

## Термоэлектрическая батарея на основе пучков нанопроводов Bi и Sb в матрицах анодного оксида алюминия

© Г.Г. Горох<sup>1</sup>, А.А. Лозовенко<sup>1</sup>, Л.П. Булат<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gorokh@bsuir.by

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Предложена модель микротермоэлектрической батареи, состоящей из последовательно соединенных термоэлектрических ячеек на основе массивов одномерных наноструктур, объединенных в пучки внешними контактами. Исследованы и разработаны электрохимические процессы формирования массивов нанопроводов из висмута и сурьмы с требуемыми размерами и физико-химическими свойствами в пористых темплейтах из анодного оксида алюминия с большим отношением длины к диаметру. Разработаны конструкция и основы технологии изготовления ветвей батареи микротепломера, плотность теплового потока в котором будет определяться измеряемой термоэдс на внешних контактах, объединяющих концы нанопроводов. Показано, что благодаря высокой плотности упаковки нанопроводов в пористой матрице возможно создание множества параллельных ветвей в батарее, что позволит добиться принципиально высокого увеличения эффективности микротепломера.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44634.20

Разработка высокочувствительных устройств для измерения плотностей потоков тепла представляет принципиально важное значение для обеспечения экономии тепловых энергоресурсов в промышленности, энергетике и на транспорте. Термоэлектрический эффект как нельзя лучше подходит для измерения потока тепла с помощью термоэлектрической батареи, состоящей из последовательно соединенных ветвей разнородных термоэлектрических материалов, по методу вспомогательной стенки, при измерении разности температур между изотермическими плоскостями тонкой пластины с известной теплопроводностью [1]. Плотность потока тепла, пронизывающего такую батарею, будет определяться

по возникающей в ней термоэдс. Чувствительность, быстродействие, диапазон рабочих температур, степень согласованности с исследуемой средой термоэлектрического тепломера определяются в первую очередь используемыми термоэлектрическими материалами [2], но эффективность их многократно повышается при использовании наноструктурированных термоэлектрических материалов [3]. Среди физико-химических методов получения наноструктур и нанопроводов из металлов и полупроводников наиболее привлекательным является метод электрохимического осаждения этих материалов в специально приготовленные „темплейты“ из нанопористого анодного оксида алюминия (АОА) [4,5].

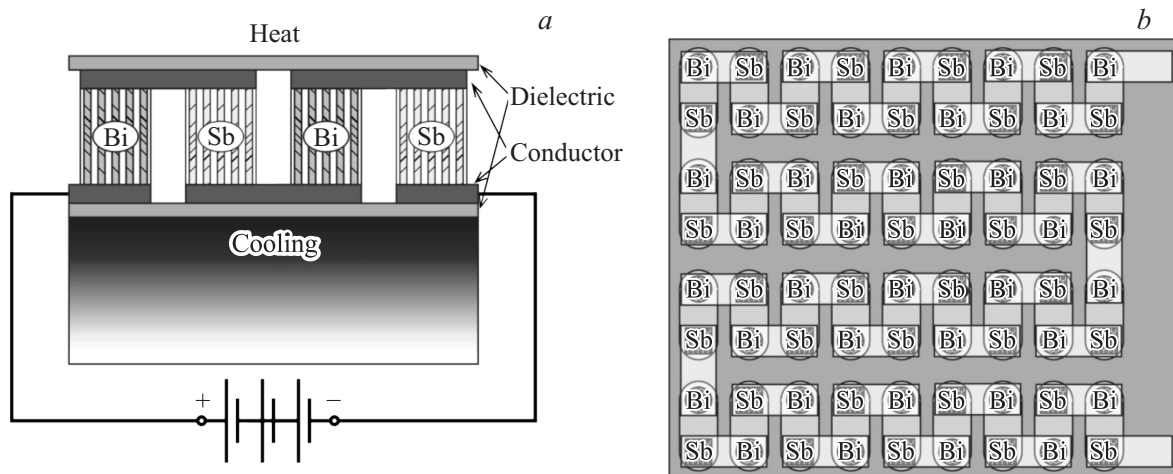
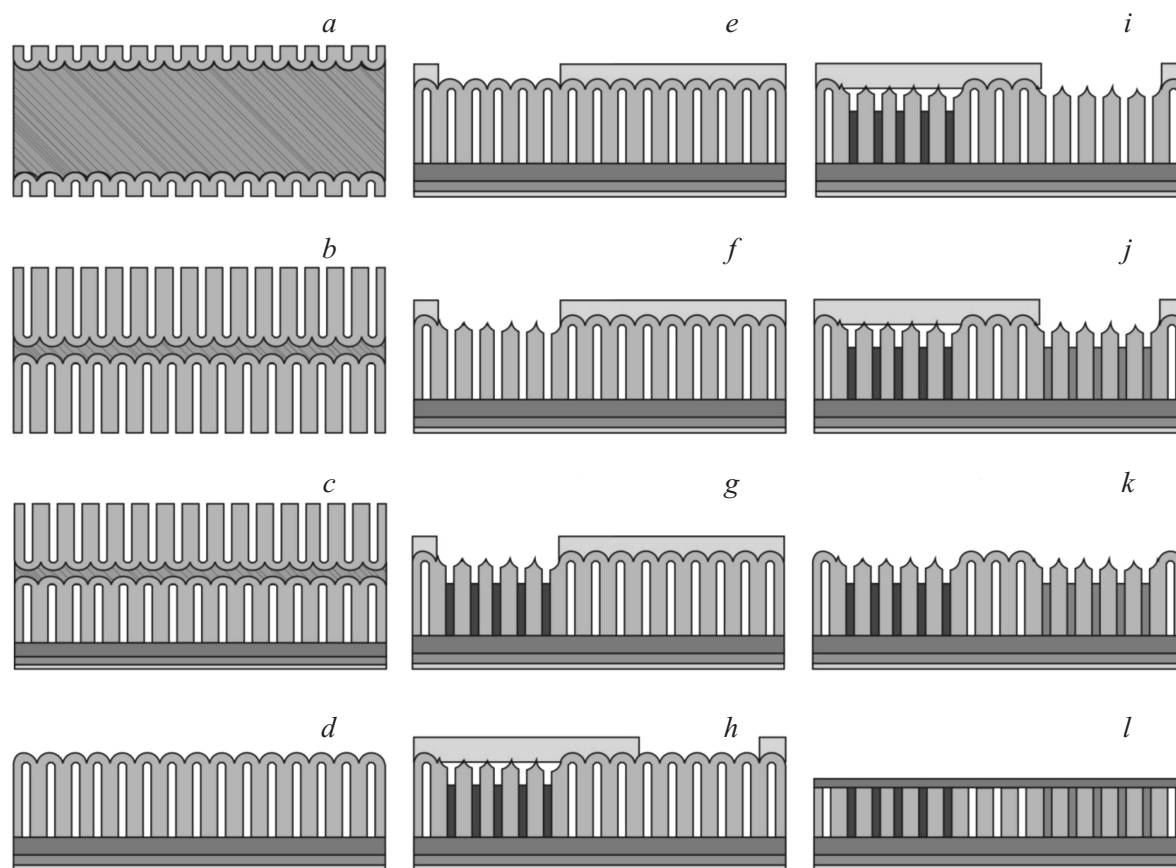


Рис. 1. Схематическое изображение термоэлектрической ячейки на основе массивов нанопроводов Bi и Sb (a) и термоэлектрической батареи из последовательно соединенных термоэлектрической ячейки (b).



**Рис. 2.** Последовательность технологических операций изготовления термоэлектрической ячейки на основе массивов нанопроводов Bi и Sb в матрице АОА.

В настоящей работе предложена модель термоэлектрической ячейки на основе массивов нанопроводов, объединенных в пучки внешними контактами (рис. 1, *a*), и технология создания термоэлектрической батареи на основе нанопроводов висмута и сурьмы с большим отношением длины к их диаметрам. Ветви батареи тепломера, состоящие из последовательно соединенных между собой термоэлектрических ячеек (рис. 1, *b*), будут представлять собой изотермические плоскости на пути измеряемого теплового потока, а измеряемая термоэдс на концах нанопроводов будет определять плотность потока тепла [6]. Благодаря высокой плотности упаковки нанопроводов в АОА возможно создание множества параллельных ветвей в батарее из термоэлектрических ячеек, что позволит добиться увеличения эффективности тепломера [7].

Для реализации предложенной термоэлектрической батареи разработан технологический маршрут и отработаны процессы формирования матриц из АОА и осаждения в них массивов нанопроводов Bi и Sb. На рис. 2 представлена последовательность технологических операций этого маршрута. Матрицы из АОА для осаждения нанопроводов изготавливали путем двухстадийного двухстороннего электрохимического анодирования Al (99.99%) фольги (рис. 2, *a, b*) в 0.2 М растворе щавелевой кислоты

в условиях, обеспечивающих требуемую пористую наноструктуру АОА [8]. После формирования слоя АОА требуемой толщины на пористую поверхность АОА в вакууме напыляли слой меди (рис. 2, *c*). Затем с противоположной стороны последовательно селективно удаляли АОА и оставшийся слой алюминия (рис. 2, *d*). После проведения фотолитографии (рис. 2, *e*) для создания массива нанопроводов висмута через окна в фоторезисте был удален барьерный оксидный слой (рис. 2, *f*). Через открывшиеся поры была проведена операция очистки пор и порорасширения, а на очищенные участки меди у основания пор электрохимически доосаждены пленки меди толщиной 2–3 мкм. Более подробное описание технологического процесса приведено в [8].

Электрохимическое осаждение висмута в окна подготовленных матриц АОА проводили из раствора 0.13 М  $\text{BiCl}_3 + 1.2 \text{ М NaCl} + 1 \text{ М HCl}$  в поры на медный подслой, декапированный в 5% растворе серной кислоты (рис. 2, *g*), при плотности катодного тока 19.2  $\text{mA/cm}^2$ .

Далее после проведения фотолитографии для создания пучков нанопроводов Sb (рис. 2, *h*) и растворения барьерного оксидного слоя (рис. 2, *i*) в подготовленные поры осаждали сурьму из раствора 0.16 М  $\text{SbCl}_3 + 0.55 \text{ М HCl}$  с добавлением EDTA (рис. 2, *j*) при плотности тока 10.7  $\text{mA/cm}^2$ . При этих электрохимических

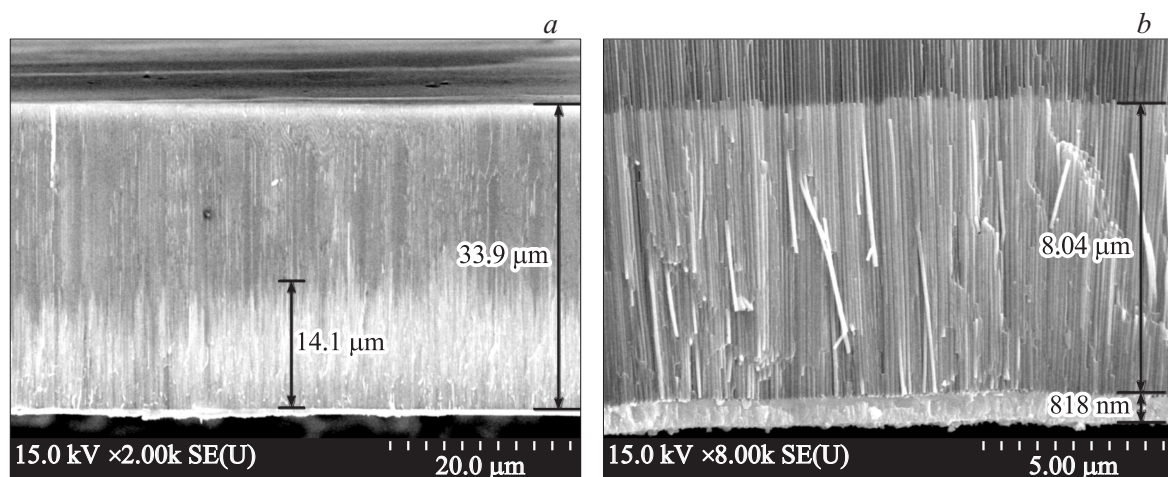


Рис. 3. Сколы матриц АОА с нанопроводами Bi (a) и Sb (b).

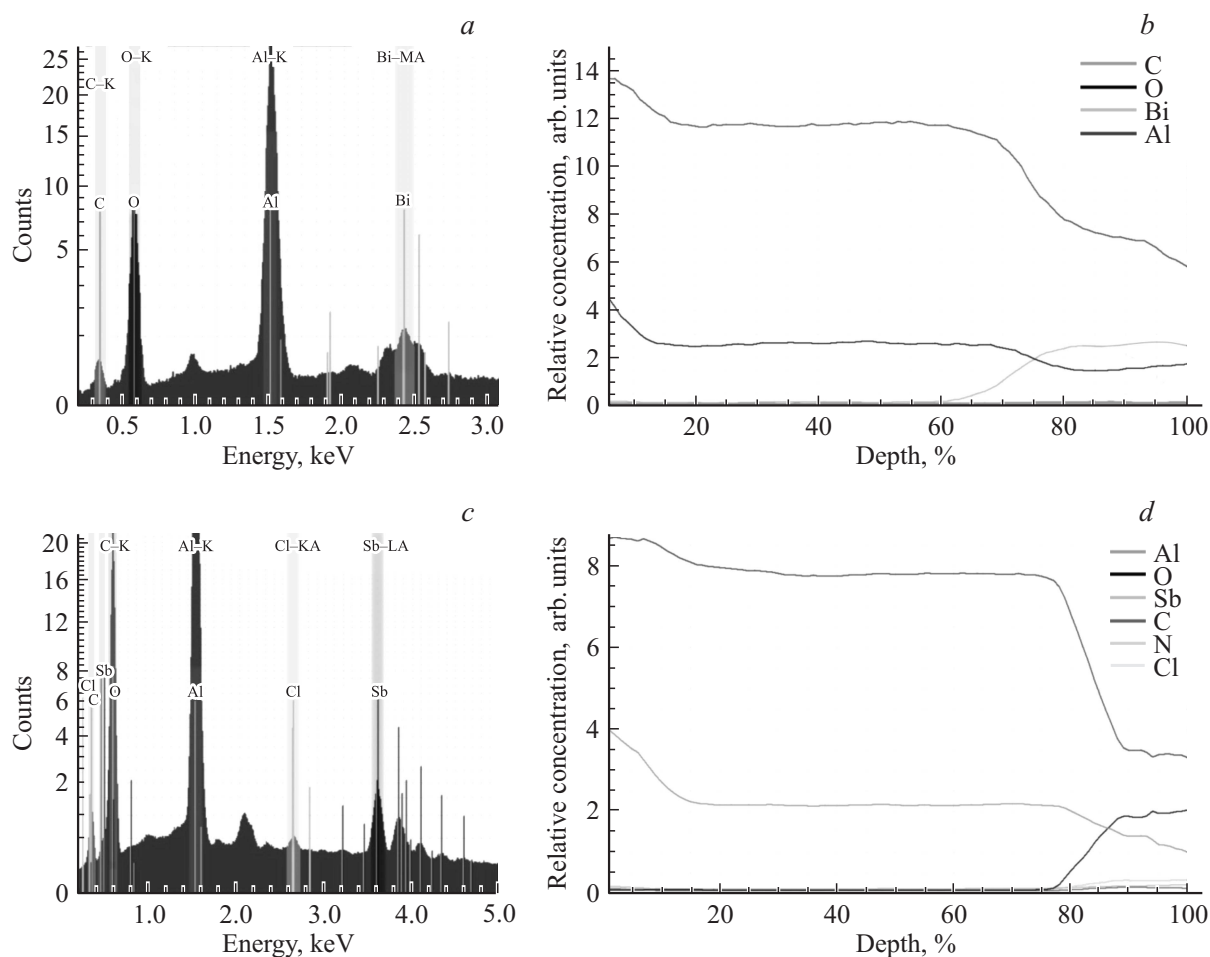
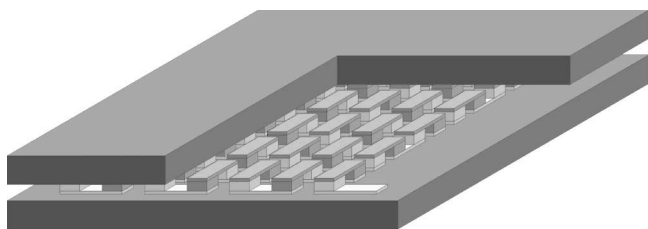


Рис. 4. Спектры электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа Bi (a) и Sb (c) и профили распределения элементов в матрице АОА с нанопроводами Bi (b) и Sb (d).

условиях была обеспечена высокая воспроизводимость осаждения висмута в поры матриц АОА со скоростью осаждения 0.61 мкм/мин и равномерное осаждение сурьмы со скоростью 0.195 мкм/мин. Время оса-

ждения составляло 23.5 мин для Bi и 41 мин для Sb. После планаризации поверхности матриц АОА на подложку в вакууме через маску наносили слой меди, в результате чего формировали электрические кон-



**Рис. 5.** Модель термоэлектрической батареи тепломера на основе пучков нанопроводов Bi и Sb.

такты к массивам нанопроводов висмута и сурьмы (рис. 2, *л*).

Электронно-микроскопические исследования сформированных структур, проведенные с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 55 WDS при ускоряющем напряжении 15 кВ, показали, что в результате электрохимического осаждения в каждой поре образовались нанопровода Bi и Sb (рис. 3) с диаметрами, соответствующими диаметрам пор, равными 55 нм. Плотность упаковки нанопроводов составила  $\sim 1.45 \cdot 10^{10}$  шт/см<sup>2</sup>, а площадь сечения каждого нанопровода  $\sim 1.25 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>. Разработанная технология позволяет формировать регулярные массивы нанопроводов с диаметрами от 30 до 70 нм и расстояниями между ними 40–100 нм, длиной 10–100 мкм.

Таким образом, создавая шаблоны из мембран АОА с различными размерами пор и варьируя время осаждения, можно получать наноструктуры с различным отношением диаметра к длине и соответственно с различными электрофизическими свойствами.

На рис. 4 приведены данные исследований состава нанопроводов Bi (рис. 4, *а*) и Sb (рис. 4, *б*) в пористом шаблоне из АОА в виде спектров электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. На обоих спектрах присутствуют линии, соответствующие элементному составу исходной матрицы: линия с максимумом 1.62 эВ соответствует алюминию в структуре мембраны АОА, с максимумом 0.51 эВ — кислороду, с максимумом 1.48 эВ — частично окисленной меди в порах. Образование в результате электрохимического осаждения в порах нанопроводов отражается наличием в спектре нескольких линий соответствующих висмуту в разных формах (1.87, 2.52, 2.57 и 2.74 эВ) с максимальной полосой 2.42 эВ, а также сурьме (3.2, 3.82, 4.15 и 4.6 эВ) с максимальной полосой 3.59 эВ. Также в структуре композита обнаружен углерод с максимумом 0.19 эВ, который встроился в шаблон из электролита при анодировании. Обнаружен в образце также хлор (2.6 и 2.87 эВ), который, вероятно, встроился в структуру композита из электролита для осаждения сурьмы.

Среди опробованных материалов (висмут и сурьма) наиболее привлекательными для создания цепочек нанопроводов являются и полупроводники с высокой

подвижностью и концентрацией электронов. Особый интерес вызывает применение композиций полупроводник-полуметалл и полупроводник-проводник, поскольку значения коэффициентов термоэдс у полупроводников на порядок и более превышают уровень, характерный для полуметаллов.

Разработанные методики позволяют воспроизводимым образом получать нанопровода из металлов, полуметаллов и полупроводников с требуемыми физико-химическими свойствами, что открывает перспективы для создания широкого спектра термоэлектрических приборов и устройств. На следующем этапе предстоит создать макет термоэлектрической батареи тепломера на основе пучков нанопроводов, схематически представленной на рис. 5, и провести исследовательские измерения ее термоэлектрических характеристик. Предполагается добиться увеличения вольт-ваттной чувствительности и быстродействия тепломера за счет использования нанопроводов с высокой плотностью упаковки в параллельных ветвях батареи, а также в результате специфических квантово-размерных явлений, связанных с дополнительным рассеянием носителей тока и фононов на границах нанопроводов и внешних контактов.

## Список литературы

- [1] О.А. Геращенко. *Основы теплотехники* (Киев, Наук. думка, 1971).
- [2] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, P.D. Vinayak, M.G. Kanatzidis. *Nature*, **489** (7416), 414 (2012).
- [3] Y.M. Lin, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **68** (7), 075304 (2003).
- [4] Г.Г. Горох, И.А. Обухов, А.А. Лозовенко, А.И. Захлебаева, Е.В. Сочнева. *Матер. 23-й Междунар. Крым. конф. „СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии“* (Севастополь, Украина, 2013) т. 2, с. 820.
- [5] И.А. Обухов, Г.Г. Горох, А.А. Лозовенко, Е.А. Сочнева. *Докл. Межгос. конф. „Термоэлектрики и их применения“* (СПб., Россия, 2015) с. 29.
- [6] L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karatayev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, M.G. Lavrentev, A.I. Sorokin, D.A. Pshenai-Severin, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. *J. Electron. Mater.*, **42** (7), 2110 (2013).
- [7] Y. Qi, Z. Wang, M. Zhang, F. Yang, X. Wang. *J. Mater. Chem.*, **1** (20), 6110 (2013).
- [8] Г.Г. Горох, И.А. Обухов, А.А. Лозовенко. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, **1**, 3 (2015).

Редактор Г.А. Оганесян

## Thermoelectric battery based on the bunches of Bi and Sb nanowires in anodic alumina matrixes

G.G. Gorokh<sup>1</sup>, A.A. Lozovenko<sup>1</sup>, L.P. Bulat<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
220013 Minsk, Belarus

<sup>2</sup> ITMO University,  
197101 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A model of microthermoelectric battery which consist of serially connected thermoelectric cells based on one-dimensional nanostructures arrays united into the bunches by the external contacts was proposed. The electrochemical processes of Bi and Sb nanowire arrays forming with required dimensions and physicochemical properties in large aspect ratio porous anodic alumina templates were studied and developed. The design and manufacturing technology of the battery branches of microheatmeter are developed, which will determine the density of the heat flow by measuring thermo-EMF on the external contacts, uniting the ends of Bi and Sb nanowires. It has been shown that due to high-density packaging of nanowires in a porous matrix it is possible to create a multiplicity of parallel branches in the battery, that will allow to achieve a fundamentally higher increase in the efficiency of the microheatmeter.