

Автореферат
К78

И Проф. Алексееву В.И.
ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

КРАВЧУК
ВИКТОРИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК
ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ**

(Специальность 05.04.03. Гидравлические машины,
машины и аппараты холодильной и криогенной техники)

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На правах рукописи

Кравчук Виктория Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ТЕРМО-
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ

(Специальность 05,04.03. Гидравлические машины, машины
и аппараты холодильной и криогенной техники)

xv 1193

ИНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
БІБЛІОТЕКА

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Одесса - 1975

Работа выполнена на кафедре криогенных машин
Одесского технологического института холодильной промышленности
Научный руководитель доктор технических наук,
профессор В.А. НАЕР

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор А.А. Васильковский,
кандидат технических наук В.С. Орлов.

Ведущая организация -- Научно-исследовательский институт физики
Одесского государственного университета им. И.И. Мечникова,
г. Одесса.

Автореферат разослан "11" марта 1975 г.
Защита диссертации состоится "21" апреля 1975 г. в
15⁰⁰ часов на заседании Совета факультетов холодильных машин
и криогенной техники Одесского технологического института холо-
дильной промышленности: г. Одесса, ул. Петра Великого 1/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный пе-
чатью учреждения, просим направлять в Совет института по адресу:
270000, Одесса, Петра Великого 1/3.

Ученый Секретарь Совета
кандидат технических наук, доцент

Г.В. Дихницкий

Исх. № 03-252

Актуальность проблемы. Интенсивно развивающиеся микроох-
лаждающие системы (МОС) широко используются для термостатирова-
ния важнейших узлов и элементов электронной аппаратуры. Высшая
степень миниатюризации МОС достигнута с помощью термоэлект-
рических микрохладителей, но и их габаритно-массовые, электри-
ческие и другие характеристики в большинстве случаев значитель-
но уступают аналогичным характеристикам термостатируемых объек-
тов. Это, в свою очередь, приводит к ухудшению энергетических
показателей МОС.

Перспективы дальнейшей миниатюризации термоэлектрических
МОС связаны с использованием пленочных термоэлементов. Однако
еще до настоящего времени недостаточно изучены термоэлектричес-
кие свойства пленок, не отработана технология их изготовления
и конструкция пленочных термоэлектродов. Имеющиеся литературные
данные по термоэлектрическим свойствам пленок противоречивы, и
приводимые параметры образцов не вполне отвечают тем требованиям,
которые предъявляются к эффективным термоэлектрическим материа-
лам. Существующее положение во многом объясняется большим слож-
ным комплексом взаимосвязанных задач, которые необходимо решить
при исследовании материала и процесса изготовления пленок четы-
рех- и пятикомпонентных сплавов, приемлемых для изготовления МОС.

Таким образом, предлагаемое исследование является частью
общей актуальной проблемы миниатюризации систем охлаждения и
термостатирования.

Цель исследования - получение пленок с высокими термо-
электрическими свойствами и разработка пленочных микрохладящих
устройств.

Метод исследования - теоретическое и экспериментальное
изучение электрических, термоэлектрических, структурных и тем-
пературных характеристик пленок сложного многокомпонентного сос-
тава и пленочных микрохладителей с разработкой эффективных ме-
тодов контроля основных технологических параметров, а также
использованием критерияльных способов обработки опытных данных.

Научная новизна и практическая ценность. Впервые методом
дискретного испарения получены пленки твердых растворов Bi-Sb-Te
и Bi-Se-Te со специальным легированием, свойства которых
позволяют создать эффективные термоэлектрические микрохладящие

устройства. Рекомендованы составы исходных материалов, режимы напыления и обработки пленок. Разработана и исследована конструкция пленочного термоэлемента, предназначенного для термостатирования микрообъектов.

Объем работы. Диссертация, состоящая из введения, трех глав, выводов и перечня литературы, изложена на 182 стр., включая 44 рис. и 15 таблиц.

Результаты исследования докладывались на Первом республиканском Советании по физике и технологии тонких пленок сложных полупроводников в 1972 г., на научно-технических конференциях ОТИХП в 1973 и 1974 гг. и опубликованы в трех научных статьях.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДА НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК

Согласно теории А.Ф. Иоффе наиболее эффективными термоэлектрическими материалами являются изоморфные полупроводниковые соединения с высоким средним атомным весом и многодолинной зонной структурой, легированные так, чтобы коэффициент Зеебека был около 200 мкВ/К. Для изготовления пленок нами использованы сплавы р-типа $Bi_x 3\delta_{2-x} Te_{3-y}$ и п-типа $Bi_2 Te_{3-z} 3e_z$, для которых показатель термоэлектрической добротности близок к $(3,0 \pm 3,3) \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Состав исходных материалов представлен в табл. I.

Испарение соединений $Bi_2 Te_3$, $3\delta_2 Te_3$ и $Bi_2 3e_3$ из твердой фазы сопровождается их диссоциацией, что показано З. Бончевой-Младеновой и др. Образующиеся в результате диссоциации вещества имеют различную упругость пара при одинаковых температурах. Естественно, что при таких условиях применение метода термического испарения в вакууме приводит к фракционированию сплавов. Как отмечают Дж.Абовицвер, И.К. Андроник, В.А.Кремнев и др., напыляемые этим методом пленки имеют неоднородный химический состав по толщине образцов, отличный от состава исходного материала.

Получение слоев заданного состава возможно только при использовании специальных методов нанесения.

Сравнительный анализ различных методов изготовления пленок сложных материалов позволил установить, что метод трех

температур Гюнтера и методы химического осаждения из паровой фазы, успешно используемые для получения пленок двойных химических соединений, непригодны для нанесения многокомпонентных сплавов заданного состава. Напыление слоев четырех-пятикомпонентных материалов методом замкнутого объема еще мало изучено.

Пленки сложных сплавов могут быть получены методами дискретного испарения и катодного распыления. При катодном распылении исключается загрязнение исходного вещества материалом испарителя и допускается выращивание пленок труднолетучих соединений. Однако зависимость процесса от многих факторов затрудняет получение образцов с воспроизводимыми свойствами.

Используемые нами четырех-пятикомпонентные полупроводники легко испаряются при умеренных температурах. В методе дискретного испарения не ограничивается число составляющих сплава, так как порошок исходного вещества непрерывно небольшими порциями подается в тигель и полностью испаряется. Этот метод наиболее целесообразно применять для напыления пленок при не очень высоких температурах испарителя. Если нет взаимодействия между исходным соединением и материалом тигля и процесс ведется в высоком вакууме, то можно получать очень чистые образцы. Они состоят, по существу, из чередующихся слоев элементов сплава, но нахождение необходимых режимов испарения, конденсации и термической обработки позволяет выращивать однородные пленки, идентичные по составу исходному материалу. Воспроизводимость свойств образцов обеспечивается за счет качественного контроля процесса, возможного при этом методе. Вследствие изложенного для получения пленок сложных термоэлектрических сплавов выбран метод дискретного испарения в вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Нанесение пленок полупроводниковых сплавов производилось в установке, имеющей вакуумную камеру, специально сконструированный дозатор дискретного действия и кварцевые микровесы, работающие по принципу резонатора.

В вакуумной камере размещались три испарителя, нагреваемые методом сопротивления, и шестнадцать подложек, укрепленных в восьми позициях вращаемого диска на расстоянии 120 мм от

испарителя. При напылении установка обеспечивала вакуум 2-3 мПа.

С помощью дозатора вибрационного типа производилась подача порошкообразного материала и вариация скорости поступления его в испаритель. Интенсивность подачи регулировалась частотой срабатывания, амплитудой и величиной калиброванного отверстия на дне питателя. Конструкция устройства позволила существенно сократить потери вещества, возникающие при высоких температурах испарения из-за выброса сплавов из испарителя-лодочки.

Контроль толщины и скорости роста пленок во время напыления производился кварцевыми микровесами. Датчиком, расположенным внутри вакуумной камеры, служил кристалл кварца АТ-среза с собственной частотой 1 МГц. Выбор столь низкой частоты дал возможность повысить предельно допустимую "нагрузку" кварца и вести измерения толщины вплоть до 15-20 мкм. Максимальная относительная погрешность определения толщины в процессе напыления составила $\pm 6\%$.

После напыления и после термообработки толщина пленок измерялась методом двухлучевой интерферометрии на микроскопе МИИ-1 с относительной погрешностью 2,8%.

Термоэлектрические свойства получаемых пленок оценивались по величинам коэффициента Зеебека α , удельной электропроводности β , холловской концентрации и подвижности носителей.

Удельная электропроводность пленок измерялась двухзондовым методом по компенсационной схеме. Постоянная Холла контролировалась по аналогичной схеме при величине магнитного поля 8.000 Ое. Измерение коэффициента Зеебека проводилось методом горячего зонда. Максимальная относительная погрешность измерения указанных величин составляла соответственно 4,0, 5,8 и 3,6%. Примененные устройства позволяли производить локальные измерения величин α и β .

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАПЫЛЕНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК

Исследование термоэлектрических свойств проведено на пленках p- и n-проводимости. Шесть исходных сплавов p-типа $Bi_x Sb_{2-x} Te_{3-y}$ были легированы теллуром и селеном. Пленки n-типа получались из двух трехкомпонентных соединений $Bi_2 Te_{3-z} Se_z$ и двух четырехкомпонентных соединений $Bi_{2-n} Sb_n Se_z Te_{3-l}$, легированных каломелью и подистой сурьмой. Для изготовления исходных материалов методом сплавания в вакууме использовались следующие составляющие: висмут "В1-ОСЧ", сурьма "Су-000", теллур "ТВ-3", селен "Реактивный", $Hg_2 Cl_2$ и Sb_2 - марки ЧДА.

Из указанных сплавов изготовлено более трех тысяч пленок толщиной от 0,5 до 10 мкм. Подложками служили специальные стекла и слюда толщиной 5-60 мкм. На полученных образцах отработывалась технология напыления и изучалось влияние различных факторов на свойства пленок, а именно: температуры испарителя, скорости конденсации, температуры подложки при напылении и режимы последующей термообработки. Оптическим и рентгеновскими методами исследовалась структура пленок. Критерием выбора оптимальных условий напыления и кристаллизации служили максимальные значения параметров $\alpha^2 \beta$, $u_0 (m^2/m_0)^{1/2}$, а также величина ΔT_{max} , измеренная на отдельных термопарах.

Влияние каждого параметра изучалось путем варьирования его в условиях, при которых величины других параметров оставались, по-возможности, неизменными. Исследование процесса напыления и термической обработки проводилось на пленках, толщина которых находилась в пределах $(1,0 \pm 0,2)$ мкм. Влияние температуры испарения и скорости конденсации определялось при напылении на неподогретую подложку с последующей термической обработкой всех образцов на воздухе при температуре 350°C в течение 15 мин. При исследовании отжига образцы наносились на неподогретую подложку в найденных оптимальных областях температур испарения и скоростей конденсации.

(В дальнейшем для удобства изложения вместо выражения "пленки, полученные из сплава №" будет употребляться "пленки №").

Температура испарения. Термоэлектрические свойства пленок в значительной мере зависят от температуры испарения T_u .

На рис. I представлены зависимости α , δ и $\alpha^2\delta$ от величины T_u для пленок № 3, 6 и 9, полученных при скоростях конденсации 2-4, 5-8 и 8-10 м/с соответственно. Измерение T_u производилось оптическим пирометром ОППИР-017 с максимальной абсолютной погрешностью $\pm 26^\circ\text{C}$.

При низких температурах испарения в исследуемых пленках из-за изменения химического состава парового потока, поступающего к подложке, наблюдается недостаток наиболее труднолетучей компоненты-висмута. В пленках p-типа этот процесс вызывает сдвиг концентраций между компонентами Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 в сторону увеличения последней, что в массивных образцах сопровождается снижением α и возрастанием δ (Г.В. Кокош и С.С. Синани, С. Чампнесс с сотр.). Для пленок № 3 и № 6 указанные изменения состава имеют место при температурах 760-790 $^\circ\text{C}$. Недостаток висмута в пленках n-типа № 9 вызывает падение α и δ при температурах 800-870 $^\circ\text{C}$.

Температура испарения предопределяет величину начальной скорости молекулярного пучка и, таким образом, влияет на коэффициент конденсации отдельных компонент. При высоких T_u химический состав пленок может изменяться вследствие преимущественного уменьшения коэффициента конденсации легколетучих составляющих. В пленках p-типа такими составляющими являются теллур и сурьма. Повышение T_u ведет к обеднению пленок теллуrom. Однако, пока в веществе содержится некоторое количество свободного теллура, выпадающего в эвтектику, свойства образцов изменяются незначительно. Как только теллуровая эвтектика истощается, начинается реиспарение сурьмы и происходит резкое изменение свойств. Так, в пленках № 1 и 3, исходные сплавы которых содержат наименьшее количество теллура, при T_u выше 1000 $^\circ\text{C}$ наблюдается интенсивное падение коэффициента термо-э.д.с., удельной электропроводности и изменение знака проводимости.

В пленках № 5 и № 6 в области исследованных температур испарения обеднение вещества теллуrom происходит вследствие

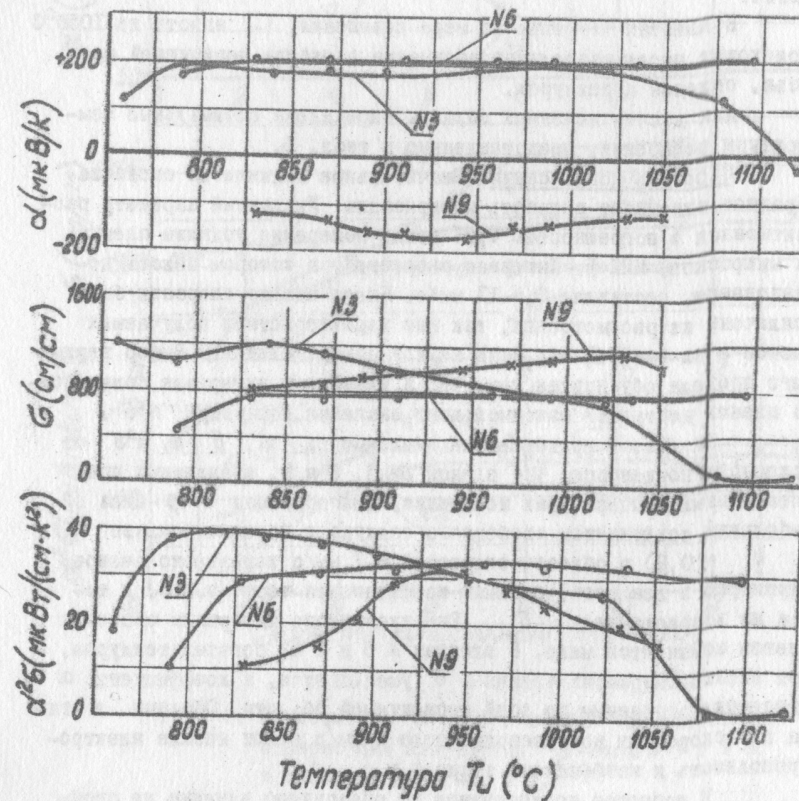


Рис. I. Зависимость α , δ и $\alpha^2\delta$ от температуры испарения для пленок p-типа № 3 и № 6 и пленок n-типа № 9.

сокращения значительной в этих сплавах теллуровой эвтектики, и свойства образцов с ростом температуры испарения мало изменяются.

В пленках n -типа по мере повышения T_v вплоть до 1050°C происходит последовательное обеднение вещества легирующей примесью, селеном и теллуром.

Для десяти исходных сплавов определены оптимальные температуры испарения, представленные в табл. I.

Скорость конденсации. Значительное влияние на свойства образцов оказывает скорость конденсации. Указанный параметр считывался с погрешностью 4,5% после измерения толщины пленки на микроскопе МИИ-1. Интервал скоростей, в котором велось исследование, составлял 0,4–13 нм/с. Более низкие скорости были исключены из рассмотрения, так как характеристики получаемых пленок и их внешний вид были неудовлетворительными. Выбор верхнего предела обусловлен тем, что в указанном интервале большинство пленок достигает максимального значения параметра $\alpha^2\beta$.

На рис. 2 представлены зависимости α , β и $\alpha^2\beta$ от скорости конденсации W пленок № 3, 6 и 9, напыленных при оптимальных температурах испарения. Для образцов p -типа с небольшим содержанием свободного теллура в исходном сплаве ($y = 0,2$) в области скоростей 6–7 нм/с характерно резкое (примерно в два раза) падение коэффициента термо-э.д.с. и такое же возрастание β . Вне указанного интервала свойства пленок изменяются мало. В пленках № 5 и № 6, богатых теллуром, при низких скоростях величина β уменьшается, а коэффициент α остается постоянным во всей исследуемой области. Образцы n -типа при скоростях конденсации менее 4 нм/с имеют низкие электропроводность и коэффициент термо-э.д.с.

В процессе исследования не обнаружено влияние на свойства пленок частоты подачи вещества в интервале 1–3 Гц.

Для десяти сплавов найдены оптимальные скорости конденсации, представленные в табл. I.

Наиболее высокие термоэлектрические свойства имеют образцы, полученные из следующих исходных материалов:

p - проводимости - $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{0,6}\text{Te}_{2,2}$,

n - проводимости - $\text{Bi}_{1,9}\text{Sb}_{0,1}\text{Se}_{0,99}\text{Te}_{2,91} + 0,09\% \text{Sb}_2\text{S}_3$.

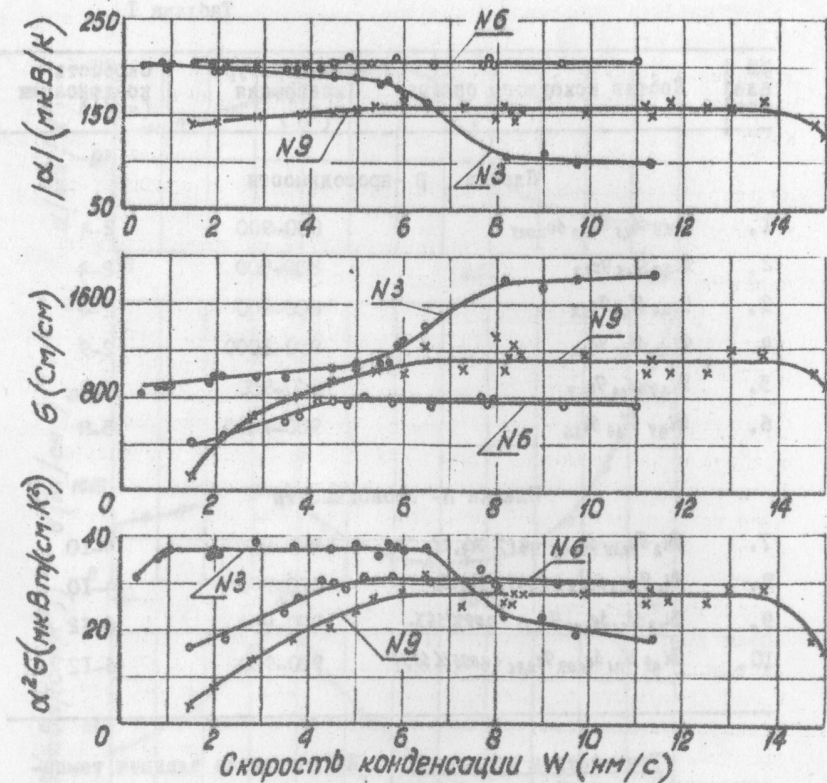


Рис. 2. Зависимость α , β и $\alpha^2\beta$ от скорости конденсации для пленок p -типа № 3 и № 6 и пленок n -типа № 9.

Таблица I

№ пленки	Состав исходного сплава	Температура испарения (°C)	Скорость конденсации (нм/с)
Пленки p-проводимости			
1.	$Bi_{0,5} Sb_{1,5} Te_{3,2} Se_{0,085}$	800-900	2-4
2.	$Bi_{0,5} Sb_{1,5} Te_{3,2}$	800-900	2-4
3.	$Bi_{0,4} Sb_{1,6} Te_{3,2}$	800-900	2-4
4.	$Bi_{0,3} Sb_{1,7} Te_{3,2}$	950-1000	2-9
5.	$Bi_{0,4} Sb_{1,6} Te_{3,4}$	850-950	5-8
6.	$Bi_{0,4} Sb_{1,6} Te_{3,6}$	900-1000	5-8
Пленки n-проводимости			
7.	$Bi_2 Te_{2,55} Se_{0,45} + 0,1\% Ag_2 Cl_2$	870-970	4-10
8.	$Bi_2 Te_{2,7} Se_{0,3} + 0,13\% Ag_2 Cl_2$	870-970	4-10
9.	$Bi_{1,9} Sb_{0,1} Se_{0,09} Te_{2,91} + 0,09\% Sb_2 S_3$	920-960	6-12
10.	$Bi_{1,9} Sb_{0,1} Se_{0,09} Te_{2,91} + 0,095\% Sb_2 S_3$	920-960	6-12

Температура подложки. Исследование влияния температуры подложки T_n на свойства пленок проведено в интервале 150 - 310°C на образцах p-типа № 3 и n-типа № 7 (рис. 3).

Анализ графических зависимостей α , β и $\alpha^2\beta$ от T_n позволил прийти к заключению, что при повышении T_n выше 200°C на свойства пленок № 3 заметно влияет процесс реиспарения теллура. В пленках № 7, начиная с температуры 190°C, происходит последовательное обеднение вещества легирующей примесью, селеном и теллуром.

Максимальное значение параметра $\alpha^2\beta$ наблюдается при T_n около 200°C. Несмотря на то, что структура пленок, конденсируемых на подогретую подложку, более упорядоченная, из-за

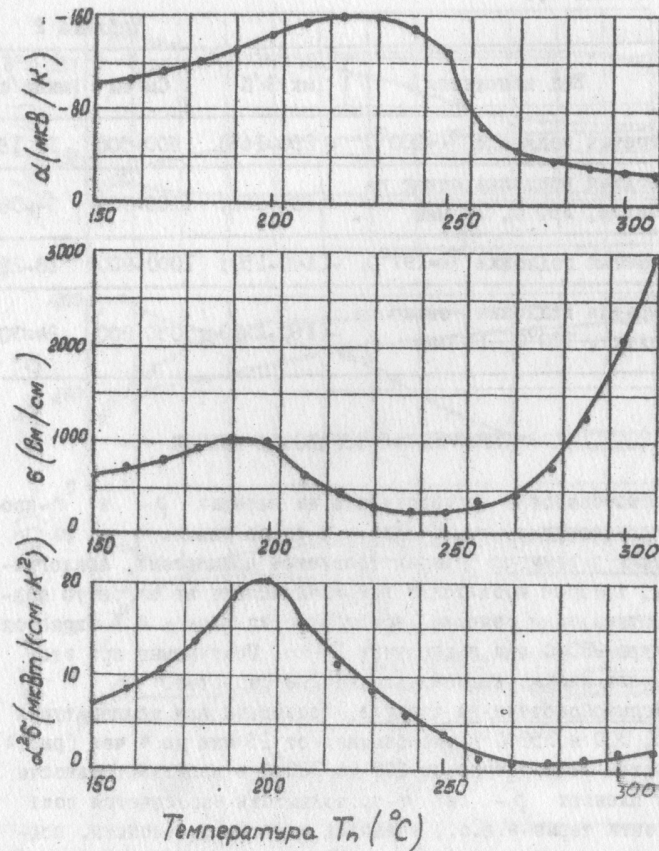


Рис. 3. Зависимость α , β и $\alpha^2\beta$ от температуры подложки T_n для пленок n-типа № 7.

реиспарения отдельных компонент, термоэлектрические свойства их хуже (табл. 2).

Таблица 2

№ пленки	Вид напыления	α мк В/К	β см/см	$\alpha^2\beta$ мкВт/смК ²
№ 3	Нагретая подложка $T_n=200^\circ\text{C}$	+(150-165)	600-500	12-15
	Холодная подложка, отжиг на воздухе, 350°C , 15 мин	+(185-195)	1100-900	34-38
№ 7	Нагретая подложка $T_n=197^\circ\text{C}$	-(140-150)	1000-900	18-22
	Холодная подложка, отжиг на воздухе, 350°C , 15 мин	-(160-173)	1050-800	24-30

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛЕНОК

Термообработка производилась на пленках p- и n-проводимости в вакууме, на воздухе и в среде гелия.

Отжиг в вакууме характеризуется процессами, аналогичными тем, которые происходят при конденсации на нагретую подложку. Оптимальным режимом термообработки пленок № 1 является температура 280°C при экспозиции 1 час. Получаемые при этом пленки имеют низкие термоэлектрические свойства.

Термообработка на воздухе проведена при температурах 200, 250, 300 и 350°C и экспозициях от 15 мин до 4 час (рис. 4). С повышением температуры от 200 до 300°C и продолжительности отжига в пленках p- и n-проводимости наблюдается рост коэффициента термо-э.д.с., удельной электропроводности, подвижности носителей и параметра $\alpha^2\beta$. Однако при температурах 200 и 250°C электрические и термоэлектрические характеристики образцов остаются низкими. Рекристаллизация при 300°C значительно повышает подвижность носителей, коэффициент термо-э.д.с. и проводимость и приводит к стабилизации указанных величин при экспозициях 2-4 часа.

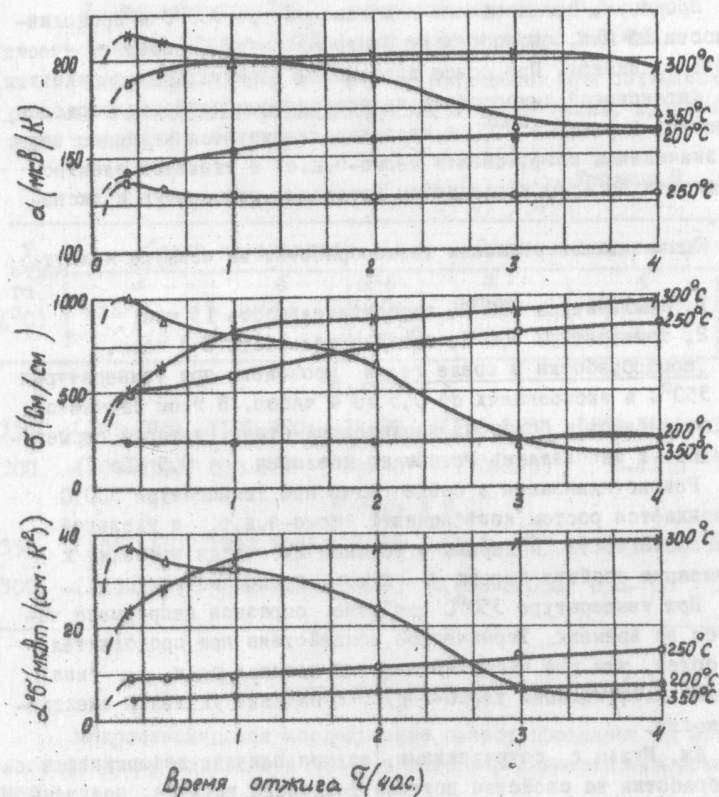


Рис. 4. Зависимость α , β и $\alpha^2\beta$ от продолжительности отжига на воздухе для пленок № 3.

Процессы, происходящие при температуре 350°C и продолжительности 15 мин, способствуют быстрому росту термоэлектрических параметров пленок. При более длительном термическом воздействии из-за интенсивной химической сорбции на поверхности свойства образцов ухудшаются и режим 350°C , 4 часа характеризуется наиболее низкими значениями коэффициента термо-э.д.с. и удельной электропроводности во всем исследуемом интервале температур и экспозиций.

Оптимальными режимами термообработки на воздухе являются:

1. температура 350°C , продолжительность 15 мин;
2. температура 300°C , продолжительность 2-3 часа.

Термообработка в среде гелия проведена при температурах 300 и 350°C и экспозициях от 0,5 до 4 часов. В этом случае образцы помещались в бомбу из нержавеющей стали, которая герметизировалась и заполнялась гелием до давления $\sim 0,5$ МПа.

Рекристаллизация в среде гелия при температуре 300°C сопровождается ростом коэффициента термо-э.д.с. и удельной электропроводности. Выдержка в течение 2-4 часов приводит к стабилизации свойств пленок p- и n-проводимости.

При температуре 350°C свойства образцов непрерывно изменяются во времени. Термическое воздействие при продолжительности более, чем два часа, вызывает в пленках p- и n-типа повышение коэффициента термо-э.д.с. и падение удельной электропроводности.

Дж. Шульц с сотрудниками, изучая влияние деформации и термообработки на свойства прутков теллурида висмута, полученных экструзией, приходит к выводу о потере легколетучих составляющих сплава при длительном высокотемпературном отлиге в атмосфере инертного газа. Можно предположить существование аналогичного процесса в изучаемых пленках. В этом случае анализ графических зависимостей термоэлектрических свойств от экспозиции при температуре 350°C указывает на то, что при продолжительности отжига 2-4 часа в пленках n-типа № 9 наблюдается уменьшение концентрации легирующей примеси Bi_3 , а в пленках p-типа № 3 происходит обеднение вещества не только теллуром, но и сурьмой.

Лучшими режимами термообработки в среде гелия являются:

1. температура 350°C , продолжительность 0,5 час;
2. температура 300°C , продолжительность 2-3 час.

Параметры пленок № 3 и № 9, полученных при оптимальных режимах термообработки на воздухе и в среде гелия, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Т отли- га ($^{\circ}\text{C}$)	Отжиг на воздухе			Отжиг в среде гелия		
	α мкВ/К	β см/см	$\alpha^2\beta$ мкВт (см·К)	α мкВ/К	β см/см	$\alpha^2\beta$ мкВт (см·К)
Пленки № 3						
350	+(185-195)	1100-900	34-38	+(160-180)	1500-1300	35-43
300	+(200-210)	900-800	34-38	+(170-190)	1350-1150	35-43
Пленки № 9						
350	-(150-165)	1300-1000	24-32	-(185-200)	1000-850	30-36
300	-(175-190)	900-750	24-32	-(190-210)	850-700	30-35

СТРУКТУРА ПЛЕНОК

Микроскопическое исследование пленок проведено на металлографическом микроскопе МИМ-3 и интерференционном микроскопе МИИ-1.

В области оптимальных температур испарения и скоростей конденсации изученные пленки p-проводимости имеют крупнокристаллическую структуру поверхности. Если в исходных сплавах

$\text{Bi}_x \text{Sb}_{2-x} \text{Te}_{3+y}$ содержится небольшой избыток свободного теллура ($y \leq 0,4$), то довольно часто в пленках на фоне структуры поверхности видны характерные точки. При исследовании на интерференционном микроскопе найдено, что указанные точки являются бугорками. На термоэлектрические свойства образцов они не оказывают заметного влияния.

СРМХ
 РАБОЧЕЕ УЧЕТНОЕ
 ТАХАНО
 АЗТОВИДИ

Пленки n-типа характеризуются более мелкокристаллической структурой поверхности, которая плохо просматривается на оптическом микроскопе и не имеет никаких характерных особенностей.

Рентгеновский анализ структуры пленок был проведен методом Дебая-Шеррера на образцах в форме шлифа. Съемка дебаеграмм производилась на аппарате УРС-55а в камере РКД на излучении $\text{Cu K}_{\alpha, \beta}$. Фазовый анализ пленок выполнен на аппарате ДРОН-0,5 методом со шлифа на излучении Te K_{α} .

Исследованием установлено, что пленки являются поликристаллическими и имеют текстуру. Областями оптимальных температур испарения и скоростей конденсации соответствует максимальный размер кристаллитов.

ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ПЛЕНОК

Используемая технология напыления с последующей температурной обработкой позволила получить пленки, термоэлектрические свойства которых близки к свойствам современных массивных термоэлектрических материалов.

Параметры пленок в различных условиях напыления и отжига характеризовались некоторым интервалом значений α , β и других. При соблюдении определенных заданных условий нанесения, примерно, в девяти случаях из десяти свойства пленок укладываются в указанные выше интервалы измеряемых величин. Таким образом, можно считать, что приведенные термоэлектрические характеристики пленок являются средними воспроизводимыми результатами.

Наряду с рассмотренными пленками в процессе эксперимента встречаются образцы, параметры которых претерпевают флуктуации как в одну, так и в другую сторону. В частности, с выходом примерно 5% получаются пленки, свойства которых значительно лучше средних результатов. В таблице 4 представлены для двух сплавов средние значения параметров пленок, полученных в оптимальных режимах, и свойства единичных образцов с высокими термоэлектрическими показателями.

Таблица 4

Вид образцов	α мкВ/К	β см/см	$\alpha^2\beta$ мкВт/(см·К ²)
<u>$\text{Bi}_{1,0} \text{Sb}_{4,6} \text{Te}_{3,2}$</u>			
Пленки (средние значения)	+(160-210)	1500-800	34-43
Пленки (с выходом ~5%)	+(180-200)	1800-1400	55-70
<u>$\text{Bi}_{1,0} \text{Sb}_{6,1} \text{Te}_{2,91} + 0,09\% \text{Sb}_2\text{S}_3$</u>			
Пленки (средние значения)	-(185-200)	1000-700	30-36
Пленки (с выходом ~5%)	-(190-200)	1300-1150	46-50

Высокие термоэлектрические характеристики единичных образцов связаны, по-видимому, с наиболее благоприятными условиями кристаллизации, виртуально возникающими в процессе напыления и термообработки. Имеются основания полагать, что использование значительно более чистых исходных материалов и сверхвысокого вакуума позволит систематически получать пленки с очень высокими термоэлектрическими свойствами.

ПЛЕНОЧНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МИКРОХОЛОДИЛЬНИК

При исследовании пленок и выборе оптимальных условий напыления и термообработки мы ориентировались, в основном, на величину параметра $\alpha^2\beta$. Однако этот критерий неполно характеризует свойства образцов, так как не учитывает значения удельной теплопроводности материала. Поэтому оценка качества пленок производилась также по величине максимального перепада температур между горячим и холодным спаями пленочных термоэлементов. В условиях адиабатической изоляции холодного спая разбивается максимально возможная разность температур, рассчитываемая по известной формуле

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z T^2$$

(1)

Здесь Z - коэффициент термоэлектрической добротности материала термоэлемента и T - абсолютная температура холодного спая.

В реальных условиях существует добавочный тепловой поток на холодный спай, снимающий перепад температур на термоэлементе до величины, которую приближенно можно выразить уравнением:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} - \Delta T(a), \quad (2)$$

где ΔT - реальный перепад температур и $\Delta T(a)$ - разность температур, обусловленная потоком Q .

При испытаниях пленочного термоэлемента в условиях высокого вакуума добавочная тепловая нагрузка на холодный спай складывается, в основном, из теплоизлучения от окружающей среды, теплового потока по ветвям измерительной термопары и теплового потока по подложке, на которую напыляются полупроводниковые пленки.

Теплоизлучение может вносить значительную ошибку в измерения перепада температур даже в массивных термоэлементах, что показали Чампнесс и Парех. Исследуя погрешности измерения Z методом Хармана, указанные авторы пришли к выводу, что занижение разности температур между холодным и горячим спаями, связанное с теплоизлучением, зависит от величины отношения длины образца к площади его поперечного сечения. В случае пленочного термоэлемента это отношение возрастает в десятки раз и следует ожидать существенного уменьшения величины ΔT_{\max} из-за теплоизлучения окружающей среды. Этот вид потерь значительно уменьшается при коммутации термоэлементов в батарею.

Теплопотоки по измерительной термопаре и подложке могут быть снижены путем подбора материалов с малой теплопроводностью и использования очень тонких подложек и проводов.

Нами было изготовлено и испытано более двадцати пленочных термоэлементов, состоящих из полупроводников (пленок) p - и n - проводимости, напыленных на одну либо обе стороны подложки из тонкой слюды. В условиях высокого вакуума устанавливался оптимальный постоянный ток питания, который находился в пределах 20-120 мА. Измерительные медь-константановые термопары изготавливались из проводов диаметром 30 мкм и представляли собой большую тепловую нагрузку на холодный спай

относительно малой холодильной мощности пленочных термоэлементов. В зависимости от толщины и термоэлектрических свойств полупроводниковых пленок и толщины подложки были получены перепады температур между спаями пленочных термопар до 22°C при температуре горячего спая 300 К. Несмотря на то, что измеренная величина ΔT вследствие вышеуказанных потерь далека от максимально возможного значения ΔT_{\max} , она все же позволяет получить дополнительные сведения о пленках и оценить возможности разработки реального пленочного микрохолодильника.

В табл. 5 указаны термоэлектрические параметры пленок, их толщина d , отношение толщин пленок и подложки d/d_1 , оптимальные токи питания и полученные максимальные разности температур между горячими и холодными спаями.

Таблица 5

№ об-разцов	$\alpha^2 b$ (мкВт(см·К ²))		Толщина термоэлемента (мкм)	Отношение толщины термоэлемента к толщине слюды	I (мА)	ΔT (°C)
	p -типа	n -типа				
1	45	43	2,1	0,08	28	1,9
2	65	43	5,4	0,2	70	7,3
3	65	43	5,4	0,7	70	12,7
4	43	30	11,0	2,0	110	22,0

Представленные результаты свидетельствуют о том, что подложка поглощает значительное количество холода и в случае слюды конструкция оправдывает себя при отношении $d/d_1 \geq 2$. Для того, чтобы получить большие перепады температур при использовании пленок указанного качества и данного объекта охлаждения необходимо увеличивать холодильную мощность за счет напыления более толстых термоэлементов и соединения отдельных термоэлементов в батарею.

Холодопроизводительность микрохолодильника № 4 была около 1 мВт. Готовое изделие без токоподводящих проводов имело массу 25 мг.

Проведенное измерение максимального перепада температур между горячими и холодными спаями пленочного охлаждающего устройства позволяет также провести сравнение его с известными в литературе пленочными полупроводниковыми холодильниками.

Во французском патенте № I.409.754 описана термоэлектрическая батарея высокой производительности на основе тонких пленок. Термоэлектрический блок имел 2.000 термоэлементов и габариты 50 x 25 x 8 мм. Четыре подобных блока собирались в четырехкаскадную термоэлектрическую батарею, которая создавала максимальную разность температур 40°C. Оценивая возможности каскадирования можно сделать вывод, что в отдельных каскадах разность температур между спаями не превышала 15°C. Это свидетельствует о невысоком качестве используемых пленок.

Известны японский (патент № 28.379/65) и американский (патент № 3.330.698) микрохолодильники на основе тонких полупроводниковых пленок. Рабочий ток питания в этих устройствах составляет 5-10А. Использование таких токов сводит до минимума те преимущества, которые связаны с применением пленок в термоэлектричестве, а именно с переходом на малые токи питания.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом дискретного испарения в вакууме получены пленки твердых растворов $(Bi\beta b)_2Te_3$ и $Bi_2(Te\beta e)_3$ с высокими термоэлектрическими свойствами, близкими к свойствам массивных современных термоэлектрических материалов.

2. Установлены оптимальные составы исходных сплавов и концентрации легирующих примесей, а также определены оптимальные температуры испарения и скорости конденсации, обеспечивающие получение высококачественных пленок.

3. Показано, что пленки, напыленные на неподогретую подложку с последующей термической обработкой, имеют более высокие термоэлектрические характеристики по сравнению с образцами, полученными конденсацией на горячую подложку.

4. Определены оптимальные температуры и экспозиции термической обработки пленок в вакууме, на воздухе и в среде гелия. Высокие термоэлектрические параметры получены при отжиге образцов в среде гелия и на воздухе.

5. Установлено, что пленки р- и n-проводимости являются поликристаллическими, имеют текстуру и областям оптимальных режимов напыления и термической обработки соответствует максимальный размер кристаллитов.

6. Рекомендуемые составы исходных сплавов, метод напыления, оптимальные режимы испарения, конденсации и последующей термической обработки могут служить основой технологии изготовления пленочных микроохлаждающих устройств.

7. Исследованы отдельные термоэлементы и показано, что они при питающем токе 110 мА обеспечивают разность температур между горячими и холодными спаями не менее 22°C. При уменьшении толщины подложки и компоновке термоэлементов в батарею разность температур может быть значительно увеличена.

ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ, ИЗЛОЖЕННЫМ В ДИССЕРТАЦИИ

1. Наер В.А., Кравчук В.В., Установка для получения пленок термоэлектрических материалов. В сб.: Холодильная техника и технология. Вып. 10. Киев, "Техніка", 1970, стр. 44-48.

2. Кравчук В.В. Влияние скорости конденсации на термоэлектрические свойства пленок теллуридов сурьмы и висмута. В сб.: Холодильная техника и технология. Вып. 15. Киев, "Техніка", 1972, стр. 78-81.

3. Кравчук В.В. К вопросу об исследовании термоэлектрических пленок полупроводниковых сплавов, полученных методом дискретного испарения в вакууме. В сб.: Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников (материалы совещания). Ужгород, 1972, стр. 56-57.

БР 05121 04.03.75 г. Формат 60 x 84 1/16
Объем 1,5 п.л. Заказ № 798 Тираж 150 экз.
Гортипография Одесского облполиграфиздага
Ленина, 49