Обзор современных методов получения термоэлектрических структур на основе соединений Bi_2Te_3 ¹

Е. С. Беспалов

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

А. Н. Головяшкин

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

А. В. Мартынов

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

С. С. Карташов

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

Аннотация. Интенсивное развитие технологий в различных сферах деятельности человека приводит к увеличению энергетического обеспечения. Обеспечение бесперебойной работы маломощных устройств на земле и в космосе в некоторых случаях возможно только лишь с помощью прямого преобразования тепловой энергии в электрическую с использованием термоэлектрических модулей. В данной статье рассматриваются перспективные методы получения термоэлектрического полупроводникового материала Bi_2Te_3 , который является основным компонентом при производстве термоэлектрических модулей. Повышение коэффициента полезного действия термоэлектрической генерации напрямую зависит от коэффициента Иоффе, который определяет природа термоэлектрического материала преобразователя. Повышение коэффициента полезного действия возможно с помощью разработки наноструктурных полупроводниковых термоэлектрических материалов нового поколения, а также за счет конструктивных решений, повышающих удельно-весовые и мощностные характеристики.

Ключевые слова: термоэлектрические структуры, химические методы, метод гидротермального синтеза, метод сольвотермального синтеза, метод Чохральского, метод Бриджмена, метод зонной плавки.

Перед человечеством вследствие постоянно растущего энергопотребления остро стоит проблема поиска альтернативных источников безопасного и экологически чистого получения электроэнергии. Термоэлектрические генераторы – это одно из возможных решений по генерации экологически чистой электроэнергии. С помощью термоэлектрических модулей (ТЭМ) возможно преобразование тепловой энергии в электрическую без загрязнения окружающей среды, электрификация удаленных и труднодоступных районов. Термоэлектрические генераторы смогут стать серьезным конкурентом для других способов получения электроэнергии. Для этого необходимо поднять КПД термоэлектрических генераторов с $5 \div 10$ до $15 \div 20$ %, что возможно с помощью разработки наноструктурных полупроводниковых термоэлектрических материалов нового поколения, а также за счет конструктивных решений, повышающих удельно-весовые и мощностные характеристики [1]. Но на сегодняшнем этапе развития данного научно-конструкторского направления остро стоит проблема низкого КПД и высокой стоимости производства термоэлектрических генераторов. Чаще всего КПД промышленных

¹ Исследование выполнено при поддержке программы «УМНИК» фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор № 6703).

образцов термоэлектрических модулей (ТЭМ) не превышает 7 %. Разработка новых и анализ существующих методов получения термоэлектрических материалов позволит значительно повысить добротность термоэлектрических преобразователей энергии и снизить затраты на их производство.

Классическим методом получения Bi_2Te_3 является метод Чохральского. Модификации данного метода сегодня являются наиболее распространенными при производстве монокристаллических полупроводников в промышленности. Синтез термоэлектрического материала обычно проводится по схеме Айнсворта. Расплав в тигле перед началом выращивания кристалла выдерживают при температуре выше температуры кристаллизации расплава, для удаления легколетучих нежелательных примесей. В качестве затравки используют монокристалл данного вещества с минимальной плотностью дефектов и высоким кристаллографическим порядком. Чтобы избежать нежелательных последствий термоудара затравку предварительно прогревают над расплавом. На рис. 1 представлена схема установки, реализующая выращивание кристаллов теллурида висмута по методу Чохральского.

Рис. 1. Установка, реализующая выращивание кристаллов теллурида висмута по методу Чохральского: 1 – молибденовый нагреватель; 2 – кварцевая труба; 3 – тигель; 4 – экраны; 5 – вакуумный колокол; 6 – шток с затравкой монокристалла Bi_2Te_3 ; 7 – выращиваемый кристалл

Самыми распространенными модификациями метода Чохральского являются: метод Чохральского с использованием плавающего тигля, метод Чохральского с подпиткой, метод Чохральского с промежуточными дозагрузками, метод Чохральского с использованием пьедестала. Преимущество данного метода в простоте его реализации установки на практике и возможность получать кристаллы относительно больших размеров. Сложность состоит в необходимости учитывать анизотропию свойств кристалла затравки. Недостаток метода Чохральского заключается в том, что кристаллы, полученные по данному методу, имеют низкую степень чистоты. С помощью метода Чохральского возможно получение кристаллов больших размеров, чем, например, с использованием методов зонной плавки [2–4].

Метод Бриджмена также часто используется для изготовления термоэлектрических полупроводниковых материалов. Амбула с кристаллизующимся веществом перемещается по двухкамерной печи, где в верхней камере температура выше, чем температура плавления теллурида висмута $T_{\text{плав}} = 585^\circ\text{C}$, в нижней камере температура ниже, чем температура плавления Bi_2Te_3 . Полученные методом Бриджмена слитки Bi_2Te_3 имеют достаточно большие размеры [5]. На рис. 2 представлена схема установки, реализующая получение кристаллов теллурида висмута по методу Бриджмена. Недостатком данного метода является недостаточность механизмов управления техническим процессом при формировании полупроводниковой структуры. Существует также проблема, связанная с взаимодействием стенок контейнера и монокристалла. Преимущество метода Бриджмена – это его простота технической реализации и возможность получения кристаллов сравнительно больших размеров.

Широкое использование метода зонной плавки детерминировано высокой химической чистотой получаемого материала. С помощью высокочастотного нагрева создается узкая зона расплава, а затем путем перемещения слитка производится его перекристаллизация. Данный процесс может

быть продублирован несколько раз с целью достижения поставленной задачи. С помощью зонной плавки возможно создание структур с равномерным распределением примеси вдоль слитка. Зонная плавка используется для выращивания кристаллов термически не устойчивых веществ. Различают зонную плавку в вертикальном и горизонтальном направлениях. Перемещение зоны в вертикальном направлении удобно в том случае, когда контейнер для поддержания расплава не используется – случай бестигельной зонной плавки [6]. Схема установки для горизонтальной зонной плавки представлена на рис. 3.

Рис. 2. Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Бриджмена:
1 – контейнер; 2 – расплав; 3 – монокристалл; 4 – нагревательный элемент; 5 – перегородка из низко теплопроводного материала; 6 – датчик температуры; 7 – механизм опускания контейнера с веществом

Рис. 3. Схема установки для горизонтальной зонной плавки $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$

Вакуумированная ампула 1 с кристаллом окружена тремя кольцевыми нагревателями 2. Расположение и мощность нагревателей выбраны так, чтобы обеспечить равномерный нагрев ампулы до температуры 500 °С и создать расплавленную зону с фронтом кристаллизации, слегка выпуклым в сторону расплава. Равномерный нагрев ампулы необходим для того, чтобы исключить конденсацию летучих компонентов. Ампула помещена в трубу, заполненную водородом (дополнительная мера, исключающая окисление расплава). Труба вместе с ампулой перемещается относительно нагревателей [6]. Так как скорость процесса определяется скоростью диффузии примеси, то применение данного метода ограничено малыми размерами кристаллов. Максимальная толщина лодочки 2–3 см, а длина расплавленной зоны – до 5 см. Метод зонной плавки целесообразно использовать для получения особо чистых веществ.

Одним из химических методов синтеза наноразмерных структур Bi_2Te_3 является метод гидротермального синтеза. Суть метода заключается в возможности растворения большого количества неорганических веществ в воде при высоких температурах и давлении и возможности кристаллизации материала из жидкой фазы. Высокая температура воды играет важную роль в трансформации материала прекурсора, поскольку при этом создается повышенное давление паров. К тому же при высокой температуре изменяются свойства самих реагентов (растворимость, скорости диффузии, реакционная способность). Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных наночастиц и нанотрубок [7].

Данный метод достаточно широко применяется при синтезе нанопорошков термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута. Варьирование параметров синтеза и состава реакционной смеси оказывает значительное воздействие на морфологию и функциональные свойства получаемых материалов. В работах [8,9] представлены практические результаты реализации гидротермального синтеза Bi_2Te_3 при различных температурных режимах и различных прекурсорах (рис. 4, 5).

Рис. 4. Изображения нанопроволок Bi_2Te_3 , полученные методом гидротермального синтеза при 200 °С восстановлением: а – 0,3 мл гидразина; б – 0,5 мл гидразина; в – 0,1 г NaBH_4 ; г – 0,3 г NaBH_4 [8, 9]

Рис. 5. Изображения синтезированных методом гидротермального синтеза при различной температуре нанопроволок Bi_2Te_3 : а – 160 °С; б – 180 °С; в – 220 °С; г – 240 °С [8, 9]

Метод гидротермального синтеза позволяет создавать низкоразмерные структуры и имеет множество параметров технического процесса, изменения которых позволяют влиять на структуру получаемых материалов Bi_2Te_3 .

Еще одним из химических методов синтеза наноразмерных структур Bi_2Te_3 является метод сольвотермального синтеза. Отличием сольвотермального синтеза от гидротермального является лишь то, что выбор растворителя не ограничивается водой, а включает и другие полярные и неполярные растворители, такие как толуол, бензол, спирты и т.д. Практически метод реализуется нагревом смеси реагентов в подходящем растворителе в автоклаве. Методами сольвотермального синтеза можно получать самые разные типы наноструктур. Нанокристаллы, полученные этим методом, обычно имеют высокую степень кристалличности и характеризуются широким распределением частиц по размеру [10].

В работе [11] представлены описания экспериментов и практические результаты реализации сольвотермального синтеза Bi_2Te_3 (рис. 6). Авторами исследования [11] было показано, что на размер частиц в процессе синтеза существенное влияние оказывает температура. При низких температурах синтезируются более мелкие частицы. Выбор растворителя также оказывает влияние на синтез наноструктурного Bi_2Te_3 , следовательно, и на его морфологию.

Рис. 6. Изображения Bi_2Te_3 полученные методом сольвотермального синтеза с использованием олеиновой кислоты и олеиламина [11]

Традиционные методы получения кристаллов полупроводникового Bi_2Te_3 (метод Чохральского и метод Бриджмена) просты в практической реализации, но готовые кристаллы имеют сравнительно более низкую степень чистоты. С помощью этих методов возможно получение достаточно крупных образцов монокристаллического Bi_2Te_3 . Метод зонной плавки имеет высокие показатели химической чистоты, достаточно прост в реализации, но имеет ограничения по максимальному размеру структур Bi_2Te_3 . Недостатком методов Чохральского, Бриджмена и зонной плавки является недостаточность механизмов, способных влиять на внутреннюю структуру Bi_2Te_3 . Будущее термоэлектричества за наноструктурными материалами, наиболее прогрессивными являются методы химического синтеза структур Bi_2Te_3 (метод гидротермального синтеза и метод сольвотермального синтеза), которые позволяют получать двумерные, одномерные и нульмерные структуры, что оказывает значительное влияние на термоэлектрические свойства конечных наноструктурированных материалов. Использование структур низкой размерности приведет к достижению более высоких показателей термоэлектрической добротности, более $ZT = 1$, что значительно улучшит коэффициент полезного действия термоэлектрических модулей на основе наноструктурных материалов.

Список литературы

1. Головяшки, А. Н. Разработка гибкого термоэлектрического модуля на основе кремнеземной стеклоткани и теллурида висмута (Bi_2Te_3) с высоким КПД / А. Н. Головяшки, Е. С. Беспалов // Молодой ученый. – 2015. – № 11 (91). – С. 285–289.
2. Characterization of nanocrystalline bismuth telluride (Bi_2Te_3) synthesized by a hydrothermal method / H. T. Zhang, X. G. Luo, C. H. Wang, Y. M. Xiong, S. Y. Li, X. H. Chen // Journal of Crystal Growth. – 2004. – Vol. 265. – P. 558 – 562.
3. Hydrothermal synthesis of Bi_2Te_3 nanowires through the solid-state interdiffusion of Bi and Te atoms on the surface of Te nanowires / Jang-Jung Kim, Sook-Hyun Kim, Seung-Wook Suh, Dong-Uk Choe, Byung-Ki Parkn, Jae-Rock Lee, Young-Seak Lee // Journal of Crystal Growth. – 2010. – Vol. 312. – P. 3410–3415.
4. Synthesis and characterization of Bi_2Te_3 nanotubes by a hydrothermal method / Zhong Wang, Fu-Giang Wang, Hui Chen, Lei Zhu, Hai-Jun Yu, Xu-Yu Jian // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 492. – P. 50 – 53.

5. Nanstructuring and improved performance of ternary Bi-Sb-Te thermoelectric materials / Y. Q. Cao, T. J. Zhu, X. B. Zhao, X. B. Zhang, J. P. Tu // *Applied Physics A Materials Science & Processing*. – 2008. – Vol. 92. – P. 321.
6. Deng, Y. Bi₂Te₃-Te nanocomposite formed by epitaxial growth of Bi₂Te₃ sheets on Te rod / Yuan Deng, Chang-Wei Cui, Ni-La Zhang, Tian-Hao // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – P. 1575–1580.
7. Fabrication of bismuth telluride nanotubes via a simple solvothermal process / Yuan Deng, Chang-Wei Cui, Ni-La Zhang, Tian-Hao Ji, Qing-Lin Yang, G. Lin. – 2006. – Vol. 138. – P. 111–113.
8. Ванецев, А. С. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А. С. Ванецев, Ю. Д. Третьяков // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, вып. 5. – С. 435 – 450.
9. *Microwave Processing of Materials* / ed. D. E. Stein. – Washington : Natnd Academy Press, DC, 1994.
10. Jiang, Y. Bi₂Te₃ nanostructures prepared by microwave heating / Ya Jiang, Ying-Jie Zhu // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – Vol. 306. – P. 351–355.

Беспалов, Е. С.

Обзор современных методов получения термоэлектрических структур на основе соединений Bi₂Te₃ / Е. С. Беспалов, А. Н. Головяшкин, А. В. Мартынов, С. С. Карташов // *Инжиниринг и технологии*. – 2016. – Vol. 1(1). – DOI 10.21685/2587-7704-2016-1-1-5