

**Иванова Л.Д.<sup>1</sup>, Молоканов В.В.<sup>1</sup>, Крутилин А.В.<sup>1</sup>, Умнов П.П.<sup>1</sup>,  
Умнова Н.В.<sup>1</sup>, Урюпин О.Н.<sup>2</sup>, Шабалдин А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Ленинский просп., 49, Москва, 119991, Россия;

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, Россия

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ТЕЙЛОРА-УЛИТОВСКОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ТЕЛЛУРИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ**

*Исследованы условия получения проводов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы в стеклянной оболочке методом Тейлора-Улитовского. Изучено влияние материалов оболочки (сорта стекла) и скорости вытяжки на процесс формирования проводов различных диаметров. Установлены оптимальные условия получения протяженных проводов (до 1 м) с диаметром жилы от 100 до 250 мкм и стабильными по длине геометрическими параметрами. Структура изломов проводов была исследована с помощью растровой электронной микроскопии. Измерен коэффициент Зеебека в интервале температур 70 – 420 К в зависимости от диаметра провода. Показана перспектива использования метода Тейлора-Улитовского для получения достаточно тонких ветвей микроохлаждителей, которые нельзя вырезать из материалов, применяемых в настоящее время.*

**Ключевые слова:** метод Улитовского-Тейлора, микропровода, твердый раствор теллуридов висмута и сурьмы, коэффициент Зеебека.

*Conditions for producing glass-coated wires of bismuth and antimony telluride solid solution using the Taylor-Ulitovsky method have been investigated. The influence of coating materials (the type of glass) and drawing rate on the process of formation of wires of different diameter has been studied. The optimal conditions for producing extended wires (up to 1 m) with the core diameter from 100 to 250  $\mu\text{m}$  and stable in length geometrical parameters have been established. The structure of wire breaks has been investigated through use of scanning electron microscopy. The Seebeck coefficient has been measured in the range of temperatures 70 to 420 K as a function of wire diameter. The outlook for using the Taylor-Ulitovsky method to produce rather thin legs of microcoolers that cannot be cut of currently employed materials has been shown.*

**Key words:** Taylor-Ulitovsky method, microwires, solid solution of bismuth and antimony tellurides, Seebeck coefficient.

### **Введение**

Термоэлектрические преобразователи энергии в настоящее время находят широкое применение в целом ряде областей науки и техники. Особенно актуальной является задача повышения эффективности термоэлектрических устройств. В настоящее время большой интерес

возник к исследованию возможности значительного увеличения термоэлектрической эффективности материалов за счет их наноструктурирования. Термоэлектрические материалы на основе нанопорошков находятся в стадии научных разработок как в нашей стране, так и за рубежом. Теория предсказывает увеличение  $ZT$  наноразмерного термоэлектрического материала до 3.5 только в том случае, если размеры зерен будут меньше 10 нм [1]. До настоящего времени объемные термоэлектрические материалы с размерами зерна на уровне единиц нанометров еще не получены. Есть экспериментальные работы, в которых представлены данные о материалах с мелкодисперсной структурой, для которых  $ZT$  достигает значений 1.2 – 1.5 [2, 3]. В литературе приводятся данные о получении микропроводов в стеклянной изоляции методом Тейлора-Улитовского, на основе  $Bi$  и  $Bi_2Te_3$  [4-7]. Указывается на возможность получения в таких структурах значительного увеличения термоэлектрической эффективности материала. В ряде случаев требуются микроохладители с размером ветвей меньше сотен микрон. Поэтому при разработке новых типов микроохладителей могут представлять интерес микропровода на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы  $p$ - и  $n$ -типов проводимости с достаточно высокой термоэлектрической эффективностью.

Цель работы – разработать условия получения твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  в виде проводов в стеклянной оболочке, используя метод Тейлора-Улитовского.

### Получение твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ методом Тейлора-Улитовского

Данный метод заключается в том, что помещенный в стеклянную трубку материал расплавляется и вместе с оболочкой, которая размягчается, вытягивается с определенной скоростью. Схема получения микропроводов показана на рис. 1.

В качестве исходного материала использовали монокристалл твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , выращенный по методу Чохральского [8]. Температура плавления этого материала составляла 610 °С. Монокристалл имел хорошо выраженную слоистую кристаллическую структуру, характерную для материалов со структурой тетрадимита. Скол этого монокристалла представлен на рис. 2. Хорошо видны плоскости спайности, которые располагаются перпендикулярно главной кристаллографической оси  $c$ .

В данной работе при проведении экспериментов применяли стеклянные трубки, изготовленные из различных сортов стекла: силикатное, молибденовое, боратное (пирексное) с разными температурами размягчения от 500 до 750 °С. Характерный вид полученных проводов термоэлектрического материала с оболочкой из этих стекол показан на рис. 3 а, в. Было установлено, что при использовании трубок из легкоплавкого силикатного стекла с температурой размягчения 500 – 580 °С, обладающих низкой термостойкостью, происходит растрескивание стеклянной оболочки на образцах провода (рис. 3 а). Более термостойкими являются молибденовое и пирексное стекла (рис. 3 б). Однако для получения проводов в трубках из этих стекол необходимо перегревать расплав до температур 950 – 1100 °С. В данной работе температуру расплава поддерживали ~ 950 °С. Как

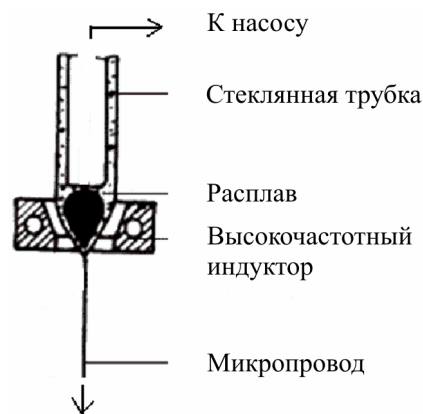


Рис. 1. Схема получения тонких проводов в стеклянной оболочке из расплава методом Тейлора-Улитовского.

было установлено в дальнейшем, такой перегрев приводил к испарению теллура и изменению состава материала провода, по сравнению с исходным материалом, так как процесс проводили не из замкнутого объема.

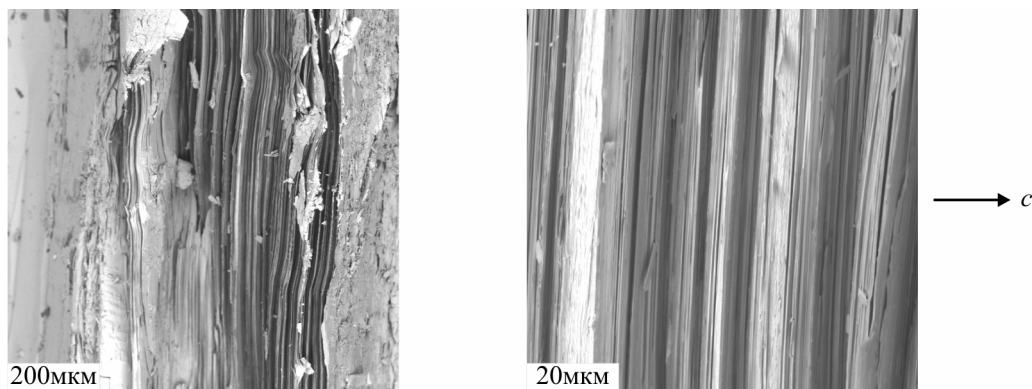


Рис. 2. Вид скола исходного монокристалла  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , полученный на РЭМ при разном увеличении.

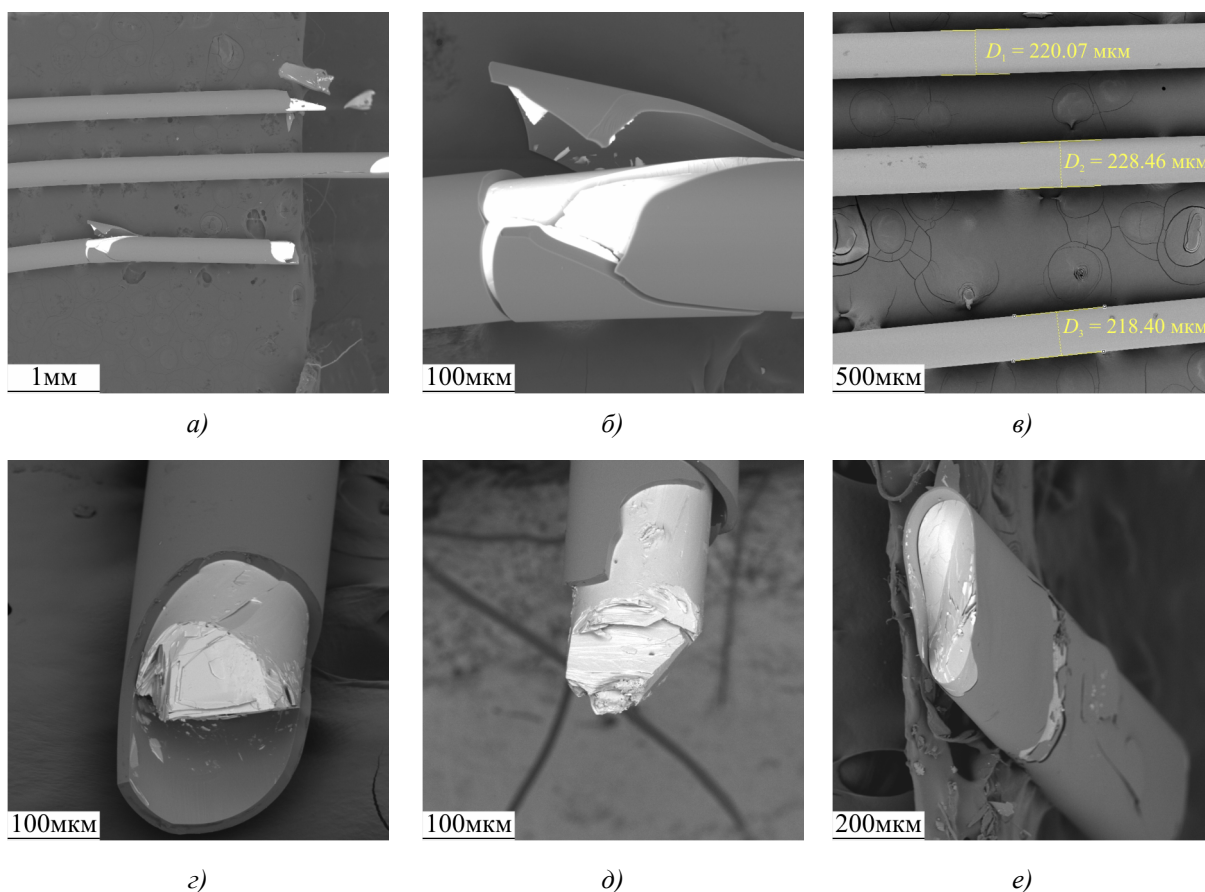


Рис. 3. Провода (а, в) и изломы (б, г, д, е)  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  в стеклянной оболочке: молибденовое стекло (а, б), пирекс (в, г, д, е). Скорости вытяжки 0.1 м/с (а, б, в, г, д), 0.03 м/с (е).

Исследовали влияние скорости вытяжки на процесс формирования проводов различных диаметров. Получены провода материала в оболочке из пирексного и молибденового стекол с диаметром жилы от 2 мм до 0.1 мм длиной до 1 м. Исследования, проведенные на растровом

электронном микроскопе, показали, что поверхность материала, прилегающего к стеклу, гладкая, блестящая, без видимых дефектов (рис. 3 б). Установлено, что образцы проводов с диаметром жилы от 100 до 250 мкм сохраняют цилиндрическую форму (рис. 3 а, в) при скоростях вытяжки от 1 м/с до 0.05 м/с. Изломы жил имеют направленную кристаллическую слоистую структуру с хорошо выраженными плоскостями спайности, характерную для этих материалов (рис. 3 з, д). Дальнейшее уменьшение скорости вытяжки (меньше 0.05 м/сек) приводит к искажению сечения жилы – диаметр принимает форму эллипса (рис. 3 е).

### Коэффициент Зеебека проводов

Известно, что одним из наиболее информативных показателей для термоэлектрических материалов является коэффициент Зеебека. Этот параметр не зависит от геометрии образца и по его величине можно судить о концентрации носителей тока в измеряемом материале. В Санкт-Петербурге была разработана экспериментальная установка для измерения коэффициента Зеебека квантово-размерных нанопроволок в интервале температур 80 – 400 К относительным методом [9]. Измерения проводятся в вакуумной камере. В качестве эталона используется калиброванный константан. Разность температур создается тепловым потоком от источника света, попадающим на приемник теплового излучения. Измерение температурной зависимости коэффициента Зеебека исследуемого объекта проводится одновременно с измерением коэффициента Зеебека эталона. Точность измерений во всем интервале температур оценивается в 12 %.

На рис. 4 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека для проводов различного диаметра (размеры диаметров проводов представлены вместе со стеклянной оболочкой) и монокристалла, который использовали в качестве исходного слитка. Полученные результаты сопоставлены с данными измерения абсолютным методом коэффициента Зеебека в этом интервале температур этого монокристалла (рис. 4, кривая 4).

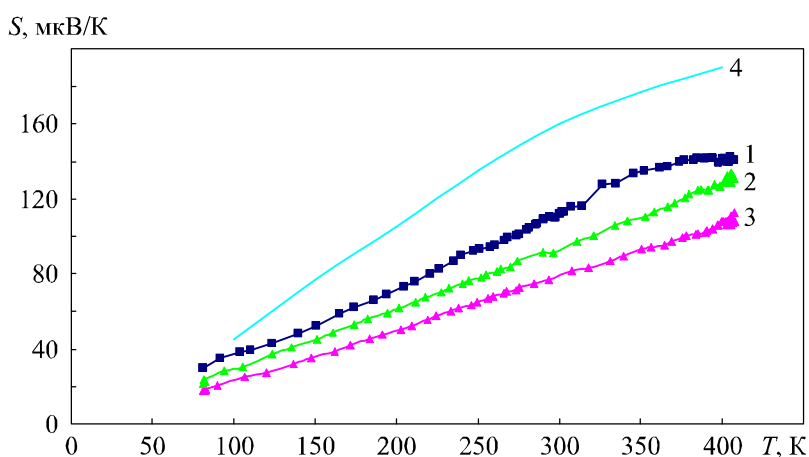


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для проводов в стеклянной оболочке  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ ; внешний диаметр 0.2 мм (1), 0.3 мм (2), 0.4 мм (3) и исходного слитка (4).

Было установлено, что значения коэффициента Зеебека проводов меньше, чем у исходного монокристалла во всем интервале температур. Причем, более тонкому проводу (внешний диаметр 200 мкм, кривая 1) отвечают более высокие значения коэффициента Зеебека. Отмеченный эффект может быть обусловлен действием сильных напряжений, создаваемых

стеклянной оболочкой [6, 10]. С другой стороны известно, что величина коэффициента Зеебека зависит от степени отклонения состава материала от стехиометрического состава в сторону недостатка теллура. При этом состав твердого раствора, обычно используемого в изделиях, можно представить в виде  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}$  ( $0.005 \leq x \leq 0.08$ ), причем в области растворимости теллура ( $\sim 0.2$  ат. %) концентрация носителей заряда может меняться в несколько раз и, соответственно, возможно изменение коэффициента Зеебека при комнатной температуре от 80 до 220 мкВ/К [11]. Поэтому при увеличении степени отклонения состава твердого раствора в сторону уменьшения теллура происходит увеличение концентрации носителей и, соответственно, уменьшение коэффициента Зеебека. Опыты по формированию проволок проходили при открытой поверхности расплава, с которой испарялись летучие компоненты. Для размягчения стекла расплав перегревали до температуры  $\sim 950$  °С, в то время как температура плавления слитка  $\sim 610$  °С. Именно поэтому термоэлектрические материалы в виде проводов в стеклянной оболочке имели более высокую концентрацию носителей тока и, соответственно, более низкий коэффициент Зеебека, чем исходный монокристалл.

Для получения материалов с более низкой концентрацией носителей необходимо ввести коррективы в технологию ведения процесса, обеспечивающих соответствие заданному составу и учитывающих действие напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой.

## Выводы

Задача получения ветвей для микроохладителей решалась путем использования метода Тейлора-Улитовского, применяя вариант принудительной вытяжки расплава, аналогичный известному способу получения стекловолокна. Исследовано влияние материалов оболочки и скоростей вытяжки на процессы формирования жил твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ . Установлены оптимальные условия получения достаточно протяженных проводов (до 1 м) устойчивой формы с диаметром жилы от 100 до 250 мкм. Получены провода с коэффициентом Зеебека от 100 до 140 мкВ/К при 400 К.

Для получения соответствия состава жил составу исходного слитка необходимо обеспечить формирование проводов при закрытом объеме расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 13-08-00041 а.

## Литература

1. L.D. Hicks, T.C. Harman, and M.S. Dresselhaus, Use of Quantum-Well Superlattices to Obtain a High Figure of Merit from Nonconventional Thermoelectric Materials, *Appl. Phys. Lett.* 63 (23), 3230 – 3232 (1993).
2. B. Poudel, Q. Hao, Yi Ma, Y.C. Lan, A. Minnich, Bo Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, Y.M. Lui, M.S. Dresselhaus, G.G. Chen, and Z. Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science* 320 (5876), 634 – 638 (2008).
3. W. Xie, X. Tang, Y. Yan, and T. Tritt, Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-spun BiSbTe Alloys, *J. Appl. Phys.* 94, 102111/1-3 (2009).
4. Николаева А.А. Анизотропия термоэлектрических свойств нанонитей  $Bi$  и  $Bi-Sn$  для термоэлектрических приложений / А.А. Николаева, Л.А. Конопко, А.К. Цуркан, О.В. Ботнар / *Металлофиз. и новые технологии.* – 2011. – Т. 33., № 1. – С. 77 – 85.

5. Меглей Д. Микротермопара из бифилярных микропроволоок на основе термоэлектрических материалов  $Bi_2Te_3$  / Д. Меглей, М. Данту, С. Дону, А. Руссу // Термоэлектричество. – 2009. – № 2. – С. 65 – 69.
6. Попов И.А. Повышение 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. – № 2. – С. 38 – 48.
7. I. Shiota, H. Kohri, M. Kato, and I.J. Ohsugi, Fine  $Bi_2Te_3$  Wires Fabricated by Glass Sealed Melt Spinning, *Proc. 25<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics* (2006), pp. 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 проволок / 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  $Bi_{0.5}Si_{1.5}Te_3$  / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.А. Коломоец, Н.В. Джамашвили // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т. 13, № 5. – С. 827 – 829.

Поступила в редакцию 22.07.2013.