

Termoelektromos bizmuttellurid alapú ötvözetek egykristályainak előállítására és neutrondiffrakciós vizsgálata

Production of Single Crystal Thermoelectric Bismuth Telluride Alloys and their Examination by Neutron Diffraction

Realizarea termoelectrică a monocristalelor din aliaje de bismut telurial și examinarea lor prin difracție de neutroni

VALLASEK István¹, KÁLI György², VERES Zsolt³, ROÓSZ András³, SZÓKE János⁴, SZIROVICZA Péter⁴

¹EMT Kolozsvári Fiókszervezete

²MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet – Budapest

³Miskolci Egyetem – Anyagtudományi Intézet

⁴ADMATIS Kft. Miskolc

e-mail: ivallasek@gmail.com

ABSTRACT

In this paper we shortly present the field of applications for the thermoelectric bismuth telluride alloy semiconductor materials. A production technology of the bismuth telluride alloy single crystals by the controlled crystallization process, namely with the Bridgman-Stockbarger method is presented too. Our experiments were carried out in the Universal Multizone Crystallizer type UMC, developed by the ADMATIS Ltd. Miskolc The crystallographic analysis of the obtained samples was made by XRD and neutron diffraction.

ÖSSZEFOGLALÓ

Jelen dolgozatunkban a termoelektromos félvezető bizmuttellurid alapú ötvözetek alkalmazási területeinek rövid ismertetése után egykristályainak irányított kristályosítással történő előállítási módszerét ismertetjük. Kísérleteinket a Miskolci ADMATIS Kft. UMC típusú, Univerzális Sokzónás Kristályosító berendezésével végeztük. Az előállított egykristályok jellemzése, röntgendiffrakció és neutrondiffrakció módszerével történt.

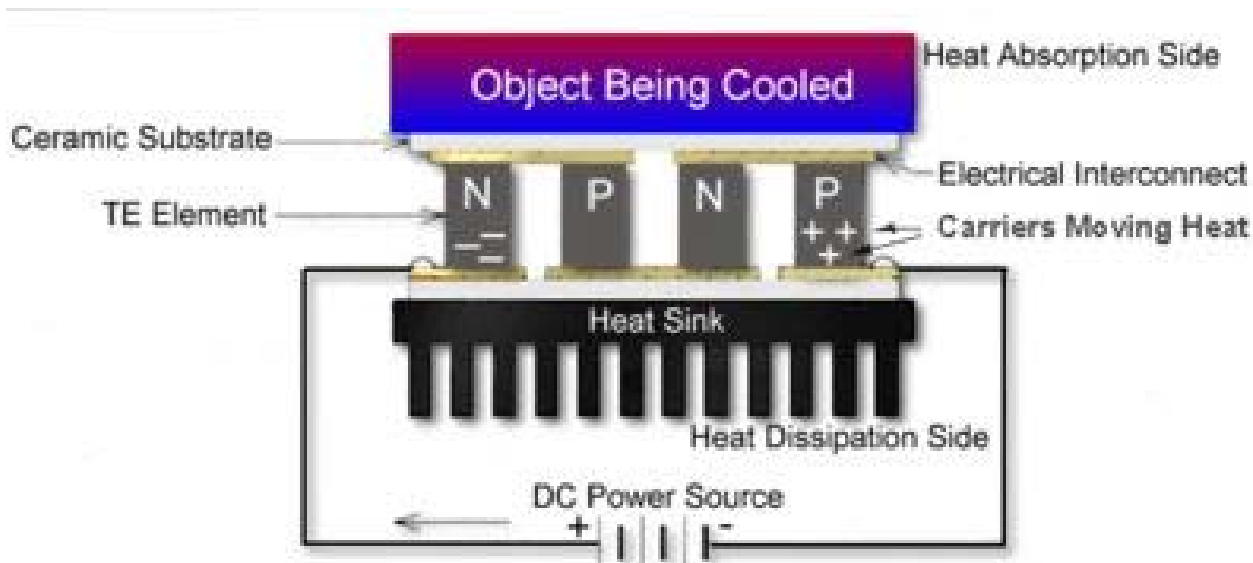
Kulcsszavak: termoelektromosság, bizmuttellurid, félvezető, egykristály, neutrondiffrakció

1. BEVEZETÉS

A termoelektromos félvezető ötvözeteket a modern technika egyre szélesebb körben alkalmazza miniatürizált laboratóriumi hűtőberendezések építésében és autonóm elektromos áramforrásként az űrkutatásban. A termoelektromos energiaátalakítók és hűtőkészülékek működése a Thomas Johann Seebeck (1821) és Jean Peltier (1834) által még a XIX. század első felében felfedezett, de sokáig csak technikai kuriózumként számon tartott termoelektromos hatásokon alapszik. A gyakorlati alkalmazások időszaka a XX. század második felében, az elektronika és a félvezetőtechnika rohamos fejlődésével szoros összefüggésben köszöntött be. A jelenleg legismertebb, kiváló termoelektromos tulajdonságokkal rendelkező anyagcsalád a bizmuttellurid alapú pszeudobináris ötvözetek csoportja. Jellemző tulajdonságuk az erősen asszimmetrikus rácsszerkezet, amelyben a bizmut antimonnal, a tellur pedig szelénnel helyettesíthető a rácstípus változása nélkül. Megfelelő irányítású egykristályok alkalmazása esetén az elektromos vezetőképesség kétszerese lehet a porkohászati eljárással előállított, hagyományos termoelektromos anyagokhoz viszonyítva, ezáltal az egykristályok anyagjellemzője, az ún. Z jósági tényező is jelentősen nagyobb értéket vesz fel [3].

2. A TERMO/ELEKTROMOS ANYAGOK ALKALMAZÁSI TERÜLETEI

A termoelektromos Peltier-elemek (modulok) olyan speciális eszközök, amelyek segítségével mozgó alkatrészek és gáznemű hűtőközeg nélküli hűtőgépek és hőszivattyúk készíthetők. Ennek olyan alkalmazások esetén van jelentősége, amikor a hagyományos hűtési eljárások (kompresszoros, abszorpciós) nem alkalmazhatók. Nagy előnyük a változatos geometriai elrendezések lehetősége, kis helyigény, az áramerősség változtatásával szabályozható hűtőkapacitás, megbízhatóság. A tápáram irányának megváltoztatásával fűtési üzemmódban is működtethetők. A termoelektromos hűtőkészülékek hatásfoka a kompresszoros és abszorpciós hűtőgépek hatásfoka között helyezkedik el, de erősen függ az általuk létrehozott hőmérsékletkülönbségtől. Hűtőkapacitásuk az 1-100 W tartományba esik, ezért nagyméretű ipari berendezések esetén nem alkalmazhatók. A felhasznált nagy tisztaságú félvezető anyagok magas előállítási költsége is az alkalmazásukat korlátozó tényező lehet.



1. ábra

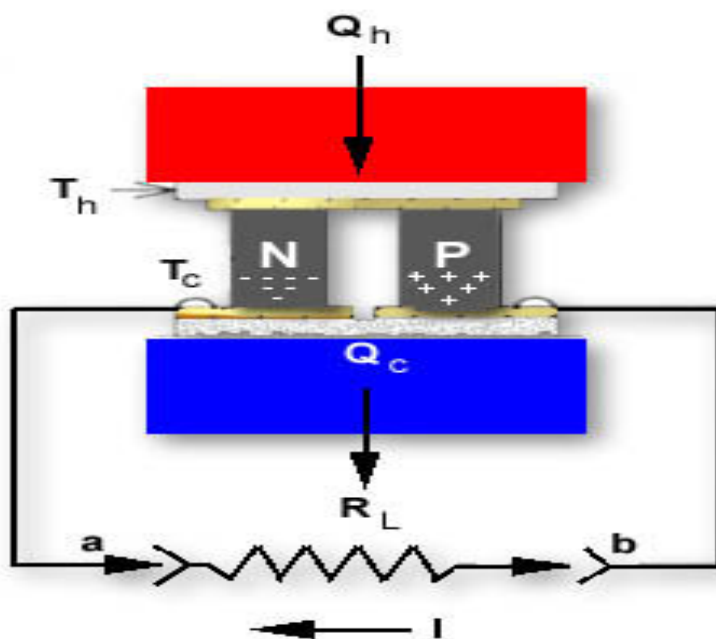
Termoelektromos Peltier hűtőmodul működési elve

Fontosabb alkalmazási területeik a következők [5]:

- Hűtőipar (háztartási kishűtőszekrények, ivóvíz és italhűtő készülékek, jégkockákat előállító készülékek, hordozható hűtőládák gépkocsik és motorcsónakok részére).
- Légkondicionáló és klímaberendezések járművek (tehergépkocsik, Diesel mozdonyok, tengeralattjárók) részére.
- Laboratóriumi műszertechnika (kishűtőszekrények, termosztátok, folyadékhűtők, fotoelektronsokszorozók, infravörös detektorok, bolométerek, lézerek, nukleáris detektorok hűtésére szolgáló készülékek).
- Orvosi műszertechnika (fogorvosi és sebészeti gyakorlatban használt eszközök hűtésére szolgáló készülékek).
- Elektronika, számítógépek (mikrotermosztátok, memóriaegységek és mikroprocesszorok hűtése).
- Biológia (mikroszkópasztalok, mikrotomok hűtése, PCR hűtők, ozmóméterek hűtése, fotométerek küvettahűtői, biológiai minták szállítására alkalmas hűtőkonténerek).
- Ipari folyamatokban használt hűtőkészülékek (gázanalizátorok, petróleumiipari termékek fagyáspontjának meghatározására szolgáló készülékek, üveggyártásban használt hűtőkészülékek, gázok harmatpontját meghatározó készülékek, vákuumszivattyúk gőzcsapdájának hűtésére szolgáló készülékek).

Romániában 1975–2000 között a kolozsvári ICPIAF Műszaki Tervező és Kutatóintézet kutatócsoportja foglalkozott a termoelektromos hűtés alkalmazási területeivel és több mint 30 termoelektromos hűtőkészülék tervezését, kivitelezését és kísérleti gyártását valósította meg. Ezek közül 4 készülékre romániai szabadalmat jegyeztek be [5].

A termoelektromos generátorok (a Seebeck-hatást hasznosító, hőenergiát elektromos energiává alakító berendezések) közül széles körben ismertek az iparban hőmérsékletmérésre használt hőelemek (pl. réz-konstantán, platina-platinaródium), valamint az űrkutatásban és a haditechnikában autonóm áramforrásként használható berendezések (pl. a Szaturnusz bolygó kutatásában fontos szerepet betöltő Voyager űrszonda elektromos energiaellátó egysége). Romániában is történtek próbálkozások a napenergiát hasznosító termoelektromos generátorok megépítésére és kísérleti üzemeltetésére a bukaresti ICPE Elektrotechnikai Kutatóintézet által irányított kutatási program keretében [4].



2. ábra

Termoelektromos generátor működési elve

3. A KRISTÁLYOSÍTÁSI ELJÁRÁS ÉS A HASZNÁLT BERENDEZÉS ISMERTETÉSE – KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

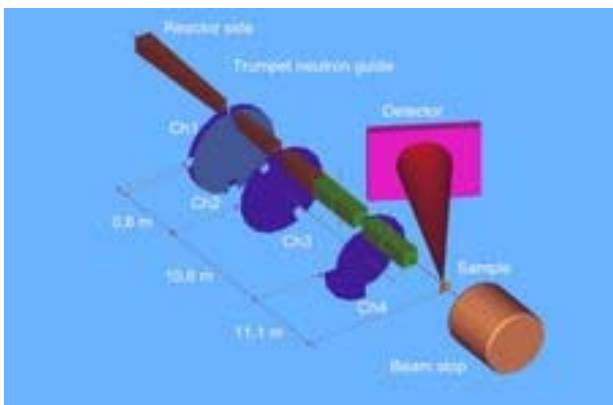
Jelen dolgozatunkban a Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetével és az űrtechnológiákra szakosodott miskolci ADMATIS – Advanced Materials for Space Kft. kutatócsoportjával közösen elvégzett kristálynövesztési kísérleteink eredményeit ismertetjük. A használt berendezés és az alkalmazott eljárás részletes leírása egy előző dolgozatunkban [8] található. Nagytisztaságú (6n), bizmuttellurid-antimontellurid alapanyagú, megfelelően szennyezett (dópol) P típusú pszeudobináris félvezető ötvözet kristályait növesztettük Bridgman-Stockbarger módszerrel, az automatikus vezérlésű hőmérsékleti paramétereket megvalósító, multifunkcionális Univerzális Sokzónás Kristályosító UMC-HT 54 típusú berendezés segítségével [1]. A kristályos mintákat kvarccsőbe zárt, megfelelő arányban kimért összetevők magas vákuumban (10^{-6} mbar) történő megolvasztása és programozott lehűtése útján állítottuk elő. A 25-1500 °C hőmérsékleti tartományban működő kemence hőmérsékleti zónáinak száma 24, a zónák szélessége 15 mm, a szükséges villamos teljesítmény < 2 kW. Az általunk használt minták összetétele a következő (P típusú ötvözet): $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (Pb dópolással). Az egykristály növesztés az egyirányú megszilárdulás elvén alapul, amelyet egyirányú hőelvonással valósítunk meg. A gyakorlatban a megszilárdulási front mozgási iránya párhuzamos a hőelvonás irányával, a front síkja pedig merőleges erre az irányra. Egykristályt a kristályosítási folyamat során alkalmazott hőmérsékleti gradiensnek és a megszilárdulási front mozgási sebességének megfelelő megválasztásával növeszthetünk. A kristályosítási folyamat főbb hőmérsékleti paraméterei a 7 lépésből álló ciklus során a következők voltak (P típusú minta esetében): 1. lépés: felfűtés 750 °C-ra, 100K/h sebességgel, 2. lépés: hőntartás 86400s ideig, 3. lépés: lehűtés 650 °C-ra, 4. lépés: hőntartás 3600s ideig, 5. lépés: profil megvalósítása a 19-től a 23. zónáig, 3 K/mm gradienssel, 6. lépés: profil mozgatása (növesztés) 2 mm/h sebességgel, 180 mm, 7. lépés: lehűtés 50K/h sebességgel.



3. ábra
A kristályosítás során előállított P típusú minták

4. AZ ELŐÁLLÍTOTT KRISTÁLYOK JELLEMZÉSE A NEUTRONDIFFRAKCIÓ MÓDSZERÉVEL

A kristályosítási eljárás során előállított minták krisztallográfiai analízisét a következő módszerekkel végeztük: pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) és röntgendiffrakciós eljárással a Laue módszerrel (XRD). A vizsgálatok színhelye: a Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézete és a Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Anyagfizikai Tanszéke [2]. A Laue-felvételek kiértékelése útján megállapítható, hogy sikerült P típusú egykristályokat növeszteni. A kristályszerkezet további vizsgálatát a MTA Budapesti Szilárdtest Fizikai és Optikai Kutatóintézetben neutrondiffrakciós eljárással, a repülési idő meghatározására szolgáló TOF (time of flight) diffraktométerrel (4. ábra) végeztük. A termikus neutronok a KFKI 10 MW teljesítményű kutatóreaktorában keletkeznek (5. ábra) és a TOF mérőcsarnokba bevezetve a diffraktométerbe kerülnek.



4. ábra
A TOF diffraktométer elvi vázlatja

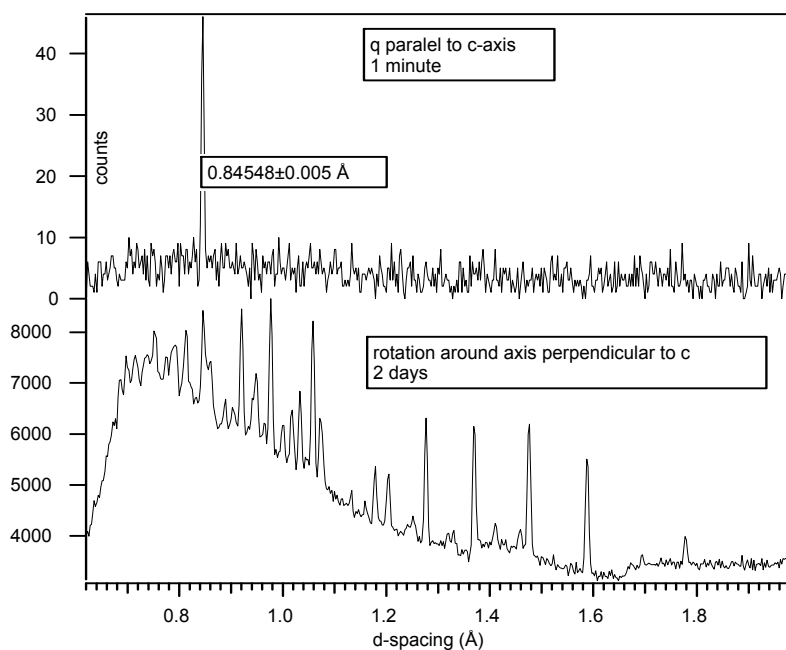


6. ábra
A TOF mérőcsarnok képe



5. ábra
A KFKI 10 MW teljesítményű reaktora

A diffraktometriás mérés hátraszórással készült, azaz a bejövő és reflektált neutronok hullámszámvektora csaknem merőleges a diffraktáló síkra. A P típusú minta diffrakciós spektruma a 7. ábrán látható és azt bizonyítja, hogy a minta egykristály szerkezetű.



7. ábra
A P típusú termoelektromos kristály diffrakciós spektruma

5. KÖVETKEZTETÉSEK

A kísérleteink során előállított kristályok vizsgálata eredményeképpen megállapítást nyert, hogy a P típusú minták egykristály szerkezetűek. A minták termoelektromos paraméterei lényegesen jobbak, mint a hasonló összetételű, de random irányítású, pormetallurgiai eljárás során előállított polikristályos minták esetében mért paraméterek [7]. Az általunk kidolgozott módszerrel előállított kristályok az irányítottság meghatározása és szelektálás után alkalmasak termoelektromos hűtőmodulokba való beépítésre.

SZAKIRODALOM

- [1] Bárczy, P. (2001): Universal multizone crystallizator (UMC) – novel challenges and results, *Vacuum 61*, p.419-425.
- [2] Gubicza, J. – Zsoldos, L (2001): Szilárdtestfizikai mérések –Röntgendiffrakció, *ELTE Anyagfizikai Tanszék, Egyetemi jegyzet*, p.1-31.
- [3] Rowe D..M. ed. (1995).: CRC Handbook of Thermoelectricity, *Boca Raton, U.S.A.*.
- [4] Vallasek, I.(2003): Termoelektromos generátorok, *EME Természettudományi Szakosztály Konferenciája, Kolozsvár*, p. 42.
- [5]. Vallasek, I.(2005): A termoelektromos Peltier hűtőmodulok és technikai alkalmazásai, *A Magyar Tudomány Napja Erdélyben, EME Konferencia, Kolozsvár*, p.30-31.
- [6] Vallasek, I. – Roósz, A. – Veres, Zs. – Szőke, J. – Szirovicza, P. - Zsoldos, L. (2009): Termoelektromos félvezető egykristályok előállítása és vizsgálata, *EMT-BKF Konferencia, Máramarossziget*
- [7] Vallasek, I. – Veres, Zs. – Roósz, A. – Szőke, J. – Szirovicza, P. – Bárczy, P. (2009): Production of Single Crystal Thermoelectric Bismuth Telluride Alloys, *Material Science Forum*, vol. 659, p. 263-268.
- [8] Vallasek, I. – Veres, Zs. – Roósz, A. – Szőke, J. – Szirovicza, P. – Bárczy, P. (2010): Termovillamos bizmuttellurid alapú ötvözetek egykristályainak előállítása és jellemzése, *EMT-OGÉT Konferencia, Nagybánya*, p.460-462.
- [9] Káli, Gy. – Sánta, Zs.. – Bleif, H. J. – Mezei, F. – Rosta, L. – Szalók, M. (2007): Installation of the high Resolution TOF Diffractometer at the Budapest Research Reactor, *Z. Kristallogr. Suppl.* 26. p.165-170.