, тепло- і масообмін, розподіл домішок і кінетику росту термоелектричних матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  методом ВЗП.

## Література

1. Иконникова Г.М. Дислокационная структура кристаллов  $KCl$ , выращенных при вибрации расплава / Г.М. Иконникова, С.А. Бичурина // 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. E.V. Zharikov, L.V. Prikhod'ko, N.R. Storozhev, Vibration Convection During the Growth of Crystals, *Growth of Crystals* 19, 71-81 (1933).
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. Авдонин Н.А. Анализ вторичных течений в жидкости вблизи вибрирующей поверхности / Авдонин Н.А., Жариков Е.В., Калис Х.Э., Сторожев Н.Р. – ИОФ АН СССР, 1989. – 17 с. – (Препринт №90. ИОФ АН СССР).
7. E.V. Zharikov, L.V. Prikhod'ko and N.R. Storozhev, Fluid Flow Formation Resulting from Forced Vibration of a Growing Crystal, *J. Crystal Growth* 99, Part 2 (1), 910-914 (1990).
8. D.V. Lyubimov, T.P. Lyubimova, S. Meradji and B. Roux, Vibrational Control of Crystal Growth from Liquid Phase, *J. Crystal Growth* 180, 648-659 (1997).
9. E.V. Zharikov, Yu.D. Zavartsev, V.V. Laptev and Samoilova, Impurity Distribution within the Diffusion Layer in the Cluster Crystallization Model, *Cryst. Res. Technol.* 24(8), 751-759 (1989).
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.

Надійшла до редакції 22.10.2012.