

КАССЕТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТИН ХАЛЬКОГЕНИДОВ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

**В. Т. Бублик¹, Н. А. Вerezub², А. И. Воронин¹,
А. И. Простомолотов², Н. Ю. Табачкова**

¹⁾ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
пр. Ленинский, 4, 105523 Москва, Россия, e-mail: ntabachkova@gmail.ru*

²⁾ *Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, пр. Вернадский 101/1,
119526 Москва, Россия, e-mail: prosto@ipmnet.ru*

Рассмотрена перспективная модификация метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации для выращивания пластин термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута. С помощью математического моделирования установлены закономерности формирования температурного поля в ростовой кассете в зависимости от темпов её охлаждения. Показано, что конструктивные особенности кассеты существенно влияют на скорость её охлаждения и форму фронта кристаллизации. Для выращенных поликристаллических пластин проведен рентгенодифрактометрический контроль однородности состава по длине и сечению образцов. Дана рентгеноструктурная оценка формы фронта кристаллизации. Измерение термоэлектрических свойств образцов проведено методом Хармана.

Ключевые слова: термоэлектрики; халькогениды; кристаллизация; моделирование; теплообмен.

CASSETTE CRYSTALLIZATION OF CHALCOGENIDE PLATES FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS

**V. T. Bublik¹, N. A. Verezub², A. I. Voronin¹,
A. I. Prostomolotov², N. Yu. Tabachkova¹**

¹⁾ *National University of Science and Technology "MISIS",
Leninskii av. 4, 105523 Moscow, Russia*

²⁾ *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Vernadskii av. 101/1,
119526 Moscow, Russia,
Corresponding author: A. I. Prostomolotov (prosto@ipmnet.ru)*

A promising modification of the Bridgman method in the form of a cassette crystallization process for growing plates of thermoelectric materials based on bismuth telluride is considered. With the help of mathematical modeling, the regularities of the thermal field formation, depending on the cooling rate in the growth cassette are established. It is shown that the cassette design features significantly affect on its cooling rate and the shape of the crystallization front. For the grown polycrystalline wafers, an X-ray diffractometric control of the composition inhomogeneity along the length and cross-section of the samples was carried out. An X-ray structural assessment of the shape of the crystallization front is given. The thermoelectric properties of the samples were measured by the Harman method.

Key words: thermoelectrics; chalcogenides; crystallization; modeling; heat transfer.

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой, возникающей при касетном выращивании пластин термоэлектрического (ТЭ) материала [1], является неустойчивость роста поликристалла, которая проявляется в виде дендритного роста. В этом случае возникает химическая и фазовая микронеоднородность, которая не только отрицательно сказывается на уровне и однородности ТЭ параметров, но и на механических свойствах получаемых пластин, приводя к их разрушению в процессе вырезания из них элементов термобатарей.

Основной технологической целью является получение достаточно однородных пластин ТЭ материала, обладающих благоприятной текстурой для реализации анизотропии электрофизических свойств, характерной для ромбоэдрической кристаллической решетки. Однородность слитков по длине и сечению и четкая текстура материала, при которой плоскости базиса располагаются параллельно оси роста, обеспечивают не только хорошие ТЭ свойства, но и достаточную прочность получаемого материала. В то же время дендритный тип кристаллизации характеризуется случайными кристаллографическими ориентациями кристаллов по отношению к оси роста. Поэтому основной задачей является подавление ликвации при выращивании слитков ТЭ материалов и получение высокой воспроизводимости ТЭ свойств в выращенных поликристаллических пластинах.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

Схема модели для тепловых и массообменных процессов в отдельной касете представлена на рис. 1, *а*: на температурной оси приведены T_1 – начальная и T_2 – конечная температуры, соответствующие показанным линейным температурным профилям на боковой стенке касеты в начале, середине и конце процесса кристаллизации.

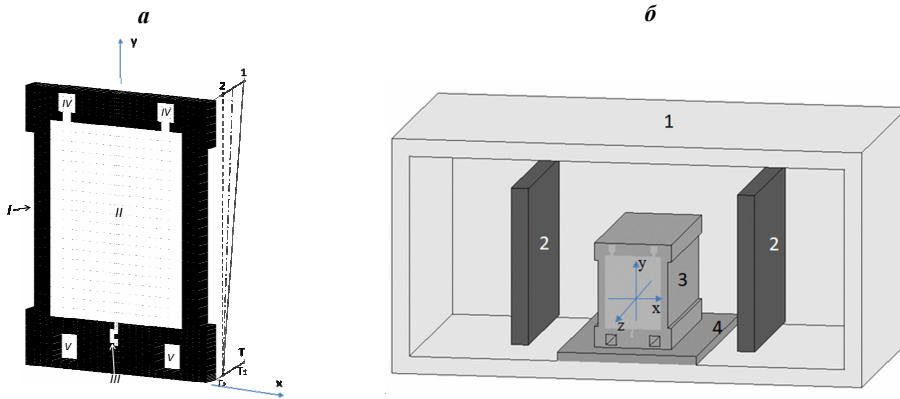


Рисунок 1. – Схемы моделей: *а* – касета, *б* – ростовой узел

Кассета состоит из графитового корпуса I, в котором имеется ряд полостей: основная полость с кристаллизующимся расплавом II, полость для затравки кристалла III, каналы для заливки расплава IV и отверстия для сборки касет в блоки V. Габаритные размеры отдельной касеты ($x \times y \times z$): $(4,4 \times 6 \times 1,3) \text{ см}^3$. Исходный расплав заполняет кассету между двумя узкими пластинами из графита, вдоль которых создают градиент температур. Преимущество этого метода заключается в том, что воз-

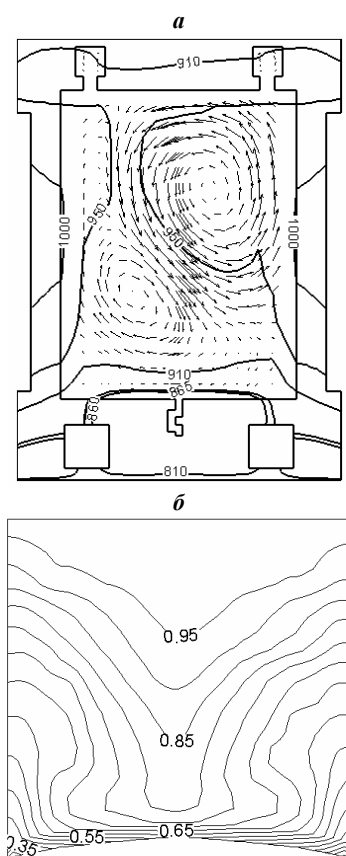


Рисунок 2. – Результаты математического моделирования:
а – вихревые структуры и изотермы [K] в условиях неустойчивой вертикальной температурной стратификации при быстром охлаждении кассеты со скоростью $R = 1,2$ мм/мин;
б – массообмен T_e в расплаве Bi : изолинии концентрации в объеме кассеты, нормированные на начальный уровень, при устойчивой температурной стратификации, но при высокой скорости кристаллизации $R = 6$ мм/мин

вающий слегка выпуклый в расплав ФК. Однако в технологических условиях делаются попытки быстрого охлаждения кассеты за счет резкого снижения тепловой мощности нагревателя, что приводит к существенному искривлению ФК и дендритному росту. Расчеты показывают, что это связано с появлением неустойчивого вертикального температурного градиента, который приводит к возникновению асим-

можно использовать одновременно большое количество щелевых прослоек между графитовыми пластинами и тем самым получать большое количество ТЭ пластин за один процесс кристаллизации.

Трехмерная модель ростового узла разработана на основе метода конечных элементов. Ее конструктивные элементы показаны на рис. 1, б: водоохлаждаемая стальная камера – 1, нагреватель – 2, кассетный блок – 3, массивная стальная плита – 4. В тепловом узле радиационный нагрев блока кассет от резистивного нагревателя играет значительную роль. Температуры солидуса $T_s = 863$ К и ликвидуса $T_l = 865$ К выбраны по диаграмме состояния системы $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ [2]. Уравнения радиационно-кондуктивного теплопереноса и кристаллизации решаются для сложной геометрии теплового узла, состоящего из элементов с разными теплофизическими свойствами. Для отдельной кассеты процессы гидродинамики и теплопереноса с учетом кристаллизации расплава моделировались численно на основе решения уравнений Навье-Стокса и теплопереноса в приближении Буссинеска. Процесс кристаллизации описывался путем введения в уравнение теплопереноса источника выделения скрытой теплоты кристаллизации в некотором переходном слое – между изотермами ликвидуса и солидуса [3].

Математическое моделирование тепловых процессов в кассете показало, что при достаточно быстром снижении нагревательной мощности может происходить смена устойчивого вертикального градиента температуры в кассете на неустойчивый профиль, что вызывает конвективное движение, приводящее к существенному искривлению фронта кристаллизации (ФК), что способствует возникновению дендритного роста.

При медленном охлаждении, соответствующем скорости перемещения ФК $R = 0,15$ мм/мин, возникают симметричные вихревые структуры и реализуется слабый конвективный режим, обеспечи-

метричных вихревых движений. При быстром охлаждении ($R = 1,2$ мм/мин) небольшая неоднородность в конструкции кассеты вызывает асимметрию вихрей и изотерм (рис. 2, *а*). Вихревая асимметрия вызвана малыми конструктивными отличиями кассеты справа и слева. Возникающая интенсивная конвекция значительно изменяет тепловое поле, как в объеме расплава, так и вблизи ФК.

При $R = 6$ мм/мин влияние конвекции в расплаве делает существенно неоднородным объемное распределение Те и значительно большим его поток в кристалл (рис. 2, *б*). При температуре $T = 865$ К заметно существенное понижение концентрации Те, что нарушает требуемый состав раствор-расплава для кристаллизации соединения Bi_2Te_3 согласно диаграмме состояния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Пластины ТЭ материалов *n*- и *p*-типа проводимости на основе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ и $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ были получены кассетной кристаллизацией из расплава. Скорость кристаллизации изменяли от 1,2 мм/мин до 0,15 мм/мин. В пластинах, выращенных при большей скорости, наблюдается дендритная микроструктура. Металлографические изображения пластин приведены на рис. 3*а, б*. Существует связь между радиальной неоднородностью состава твердого раствора и формой ФК. При плоской форме ФК не наблюдается радиальная неоднородность состава тройных твердых растворов и связанные с ней ТЭ свойства остаются постоянными. Однако при искривлении ФК, возникающем в результате возрастания радиальных тепловых потоков, отмечается радиальное изменение параметров кристаллической решетки, свидетельствующее об изменении концентрации твердого раствора.

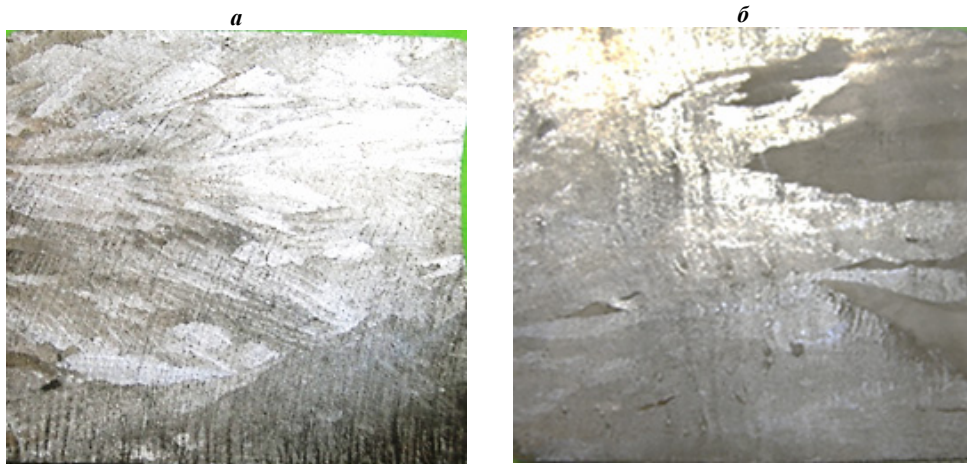


Рисунок 3. – Изображения структуры пластин, выращенных при большой и малой скоростях кристаллизации: *а* – $R = 1,2$, *б* – $0,3$ мм/мин

Подавление дендритной кристаллизации при уменьшении скорости кристаллизации до 0,3 мм/мин повышает химическую однородность твердого раствора в макро- и микрообъемах. Исследования показывают небольшое рассеяние текстуры до 3–4 угл. град. в центре и на периферии пластины. Данные по структуре хорошо согласуются с металлографическим изображением. Текстура по длине слитка принципиально не меняется.

Рентгено-дифрактометрический контроль однородности состава проведен по длине и сечению образцов для измерения параметра решетки и анализа их структуры по уширению дифракционных линий. С помощью построения прямых полюсных фигур исследована ориентация плоскостей спайности относительно плоскости пластины и оси роста. Дана рентгеноструктурная оценка формы ФК. Измерение ТЭ свойств проведено методом Хармана. ТЭ свойства материалов *n*- и *p*-типа проводимости, полученных при разных скоростях кристаллизации, приведены в таблице.

Таблица

ТЭ параметры образцов при разной скорости кристаллизации

Скорость кристаллизации, мм/мин	σ , Ом ⁻¹ ×см ⁻¹	α , мкВ/К	$Z \times 10^{-3}$, К ⁻¹
<i>n</i> -тип проводимости			
1,2	1130	175	2,65
0,3	1050	185	2,80
0,15	900	210	3,00
<i>p</i> -тип проводимости			
1,2	1420	160	2,75
0,3	1330	170	2,95
0,15	1250	180	3,10

Можно отметить, что максимальное значение ТЭ эффективности наблюдается для пластин *p*- и *n*-типа, полученных при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин. Таким образом, исследования структуры, позволяющие оценить форму ФК, дают возможность выбрать оптимальную скорость роста, при которой подавляется дендритная кристаллизация, приводящая к микро неоднородности состава для пластин *p*- и *n*-типа проводимости. Установлено, что при оптимальной скорости кристаллизации и толщине пластины плоскости спайности ориентируются почти параллельно плоскости пластины и оси роста, что позволяет максимально использовать анизотропию физических и механических свойств, характерную для ромбоэдрической кристаллической решетки твердых растворов на основе халькогенидов Bi и Sb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получили развитие математические модели для модификации метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации. Применение модели кондуктивно-радиационного теплообмена для всей конструкции теплового узла позволило провести параметрические расчеты, на основе которых проанализировано влияние всех компонентов его конструкции, их расположения и температуры на условия теплообмена на границах кассетного блока. На основе кондуктивно-конвективной модели в ростовой кассете определено, что асимметрия конструкции и граничных тепловых условий, а также неустойчивый вертикальный градиент температуры приводят к возникновению конвективных вихрей и существенному отклонению формы ФК от плоской.

Расчеты по модели конвективного массообмена показали, что увеличение на порядок скорости кристаллизации расплава значительно увеличивает поток теллура в

кристалл, тем самым существенно изменяя состав расплава вблизи ФК и, таким образом, являясь потенциальной причиной начала дендритного роста. Достоверность результатов расчетов проверена на ряде тестов, в которых анализировалось влияние тепломассопереноса на форму ФК при скоростях охлаждения кассеты, соответствующих данным процессов по выращиванию поликристаллов теллурида висмута.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на вычислительной базе ИПМех РАН (тема № АААА-А20-120011690136-2) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-02-00036).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кристаллическая пластина, прямоугольный брусок, компонент для производства термоэлектрических модулей и способ получения кристаллической пластины / Ю.М. Белов [и др.] // Патент РФ. – 2010. № 2402111. – 15 с.
2. Study of the Bi-Sb-Te ternary phase diagram / T. Caillat [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1992. – V. 53, № 2. – P. 227–232.
3. Простомолотов, А.И. Дистанционное и сопряженное моделирование тепломассопереноса и дефектообразования в технологических процессах / А.И. Простомолотов, Н.А. Вerezуб, Х.Х. Ильясов // Изв. ВУЗов. МЭТ. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 31–36.

РОЛЬ ЭФФЕКТА ПЕРЕГРЕВА АКТИВНОЙ ОБЛАСТИ В ПРОЦЕССАХ СТАРЕНИЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ

А. Л. Гурский¹, Н. В. Машедо²

¹⁾ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: gurskii@bsuir.by*

²⁾ *ОАО «Испытания и сертификация бытовой и промышленной продукции «БЕЛЛИС»,
ул. Красная, 8, 220029 Минск, Беларусь,
e-mail: mikalai@bellis.by*

На основе определения температуры активной области по форме коротковолнового крыла спектров излучения диодной гетероструктуры оценено возрастание перегрева активной области с течением времени в процессе старения светодиодов белого свечения. Показано, что величина перегрева увеличивается примерно на 50 °С в течение 6000 ч наработки. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемые изменения колориметрических и спектральных параметров излучения светодиодов могут быть объяснены эффектами, вызванными возрастанием перегрева активной области гетероструктуры за счет увеличения вклада процессов безызлучательной рекомбинации.

Ключевые слова: светодиод; активная область; люминофор; спектр; перегрев; деградация; старение; безызлучательная рекомбинация.