

Іванова Л. Д.¹, Молоканов В. В.¹, Крутілін А. В.¹, Умнов П. П.¹,
Умнова Н. В.¹, Урюпін О. Н.², Шабалдін А. А.²

¹Федеральна державна бюджетна установа науки Інститут металургії й матеріалознавства
ім. О. О. Байкова Російської академії науки
Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія;

²Федеральна державна бюджетна установа науки Фізико-технічний інститут
ім. А. Ф. Йоффе Російської академії наук,
вул. Політехнічна, 26, Санкт-Петербург, Росія

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ТЕЙЛОРА – УЛІТОВСЬКОГО ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ Й СУРМИ

Досліджено умови одержання провідників твердого розчину телуриду вісмуту й сурми в скляній оболонці методом Тейлора-Улітовського. Вивчено вплив матеріалів оболонки (сортів скла) і швидкості витяжки на процес формування проводів різних діаметрів. Установлено оптимальні умови одержання протяжних проводів (до 1 м) з діаметром жили від 100 до 250 мкм і стабільними по довжині геометричними параметрами. Структуру зламів проводів було досліджено за допомогою растрової електронної мікроскопії. Виміряно коефіцієнт Зеебека в інтервалі температур 70 - 420 К залежно від діаметра провідника. Показано перспективу використання методу Тейлора-Улітовського для одержання досить тонких віток мікроохолоджувачів, які не можна вирізати з матеріалів, застосовуваних в даний час.

Ключові слова: метод Тейлора – Улітовського, мікропровідники, твердий розчин телуридів вісмуту й сурми, коефіцієнт Зеебека.

The aim of the paper is to investigate the conditions for obtaining the wires of bismuth and antimony telluride solid solution in glass covered by Ulitovski-Taylor method. The influence of coating materials (kind of glass cover), and drawing speed on the formation of nucleus of different diameters was investigated. The optimal conditions for obtaining extended wire (to 1 m) with a diameter of core 100 to 250 microns and stable geometries in length were determined. The structure of fractures the wires was investigated using scanning electron microscopy. Seebeck coefficient measured in the temperature range 70 – 420 K, depending on the wire diameter. The prospect of using the method of Taylor-Ulitovski for sufficiently thin branches microcoolers that can not be cut from the used materials was shown.

Key words: Ulitovski-Taylor method, microwires, solid solution of bismuth and antimony telluride, the Seebeck coefficient.

Вступ

Термоелектричні перетворювачі енергії в наш час мають широке застосування в цілому ряді галузей науки й техніки. Особливо актуальною є задача підвищення ефективності термоелектричних пристроїв. Нині великий інтерес маємо до дослідження можливості значного збільшення термоелектричної ефективності матеріалів за рахунок їх наноструктурування. Термоелектричні матеріали на основі нанопорошків перебувають у стадії наукових розробок як у нашій країні, так і за кордоном. Теорія прогнозує збільшення ZT нанорозмірного термоелектричного матеріалу до 3.5 тільки в тому випадку, якщо розміри зерен будуть менші 10 нм [1]. Дотепер об'ємні термоелектричні матеріали з

розмірами зерна на рівні одиниць нанометрів ще не отримані. Є експериментальні роботи, в яких представлені дані про матеріали з дрібнодисперсною структурою, для яких ZT досягає значень 1.2 – 1.5 [2,3]. У літературі наводяться дані про одержання мікропровідників у скляній ізоляції методом Тейлора – Улітовського на основі Bi й Bi_2Te_3 [4 – 7]. Вказується на можливість одержання в таких структурах значного збільшення термоелектричної ефективності матеріалу. У багатьох випадках потрібні мікроохолоджувачі з розміром віток менше сотень мікрон. Тому з розробкою нових типів мікроохолоджувачів можуть становити інтерес мікропровідники на основі твердих розчинів халькогенідів вісмуту й сурми p - і n -типів провідності з досить високою термоелектричною ефективністю.

Мета роботи – розробити умови одержання твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ у вигляді провідників у скляній оболонці, використовуючи метод Тейлора-Улітовського.

Одержання твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ методом Тейлора- Улітовського

Цей метод полягає в тому, що поміщений у скляну трубку матеріал розплавляється й разом з оболонкою, що розм'якшується, витягається з певною швидкістю. Схема одержання мікропровідників показана на рис.1.

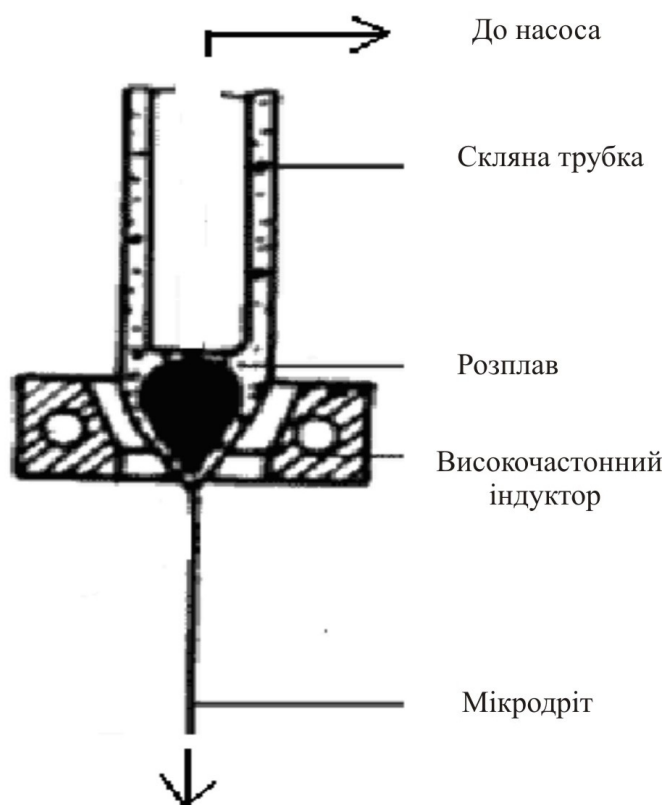


Рис.1. Схема одержання тонких провідників у скляній оболонці з розплаву методом Тейлора-Улітовського

Як вихідний матеріал використали монокристал твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, вирощений методом Чохральського [8]. Температура плавлення цього матеріалу становила $610^{\circ}C$. Монокристал мав добре виражену шарувату кристалічну структуру, характерну для матеріалів зі структурою тетрадиміту. Відкол цього монокристала показано на рис. 2. Добре видно площини спайності, які розташовуються перпендикулярно головній кристалографічній вісі c .

У пропонованій роботі під час проведення експериментів застосовували скляні трубки, виготовлені з різних сортів скла: силікатне, молібденове, боратне (пірексне) з різними температурами розм'якшення від 500 до 750⁰С.

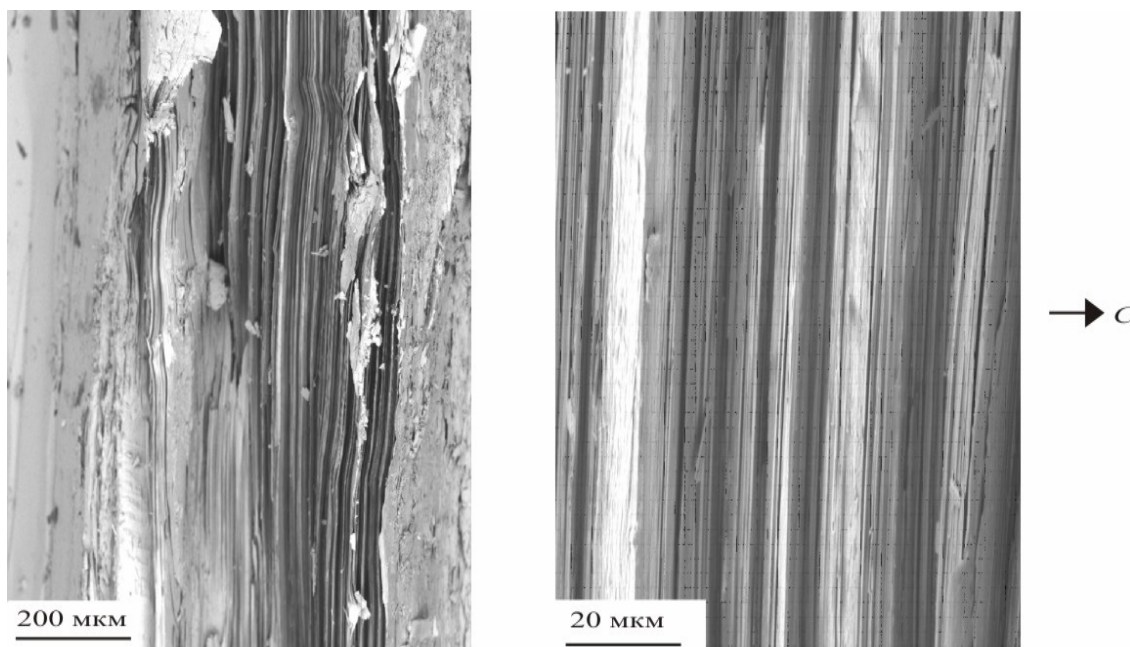


Рис. 2. Видгал відгалу вихідного монокристалу $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, отриманий на РЕМ з різним збільшенням.

Характерний вигляд отриманих провідників термоелектричного матеріалу з оболонкою із цих стекл показаний на рис. 3 а, в. Було встановлено, що з використанням трубок з легкоплавкого силікатного скла з температурою розм'якшення 500 – 580⁰С, що володіють низькою термостійкістю, відбувається розтріскування скляної оболонки на зразках провідника (рис. 3 а). Більш термостійкими є молібденове й пірексне скло (рис. 3 б). Однак для одержання провідників у трубках із цих стекл необхідно перегрівати розплав до температур 950 – 1100⁰С. У даній роботі температуру розплаву підтримували ~ 950⁰С. Як було встановлено надалі, такий перегрів приводив до випаровування телуру й зміни сполуки матеріалу провідника, у порівнянні з вихідним матеріалом, тому що процес проводили не із замкнутого об'єму.

Досліджували вплив швидкості витяжки на процес формування провідників різних діаметрів. Отримано матеріал в оболонці з пірексного й молібденового скла з діаметром жили від 2 мм до 0.1 мм довжиною до 1 м. Дослідження, проведені на растровому електронному мікроскопі, показали, що поверхня матеріалу, що прилягає до скла, гладка, блискуча, без видимих дефектів (рис. 2 б). Встановлено, що зразки провідників з діаметром жили від 100 до 250 мкм зберігають циліндричну форму (рис. 3 а, в) зі швидкостями витяжки від 1 м/с до 0.05 м/с. Злами жил мають спрямовану кристалічну шарувату структуру з добре вираженими площинами спайності, характерними для цих матеріалів (рис. 3 г,д). Подальше зменшення швидкості витяжки (менше 0.05 м/сек) приводить до перекручування перетину жили – діаметр приймає форму еліпса (рис.3 е).



Рис. 3. Провідники (а,в) і злами (б,г,д,е) $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ у скляній оболонці: молибденове скло (а,б), пірекс(в,г,д,е). Швидкості витяжки 0.1 м/с (а,б,в,г,д), 0.03 м/с (е)

Коефіцієнт Зесбека провідників

Відомо, що одним з найбільш інформативних показників для термоелектричних матеріалів є коефіцієнт Зесбека. Цей параметр не залежить від геометрії зразка й за його величиною можна судити про концентрацію носіїв струму у вимірюваному матеріалі. У Санкт-Петербурзі було розроблено експериментальну установку для вимірювання коефіцієнта Зесбека квантово-розмірних нанопровідників в інтервалі температур 80-400 К відносним методом [9]. Виміри проводяться у

вакуумній камері. Як еталон використовується калібрований константан. Різниця температур створюється тепловим потоком від джерела світла, що попадає на приймач теплового випромінювання. Вимірювання температурної залежності коефіцієнта Зеебека досліджуваного об'єкта проводиться одночасно з вимірюванням коефіцієнта Зеебека еталона. Точність вимірювання у всьому інтервалі температур оцінюється в 12 %.

На рис.4 показані температурні залежності коефіцієнта Зеебека для провідників різного діаметра (розміри діаметрів провідників подано разом зі скляною оболонкою) і монокристалу, що використали як вихідний зливоч. Отримані результати зіставлені з даними зміни абсолютним методом коефіцієнта Зеебека в цьому інтервалі температур цього монокристалу (рис.4, крива 4).

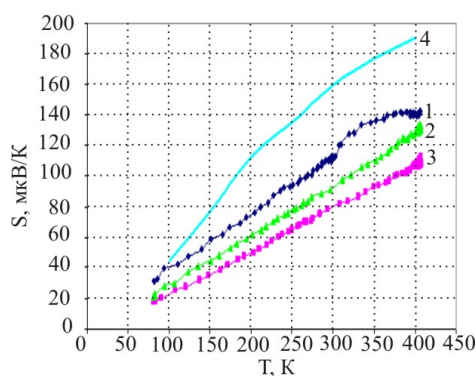


Рис.4. Температурні залежності коефіцієнта Зеебека для провідників у скляній оболонці $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$; зовнішній діаметр 0.2 мм (1), 0.3 мм (2), 0.4 мм (3) і вихідного зливка (4)

Було встановлено, що значення коефіцієнта Зеебека провідників менші, ніж у вихідного монокристалу у всьому інтервалі температур. Причому, більш тонкому провіднику (зовнішній діаметр 200 мкм, крива 1) відповідають більші значення коефіцієнта Зеебека. Відзначений ефект може бути обумовлений дією сильних напруг, створюваних скляною оболонкою [6,10]. З іншого боку відомо, що величина коефіцієнта Зеебека залежить від ступеня відхилення складу матеріалу від стехіометричного в бік браку телуру. При цьому сполуку твердого розчину, звичайно використовуваного у виробі, можна подати у вигляді $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}$ ($0.005 \leq x \leq 0.08$), причому в області розчинності телуру (~ 0,2 ат. %), концентрація носіїв заряду може змінюватися кілька разів і відповідно можлива зміна коефіцієнта Зеебека за кімнатної температури від 80 до 220 мкВ/К [11]. Тому зі збільшенням ступеня відхилення сполуки твердого розчину у бік зменшення телуру відбувається збільшення концентрації носіїв й відповідно зменшення коефіцієнта Зеебека. Досліди з формування дротів проводилися при відкритій поверхні розплаву, з якої випаровувалися летучі компоненти. Для розм'якшення скла розплав перегрівали до температури ~ 950⁰С, у той час як температура плавлення зливка ~ 610⁰С. Саме тому термоелектричні матеріали у вигляді провідників у скляній оболонці мали більш високу концентрацію носіїв струму й відповідно нижчий коефіцієнт Зеебека, ніж вихідний монокристал.

Для одержання матеріалів з більш низькою концентрацією носіїв необхідно ввести корективи в технологію ведення процесу, що забезпечують відповідність заданій сполуці й враховують дії напруг, створюваних скляною оболонкою.

Висновки

Задача одержання віток для мікроохолоджувачів розв'язувалась шляхом використання методу Тейлора – Улітовського із застосуванням варіанту примусової витяжки розплаву, аналогічного

відомому способу одержання скловолокна. Досліджено вплив матеріалів оболонки й швидкостей витяжки на процеси формування твердого розчину $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Встановлено оптимальні умови одержання досить протяжних провідників (1м) стійкої форми з діаметром жили від 100 до 250 мкм. Отримано провідники з коефіцієнтом Зеебека від 100 до 140 мкВ/К за 400 К.

Для одержання відповідності сполуки жил сполуці вихідного зливка необхідно забезпечити формування провідників в закритому об'ємі розплаву.

Робота виконана за фінансової підтримки РФФИ проект № 13-08-00041 а.

Література

1. Hicks L.D., Harman T.C., Dresselhaus M.S. Use of Quantum-well Superlattices to obtain a High Figure of Merit from Nonconventional Thermoelectric Materials // Appl. Phys. Lett. – V.63. – N 23.– 1993. – P.3230–3232.
2. Poudel B., Hao Q., Ma Yi., Lan Y.C., Minnich A., Yu Bo, Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X.Y., Lui Y.M., Dresselhaus M.S., Chen G.G., Ren Z. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys// Science. – V.320. – N 5876. – 2008. – P.634-638.
3. Xie W., Tang X., Yan Y., Tritt T. Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-spun BiSbTe Alloys // J. Appl. Phys. – V.94. – 2009. – P. 102111/1-3.
4. Николаева А. А., Конопко Л.А., Цуркан А.К., Ботнарь О.В Анизотропия термоэлектрических свойств нанонитей Bi и $Bi-Sn$ для термоэлектрических приложений / А.А. Николаева, Л.А.Конопко, А.К. Цуркан, О.В. Ботнарь // Металлофиз. и новые технологии. 2011 – Т. 33. – № 1. – С.77-85.
5. Меглей Д. Микротермопара из бифилярных микропроволок на основе термоэлектрических материалов Bi_2Te_3 / Д. Маглей, М.Данту, С. Дону, А.Руссу // Термоэлектричество 2009 – № 2. – С.65.
6. Попов И.А. Термоэлектрической добротности тонких нитей $Bi_{1-x}Sb_x$ при упругом растяжении в магнитном поле / И.А. Попов, П.П. Будюл, Е.Ф. Молошник, О.В. Ботнарь // Термоэлектричество 2008 – № – С.38-48.
7. Shiota I., Kohri H., Kato M., Ohsugi I.J. Fine Bi_2Te_3 wires fabricated by glass sealed melt spinning // International Conference on Thermoelectrics.- 2006. – P.247-251.
8. Иванова Л.Д. Монокристаллы твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы p -типа проводимости, предназначенные для охлаждения до $T < 150$ К / Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина // Неорганические материалы. 2001 – Т. 37. – № 2. – С.199–202.
9. Урюпин О.Н. Методика измерения коэффициента термоЭДС квантовых полупроводниковых проволоч / О.Н. Урюпин, А.А. Шабалдин // Термоэлектрики и их применение. – Санкт-Петербург. – 2006. – С.346–350.
10. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ / П.П. Умнов, Н.В. Куракова, Ю.С. Шалимов, М.И. Петржик [и др.] // Перспективные материалы. – 2009 – №1 – С. 79 -85.
11. Абрикосов Н.Х. Отклонение твердого раствора от стехиометрического разреза $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ в области состава $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Бангина, Л.А. Колomoец, Н.В. Джамашвили // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977 – Т.13. – №5 – С.827–829.

Надійшла до редакції 22.07.2013