

Миниатюрный датчик теплового потока на основе микропровода Bi—Sn в стеклянной изоляции

© Л.А. Конопко¹, А.А. Николаева¹, Т.Е. Хубер², А.К. Кобылянская¹

¹ Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. Гицу,
MD-2028 Кишинев, Молдавия

² Химический факультет, Ховард Университет,
Вашингтон, DC 20059, США

E-mail: l.konopko@nano.asm.md

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Рассматривается термоэлектрическое преобразование энергии, основанное на одном элементе, изготовленном из анизотропного материала. В таких материалах тепловой поток генерирует поперечное ему электрическое поле. Мы изготовили экспериментальный образец датчика теплового потока, состоящего из 10-метрового отрезка монокристаллического микропровода висмута, допированного оловом, в стеклянной изоляции (внешний диаметр $D = 18$ мкм, диаметр микропровода $d = 4$ мкм). Микропровод был намотан в плоскую спираль после перекристаллизации в сильном электрическом поле, в процессе которой главная кристаллографическая ось C_3 была ориентирована под оптимальным углом относительно оси микропровода. Чувствительность датчика достигла 10^{-2} В/Вт с постоянной времени $\tau \approx 0.2$ с. Технология изготовления датчиков довольно проста и надежна для использования в промышленном производстве.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47560.18

1. Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке эффективных термоэлектрических материалов для создания термоэлектрических преобразователей энергии. Сейчас наиболее широко используются терморезисторы, основанные на эффектах Зеебека и Пельтье. Такие устройства, обладая несомненными преимуществами, имеют, однако, и существенные недостатки — например, для получения необходимых электрических напряжений они должны быть соединены в последовательные цепи, также технологические трудности возникают при создании низкоомных контактов к n - и p -ветвям терморезистора, в результате снижается надежность эксплуатации устройства.

Одним из преобразователей, который не содержит вышеупомянутых недостатков, является анизотропный термоэлемент (АТ). В кристалле с анизотропными теплопроводностью, электропроводностью и коэффициентом термоэдс, если поток тепла проходит в направлении, не совпадающем с главными кристаллографическими осями кристалла, возникает электрическое напряжение, перпендикулярное тепловому потоку, пропорциональное разности температур между изотермическими сторонами, анизотропии термоэдс, длине кристалла и обратно пропорциональное толщине кристалла [1–3]. АТ может быть сделан из одного кристалла подходящего размера и без каких-либо термоэлектрических спаев и, в отличие от терморезистора, не имеет проблем с коммутацией. Одним из важных применений АТ является измерение тепловых потоков. Датчики теплового потока (ДТП) используются во многих случаях, где важно знать о процессах передачи тепловой энергии. Эффект Зеебека используется для

измерения теплового потока, где сигнал пропорционален градиенту температуры и, следовательно, тепловому потоку. Большинство ДТП, основанных на этом эффекте, имеют уровень сигнала, пропорциональный их толщине, поэтому высокая чувствительность при большой толщине приводит к значительному времени отклика. В анизотропном ДТП устройство можно сделать достаточно тонким для быстрого реагирования на изменение теплового потока (в аэродинамическом эксперименте постоянная времени ДТП должна быть $\sim 10^{-6}$ с) и при этом иметь высокий уровень сигнала [4,5].

Для проектирования анизотропных термоэлектрических устройств необходимы материалы, обладающие большой анизотропией термоэдс. Недавно открытые поперечные термоэлементы ($p \times n$)-типа [6,7], в которых термоэдс меняет знак в зависимости от взаимно перпендикулярных кристаллографических направлений, имеют большую поперечную термоэдс. Квазиодномерный металл $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ имеет экстремальную анизотропию термоэдс вдоль взаимно перпендикулярных кристаллографических осей (200 мкВ/К) [7]. Материалы ($p \times n$)-типа позволят разрабатывать новые варианты термоэлектрических применений на микромасштабе и при криогенных температурах. Лазерноиндуцированная поперечная компонента термоэдс была обнаружена в наклонных тонкопленочных образцах из оксида манганита $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [8]. Большая анизотропия термоэдс получена в пленках слоистого кобальтата Ca_xCoO_2 [9], пленках высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [10] и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [11]. Эти образцы могут найти потенциальное применение в быстродействующих и высокочувствительных фотоприемниках. Эффект был получен с использованием

искусственно-анизотропной среды, состоящей из наклонной многослойной структуры [9,12,13].

Настоящая работа посвящена продолжению исследования, начатого в [14,15], возможности использования монокристаллического микропровода Bi и Bi-Sn в стеклянной изоляции для проектирования и изготовления анизотропных термоэлектрических устройств, таких как анизотропные термоэлектрические генераторы (АТГ) и ДТП.

2. Методика эксперимента

Монокристаллический микропровод в стеклянной изоляции из чистого и допированного оловом висмута был получен методом Улитовского [16] высокочастотным литьем из жидкой фазы в стеклянный капилляр. На рис. 1 приведено изображение в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сечения висмутного микропровода с диаметром по стеклянной изоляции $D = 16.4$ мкм и диаметром жилы $d = 1.5$ мкм. Микропровод представляет собой цилиндрический монокристалл с ориентацией $(10\bar{1}1)$ вдоль оси нити; в этой ориентации биссекторная ось C_1 наклонена к оси нити в биссекторно-тригональной плоскости на угол 19.5° , тригональная ось C_3 отклонена от оси нити на угол $\sim 70^\circ$, а одна из бинарных осей C_2 перпендикулярна к оси нити. Этим методом [17,18] можно изготавливать монокристаллические провода с диаметром жилы d от 100 мкм до 40 нм, длиной до нескольких десятков метров. Для проведения исследований были подготовлены непрерывные микропровода из Bi и Bi-Sn с внутренним диаметром жилы d в пределах 3–10 мкм.

Поперечная термоэдс возникает на концах микропровода в поперечном градиенте температур и определяется как $S_{\text{trans}} = U/\Delta T$, где U — напряжение на образце, ΔT — поперечный градиент температуры. Для определения оптимального направления поперечного градиента температуры в микропроводе было сконструировано устройство, состоящее из двух полированных алюминиевых пластин, площадью 4.5×4.5 см², находящихся при различных температурах T_2 и T_1 . Отрезок микропровода длиной ~ 10 см располагался между пластинами, при этом часть отрезка длиной 4.5 см была в контакте с пластинами. При контролируемом смещении одной из пластин относительно другой микропровод вращался в поперечном градиенте температур, что позволило регистрировать зависимость поперечной термоэдс от направления градиента температуры. Для предотвращения скручивания микропровода во время его вращения контакты к концам микропровода изготавливались с помощью жидкой эвтектики InGa. Часть отрезка нити длиной 1 см была расположена между двумя неодимовыми магнитами, создающими поперечное магнитное поле ~ 0.5 Тл, что позволяло регистрировать диаграмму вращения поперечного магнитосопротивления микропровода и таким образом определять ориентацию основных кристаллографических осей микропровода [15].

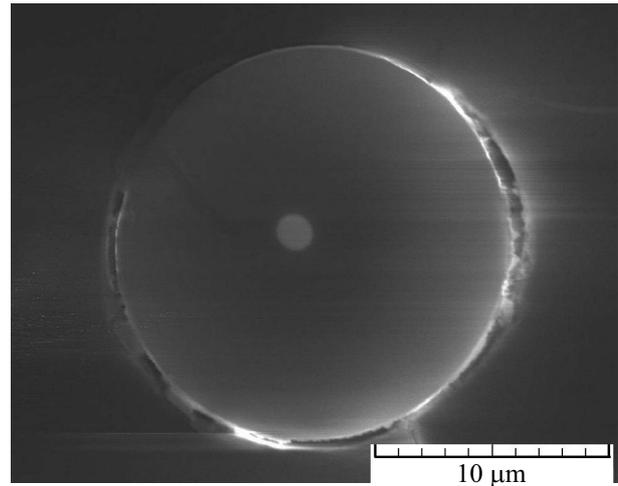


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного сечения Bi-микропровода в стеклянной изоляции, внешний диаметр $D = 16.4$ мкм, диаметр жилы $d = 1.5$ мкм.

Использование микропровода в анизотропных термоэлектрических преобразователях, например, намоткой его в плоскую спираль, накладывает определенные требования на ориентацию основных кристаллографических осей микропровода [14,15]. Для обеспечения максимального выходного напряжения АТГ была создана установка перекристаллизации микропровода в сильном электрическом поле. Все измерения поперечной термоэдс микропровода проводились при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 схематически представлен прямоугольный монокристаллический образец висмута, две противоположные грани которого находятся при различных температурах; благодаря анизотропии термоэдс, теплопроводности и проводимости вдоль образца, перпендикулярно градиенту температуры $\Delta T = T_2 - T_1$ возникает напряжение E , пропорциональное длине образца, анизотропии термоэдс и обратно пропорциональное его толщине [1,2,19]:

$$E = \alpha_{12} \Delta T \frac{a}{b} = (\alpha_{33} - \alpha_{11}) \sin \beta \cos \beta \Delta T \frac{a}{b} \\ = (\alpha_{33} - \alpha_{11}) \sin \beta \cos \beta \frac{Q_z}{w(\kappa_{33} \sin^2 \beta + \kappa_{11} \cos^2 \beta)}, \quad (1)$$

где α_{11} , α_{33} — термоэдс вдоль осей C_1 и C_3 соответственно, $(\alpha_{33} - \alpha_{11})$ — анизотропия термоэдс, β — угол наклона кристаллографической оси C_3 относительно оси образца, ΔT — поперечный градиент температуры, a — длина образца, b — толщина образца, w — ширина образца, κ_{11} , κ_{33} — теплопроводность вдоль осей C_1 и C_3 соответственно, Q_z — тепловой поток через образец, $Q_z = q_z a w$, q_z — тепловой поток через единицу площади, $q_z = \frac{T_2 - T_1}{b} (\kappa_{33} \sin^2 \beta + \kappa_{11} \cos^2 \beta)$.

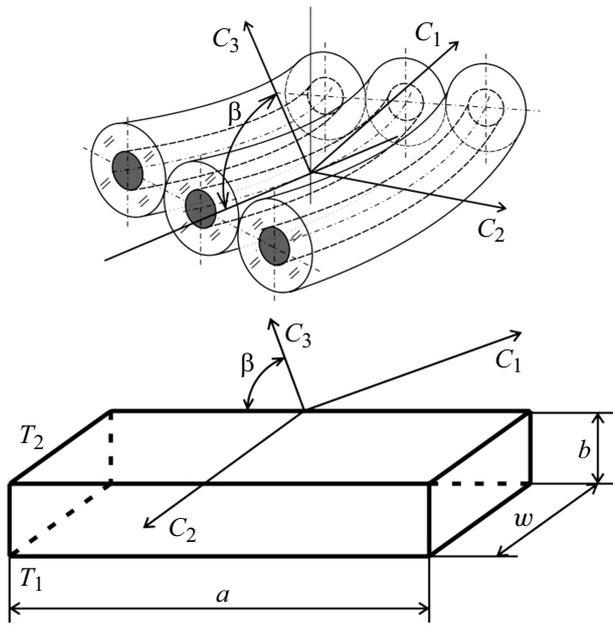


Рис. 2. Анизотропный термоэлемент: внизу — АТ изготовлен из массивного монокристалла; вверху — АТ изготовлен намоткой в плоскую спираль монокристаллического микропровода в стеклянной изоляции. C_1, C_2, C_3 — главные кристаллографические оси.

В образцах микропровода висмута в стеклянной изоляции ($D = 20 \text{ мкм}, d = 6.9 \text{ мкм}$) максимум поперечной термоэдс достигается при расположении оси C_3 в микропроводе по направлению градиента температуры, $S_{\text{trans}} = 350 \text{ мкВ/К}$ (для отрезка микропровода длиной 4.5 см, расположенного в контакте между двумя пластинами, находящимися при разных температурах T_2 и T_1). Анизотропия термоэдс висмута при комнатной температуре равна $\alpha_{33} - \alpha_{11} = 40 \text{ мкВ/К}$. Для достижения более высоких значений поперечной термоэдс нами был использован висмут, допированный оловом, а именно $\text{Bi}-0.05 \text{ ат}\% \text{ Sn}$, в котором анизотропия термоэдс равна $\alpha_{33} - \alpha_{11} = 60 \text{ мкВ/К}$ [15]. В образцах микропровода $\text{Bi}-0.05 \text{ ат}\% \text{ Sn}$ в стеклянной изоляции ($D = 18 \text{ мкм}, d = 4 \text{ мкм}$) $S_{\text{trans}} = 629 \text{ мкВ/К}$.

Вольт-ваттная чувствительность АТ есть

$$s = \frac{E}{Q_z} = \frac{(\alpha_{33} - \alpha_{11}) \sin \beta \cos \beta}{w(\kappa_{33} \sin^2 \beta + \kappa_{11} \cos^2 \beta)}. \quad (2)$$

Для Bi -образцов максимальная чувствительность достигается при угле

$$\beta_{\text{opt}} = \pm \arctg \sqrt{\frac{\kappa_{11}}{\kappa_{33}}} = 52.78^\circ. \quad (3)$$

Для достижения максимальной эффективности анизотропного устройства на основе Bi необходимо предусмотреть угол наклона оси C_3 относительно оси микропровода $\beta = 52.8^\circ$. Нами разработана новая технология

перекристаллизации монокристаллических микропроводов Bi и Bi-Sn в стеклянной изоляции в сильном электрическом поле. Эта технология позволяет изменять ориентацию основной кристаллографической оси C_3 в микропроводе относительно направления электрического поля. После перекристаллизации микропровод в стеклянной изоляции может быть изогнут по радиусу 2 мм без разрушения. Эта особенность позволила при изготовлении АТ [20] использовать разработанную технологию перекристаллизации для намотки микропровода в плоскую спираль непосредственно на выходе установки, причем ориентация оси C_3 в микропроводе (верхняя часть рис. 2) была одинаковой во всех точках спирали, что обеспечило максимально возможную термоэлектрическую эффективность устройства. После перекристаллизации в сильном электрическом поле поперечная термоэдс в образцах микропровода $\text{Bi}-0.05 \text{ ат}\% \text{ Sn}$ в стеклянной изоляции ($D = 18 \text{ мкм}, d = 4 \text{ мкм}$) достигла значения $S_{\text{trans}} = 730 \text{ мкВ/К}$. Для получения на выходе АТ напряжения 1 В при поперечном градиенте температуры $\Delta T = 5 \text{ К}$ необходимо использовать для намотки в спираль 12 м этого микропровода. Сопротивление АТ будет $R = 1 \text{ МОм}$, а максимальный ток этого генератора будет $\sim 1 \text{ мкА}$. Мы изготовили экспериментальный образец АТГ из 10 м микропровода $\text{Bi}-0.05 \text{ ат}\% \text{ Sn}$ ($D = 20 \text{ мкм}, d = 4 \text{ мкм}$), намотанного в плоскую спираль. На последнем этапе изготовления АТГ на плоскую спираль приклеили медный радиатор. Экспериментальный образец АТГ, приведенный в контакт с поверхностью при температуре 36°C (температура руки человека), показывал пиковое напряжение 210 мВ, однако в стационарном режиме напряжение падало до 10 мВ.

Термоэлектрическая эффективность Z_a АТ зависит от анизотропии термоэдс $\Delta \alpha = \alpha_{33} - \alpha_{11}$ [1,2,6]:

$$Z_a = \frac{(\alpha_{33} - \alpha_{11})^2 \sin^2 \beta \cos^2 \beta}{(\kappa_{33} \sin^2 \beta + \kappa_{11} \cos^2 \beta)(\rho_{33} \cos^2 \beta + \rho_{11} \sin^2 \beta)}, \quad (4)$$

где κ_{11}, κ_{33} — компоненты тензора теплопроводности, ρ_{11}, ρ_{33} — компоненты тензора удельного сопротивления. В наших образцах диаметр жилы микропровода достаточно большой, поэтому при комнатной температуре размерным эффектом в удельном сопротивлении и в теплопроводности можно пренебречь. Для оценки термоэлектрической эффективности Z_a нашего устройства использовались значения удельного сопротивления и теплопроводности для массивных образцов висмута из [21]: $\rho_{33} = 1.34 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}, \kappa_{33} = 6 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}), \rho_{11} = 1.11 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}, \kappa_{11} = 9.9 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Тогда для $\beta = 52.8^\circ, \alpha_{33} - \alpha_{11} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$, получим $Z_a = 0.94 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ и $Z_a T = 2.8 \cdot 10^{-2}$ при $T = 300 \text{ К}$. Как видим, термоэлектрическая эффективность мала для использования анизотропного термоэлемента в качестве генератора энергии, однако в качестве сенсора АТ находят широкое применение [1].

Из микропровода $\text{Bi}-0.05 \text{ ат}\% \text{ Sn}$ ($D = 20 \text{ мкм}, d = 4 \text{ мкм}$) длиной 9.9 м, намотанного в плоскую спираль, был изготовлен экспериментальный образец ДТП.

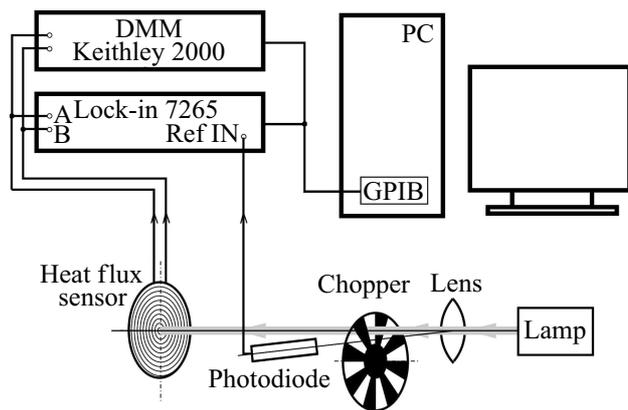


Рис. 3. Блок-схема установки для определения постоянной времени ДТЭ. В качестве источника излучения использован осветитель от микроскопа МБС-9.

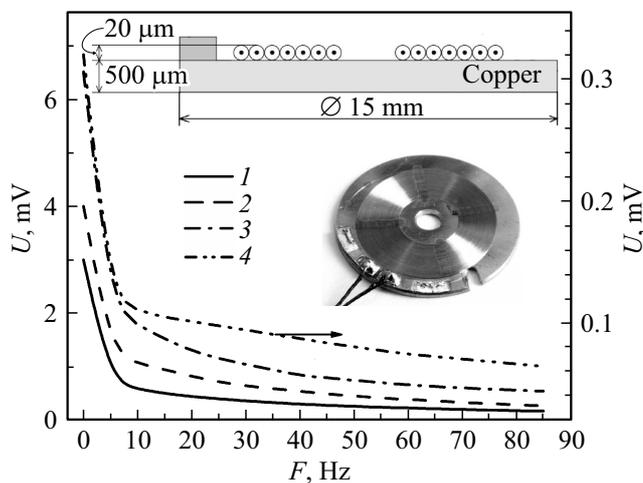


Рис. 4. Зависимость напряжения на выходе ДТЭ от частоты модуляции светового потока. ДТЭ изготовлены из микропровода Bi–0.05 ат% Sn в стеклянной изоляции различной длины и диаметра: 1 — $L = 7.7$ м, $d = 5$ мкм, $R = 352$ кОм; 2 — $L = 9.9$ м, $d = 4$ мкм, $R = 1040$ кОм; 3 — $L = 6$ м, $d = 4$ мкм, $R = 675$ кОм; 4 — $L = 0.3$ м, $d = 4$ мкм, $R = 35$ кОм. На вставках: вверху — схема ДТЭ, в центре — внешний вид ДТЭ.

ДТЭ при высокой чувствительности ($s \sim 10$ мВ/Вт) обладал большим временем отклика. Блок-схема установки для исследования постоянной времени в разработанных ДТЭ представлена на рис. 3. В качестве источника излучения использовался осветитель от стереомикроскопа МБС-9. Свет от источника, пройдя модулятор, падал на ДТЭ и на дополнительный фотодиод, генерирующий необходимую для синхронного детектирования частоту модуляции. Сигнал от ДТЭ регистрировался синхронным детектором Lock-in Amplifier 7265 и в стационарном режиме цифровым мультиметром Keithley 2000. Из микропровода Bi–0.05 ат% Sn различной длины L было изготовлено 4 образца ДТЭ: $L = 9.9$ м, $d = 4$ мкм, $R = 1040$ кОм; $L = 7.7$ м, $d = 5$ мкм, $R = 352$ кОм;

$L = 6$ м, $d = 4$ мкм, $R = 675$ кОм; $L = 0.3$ м, $d = 4$ мкм, $R = 35$ кОм. На рис. 4 представлена зависимость величины напряжения на ДТЭ (U) от частоты модуляции света (F). Для всех образцов постоянная времени $\tau \approx 0.22$ с и на низких частотах не зависит от сопротивления датчиков. Столь медленная реакция датчиков по сравнению с массивными образцами ДТЭ на основе Bi, где $\tau \approx 5 \cdot 10^{-5}$ с [5], может быть объяснена наличием у микропровода толстой стеклянной изоляции (толщина 7 мкм). Полученные экспериментальные образцы (схема ДТЭ и его внешний вид представлены на вставках к рис. 4) показывают, что в анизотропных термоэлектрических устройствах возможно использование монокристаллического микропровода Bi–0.05 ат% Sn, намотанного в плоскую спираль. При этом технология изготовления достаточно проста и надежна для использования в промышленном производстве.

4. Заключение

Разработана технология изготовления чувствительных ДТЭ из монокристаллического микропровода Bi–0.05 ат% Sn в стеклянной изоляции. Отрезок микропровода длиной 9.9 м ($D = 18$ мкм, $d = 4$ мкм) был намотан в плоскую спираль после перекристаллизации в сильном электрическом поле, в процессе которой для достижения максимальной эффективности главная кристаллографическая ось C_3 была ориентирована под оптимальным углом относительно оси микропровода. Чувствительность ДТЭ достигла 10^{-2} В/Вт. Различные образцы ДТЭ, изготовленные из отрезков микропровода разной длины $L = 0.5$ –9.9 м и соответственно имеющие разброс сопротивлений $R = 35$ –1040 кОм, показали примерно одинаковую постоянную времени $\tau \approx 0.22$ с. Наличие толстого стеклянного покрытия микропровода, 7 мкм, скорее всего, является причиной значительного увеличения постоянной времени по сравнению с массивными образцами Bi-ДТЭ. Технология изготовления разработанных ДТЭ довольно проста и надежна для использования в промышленном производстве.

Эта работа поддержана проектом ИЕН 15.817.02.09А, Национальным научным фондом по гранту STC CIQM 1231319, компанией Boeing и Фондом Кека.

Список литературы

- [1] А.А. Снарский, А.М. Пальти, А.А. Ащеулов. ФТП, **31**, 1281 (1997).
- [2] А.А. Snarskii, L.P. Bulat. In: *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, N. Y., 2006) Chap. 45.
- [3] L.I. Anatyshuk, A.V. Prybyla. J. Electron. Mater., **40**, 1304 (2011).
- [4] С.З. Сапожников, В.Ю. Митяков, А.В. Митяков. ЖТФ, **74**, 114 (2004).

- [5] С.В. Бобашев, Н.П. Менде, П.А. Попов, Б.И. Резников, В.А. Сахаров, С.З. Сапожников, В.Ю. Митяков, А.В. Митяков, Д.А. Бунтин, А.А. Маслов, Х. Кнаусс, Т. Редигер. Письма ЖТФ, **35**, 36 (2009).
- [6] Y. Tang, B. Cui, C. Zhou, M. Grayson. J. Electron. Mater., **44**, 2095 (2015).
- [7] J.L. Cohn, S. Moshfeghyeganeh, C.A.M. dos Santos, J.J. Neumeier. Phys. Rev. Lett., **112**, 186602 (2014).
- [8] K. Zhao, K.-J. Jin, Y.-H. Huang, H.-B. Lu, M. He, Z.-H. Chen, Y.-L. Zhou, G.-Z. Yang. Physica B, **373**, 72 (2006).
- [9] T. Kanno, K. Takahashi, A. Sakai, H. Tamaki, H. Kusada, Y. Yamada. J. Electron. Mater., **43**, 2072 (2014).
- [10] Z.H. He, Z.G. Ma, Q.Y. Li, Y.Y. Luo, J.X. Zhang, R.L. Meng, C.W. Chu. Appl. Phys. Lett., **69**, 3587 (1996).
- [11] Th. Zahnler, R. Schreiner, R. Stierstorfer, O. Kus, S.T. Li, R. Roessler, J.D. Pedarunig, D. Bäuerle, H. Lengfellner. Europhys. Lett., **40**, 673 (1997).
- [12] K. Fischer, C. Stoiber, A. Kyarad, H. Lengfellner. Appl. Phys. A, **78**, 323 (2004).
- [13] S.A. Ali, S. Mazumder. Int. J. Heat Mass Transf., **62**, 373 (2013).
- [14] L. Konopko, A. Nikolaeva, T. Huber, A. Tsurkan. IFMBE Proc., **55**, 119 (2016).
- [15] L.A. Konopko, A.A. Nikolaeva, A.K. Kobylanskaya, T.E. Huber. J. Electron. Mater., **47**, 3171 (2018).
- [16] V.S. Larin, A.V. Torcunov, A. Zhukov, J. González, M. Vazquez, L. Panina. J. Magn. Magn. Mater., **249**, 39 (2002).
- [17] Н.Б. Брандт, Д.В. Гицу, А.А. Николаева, Я.Г. Пономарев. ЖЭТФ, **72**, 2332 (1977).
- [18] D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, T. Huber. Appl. Phys. Lett., **86**, 102105 (2005).
- [19] A. Mityakova, S. Sapozhnikov, V. Mityakov, A. Snarskii, M. Zhenirovsky, J. Pyrhonena. Sensors Actuators A, **176**, 1 (2012).
- [20] L. Konopko, A. Nikolaeva, P. Bodiul, A. Tsurkan. MD Patent No. 4333 (2015).
- [21] C.F. Gallo, B.S. Chandrasekhar, P.H. Sutter. J. Appl. Phys., **34**, 144 (1963).

Редактор Л.В. Шаронова

Miniaturized heat flux sensor based on glass-insulated Bi–Sn microwires

L.A. Konopko¹, A.A. Nikolaeva², T.E. Huber², A.K. Kobylanskaya¹

¹ Ghitu Institute of Electronic Engineering and Nanotechnology, MD-2028 Chisinau, Republic of Moldova
² Department of Chemistry, Howard University, DC 20059, Washington, USA

Abstract Here we demonstrate thermoelectric energy conversion that is based on a single element made of an anisotropic material. In such materials a heat flow generates a transverse electric field lying across the heat flow. We have prepared an experimental sample of heat flux sensor (HFS) consisting of a 10-m-long glass-insulated single-crystal tin-doped bismuth microwire (diameter $d = 4\ \mu\text{m}$). The microwire was wound into a flat spiral after recrystallization in a high electric field, when the main crystallographic axis C_3 was directed at an optimal angle relative to the axis of the microwire. The sensitivity of the HFS is as high as $10^{-2}\ \text{V/W}$ with the time constant $\tau \approx 0.2\ \text{s}$. Sensor manufacturing technology is quite simple and reliable for use in industrial production.