

## МИКРОНИТИ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЛОИ НА БАЗЕ ТЕЛЛУРИДОВ ВИСМУТА ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Виктор ПЕНКАЛА<sup>1\*</sup>, Денис ШИВЕРСКИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>DMIB, гр. IBM-211M, Факультет Вычислительной техники, информатики и микроэлектроники, Технический Университет Молдовы, Кишинев, Молдова

<sup>2</sup>DMIB, гр. MN-202, Факультет Вычислительной техники, информатики и микроэлектроники, Технический Университет Молдовы, Кишинев, Молдова

\*Автор-корреспондент: Виктор Пенкала, email victor.pencala@mib.utm.md

**Абстракт** В работе представлены результаты исследования термоэлектрических свойств (термоэдс и сопротивление) в интервале температур 4.2 – 300 К монокристаллических слоев  $Bi_2Te_3$  *n*- и *p*-типов, с толщинами 5-20  $\mu m$ , изготовленных методом механического отслаивания от монокристалла. Установлено, что в слоях *n*- и *p*-типа максимальные значения термоэлектрической эффективности достигаются при температурах  $\sim 300$  К. Методом сегментирования термопар, изготовленных из монокристаллических слоев  $Bi_2Te_3$  *n*- и *p*-типов был создан микрокуллер, позволяющий получать разность температур  $\Delta T = 6$  К. Приведены результаты исследования эффекта Пельтье в микротермопаре, образованной из *n*- и *p*-  $Bi_2Te_3$  микронитей в стеклянной изоляции с диаметром жилы  $d \sim 40 - 60 \mu m$ . Цилиндрические поликристаллы  $Bi_2Te_3$  в стеклянной изоляции были изготовлены методом Тейлора–Улитовского. Было получено максимальное охлаждение холодного спая  $\Delta T = 1$  К.

**Ключевые слова**  $Bi_2Te_3$  микронити, монокристаллические слои, термоэлектричество, микрокуллер.

### Введение

Теллурид висмута ( $Bi_2Te_3$ ) представляет собой узкозонный слоистый полупроводник с тригональной элементарной ячейкой. Структуру валентной зоны и зоны проводимости можно описать как многоэллипсоидальную модель с 6 эллипсоидами постоянной энергии, центрированными в плоскостях отражения.  $Bi_2Te_3$  легко расщепляется вдоль тригональной оси за счет слабых ван-дер-ваальсовых связей между соседними атомами теллура.  $Bi_2Te_3$  - полупроводник, который при легировании сурьмой или селеном является эффективным термоэлектрическим материалом для охлаждения или генерации электроэнергии [1,2] с относительно высоким значением термоэлектрической эффективности  $ZT = TS^2\sigma/\kappa \sim 1$  [3], где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  - электропроводность,  $T$  - температура,  $\kappa$  – теплопроводность. Материал  $Bi_2Te_3$  является топологическим изолятором (ТИ) [4] и, таким образом, проявляет физические свойства, зависящие от толщины [5]. Из-за замечательных свойств ТИ, таких как наличие металлических поверхностных состояний на поверхности полупроводникового материала, ТИ активно исследуются в физике конденсированного состояния. Многообещающие и, к сожалению, труднопроизводимые результаты ( $ZT \sim 2,4$ ), полученные только в лабораторных условиях [6] при температуре 300 К, были достигнуты в  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  сверхрешетках, изготовленных низкотемпературным напылением [4]. Повышение стабильности, надежности, долговечности в сочетании с высокоэффективными характеристиками является важнейшей задачей, касающейся использования термоэлектрических преобразователей энергии.

### Образцы и экспериментальные результаты

Монокристаллические слои на базе  $Bi_2Te_3$  сплавов *n*- и *p*- типов изготавливались механическим отслаиванием (mechanical exfoliation) слоев от монокристаллического слитка соответствующего состава с использованием скотча определенной структуры, качества и

формы. Процесс отслаивания повторялся несколько раз от уже образовавшегося слоя для изготовления слоев различных толщин. Рентгенографические исследования (X-ray diffraction) подтвердили, что полученные слои являются монокристаллами с ориентацией оси  $C_3$ , перпендикулярно плоскости слоя. Исследования термоэдс проводилось двух контактным способом, с использованием InGa эвтектики для создания омичных контактов (рис1) и 4-х контактный методом с использованием сплава Вуда при измерениях сопротивления. Исследование диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления и магнито-термоэдс в области температур 80 – 300 К и в постоянном магнитном поле  $B=0,4$  Т указывают на слабую анизотропию, как сопротивления, так и термоэдс. Температурные зависимости сопротивления носят металлический характер, а обнаруженные осцилляции Шубникова де Гааза подтвердили наличие поверхностных состояний с подвижностями до  $80 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ , характерных для топологических изоляторов [7]. Термоэдс достигала максимального значения – 280 -290  $\mu\text{V}/\text{K}$  при температуре  $T=300$  К. Исследование температурных зависимостей сопротивления и термоэдс в интервале температур 4.2 – 300 К позволило рассчитать силовой фактор  $S^2\sigma=7 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$  и  $S^2\sigma=4,5 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$  и оценить термоэлектрическую эффективность  $ZT$  для  $n$  и  $p$ - слоев толщиной 15  $\mu\text{m}$  18  $\mu\text{m}$  соответственно. На базе таких слоев методом последовательного сегментирования 5 термопар из  $n$  и  $p$ - слоев было сконструировано устройство, позволяющее получить охлаждение  $\Delta T=6$  К при рабочем токе  $I=60$  mA и  $T=300$  К.

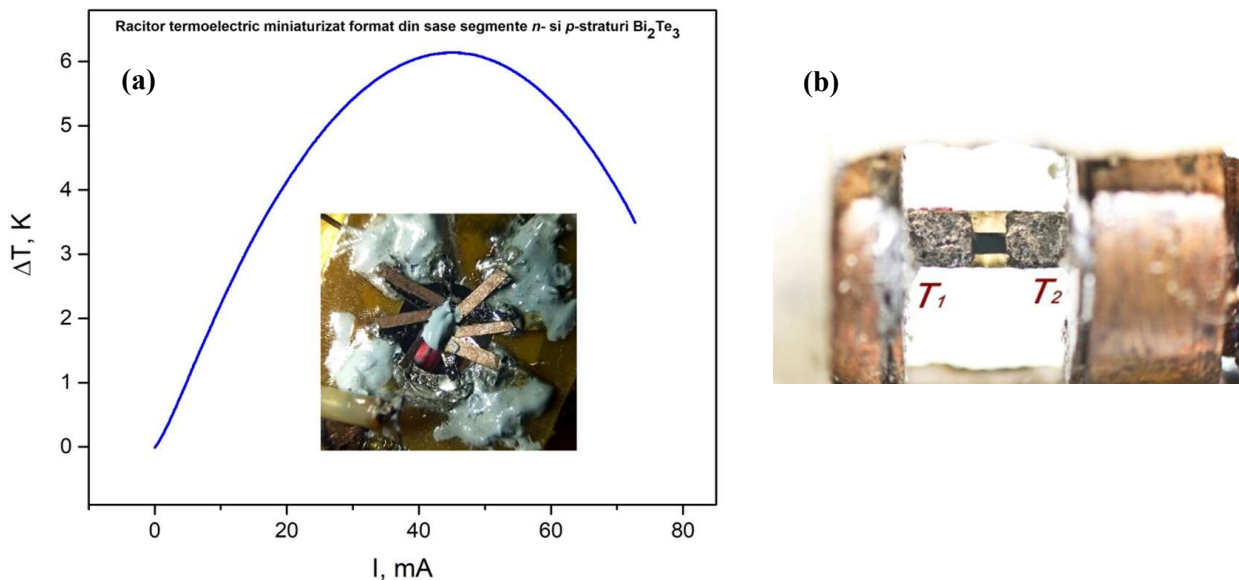


Рисунок 1. (а) Представлена зависимость градиента температуры  $\Delta T$  от тока, пропускаемого через 5 термопар из  $n$  и  $p$ -слоев  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , внутри- конструкция для создания градиента температуры. (б) Держатель с образцом при двухконтактном методе измерения термоэдс

Для повышения термоэлектрической эффективности в термоэлектрических устройствах используются полупроводниковые сплавы соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Они обладают большой термоэдс, хорошей электропроводностью и низкой теплопроводностью [8]. В наших исследованиях эффекта Пельтье в микротермопаре мы использовали сплав  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  для материала проводимости  $n$ -типа и сплав  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,75}$  для термоэлектрического материала  $p$ -типа. Для изготовления микронитей  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  сплавов  $n$ - и  $p$ - типов был использован метод Тейлора–Улитовского с термическим нагревом ампулы с материалом во внешней печи. Изготовленные по этой технологии микронити в стеклянной изоляции имели следующие параметры: диаметр жилы  $d=40 - 65 \mu\text{m}$ , диаметр по стеклянной изоляции  $D=50 - 100 \mu\text{m}$ . Концы отрезков микронитей  $n$  и  $p$ -типа, длиной 5 – 10 мм с помощью электролитического нанесения меди или подпайкой сплавом Вуда соединялись вместе с образованием термоэлектрического спая. Другие концы

микронитей с использованием эвтектики InGa образовывали электрические контакты с медными полосками на подложке из фольгированного стеклотекстолита, которая для стабилизации температуры этих контактов располагалась на массивном медном блоке, находящемся при комнатной температуре. В соответствии с теорией эффекта Пельтье, при пропускании тока через такую термопару, в зависимости от направления тока, спай либо нагревается, либо охлаждается. Измерения проводились при нормальном давлении и в вакууме до  $1 \times 10^{-2}$  торр. На Рис. 1(a) показана микротермопара, состоящая из 3 отрезков микропровода  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $p$ -типа (диаметр жилы  $d=63 \mu\text{m}$ ), соединенных вместе, и 6 отрезков микропровода  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$ -типа ( $d=42 \mu\text{m}$ ), соединенных вместе. Это было сделано для увеличения площади поперечного сечения ветвей термопар до эффективного диаметра  $\sim 100 \mu\text{m}$ . На Рис.1 (b) при нормальном давлении и в вакууме  $1 \times 10^{-2}$  торр показаны измеренные зависимости температуры холодного спая от тока через микротермопару. Согласно полученным результатам уменьшение температуры холодного спая зависит от вакуума в измерительной камере. Например, при нормальном давлении максимальное охлаждение холодного спая составило  $\Delta T=0.5 \text{ K}$ , а в вакууме  $1 \times 10^{-2}$  торр  $\Delta T=1 \text{ K}$ . Это объясняется значительным уменьшением притока тепла к холодному спаю в вакууме. Необходимо отметить, что теплопроводность стекла Pyrex равна  $k_{\text{glass}}=1.14 \text{ W}/(\text{m K})$  и она сопоставима с теплопроводностью  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , которая составляет  $k_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}=1.2 \text{ W}/(\text{m K})$ , что при значительной толщине стеклянного покрытия микропровода приводит к существенной потере эффективности охлаждения. Стекло в этом случае обеспечивает дополнительный канал теплопередачи и таким образом увеличивает общую теплопроводность  $k$  и снижает термоэлектрическую эффективность  $ZT$ .

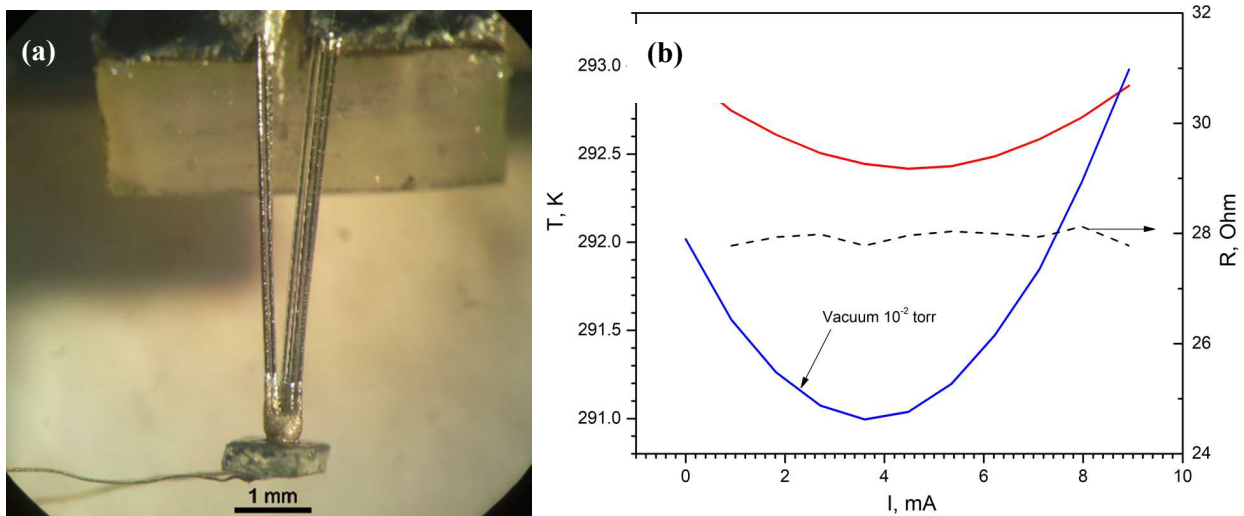


Рисунок 2. (а) микротермопара, состоящая из 3 отрезков микропровода  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $p$ -типа ( $d=63 \mu\text{m}$ ), соединенных вместе, и 6 отрезков микропровода  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$ -типа ( $d=42 \mu\text{m}$ ), соединенных вместе. (b) зависимости температуры холодного спая от тока через микротермопару

### Заклучение

Разработана технология изготовления монокристаллических слоев  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$  и  $p$ -типов и исследованы их термоэлектрические свойства в интервале температур 4.2 -300K. На базе монокристаллических микро-слоев  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$  и  $p$ -типов, методом сегментирования термопар была создана конструкция, позволяющая получать за счет эффекта Пельтье разность температур  $\Delta T = 6 \text{ K}$  при  $T=300 \text{ K}$ . Известно, что повышение температуры на 10 градусов компьютерных электронных компонентов, снижает продолжительность их жизни наполовину. Для повышения градиента температуры охлаждения предполагается получить слои с толщинами менее  $5 \mu\text{m}$  и увеличить количество термопар до 10 при сохранении той же площади охлаждения.

Проведены исследования эффекта Пельтье в микротермопаре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с эффективным диаметром сечения ветвей  $\sim 100 \mu\text{m}$ , полученной из микронитей в стеклянной изоляции  $n$ - и  $p$ -типа. Установлено, что максимальная разница температуры  $\Delta T=1 \text{ K}$  достигается при измерении в вакууме. Малая величина  $\Delta T$  объясняется значительным потоком тепла по стеклянной изоляции микропровода, площадь сечения которой при одинаковой удельной теплопроводности примерно в 3 раза больше площади сечения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Для увеличения достижимой разницы температур необходимо разработать технологию изготовления микропровода  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с тонким стеклянным покрытием.

**Acknowledgments** Данная работа выполнена в рамках проекта № 20.80009.50007.02 Государственной Программы Молдовы.

### Список литературы

1. ГОЛЬЦМАН, Б.М., КУДИНОВ, В.А., СМИРНОВ, В.А. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$* , Москва: Наука, 1972
2. JANDL, P. and BIRKHOLZ, U. Thermogalvanomagnetic properties of Sn- doped  $\text{Bi}_9\text{Sb}_5$  and its application for solid state cooling. In: *J Appl Phys*, 1994, 76, 7351-7366
3. DiSALVO, F.J., Thermoelectric Cooling and Power Generation. In: *Science*, 1999, 285, 703-706
4. MOORE, J.E. The birth of topological insulators. In: *Nature*, 2010, 464, 194-198
5. J ZHOU, J., YANG, R., CHEN, G., DRESSELHAUS, M. Optimal Bandwidth for High Efficiency Thermoelectrics. In: *Phys Rev Lett*, 2011, 107
6. BULMAN, G. E., SIIVOLA, E., SHEN, B., VENKATASUBRAMANIAN, R. Large external  $\Delta T$  and cooling power densities in thin-film  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -superlattice thermoelectric cooling devices. In: *Appl Phys Lett*, 2006, 89, 122117
7. A. A. NIKOLAEVA, A.A., KONOPKO, L.A., ROGATSKII, K., BODYUL, P.P. In: *Applied Electrochemistry*, 2018, 54, 273–278
8. KONOPKO, L.A., NIKOLAEVA, A.A., HUBER, T.E., MEGLEI, D.F., Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  microwires. In: *Physica Status Solidi C*, 2014, 11, 1377-1381