

## МАТЕРИАЛЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТЕЙЛОРА-УЛИТОВКОГО

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

<sup>1</sup>ИМЕТ А.А.Байкова, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФТИ А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург Россия  
E-mail: ivanova@imet.ac.ru

В данной работе исследованы условия получения проводов твердого раствора теллурида висмута и сурьмы *p*-типа проводимости в стеклянной оболочке методом Тейлора-Улитовского. В литературе [1–4] приводятся данные о получении этим методом микропроводов на основе  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и указывается на возможность получения в таких структурах значительного увеличения термоэлектрической эффективности. Кроме того, значительный интерес, могут представлять термоэлектрические материалы в виде тонких проводов для тех задач микроэлектроники, когда требуются микроохладители с размером ветвей меньше десятков микрон, которые пока невозможно получить с помощью других методов. Сведения об использовании подобных проводов для изготовления микроохладителей в литературе отсутствуют.

Примененный в работе метод заключается в том, что помещенный в стеклянную трубку материал расплавляется и вместе с оболочкой, которая размягчается, вытягивается с определенной скоростью (рис.1).

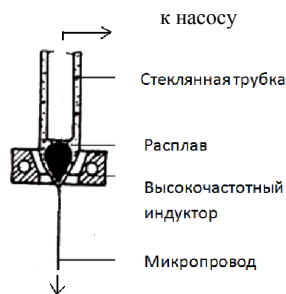


Рис.1. Схема получения из расплава тонких проводов в стеклянной оболочке методом Тейлора-Улитовского

В качестве исходных материалов использовали монокристалл твердого раствора  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , выращенный по методу Чохральского, и слиток этого твердого раствора, содержащий 2 вес.% избыточного теллура, по отношению к стехиометрическому составу [5]. При проведении экспериментов применяли стеклянные трубки, изготовленные из различных сортов стекла: силикатное, молибденовое, боратное (пирексное) с разными температурами размягчения от 500 до 750<sup>0</sup>С. Характерный вид полученных проводов термоэлектрического материала с оболочкой из этих стекол показан на рис.2 *а,б*. Было установлено, что при использовании трубок из легкоплавкого силикатного стекла с температурой размягчения 500 – 580<sup>0</sup>С, обладающих низкой термостойкостью, происходит растрескивание стеклянной оболочки на образцах провода (рис. 2 *а*). Более термостойкими являются молибденовое и пирексное стекло (рис. 2 *б*). Однако для получения проводов в трубках из этих стекол необходимо перегревать расплав до температур 950 – 1100<sup>0</sup>С. В данной работе температуру расплава поддерживали ~ 950<sup>0</sup>С, хотя температура плавления исходного материала ~ 610<sup>0</sup>С. Как было установлено после измерений коэффициента Зеебека, такой перегрев приводил к испарению теллура и изменению состава материала провода, по сравнению исходным материалом, так как процесс проводили не из замкнутого объема. В дальнейшем сплав твердого раствора, содержащий избыточный теллур, помещали в вакуированные ампулы из пирексного стекла, заполненные аргоном под давлением 1 атм.

Исследовали влияние скорости вытяжки на процесс формирования проводов различных диаметров. Получены провода материала в оболочке из пирексного и молибденового стекла 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.2 *а,в,г*). Установлено, что образцы проводов с диаметром жилы от 100 до 250 мкм сохраняют цилиндрическую форму (рис.2 *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, характерными для этих материалов (рис.2 *в,г,е*). Дальнейшее уменьшение скорости вытяжки (меньше 0,05 м/сек) и увеличение диаметра жилы свыше 0,7 мм приводит к нарушению цилиндрической формы жилы - диаметр принимает форму эллипса (рис.2 *д*).

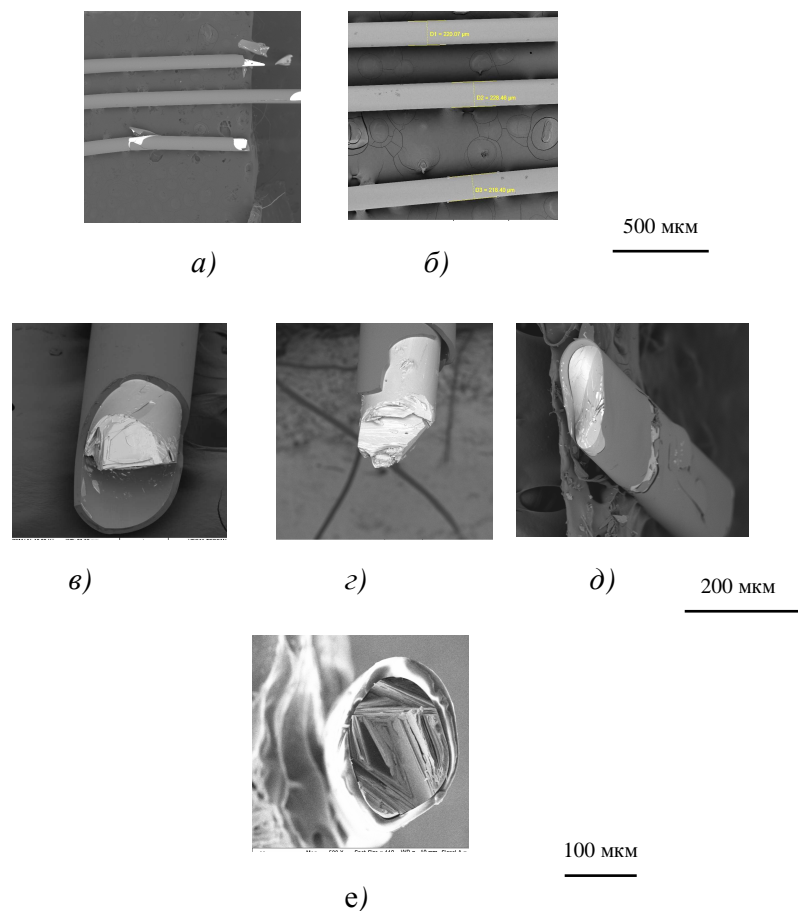


Рис. 2. Провода (а,б) и изломы (в,г,д,е,) твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в стеклянной оболочке: молибденовое стекло (а), пирекс (б,в,з,д,е ). Скорости вытяжки 0.1 м/с (а-з,е), 0.03 м/с (д)

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 [6]. 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.3 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека для проводов различного диаметра (размеры диаметров проводов представлены вместе со стеклянной оболочкой), вытянутых из расплавленного монокристалла (1-3). Полученные результаты сопоставлены с температурной зависимостью коэффициента Зеебека этого монокристалла, измеренной абсолютным методом (рис.3, кривая 4).

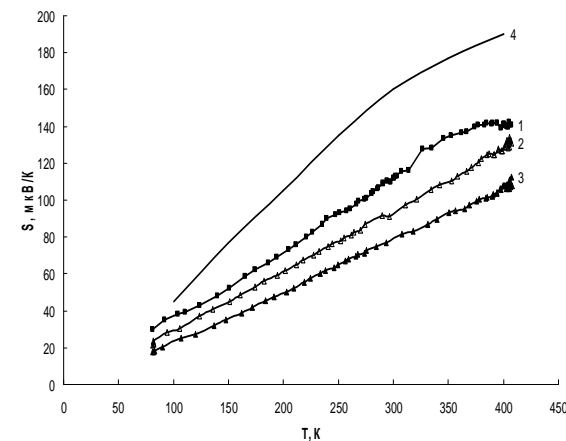


Рис.3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для проводов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в стеклянной оболочке, внешний диаметр 0.2, 0.3, 0.4 мм (1,2,3, соответственно), вытянутых из открытого объема и для исходного монокристалла (4)

Было установлено, что значения коэффициента Зеебека проводов меньше, чем у исходного монокристалла во всем интервале температур, в

том случае, когда расплавление проводили в открытой ампуле. Причем, более тонкому проводу (внешний диаметр 0.2 мм, кривая 1) отвечают более высокие значения коэффициента Зеебека. Отмеченный эффект может быть обусловлен действием сильных напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой [7]. С другой стороны известно, что величина коэффициента Зеебека зависит от степени отклонения состава материала от стехиометрического в сторону недостатка теллура. При этом состав твердого раствора, обычно используемого в изделиях, можно представить в виде  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3-x}$  ( $0.005 \leq x \leq 0.08$ ), причем в области растворимости теллура (~ 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 [8]. Поэтому при увеличении степени отклонения состава твердого раствора в сторону уменьшения теллура происходит увеличение концентрации носителей и, соответственно, уменьшение коэффициента Зеебека.

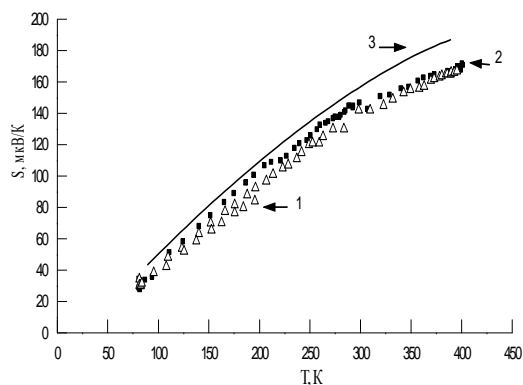


Рис.4. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для проводов в стеклянной оболочке  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , вытянутых из вакуированной ампулы: внешние диаметры 0.2 мм (1) и 0.35 мм (2) и для монокристалла (3).

Опыты по формированию проволок проходили при открытой поверхности расплава, с которой испарялись летучие компоненты. Для размягчения стекла расплав перегревали до температуры ~ 950<sup>0</sup>С, в то время как температура плавления слитка ~ 610<sup>0</sup>С, поэтому термоэлектрические материалы заключенные в стеклянную оболочку, полученные из расплавленного монокристалла, имели более высокую концентрацию носителей тока и, соответственно, более низкий

коэффициент Зеебека, чем исходный монокристалл. Этого удалось избежать, когда использовали расплав данного твердого раствора, содержащий избыточный теллур, а вытягивание проводили из вакуированной ампулы. Тогда значения коэффициента Зеебека материала в проводах (рис.4-(1,2)), приблизились к значениям монокристаллического слитка (рис. 4 (кривая 3)) и не зависели от размера жилы.

## 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  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . Установлены оптимальные условия получения достаточно протяженных проводов (до 1м) устойчивой формы с диаметром жилы от 100 до 250 мкм. Получены провода с коэффициентом Зеебека от 100 до 140 мкВ/К при 400 К при вытягивании из открытого объема расплава и 180 мкВ/К при 400 К при формировании проводов из расплава, находящегося в вакуированной ампуле.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Николаева А. А., Конопко Л.А., Цуркан А.К., Ботнарь О.В. *Металлофиз. и новые технологии*, 2011, т. 33, № 1, с.77–85.
2. Меглей Д., Данту М., Дону С., Руссу А. *Термоэлектричество*, 2009, №2, с.65–71.
3. Попов И.А., Будюл П.П., Молошник Е.Ф., Ботнарь О.В. *Термоэлектричество*, 2008, № 2, с.38–48.
4. Shiota I., Kohri H., Kato M., Ohsugi I.J. *International Conference on Thermoelectrics*, 2006, p.247–251.
5. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В. *Неорган. материалы*, 2001, т.37, № 2, с.199–202.
6. Урюпин О.Н., Иванов Ю.В., Шабалдин А.А., Константинов Е.В. *Термоэлектричество*, 2013, т.6, с. 23–34.
7. Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов Ю.С. и др. *Перспективные материалы*, 2009, №1, с. 79–85.
8. Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Колomoец Л.А., Джамашвили Н.В. *Изв. АН СССР, Неорган. материалы*, 1977, т.13, №5, с.827–829.