

УДК 53.072, 538.911



Анухин А.И.

Анухин А.И., Разиньков В.В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН
Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина



Разиньков В.В.

**КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ТелЛУРИДОВ ВИСМУТА
И СУРЬМЫ ЗОННОЙ ПЛАВКОЙ
И НОРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ**

В работе приведены результаты математического моделирования нормальной кристаллизации и зонной плавки твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы. Приведено распределение компонентов вдоль длины слитка для случаев зонной перекристаллизации и зонного выравнивания.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, твердые растворы теллуридов висмута и сурьмы, зонная плавка, кристаллизация.

This paper presents the results of mathematical simulation of normal crystallization and zone melting of solid solutions of bismuth and antimony tellurides. Components distribution along the ingot length for the cases of zone recrystallization and zone leveling is given.

Key words: moelectric materials, solid solutions of bismuth and antimony tellurides, zone melting, crystallization.

Введение

Основные термоэлектрические материалы *p*-типа проводимости, используемые для создания приборов термоэлектрического охлаждения, базируются на сплавах теллуридов висмута и сурьмы [1]. Наибольшая термоэлектрическая эффективность достигается у твердых растворов, как у наиболее однородных материалов среди сплавов [2]. Получают твердые растворы теллуридов висмута и сурьмы из расплава нормальной кристаллизацией либо зонной плавкой, которая может также включать и зонное выравнивание. Прогнозирование распределения компонентов вдоль слитков и, следовательно, описание распределения их электрофизических свойств, представляется сложной задачей, поскольку кристаллизация протекает в многокомпонентных системах с коэффициентами распределения компонентов, зависящими от химического состава и температуры расплава. В настоящей работе на основе математической модели методом последовательных приближений определено распределение компонентов при кристаллизации твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы зонной плавкой и нормальной кристаллизацией.

Основные положения модели

Твердые растворы теллуридов висмута и сурьмы обладают узкой областью гомогенности вблизи стехиометрического состава, при этом коэффициент распределения теллурида сурьмы в

теллуриде висмута зависит от концентрации $Te-Sb$ в растворе и температуры расплава [2]. Математическое описание процесса массообмена в твердых растворах является сложной задачей, которая еще не решена. В настоящей работе для математического описания распределения компонент при кристаллизации в системе $Bi-Sb-Te$, применен метод последовательных приближений. В качестве первого приближения принято равенство нулю коэффициента распределения теллура в твердых растворах $(Bi, Sb)_2Te_3$ [2], при этом система рассматривается как бинарная – $(Bi, Sb)_2Te_3-Te$. Во втором приближении зависимость коэффициента распределения теллурида сурьмы от концентрации теллура в расплаве в бинарной системе $(Bi, Sb)_2Te_3-Te$ рассматривается как линейная, так как коэффициент распределения теллурида сурьмы зависит от концентрации компонентов. В третьем приближении учитывается растворимость теллура в твердом растворе $(Bi, Sb)_2Te_3$.

В наиболее общем случае кристаллизации из расплава (вне зависимости от метода кристаллизации) дифференциальное уравнение для описания концентрации сверхстехиометрического теллура в пфанновских допущениях при произвольном сечении слитка, имеет вид [4]:

$$\frac{dC}{dV} + \frac{C(\frac{dV_{ж}}{dV} + k)}{V_{ж}} = \frac{C_0(\frac{dV_{ж}}{dV} + 1)k}{V_{ж}}, \quad (1)$$

где C – концентрация компонента в твердой фазе, C_0 – исходная концентрация компонента, k – коэффициент распределения компонента, $V_{ж}$ – объем расплава, V – объем закристаллизованной части.

Граничные условия для уравнения (1):

$$C(0) = kC_0, \quad V_{ж}(0) = 0. \quad (2)$$

Рассмотрим процессы массообмена для каждой кристаллизации в отдельности. Для случая нормальной кристаллизации $\frac{dV_{ж}}{dV} = -1$. В приближении равенства нулю коэффициента распределения теллура для нормальной кристаллизации уравнение (1) имеет вид:

$$\frac{dC}{dV} - \frac{C}{V_{ж}} = 0. \quad (3)$$

Концентрация сверхстехиометрического теллура в расплаве с учетом граничных условий (2) дается выражением:

$$C = \frac{C_0}{1-G}, \quad (4)$$

где G – удельная часть твердой фазы в слитке, которая определяется координатой X фронта кристаллизации от начала слитка

$$C = \frac{C_0}{1-X}. \quad (5)$$

Для случая зонной перекристаллизации $\frac{dV_{ж}}{dV} = 0$ и уравнение (1) примет вид:

$$\frac{dC}{dV} = \frac{C_0}{V_{ж}}. \quad (6)$$

Распределение концентрации сверхстехиометрического теллура в расплаве зоны определяется из уравнения (6):

$$\tilde{N} = \tilde{N}_0 \left(1 + \frac{X}{V_{ж0}}\right). \quad (7)$$

Величину объема расплава $V_{ж}$ для случая постоянства сечения слитка целесообразно заменить на длину расплавленной зоны l . В результате получим изменение концентрации сверхстехиометрического теллура по длине зонноперекристаллизованного слитка, определяемое шириной расплавленной зоны. При зонном выравнивании концентрация сверхстехиометрического теллура в расплаве не изменяется и остается постоянной на протяжении всего обратного прохода зоны и равна:

$$C = C_0 \left(1 + \frac{L}{l}\right), \quad (8)$$

где L – длина, которую прошла зона при прямом проходе вдоль слитка.

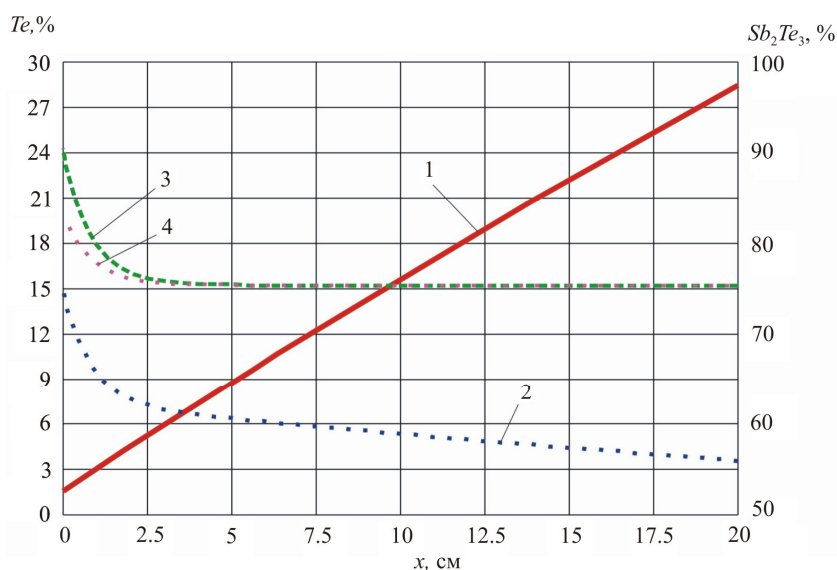


Рис. 1. Расчетное изменение концентрации компонент по длине слитка:

- 1 – сверхстехиометрического теллура $C_{Te_liquid}(x)$,
- 2 – теллурида сурьмы $C_{TeSb_liquid}(x)$ в расплаве зоны при первом проходе зоны,
- 3 – теллурида сурьмы в твердой фазе $C_{TeSb_solid}(x)$ при первом проходе зоны
- 4 – теллурида сурьмы в твердой фазе $C_{TeSb_back_solid}(x)$ при обратном проходе зоны.

Результат интегрирования уравнения материального баланса представлен на рис. 1. Для случая зонной перекристаллизации зависимости коэффициентов распределения получены при следующих предположениях:

- коэффициент распределения теллурида сурьмы $k_{Sb_2Te_3}$ линейно зависит от концентрации сверхстехиометрического теллура $C_{Te} / k_{Sb_2Te_3} = k_0 + \alpha * C_{Te}$, где $\alpha = 0.05$;
- коэффициент распределения сверхстехиометрического теллура равен 0.01;
- концентрация теллурида сурьмы равна 75% (наиболее распространенные композиции);
- коэффициент распределения теллурида сурьмы для стехиометрических составов равен 1.02 [3];
- длина слитка принята равной 20 см;
- стартовая концентрация сверхстехиометрического теллура принята равной 1.5%.

Как следует из графиков концентрации компонентов и их изменение в расплаве зоны не оказывают влияние на распределение теллурида сурьмы при зонном выравнивании. Поэтому концентрация растворенного теллура будет определяться только достигнутым значением концентрации сверхстехиометрического теллура в расплаве зоны в конце слитка. При однократном проходе зоны вдоль слитка концентрация теллура линейно возрастает в расплаве зоны.

Обсуждение результатов

В первом приближении результатом решения задачи распределения компонентов при первом проходе зоны является линейное изменение концентрации сверхстехиометрического теллура в расплаве зоны при её движении вдоль слитка (рис. 1, зависимость 1). В то же время при нормальной кристаллизации концентрация сверхстехиометрического теллура в расплаве зоны изменяется обратно пропорционально координате фронта кристаллизации от начала слитка. Это важный результат, поскольку он позволяет определить из какого состава (по отношению к теллуру) закристаллизовался твердый раствор при зонной плавке. Последнее является простым способом управления химическим составом расплава зоны. Например, изменяя длину слитка можно легко изменить состав расплава, так как при обратном проходе зонного выравнивания концентрация теллура в зоне будет постоянной и зависеть только от трех величин: стартовой концентрации теллура C_{Te} в загрузке, длины слитка L и длины расплавленной зоны l . Величину L/l можно принять как технологический параметр процесса выращивания слитка.

Линейная зависимость концентрации сверхстехиометрического теллура от координаты зоны позволяет получать диаграммы «свойство-химический состав», для конкретного разреза свойства зонноперекристаллизованного слитка вдоль его длины. Как следует из численного решения дифференциального уравнения материального баланса, концентрация теллурида сурьмы в твердой фазе остается равной её концентрации в загрузке за исключением начального участка слитка. Поэтому, после зонной перекристаллизации отношение концентраций теллуридов висмута и сурьмы сохраняется. В начальной части слитка концентрация теллурида сурьмы выше, чем в загрузке и это необходимо учитывать при построении диаграмм.

Выводы

1. При зонной плавке концентрация сверхстехиометрического теллура в расплаве зоны линейно увеличивается пропорционально координате фронта кристаллизации от начала слитка.
2. При зонном выравнивании концентрация сверхстехиометрического теллура в расплаве постоянная и равна концентрации, достигнутой в конце первого прохода зоны.
3. При нормальной кристаллизации концентрация сверхстехиометрического теллура в расплаве изменяется обратнопропорционально координате фронта кристаллизации от начала слитка.
4. В твердой фазе концентрация теллурида сурьмы остаётся постоянной вдоль длины слитка, за исключением его начальной части, как при зонной плавке, так и при зонном выравнивании.
5. Линейное изменение концентрации сверхстехиометрического теллура в зоне и постоянство концентрации теллурида сурьмы вдоль длины слитка необходимо учитывать при построении диаграмм «свойство-состав» для различных разрезов твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы.

Литература

1. Анатычук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества // Термоэлектричество. – 2007. – №2. – С. 7-20.
2. Иоффе А.Ф., Стилбанс Л.С., Иорданишвили Е.К., Ставицкая Г.С. – Термоэлектрическое охлаждение. М.Л. : Издательство АН СССР, 1956. 110 с.
3. Yin W.M. and Amith A. Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and Peltier cooling // Solid- State Electronics. 1972, v.15, p. 1141-1165.
4. Вигдорович В.Н. Совершенствование зонной перекристаллизации. М.: Металлургия. 1974. 200 с.

Поступила в редакцию 04.02.16.