

Бочегов В.И., Комаров В.А., Суслов А.В.

РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт Петербург Россия
E-mail: max_vib@mail.ru

Эффективность термоэлектриков зависит от интервалов температур, в которых они эксплуатируются. Одним из путей ее повышения является использование заданных неоднородностей свойств материала вдоль градиента температуры или направления плотности тока, например, неоднородность состава. [1 - 3]

Для получения неоднородных по составу материалов можно использовать метод Чохральского с программируемой подпиткой примесью. Однако этот метод требует сложного технического оснащения. Метод зонной перекристаллизации также может быть использован для этой цели [4], но чаще применяется для выравнивания распределения примеси в определенной области или по всему слитку. Наиболее простой метод создания неоднородного распределения примеси является метод нормальной направленной кристаллизации, который и был нами использован.

Построенная в работах Пфана, Бартона, Шлихтера [5, 6] и др. теория направленной кристаллизации соответствует случаю постоянного коэффициента распределения k , т.е. случаю разбавленных растворов, так как малая концентрация примеси в расплаве изменяется в небольшом интервале значений. В работе [4] на основе обобщения теории [5, 6] произведен численный расчет зависимости коэффициента распределения k от концентрации примеси в расплаве. Также, существует зависимость коэффициента распределения от скорости движения фронта кристаллизации вследствие конечной скорости переноса примеси [6]. Таким образом, совокупность этих работ дает возможность осуществить теоретический расчет распределения примеси по длине слитка, результаты которого представлены в [4].

На основании закона сохранения вещества

$$\frac{dC^L}{C^L} = (1 - K(C^L)) \times \frac{dx}{1-x}, \quad (1)$$

$$\text{Где, в свою очередь, } K(C^L) = \left[1 + \left(\frac{1}{k(C^L)} - 1 \right) \times \exp(-vG) \right]^{-1}, \quad (2)$$

и где C^L - концентрация примеси в жидкой фазе, x - координата, выраженная в долях объема слитка, $K(C^L)$ - эффективный коэффициент распределения, $k(C^L)$ - численно рассчитанный согласно [4] равновесный коэффициент распределения, v - скорость фронта кристаллизации, $G = d/D$ - параметр диффузии, d - толщина диффузного слоя, D - коэффициент диффузии. Параметр G подбирается экспериментально.

Решив уравнение (1), получим распределение

$$C^S(x) = K(C^L) \times C^L(x) \quad (3)$$

где индекс S обозначает твердую фазу.

Поскольку твердые растворы висмут-сурьма являются наиболее эффективными термоэлектрическими полупроводниковыми материалами в области температур от 50К до 150К, они были выбраны в качестве материала для исследований.

Для получения монотонно неоднородного сплава висмут-сурьма был выращен монокристалл на нижеописанном оборудовании. Установка представляет собой трубку со сплошным нагревателем по всей длине (фоновый нагреватель) и жестко скрепленным с фоновым дополнительным кольцевым нагревателем. Дополнительный кольцевой нагреватель с независимым питанием обеспечивает создание плавного изменения температуры вдоль оси системы с небольшим градиентом температуры на фронте кристаллизации. Это уменьшает интенсивность конвекции вблизи фронта кристаллизации и вероятность появления блоков с нежелательной ориентацией. Схема установки приведена на рис. 1. Ток питания сплошного нагревателя подбирался таким образом, чтобы загрузка, помещенная в вакуумированную ампулу, едва не начала плавиться. Регулировкой тока питания кольцевого нагревателя добиваются плавления загрузки по всей длине. Затем задают перемещение обоих нагревателей вдоль ампулы с загрузкой со скоростью $v_{\text{мет}} \approx 0,3 \text{ мм/час}$. В результате этого со стороны затравки расплав начинал кристаллизоваться, фронт кристаллизации двигался в направлении движения тележки с

нагревателями, однако движение фронта не контролировалось независимым методом.

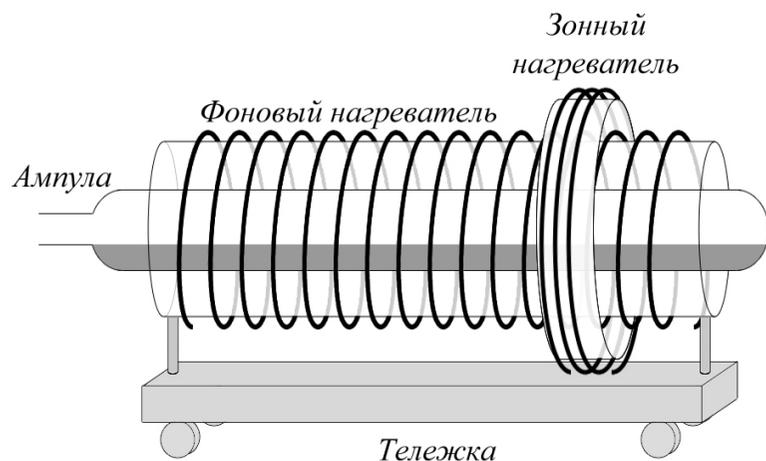


Рис. 1. Схема установки.

Количественный анализ распределения примеси производился рентгенофлуоресцентным методом на установке БРА-18 по методике, разработанной в РГПУ им. Герцена, позволяющей использовать образцы разной площади.

Согласно методике расчета [4], если предполагать, что скорость фронта кристаллизации, определяющая эффективный коэффициент кристаллизационной сегрегации (коэффициент распределения), совпадает со скоростью движения тележки, должно было бы получиться распределение, представленное на рис. 2 сплошной линией. Однако, по результатам экспериментального исследования получено другое распределение, представленное пунктирной линией. Различие этих графиков может быть объяснено несовпадением скорости фронта кристаллизации и скорости движения тележки нагревателя. Действительно, если считать скорость кристаллизации $v_{кр} \neq v_{тел}$, а именно $v_{кр} \approx 2 \text{ мм/час}$, получится график, изображенный на рис. 3 сплошной линией. Видно, что он совпадает с экспериментальным, изображенным пунктиром, в пределах погрешности измерения. Таким

образом следует считать, что $v_{кр} > v_{тел}$. Это может быть объяснено особенностями конструкции используемой нами установки для направленной кристаллизации. По выходу края ампулы за пределы фонового нагревателя (влево) должно происходить существенное усиление теплообмена слитка с окружающей средой, тогда как теплоприток со стороны системы нагревателей остаётся неизменным или даже уменьшается, так как более горячий кольцевой нагреватель системы выходит за правый край материала. Поэтому и в практике и в предварительных расчетах, очевидно, нужно учитывать изменяющиеся тепловые условия, что и планируется в дальнейшем.

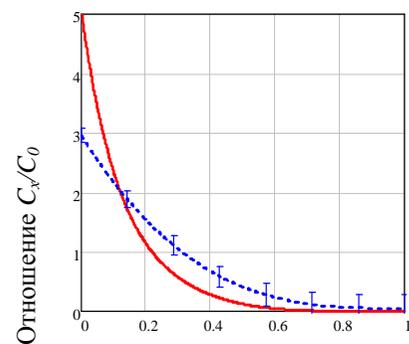


Рис. 2: распределение сурьмы вдоль слитка

— - график распределения, соответствующий скорости фронта кристаллизации

$$v_{кр} = v_{тел} = 0,3 \text{ мм/с},$$

--- - полученный в результате измерения

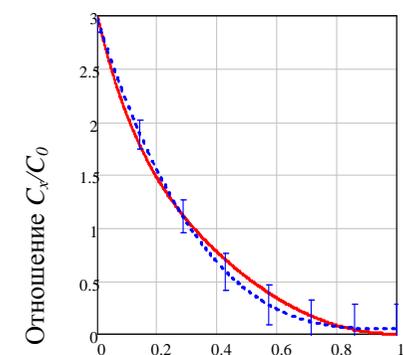


Рис. 3: распределение сурьмы вдоль слитка

— - график распределения, соответствующий скорости фронта кристаллизации

$$v_{кр} = 2 \text{ мм/с},$$

--- - полученный в результате измерения

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания №2014/376 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 59.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марков О.И. Зависимость эффективности ветви термоэлемента от распределения концентрации носителей //ЖТФ, 2005. Том 75. Вып. 2. С. 62–66.
2. Марков О.И. Об оптимизации концентрации носителей заряда ветви охлаждающего термоэлемента //ЖТФ, 2005. Том 75.- Вып. 6. С. 132–133.
3. Земсков В.С., Белая А.Д., Заякин С.А., Булатова Н.А. Влияние магнитного поля на термоэлектрические свойства твёрдых растворов сурьмы (9 ат. %) в висмуте, легированных оловом //Неорганические материалы, - 1987. – Т. 23. - № 4. – С.554 – 557.
4. Бочегов В.И., Грабов В.М., Комаров В.А., Парахин А.С. Сегрегация при направленной кристаллизации бинарных систем типа Bi-Sb, расчет и экспериментальная проверка. //Расплавы, 2014. №1 – С.
5. Пфан В. Зонная плавка. М., Мир, 1970. 366 с.
6. Бартон Дж. А., Шлихтер У. П. Технология полупроводников. М., «Оборониздат», 1961.
7. Бочегов В.И., Иванов К.Г., Родионов Н.А. Выращивание монокристаллов висмут-сурьма от охлаждаемой затравки. //ПТЭ, 1980. №2, с.218.