

Термоэлектрические свойства нанонитей теллурида висмута, изготовленных усовершенствованным методом Улитовского-Тейлора

Альбина НИКОЛАЕВА, Леонид КОНОПКО, Драгош МЕГЛЕЙ, Светлана АЛЕКСЕЕВА
Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий им. Д. В. Гичу
A.Nikolaeva@nano.asm.md, meglei@nano.asm.md

Аннотация— Представлены экспериментальные результаты исследований температурных зависимостей удельной электропроводности и коэффициента Зеебека нанонитей теллурида висмута, изготовленных усовершенствованным методом Улитовского-Тейлора. По результатам измерения удельной электропроводности и коэффициента термоэдс объемного и микропровода Bi_2Te_3 были рассчитаны значения фактора мощности. Проведено сравнение полученных данных для микропровода и объемного кристалла теллурида висмута. Фактор мощности микропровода в максимуме оказался в 1,8 раз больше фактора мощности объемного кристалла Bi_2Te_3 .

Ключевые слова— кинетические коэффициенты, нанонити, полупроводники, теллурид висмута, фактор мощности

I. ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к изучению свойств узкозонных полупроводников и, особенно к монокристаллам теллурида висмута обусловлен широкими возможностями их практического использования в качестве термоэлектрического материала [1,2] и в качестве перспективного топологического изолятора [3]. При комнатной температуре термоэлектрическая эффективность объемного кристалла теллурида висмута $ZT = T\alpha^2\sigma/k \sim 1$, где α -термоэдс, σ -электропроводность, k -теплопроводность, а T -абсолютная температура [4,5]. Однако теоретически и экспериментально было показано, что термоэлектрическая эффективность нанонитей может быть значительно выше, чем в объемном кристалле [6,7]. Существует несколько методов получения нанонитей. Одним из наиболее перспективных методов получения нанонитей является метод «метод Улитовского-Тейлора»

Метод получения микропровода (нанонити) в стеклянной оболочке еще в 1924 году был предложен Тейлером [8]. В дальнейшем этот метод был усовершенствован профессором Улитовским [9]. В настоящее время «метод Улитовского-Тейлора» широко используется для получения микропроводов [10].

Однако недостатком этих известных технологий получения нанонитей из легкоплавких материалов, является сложность сохранения свойств материала по всей длине проволоки.

Целью этой работы являлось разработка усовершенствованной технологии изготовления нанонитей в стеклянной изоляции для легкоплавких материалов, сохраняющая исходные параметры материала и испытания предложенной методики.

II. МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОНИТЕЙ И ОБРАЗЦЫ

Для изготовления нанонитей на основе полупроводниковых многокомпонентных материалов содержащих летучие элементы был использован усовершенствованный метод Тейлора-Улитовского, который позволяет сохранять исходные свойства материала.

Основным элементом нового метода было использование в качестве нагревателя печи с резистивным нагревом. Стабильный температурный режим обеспечивался контроллером с точностью $\pm 0,5\text{C}$. Летучие вещества измельчали в мелкие кусочки поликристаллического материала массой около 0,3-0,5 г. Вещество далее вводится в ампулу из стекла молибденового типа (Рис.1).

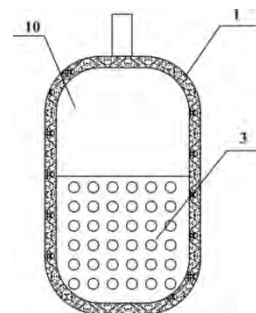


Рис.1. Ампула из стекла молибденового типа:
1 - ампула; 3 - материал для получения микропровода; 10 - вакуум

После вакуумирования до $P = 10^{-4}-10^{-5}$ торр ампулу припаявали и приваривали к небольшой стеклянной палочке, которая использовалась в качестве держателя и ввода в установку (Рис.2).

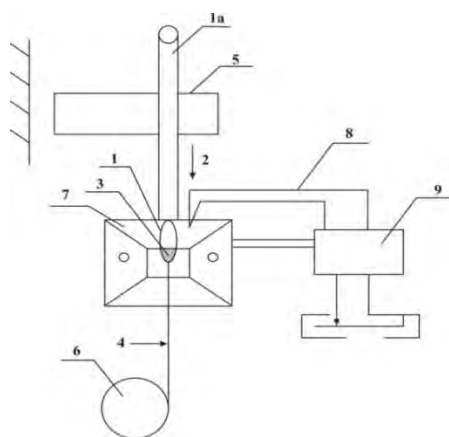


Рис. 2. Система установки для получения микропровода из легкоплавких материалов.

1 - ампула; 1а – держатель ампулы; 2- направление движения ампулы; 3 – материал для получения нанонити; 4 – полученная нанонить; 5 – держатель ампулы; 6 – бобина; 7 – печь с резистивным нагревом; 8 – термопара; 9 –термостабилизатор типа VRT -3.

После прогрева печи до температуры размягчения стеклянной ампулы медленным падением ампулу вводят в нагретую зону печи. В результате стекло ампулы и материал, введенный в ампулу, расплавляются, и в результате капиллярного растяжения образуется мицелл в изоляции стекла. Полученная нанонить далее наматывается на барабан в бобины разного диаметра.

Изменение температуры печи и скорости движения ампулы в зоне нагревания, а также скорости получения нанонити позволяют получать нанонить с разными размерами изоляции ядра и стекла.

Результаты измерений показали, что в зависимости от температуры нагретой печи и скорости падения ампулы в нагретую зону, а также скорости намотки нанонити, можно управлять размерами диаметра сердечника d и размером изоляции стекла D . Наименьший полученный нами диаметр сердечника был $d = 5$ мкм, а наибольший 100 мкм. В диапазоне $d \sim 15-30$ мкм была практически реализована линейная зависимость между размерами диаметра ядра и изоляцией нанонити, а отношение

D/d было равно двум. Зависимость отношения диаметра изоляции от диаметра сердцевинки может быть аппроксимирована формулой: $D/d = 3/\lg(d)$. Для улучшения характеристик нанонити была выполнена термообработка полученных образцов при различных температурах (450-520 К) и временных интервалах (24-72 часа).

Исследования показывают, что изотермический отжиг нанонитей увеличивает как термоэдс, так и удельное сопротивление в образцах р-типа, и чем больше температура и время обработки, тем совершеннее физические параметры образцов. В отличие от образцов р-типа в образцах п-типа термоэдс после отжига растет, а удельное сопротивление уменьшается.

Защита материала от окисления в процессе получения нанонитей в настоящей технологии обеспечивается полной изоляцией материала от окружающей среды. Кристаллизация ядра образца осуществляется путем охлаждения. (скорость охлаждения составляет 10^5-10^6 grad/c). В зависимости от количества материала в ампуле, длина нанонити может варьироваться от 10м до 200м .

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для апробирования разработанной технологии получения нанонитей был использован сплав теллурида висмута (Bi_2Te_3). Летучим элементом в этом случае является теллур (Te).

Полупроводниковое соединение Bi_2Te_3 и твердые растворы на его основе являются одними из лучших низкотемпературных термоэлектрических (ТЭ) материалов [11,12]. Большой интерес для исследований Bi_2Te_3 представляет и как топологический изолятор [13-15].

На полученных нанонитях Bi_2Te_3 были измерены термоэдс и удельная проводимость. Полученные параметры были сравнены с аналогичными данными для объемных кристаллов. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблице 1. Величины термоэдс и удельной проводимости нанонитей Bi_2Te_3 при 300 К (диаметр 10 - 20 μm) в сравнении с объемными кристаллами Bi_2Te_3 .

Тип проводимости	Удельная проводимость, $\sigma, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	термоэдс, $\alpha, \mu\text{V/K}$
Проводимость, р-типа, нанонить	140÷1000	150÷300
Проводимость, р-типа, объемный кристалл [16]	1000	200
Проводимость, р-типа, объемный кристалл [17]	1400	160
Проводимость, п-типа, нанонить	300÷1000	-(100÷140)
Проводимость, п-типа, объемный кристалл [17]	1655	170
Проводимость, п-типа, объемный кристалл [18]		-(120÷200)

Данные Таблицы 1 наглядно показывают, что термоэдс нанонити значительно больше, чем в объемных кристаллах, в то время как удельная проводимость меньше.

Также в диапазоне температур 10-300К были измерены термоэдс и удельная проводимость нанонити Bi_2Te_3 (Рис.3 и Рис.4).

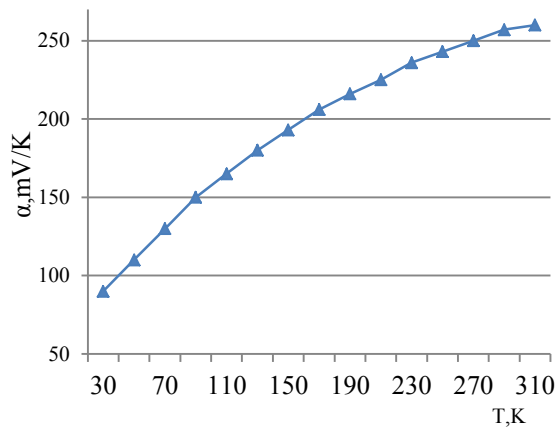


Рис.3 Температурная зависимость термоэдс нанонити из Bi_2Te_3 p - типа

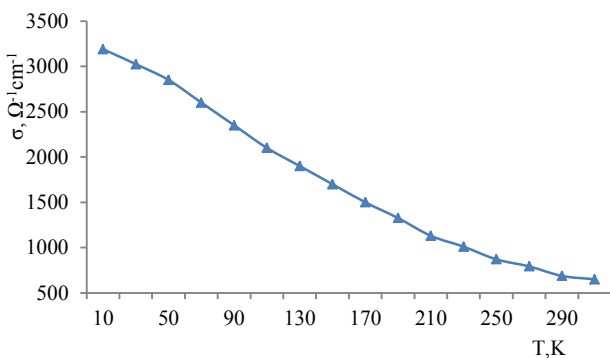


Рис.4 Температурная зависимость удельной проводимости нанонити из Bi_2Te_3 p - типа

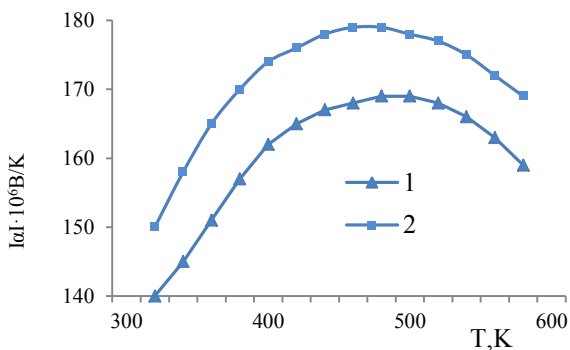


Рис.5 Температурная зависимость термоэдс α , объемный кристалла Bi_2Te_3 n - (1) и p - типа (2) [19]

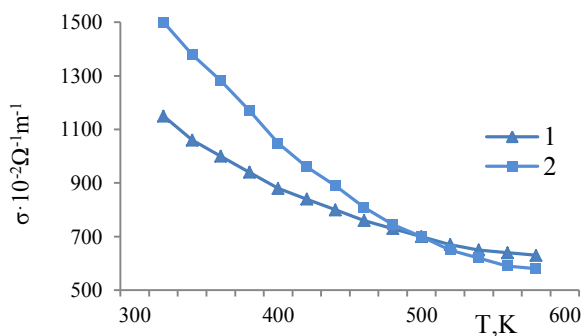


Рис.6 Температурная зависимость удельной проводимости σ Bi_2Te_3 n - (1) и p - типа (2) [16]

На Рис.5 и 6 представлены температурные зависимости термоэдс и удельной проводимости объемного кристалла Bi_2Te_3 по литературным данным [19].

По результатам измерения удельной электропроводности (σ) и коэффициента термоэдс (α) объемного и нанонити Bi_2Te_3 были рассчитаны значения фактора мощности (power factor P.f.) по формуле $P = \alpha^2 \cdot \sigma$ (Рис.7, Рис.8).

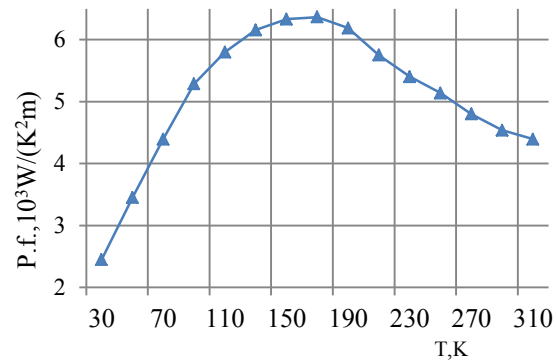


Рис.7 Температурная зависимость фактора мощности нанонити Bi_2Te_3 p - типа

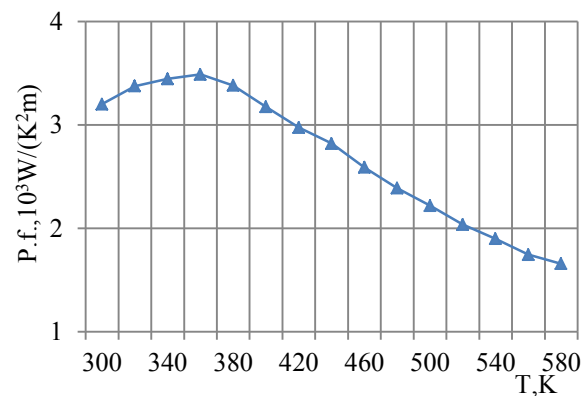


Рис.8 Температурная зависимость фактора мощности Bi_2Te_3 p - типа, рассчитанная по данным [19]

Из рис.8 и 9 видно что фактор мощности микропровода в максимуме в 1,8 раз больше фактора мощности объемного кристалла Bi_2Te_3 .

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Усовершенствованная методика получения нанонити в стеклянной изоляции позволяет получать качественный образец из легколетучих материалов.

Для апробирования разработанной технологии получения нанонити был использован сплав теллурида висмута (Bi_2Te_3). Летучим элементом в этом случае является теллур (Te).

По результатам измерения удельной электропроводности (σ) и коэффициента термоЭДС (α) объемного и микропровода Bi_2Te_3 были рассчитаны значения фактора мощности (power factor P.f.) по формуле $P = \alpha^2 \cdot \sigma$. Фактор мощности микропровода в максимуме в 1,8 раз больше фактора мощности объемного кристалла Bi_2Te_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М.: Наука, 1972.
- [2]. F. J. DiSalvo, Science 285, 703 (1999).
- [3]. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, Nature physics, 5, 2009, 438-442
- [4]. T. M. Tritt, Science 283, 804 (1999).
- [5]. T. M. Tritt and M. A. Subramanian MRS Bulletin, 31, 2006 188-229
- [6]. А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. УФН, 180, 821 (2010)
- [7]. Иванова Л.Д., Молоканов В.В., Крутилин А.В., Умнов П.П., Умнова Н.В., Урюпин О.Н., Шабалдин А.А., Термоэлектричество, N4, 2013, 48-53
- [8]. G.F. Taylor. Phys. Rev. 23, 1924, 655-666.
- [9]. А.В. Улитовский. Н.П. Аверин. а.с. СССР, N 161325, Бюл. 7, 14 (1964).
- [10]. Е.Е. Шалыгина, Н.В. Умнова, П.П. Умнов, В.В. Молоканов, В.В. Самсонова, А.Н. Шалыгин, А.А. Рожновская, ФТТ, 54, 2012, 271-276
- [11]. Salit Khan, Dr. Meeta Chouhan Review of bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanostructure, characterization and properties International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics (IJETCSE) ISSN: 0976-1353 Volume 21 Issue 2 – APRIL 2016. 235
- [12]. I. Bejenari, V. Kantser, and A. A. Balandin Phys. Rev. B 81, 2010, 075316
- [13]. Д.Ю. Подорожкин, Е.В. Чарная, А. Антоненко, Р. Мухамадьяров, В.В. Марченков, С.В. Наумов, J.C.A. Huang, H.W. Weber, А.С. Бугаев, ФТТ, 57, 2015, 1698-1702
- [14]. J.E. Moore, Nature 464, 194 (2010).
- [15]. M. Hasan and C. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010).
- [16]. Житинская М.К., Немов С.А., Мухтаров В.Р., Свечникова Т.Е. ФТП, 45, 1021, (2011)
- [17]. H. Julian Goldsmid, Materials, 7, 2577, 2014
- [18]. В. В. Бражкин, А. И. Орлов, Письма в ЖЭТФ, 99, 325, 2014
- [19]. А.В. Симкин, А.В. Бирюков, Н.И. Репников, О.Н. Иванов, Journal of Nano- and Electronic Physics, 5, 04070, (2013)