

УДК 537



Горский П.В.

Горский П.В.^{1,2}, докт. физ.–мат. наук

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatykh@gmail.com;

²Черновицкий национальный университет
им. Ю.Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58000, Украина,
e-mail: anatykh@gmail.com

РОЛЬ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ РОСТА В ФОРМИРОВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

В статье посредством решения уравнения диффузии в пространстве размеров для переохлажденного расплава показано, что большая скорость роста монокристаллов термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута по гексагональным плоскостям спайности в сравнении со скоростью их роста вдоль С–оси обусловлена резким различием коэффициентов диффузии и самодиффузии в этих материалах в гексагональной плоскости и перпендикулярно к ней. Установлено также, что этим материалам присуща анизотропия коэффициента поверхностного натяжения на границе «твердая фаза – расплав», выражающаяся в том, что этот коэффициент в гексагональной плоскости существенно больше, чем в перпендикулярном к ней направлении. Такое соотношение коэффициентов поверхностного натяжения обуславливает так называемую «бесконкурентную» форму зародыша твердой фазы, при которой только он способен к поглощению материала из расплава и дальнейшему росту. Вследствие этого затравка при выращивании таких кристаллов в целевых контейнерах не нужна, ибо таковой является отвердевший объем, образовавшийся на начальной стадии кристаллизации в наиболее холодной части целевого контейнера. Независимо от того, осуществляется ли выращивание методом горизонтальной или вертикальной перекристаллизации, гексагональные плоскости спайности монокристалла будут параллельны широким граням целевого контейнера, а ось, перпендикулярная к ним, будет С–осью монокристалла
Библ. 11, рис. 1.

Ключевые слова: диффузия в пространстве размеров, коэффициент диффузии, коэффициент поверхностного натяжения, критический размер, бесконкурентный зародыш, квазидвумерный рост, целевой контейнер, плоскости спайности, С–ось монокристалла.

Введение

Термоэлектрический материал является наиболее дорогостоящей частью термоэлектрического преобразователя энергии (генератора или холодильника). Как правило, при традиционных технологиях выращивания монокристаллические слитки материала получают, например, в виде длинных круговых цилиндров [1]. Но термоэлектрические ветви,

входящие в состав генераторов или холодильников, как правило, имеют форму прямоугольных параллелепипедов малой высоты и относительно большой площади поперечного сечения. Поэтому при резке слитка на ветви значительная часть материала идет в отходы, что существенно увеличивает себестоимость готовых изделий. Таким образом, актуальна задача разработки и реализации такой технологии выращивания, которая позволяла бы получать вместо цилиндров ориентированные монокристаллические пластины в форме прямоугольных параллелепипедов с таким соотношением размеров, которое позволяло бы получить после резки достаточно большое количество ветвей. Но для этого необходимо знать, каким образом объективные элементарные процессы роста кристаллов, обусловленные физической природой конкретного материала, могут способствовать, или напротив, препятствовать, решению этой задачи. Выяснение этих вопросов применительно к термоэлектрическим материалам на основе теллурида висмута и является целью настоящей статьи.

Анизотропия скорости роста кристаллов термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута и ее роль в процессе выращивания монокристаллов

Рассмотрим более детально физические причины, обуславливающие анизотропию скорости роста термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута и следствия, вытекающие из этой анизотропии. Известно, что при прочих равных условиях скорость роста кристалла, совпадающая со скоростью движения границы раздела «расплав–кристалл», в основном определяется коэффициентами диффузии (самодиффузии) и теплопроводности материала в твердой и жидкой фазах при заданных условиях и режимах роста [2 – 4]. Кроме того, она определяется коэффициентами поверхностного натяжения на границах между твердой и жидкой фазами и границах расплава и твердой фазы со стенками контейнера.

Для выяснения причин анизотропии скорости роста кристаллов на основе теллурида висмута примем во внимание, что этот кристалл обладает группой симметрии $R3m$ и имеет две элементарные ячейки: ромбоэдрическую и гексагональную [1]. При этом в твердой фазе коэффициенты диффузии и самодиффузии вдоль гексагональных плоскостей на несколько порядков превышают аналогичные коэффициенты в перпендикулярном этим слоям направлении, т.е. вдоль так называемой оси C . Именно по этой причине подавляющий рост кристалла будет происходить по плоскостям спайности. Чтобы доказать это утверждение, приведем полученное нами уравнение, описывающее рост кристалла из зародыша или ориентированной затравки так называемого сверхкритического размера. При его выводе применялся подход, описанный в [5] и основанный на так называемом уравнении диффузии в пространстве размеров. Хотя этот подход разработан для случая роста кристаллов из пересыщенных растворов, он допускает простое обобщение на случай роста кристаллов из переохлажденных расплавов. Найденное нами решение уравнения диффузии в пространстве размеров для этого случая таково:

$$t = \frac{4\gamma_s^2 V_m}{Dc_\infty \lambda_m^2} \left\{ \frac{\exp(x_f)}{2x_f [1 + \kappa + \exp(x_f)]^2} - \frac{\exp(x_i)}{2x_i [1 + \kappa + \exp(x_i)]^2} + \frac{1}{2x_f^2 [1 + \kappa + \exp(x_f)]} - \frac{1}{2x_i^2 [1 + \kappa + \exp(x_i)]} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^2}{(1 + \kappa)^l} [\text{Ei}(lx_i) - \text{Ei}(lx_f)] \right\}, \quad (1)$$

где t – время роста; γ_s – коэффициент поверхностного натяжения на границе «жидкость – твердая фаза»; V_m – объем молекулы; D – коэффициент диффузии; c_∞ – отношение числа

молекул в активном объеме затравки к объему расплавленной зоны; λ_m – теплота плавления в расчете на одну молекулу; $\kappa = \Delta T/T_m$, ΔT – переохлаждение; $x_i = 2\gamma_s V_m / (\lambda_m r_i)$, $x_f = 2\gamma_s V_m / (\lambda_m r_f)$; r_i , r_f – начальный и конечный радиусы объема твердой фазы, условно предполагаемого сферическим. Функция $Ei(z)$ определяется следующим образом:

$$Ei(z) = P \int_{-\infty}^z \frac{\exp(x)}{x} dx. \quad (2)$$

При этом критический радиус зародыша твердой фазы составляет:

$$r_c = 2\gamma_s V_m / [\lambda_m \ln(1 + \Delta T/T_m)]. \quad (3)$$

Временная зависимость радиуса отвердевшего объема, описываемая уравнением (1), изображена на рис. 1.

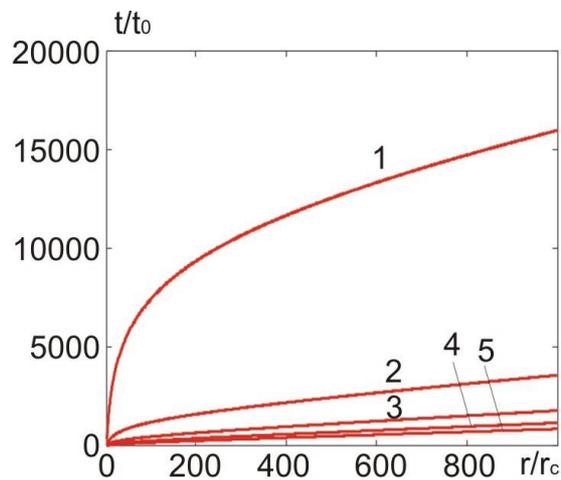


Рис. 1. Временная зависимость радиуса отвердевшего объема при различных степенях переохлаждения расплава $\Delta T/T_m$: 1) 0.1; 2) 0.2; 3) 0.3; 4) 0.5.

На рисунке введено обозначение: $t_0 = 4\gamma_s^2 V_m / Dc_\infty \lambda_m^2$.

Из рисунка видно, что чем больше степень переохлаждения, тем больше скорость роста кристалла. Оценка, проведенная по рис. 1, показывает, что эта скорость, если она регламентируется «диффузией в пространстве размеров», зависит от переохлаждения по закону $v_g \propto (\Delta T)^{1.82}$. Эта оценка близка к полученным в работе [6], хотя в ней отклонение показателя степени от единицы связывается с наличием дислокационных ступеней роста.

Уравнение (1) допускает простое обобщение на случай анизотропного роста монокристалла из переохлажденного расплава. Для случая кристаллов с гексагональной симметрией, к которым относятся Bi_2Te_3 и сплавы на его основе, можно ввести два направления роста: в плоскости спайности, в которой рост изотропен, и перпендикулярно к ней. Тогда вместо одного уравнения вида (1) следует записать два, которые мы представим в виде одного:

$$t_{\parallel, \perp} = \frac{4\gamma_{s\parallel, \perp}^2 V_m}{D_{\parallel, \perp} c_{\infty} (\lambda_m)^2} \left\{ \frac{\exp(x_{f\parallel, \perp})}{2x_{f\parallel, \perp} [1 + \kappa + \exp(x_{f\parallel, \perp})]^2} - \frac{\exp(x_{i\parallel, \perp})}{2x_{i\parallel, \perp} [1 + \kappa + \exp(x_{i\parallel, \perp})]^2} + \frac{1}{2x_{f\parallel, \perp}^2 [1 + \kappa + \exp(x_{f\parallel, \perp})]} - \frac{1}{2x_{i\parallel, \perp}^2 [1 + \kappa + \exp(x_{i\parallel, \perp})]} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^2}{(1 + \kappa)^l} [\text{Ei}(lx_{i\parallel, \perp}) - \text{Ei}(lx_{f\parallel, \perp})] \right\} \quad (4)$$

Соотношение (3) с учетом анизотропии роста запишется в виде:

$$r_{c\parallel, \perp} = 2\gamma_{s\parallel, \perp} V_m / [\lambda_m \ln(1 + \Delta T/T_m)]. \quad (5)$$

Из соотношения (4) следует, что если коэффициент поверхностного натяжения на границе фаз считать изотропным, то по плоскостям спайности кристалл должен расти, по крайней мере, во столько раз быстрее, чем перпендикулярно к ним, во сколько раз отличаются соответствующие коэффициенты диффузии, т.е., исходя из данных [1], приблизительно на 3–5 порядков быстрее. Если реальные скорости роста в плоскости спайности и перпендикулярно к ней не отличаются столь сильно, то это, наиболее вероятно, происходит потому, что коэффициент поверхностного натяжения на границе «жидкость – твердая фаза» не является вполне изотропным, т.е. возможно, что не только $D_{\parallel} > D_{\perp}$, но и $\gamma_{s\parallel} > \gamma_{s\perp}$, и, следовательно, как вытекает из соотношения (5), $r_{c\parallel} > r_{c\perp}$. Но соотношение между критическими радиусами определяет предпочтительную форму затравки. Таким образом, для выращивания монокристаллических пластин предпочтительной является затравка с наибольшими допускаемыми технологическим процессом размерами в главных направлениях роста и существенно меньшим, но превосходящим критический, размером в направлении, перпендикулярном к ним. Однако, если имеет место соотношение $r_{c\parallel} \gg r_{c\perp}$, то затравка при выращивании монокристаллической пластины в щелевом контейнере не нужна, ибо отвердевший объем, образовавшийся на начальной стадии в наиболее холодной части заполненного расплавом щелевого контейнера, как раз и служит такой затравкой, являясь единственным, и, следовательно, бесконкурентным, сверхкритическим зародышем. К нему в ходе дальнейшей кристаллизации и «прирастают» ориентированные гексагональные столбики, формируя пластину. Таким образом, монокристаллические пластины получают в ходе бесконкурентного квазидвумерного роста. Дополнительным фактором, обеспечивающим такую квазидвумерность, является анизотропия теплопроводности материалов на основе теллурида висмута, теплопроводность которых в гексагональной плоскости больше, чем перпендикулярно к ней [1].

Полученный таким образом термоэлектрический материал при прочих равных условиях должен бы обладать существенно более высокой степенью структурного совершенства и более высокой степенью однородности термоэлектрических параметров по длине пластины в сравнении с материалами, получаемыми другими способами.

Считается [1], что большая скорость диффузии примесей в направлении плоскостей спайности обусловлена слабой связью и большими промежутками между слоями $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$. Диффузия примесей перпендикулярно плоскостям спайности затруднена из-за наличия в этом направлении плотной упаковки атомов матрицы и более сложной связи между ними. Однако авторы [7] считают, что большое различие между коэффициентами диффузии в гексагональной

плоскости и перпендикулярно к ней обусловлено резким различием плотностей дислокаций в этих направлениях. С другой стороны, из приведенной в работе [6] оценочной формулы для коэффициента диффузии следует, что он пропорционален частоте колебаний молекул. А она в гексагональной плоскости должна быть больше, чем в перпендикулярном к ней направлении.

В силу всего вышеизложенного ясно, что если монокристаллическую пластину получать методом горизонтальной перекристаллизации, то гексагональные плоскости монокристалла будут параллельны тем граням контейнера, в которых одновременно лежат векторы градиента температуры и ускорения свободного падения. А при вертикальной перекристаллизации преимущественный рост будет происходить вдоль широких граней контейнера, параллельных градиенту температуры, и гексагональные плоскости будут параллельны им. Рост кристалла вдоль узких граней контейнера, параллельных градиенту температуры, будет ограничен вследствие действия сил реакции со стороны граней контейнера как на расплав, так и на твердую фазу. Поэтому ось, перпендикулярная широким граням контейнера, параллельным градиенту температуры, с подавляющей вероятностью будет С–осью монокристалла.

Роль поверхностных явлений в росте монокристаллов термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута

В работах [8 – 10] рассматривалось влияние поверхностных явлений на границах раздела фаз на зародышеобразование при росте кристаллов из расплавов. Применим результаты этих работ к анализу кинетики роста кристаллов термоэлектрических материалов из переохлажденных расплавов. В соответствии с ними, равно, как и в соответствии с соотношением (4), скорость образования зародышей твердой фазы резко убывает при росте коэффициента поверхностного натяжения на границе стенка–расплав, и, наоборот, увеличивается при снижении этого коэффициента. Поэтому имеет смысл уменьшить коэффициент поверхностного натяжения на границе «широкая стенка – расплав» и увеличить его на границе «узкая стенка – расплав». Это вытекает также из уравнения механического равновесия зародыша твердой фазы на стенке контейнера, приведенного в работе [10]. Этого можно достичь разместив, например, вдоль узких стенок контейнера вкладыши из другого материала, коэффициент поверхностного натяжения на границе которого с расплавом больше, чем у основного материала контейнера. Однако этого можно и не делать, если отношение коэффициентов поверхностного натяжения на границе «стенка контейнера – расплав» и силы реакции стенок контейнера достаточны для подавления чрезмерного роста в направлении С – оси.

Стабилизация фронта кристаллизации

Учитывая все вышеизложенное, можно прийти к выводу, что наиболее выгодным для выращивания монокристаллических пластин является фронт кристаллизации, форма которого наиболее близка к плоской. Однако вследствие концентрационного переохлаждения возникает продольная неоднородность, обуславливающая ступенчатую форму фронта кристаллизации [1]. Образование концентрационного переохлаждения в случае, когда равновесный коэффициент распределения примеси (например, одной из компонент твердого раствора) меньше 1, объясняется следующим образом. Примесь накапливается у фронта кристаллизации, и температура ликвидуса возрастает при увеличении расстояния от фронта. Поэтому при малом градиенте температуры в расплаве и большой скорости роста возникает концентрационное

переохлаждение. Согласно оценке, проведенной в работе [11], критическое значение отношения градиента G температуры в расплаве к скорости v выращивания составляет:

$$(G/v)_{cr} = \frac{mC_0(1-K_0)}{K_0D_0}, \quad (6)$$

где m – наклон линии ликвидуса, C_0 – концентрация примеси в основной массе расплава, K_0 – коэффициент распределения примеси в расплаве, D_0 – коэффициент диффузии примеси в расплаве. Если отношение G/v меньше критического, определяемого формулой (6), то концентрационного переохлаждения не возникает. Таким образом, соотнося градиент температуры со скоростью роста, можно добиться стабилизации фронта кристаллизации на уровне минимальной высоты ступеней, и, следовательно, наибольшей близости его формы к плоской.

Выводы

1. Путем решения уравнения диффузии в пространстве размеров показано, что резкая анизотропия роста кристаллов теллурида висмута из расплавов, выражающаяся в преимущественном росте этих кристаллов по гексагональным плоскостям спайности, обусловлена резким различием коэффициентов диффузии в гексагональной плоскости и перпендикулярно к ней. При этом установлено, что скорость роста зависит от переохлаждения по закону $v_g \propto (\Delta T)^{1.82}$.
2. Наряду с этим показано, что теллуриду висмута присуща резкая анизотропия коэффициента поверхностного натяжения на границе «расплав – твердая фаза», выражающаяся в том, что в гексагональной плоскости этот коэффициент существенно больше, чем в перпендикулярном к ней направлении.
3. Резкая анизотропия коэффициента поверхностного натяжения обуславливает специфическую наиболее предпочтительную форму затравки, которая должна иметь наибольшие размеры в гексагональной плоскости и существенно меньший, хотя и превосходящий соответствующее критическое значение, размер в перпендикулярном направлении. Но тогда при выращивании монокристаллических пластин теллурида висмута в щелевом контейнере затравка не нужна, ибо таковой служит отвердевший объем, образовавшийся на начальной стадии кристаллизации в наиболее холодной части контейнера. Этот объем, в сущности, является единственным бесконкурентным зародышем, к которому в ходе дальнейшей кристаллизации «прирастают» ориентированные гексагональные столбики.
4. Таким образом, гексагональные плоскости монокристалла располагаются параллельно широким граням щелевого контейнера, а ось, перпендикулярная этим граням, является C -осью монокристалла.
5. Отмеченные особенности роста монокристаллов теллурида висмута позволяют эффективно использовать для получения монокристаллических пластин вместо методов зонной плавки или Чохральского метод Бриджмена, что существенно упрощает как конструкцию и обслуживание оборудования, так и технологический процесс.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность акад. Л.И. Анатычуку за предложенную тему, постановку задачи и полезное конструктивное обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // Под редакцией Б.Я. Мойжеса. М.: Наука – 1972. – 320с.
2. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации / Н.А. Авдонин // Латвийский государственный ордена Трудового Красного Знамени университет им. П. Стучки. – Рига: Зинатне – 1980. – 180с.
3. Струтинская Л.Т. Моделирование процесса роста термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 методом вертикальной зонной плавки / Л.Т. Струтинская, В.В. Жихаревич // Термоэлектричество – 2012. – №2. – С.79-87.
4. Анухин А.И. Кристаллизации твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы зонной плавкой и нормальной кристаллизацией / А.И. Анухин, В.В. Разиньков // Термоэлектричество – 2016. – №1. – С.47-51.
5. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // М.: Наука – 1979. – 528с.
6. Hillig W. Theory of crystal growth in undercooled pure liquids / W. Hillig, D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1956. – Vol.24. – P.914.
7. Sagar A. Dislocation Studies in Bi_2Te_3 by Etch–Pit Technique / A. Sagar, J. W. Faust Jr. // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol.38. – P.482-490.
8. Turnbull D. Rate of nucleation in condensed systems / D. Turnbull, J.C. Fisher // J. Chem. Phys. – 1949. – Vol.17. – P.71-73.
9. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals / D. Turnbull // J. Appl. Phys. – 1950. – Vol.21. – P.1022-1028.
10. Turnbull D. Kinetics of heterogeneous nucleation / D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1950. – Vol.18. – P.198-203. Тиллер В. / В. Тиллер. // В сб.: Жидкие металлы и затвердевание. – 1962. – М.:Металлургиздат. – С.409

Поступила в редакцию 19.03.2018

P. V. Gorskiy,^{1,2} Doctor fiz.-mat. science

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, e-mail: anatyach@gmail.com;

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine,
e-mail: anatyach@gmail.com

THE ROLE OF ELEMENTARY GROWTH PROCESSES IN THE FORMATION OF SINGLE CRYSTALS OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON BISMUTH TELLURIDE

In the article, by solving the diffusion equation in the space of dimensions for a supercooled melt, it is shown that the high growth rate of single crystals of thermoelectric materials based on bismuth telluride over hexagonal cleavage planes in comparison with the rate of their growth along the C axis is due to a sharp distinction in the diffusion coefficients and self-diffusion in these materials in hexagonal plane and perpendicular to it. It is also established that these materials are characterized by anisotropy of the surface tension coefficient at the solid-melt boundary, which is expressed in the fact that this coefficient in the hexagonal plane is substantially greater than in the direction perpendicular to it. This ratio of surface tension coefficients causes the so-called "noncompetitive" form of the solid phase nucleus, whereby only this nucleus is capable of absorbing material from the melt and further growth. Because of this, seeding during growth of such crystals in the slot containers is not needed, because such is the solidified volume formed at the initial stage of crystallization in the coldest part of the slot container. Regardless of whether growth is carried out by horizontal or vertical recrystallization, the hexagonal cleavage planes of the single crystal will be parallel to the wide faces of the slot container, and the axis perpendicular to them will be the C-axis of the single crystal. Bibl. 11, Fig. 1.

Key words: diffusion in the space of dimensions, diffusion coefficient, surface tension coefficient, critical size, noncompetitive nucleus, quasi-to-dimensional growth, slot container, cleavage planes, C-axis of single crystal.

References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi₂Te₃ [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi₂Te₃]*. Moizhes B.Ya. (Ed.). M.: Nauka [in Russian].
2. Avdonin N.A. (1980). *Matematicheskoye opisanie processov kristallizatsii [Mathematical description of crystallization processes]*. Riga: Zinatne [in Russian].
3. Strutynska L.T., Zhikharevich V.V. (2012). Simulation of Bi₂Te₃ thermoelectric material growth by vertical melting method. *J. Thermoelectricity*, 2, 79-87.
4. Anukhin A.I., Razinkov V.V. (2016). Crystallization of solid solutions of bismuth and antimony tellurides by zone melting and normal crystallization. *J. Thermoelectricity*, 1, 47-51.
5. Lifshits E.M., Pitaevskii L.P. (1979). *Fizicheskaya kinetika [Physical kinetics]*. M.: Nauka.
6. Hillig W., Turnbull D. (1956). Theory of crystal growth in undercooled pure liquids. *J. Chem. Phys.*, 24, 914.
7. Sagar A., Faust Jr. J.W. (1967). Dislocation studies in Bi₂Te₃ by etch-pit technique. *J. Appl. Phys.*, 38, 482-490.
8. Turnbull D., Fisher J.C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.*, 17, 71-73.
9. Turnbull D. (1950). Formation of crystal nuclei in liquid metals. *J. Appl. Phys.*, 21, 1022-1028.
10. Turnbull D. (1950). Kinetics of heterogeneous nucleation. *J. Chem. Phys.*, 18, 198-203.
11. Tiller V. (1962). *V sbornike: Zhidkiye metally i zatverdevaniye [In: Liquid metals and solidification]*. M.: Metallurgizdat [in Russian].

Submitted 19.03.2018