

УДК 621.362

## Термоэлектрическая добротность в низкоразмерной полупроводниковой среде

**Т.Н. Патрушева,  
С.А. Подорожняк, Г.Н. Шелованова\***  
Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 19.02.2013, received in revised form 26.07.2013, accepted 14.08.2013

*В работе исследованы термоэлектрические характеристики полупроводниковых систем, которые могут быть использованы для создания термоэлектрических преобразователей. Экспериментально изучены и рассчитаны коэффициенты Зеебека и добротность в системах «полупроводник–пористый полупроводник». Показано, что электрохимическая обработка полупроводников вызывает изменение структуры и энергетических характеристик материалов, что приводит к многократному увеличению коэффициента Зеебека и, соответственно, добротности термоэлектрических систем.*

*Ключевые слова: термоэлектричество, коэффициент Зеебека, низкоразмерные среды.*

### Введение

Прогресс современной техники и технологий тесно связан с поиском новых источников энергии, в первую очередь электрической энергии как наиболее универсальной для практического использования. И здесь на первый план выходят требования экологической чистоты её выработки и возобновляемости. С этой точки зрения термоэлектричество относится к перспективным способам прямого преобразования тепловой энергии в электрическую без промежуточного этапа перехода в механическую энергию, как это происходит на тепловых и атомных электростанциях.

Термоэлектрическое преобразование может быть осуществлено при больших и малых перепадах температур. В данной статье авторов интересует проблема обеспечения автономным питанием маломощных электронных устройств (беспроводных датчиков, средств мобильной связи) за счёт накапливаемой энергии, собираемой при наличии естественных минимальных перепадов температур порядка 10–20 °С. Такая необходимость может возникнуть в нестандартных условиях экстремальной ситуации. Всегда удобно иметь при себе компактное термоэлектрическое устройство для подзарядки (например сотового телефона), когда никакие другие источники энергии недоступны.

Термоэлектрическое преобразование допускает использование практически любых источников теплового потока, при которых применение иных способов преобразования

невозможно. Естественный перепад температур существует всегда: температура тела человека – температура воздуха, воды, земли, температура воздуха – температура текущей воды и т.д.

### Теоретические основы термоэлектричества

Термоэлектрическое преобразование заключается в преобразовании разности температур в разность электрических потенциалов за счет свойств материала. В качестве термоэлектрических материалов используют классические полупроводники, такие как Si, GaAs, а также более сложные соединения, например,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Классические термоэлектрические устройства работают в условиях контакта полупроводников с различным типом проводимости, т.е. на  $p$ - $n$ -переходе.

Основными характеристиками термоэлектрических материалов являются коэффициент Зеебека ( $\alpha$ ), удельная теплопроводность ( $\lambda$ ), удельная электропроводность ( $\sigma$ ).

Электродвижущая сила, возникающая в цепи разнородных проводников электрического тока при наличии градиента температуры на концах разомкнутой цепи, может быть выражена через разность температур и так называемый коэффициент Зеебека – коэффициент термоэлектродвижущей силы (термоЭДС) материалов, составляющих цепь

$$E = (\alpha_p - \alpha_n) \cdot (T_r - T_x), \quad (1)$$

где  $\alpha_p$  – коэффициент Зеебека дырочной ветви термоэлемента,  $\alpha_n$  – коэффициент Зеебека электронной ветви термоэлемента,  $T_x$  – температура холодного спая ветвей,  $T_r$  – температура горячего спая ветвей.

Добротность термоэлектрического материала определяет производительность термоэлектрических устройств и рассчитывается по формуле

$$ZT = \frac{\sigma \cdot \alpha^2}{\lambda} \cdot T, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – удельная теплопроводность материала,  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $\alpha$  – коэффициент Зеебека.

Необходимым качеством термоэлектрического материала выступает наличие комплекса физических свойств, обеспечивающих приемлемый для данной задачи КПД преобразования тепловой энергии в электрическую, т.е. высокую добротность.

Термоэлектрический материал должен обладать высокой термоЭДС, высокой электрической проводимостью (иначе внутренние потери будут слишком большими) и малой термической проводимостью (чтобы уменьшить бесполезный перенос тепла). Однако одновременное сочетание указанных качеств в одном материале теоретически недостижимо, поэтому подбор хорошего термоэлектрического материала является компромиссом для заданных условий эксплуатации.

Обеспечение высокой добротности предъявляет к материалу три требования одновременно, которые являются противоречивыми: требуется высокая электропроводность при малой теплопроводности, в то время как эти величины при постоянной температуре связаны линейной зависимостью – законом Видемана–Франца:

$$\frac{\chi}{\sigma} = L \cdot T, \quad (3)$$

где  $L$  – число Лоренца.

С другой стороны, удельная теплопроводность материала не имеет отношения к самому процессу генерации электричества. Эта величина имеет ключевое значение в классических термоэлектрических схемах, в которых нагревание производится сжиганием топлива, т.е. при ограниченном теплосодержании нагревателя. По нашему мнению, в условиях естественных перепадов температур в первом приближении величину удельной теплопроводности можно не учитывать вследствие условно-бесконечного теплосодержания окружающей среды. Таким образом, основная задача сводится к тому, чтобы получить материал с максимально высоким коэффициентом Зеебека и максимально возможной электропроводностью. Полученные в соответствии с такой идеологией материалы представляются наиболее перспективными для создания термоэлектрических элементов нового поколения, способных работать при естественных перепадах температуры и обеспечивать нужды малой энергетики.

### **Тенденции разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов**

Термоэлектрическая добротность тесно связана с КПД устройства [1], по параметру  $ZT$  можно сравнивать потенциальную эффективность преобразователей, использующих различные материалы. Чтобы термоэлектрические устройства могли конкурировать по эффективности с обычными электрическими генераторами, величина  $ZT$  должна стремиться к 3–4. Возрастание добротности до 2–3 привело бы к увеличению КПД термоэлектрических преобразователей до 20 % и резкому повышению интереса к их применению в различных областях.

Сегодня значения  $ZT \approx 1$  при 300 К можно считать приемлемыми, но они были достигнуты ещё в конце 60-х годов прошлого века и остались неизменными до сегодняшнего дня.

Существующие термоэлектрические материалы закрывают весь представляющий интерес температурный диапазон. Полупроводниковые сплавы  $CsBiSb$  имеют  $ZT = 0,7–0,8$  при  $-50–40$  °С,  $BiTe$  –  $ZT = 0,9–1,0$  при  $30–50$  °С,  $PbTe$  –  $ZT = 0,7–0,8$  при  $450–480$  °С и  $SiGe$  –  $ZT = 0,8–0,9$  при  $800–900$  °С [2]. Низкотемпературные (до  $100–300$  °С) термоэлектрические генераторы обеспечивают электроэнергией линии телекоммуникаций. Высокотемпературные (до  $700–900$  °С) термоэлектрические генераторы нашли применение в системах электропитания межпланетных станций.

В конце 90-х годов прошлого столетия проведены исследования по повышению термоэлектрической добротности за счёт перехода от однородных объёмных материалов к низкоразмерным полупроводниковым средам. К их числу относятся сверхрешётки, системы с квантовыми ямами, квантовыми проволочками и точками, а также всевозможные композиты с нерегулярными включениями нанометрового размера [3]. В работе [4] наблюдалось рекордное увеличение термоэлектрической добротности в сверхрешётках  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  с р-типом проводимости до величины  $ZT = 2,4$  при 300 К. Толщина слоёв теллурида висмута в этих сверхрешётках составляла 1 нм, а теллурида сурьмы 5 нм. Основная часть возрастания добротности была связана со значительным понижением решётчатой части теплопроводности – до 0,22 Вт/м.

Квантовые проволоки и их массивы – ещё один объект, привлекающий внимание в отношении термоэлектричества. Наличие гетерограниц по аналогии со сверхрешётками изменяет как электронные, так и фононные свойства систем с квантовыми проволоками. Экспериментальное наблюдение значительного увеличения термоЭДС впервые проведено в композитах, содержащих нанопроволоки висмута диаметром 9 и 15 нм в матрице пористой окиси алюминия [5]. В работе [6] исследовались кремниевые нанопроволоки с диаметром 20 нм и определена величина  $ZT \approx 1$  при 200 К.

Как следует из приведённых примеров, для повышения термоэлектрической добротности в системах пониженной размерности следует стремиться к понижению теплопроводности за счёт рассеяния фононов на поверхностях и гетерограницах. Однако процесс роста сверхрешётки или структуры с квантовыми ямами или проволоками является дорогим и сложным. Более простой путь – создание нанокompозитов, содержащих наноразмерные неоднородности: например, отмечено увеличение в два раза термоэлектрической добротности в нанокompозите с 6,5 %  $C_{60}$  по сравнению с чистым  $CoSb_3$  при 350 К [7].

Значительное возрастание термоЭДС и термоэлектрической добротности в матрице  $PbTe$  с квантовыми точками  $PbSe_{0,98}Te_{0,02}$  ( $ZT = 1,3-1,6$  при 300 К) по сравнению с  $PbTe$  проведено в работе [8]. В таких сверхрешётках с квантовыми точками происходит сильное рассеяние фононов, к тому же действуют квантовые размерные эффекты, и оба этих фактора приводят к увеличению термоэлектрической добротности.

Интерес к новым проводящим материалам с низкой теплопроводностью является непреодолимым, так как пока не созданы материалы с высокой термоэлектрической добротностью, необходимой для широкого применения.

### Экспериментальная часть

В качестве перспективного термоэлектрического материала авторы данной статьи считают контакт «полупроводник–пористый полупроводник». В работе исследованы системы  $Si/por-Si$  и  $GaAs/por-GaAs$ . Можно предположить, что в таких структурах будет наблюдаться повышение коэффициента Зеебека по сравнению с исходным материалом. Это предположение строится на том, что гетеропереход есть не что иное, как контакт двух материалов с различными энергетическими характеристиками, что, собственно, и необходимо в общем случае для проявления эффекта Зеебека.

Гетероструктуры были получены методом анодирования монокристаллических пластин по стандартной электрохимической методике. В качестве электролита использовали раствор фтористоводородной кислоты в этиловом спирте  $HF : C_2H_5OH = 1 : 1$ .

Для экспериментов были использованы подложки кремния и арсенида галлия *n*- и *p*-типов проводимости с полированной поверхностью, кристаллографической ориентацией (100) и концентрацией основных носителей заряда  $5 \cdot 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Удельное сопротивление пластин, согласно информации производителя, составляло величину  $\approx 0,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Режим электрохимического формирования был выбран таким, чтобы получить пористый слой толщиной 10 мкм при размерности пор 30–40 нм по аналогии со спрессованной из нанопорошков керамикой, имеющей высокий коэффициент Зеебека. Перед – и после формирования пористых слоёв образцы подвергались первичной выверке, чтобы отследить динамику измене-

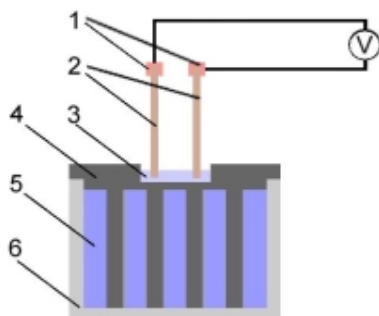


Рис. 1. Схема термоэлектрической ячейки: 1 – токосниматели/термоконденсаторы, 2 – исследуемые полупроводниковые пластины, 3 – расплавленный галлий, 4 – алюминиевый радиатор, 5 – теплоноситель (вода), 6 – термоизоляционный стакан

ния термоэлектрических свойств материала вследствие формирования низкоразмерной среды. Для этого пластины собирались в экспериментальный термоэлемент, функциональная схема которого изображена на рис. 1.

Термоэлектрическая ячейка представляет собой элемент, способный, с одной стороны, обеспечивать омический контакт с пластинами и низкоразмерной средой, а с другой – поддерживать необходимую на время измерения температуру. Исследуемые пластины (2), снабжённые токоснимателями (1), погружаются в вырезанную в алюминиевом радиаторе (4) ванну с расплавленным галлием (3), который обеспечивает процессы теплопереноса между теплоносителем – горячей водой (5), находящейся в термоизоляционном стакане (6), и пластинами, и электропереноса между ветвями термоэлемента. Горячая вода и металлические прижимные токосниматели являются термоконденсаторами, обеспечивающими инертность системы и, соответственно, лучшую корректность измерений. Разность температур возникает между концами полупроводниковых пластин, погруженных в расплав галлия, с одной стороны, и присоединённых к токоснимателям – с другой.

### Результаты и их обсуждение

Исследование термоэлектрических свойств материалов проводилось в режиме поддержания разницы температур порядка  $20^\circ$ , соответствующей условной величине естественных перепадов температуры. При данной разнице температур производилось снятие напряжения холостого хода. Результаты измерений напряжения приведены в табл. 1. Погрешность измерения напряжения холостого хода составляла 1 мВ.

Из данных табл. 1 можно заключить, что коэффициент Зеебека гетероструктуры  $\text{pog-n-GaAs/p-GaAs}$  в 4–5 раз превышает аналогичный показатель для монокристаллических материалов  $\text{p-GaAs/n-GaAs}$ . Использование пары  $\text{pog-p-GaAs/pog-n-GaAs}$  привело к значительному повышению термоЭДС в 9 раз по сравнению с монокристаллическими материалами.

Для оценки добротности полученных материалов нами приняты следующие допущения:

1. Коэффициент Зеебека исследуемого материала измерялся не относительно материала-эталоны (платины), а в паре с другим исследуемым материалом, поэтому очевидно, что полученные значения  $\alpha_{\text{пары}}$  несут в себе вклад от обоих исследованных материалов. Допускаем, что

Таблица 1. Результаты измерений напряжения на выводах термоэлектрической ячейки

Полупроводниковые пластины		Разность температур $\Delta T$ , К	Разность потенциалов, мВ	Коэффициент Зеебека пары $\alpha_{\text{пары}}$ , мВ/К
p-типа	n-типа			
GaAs	GaAs	20	5	0,25
GaAs	Si	20	7	0,35
Si	Si	20	1,5	0,075
Si	Por-Si	20	4,2	0,21
Por-GaAs	Si	20	35	1,75
GaAs	Por-GaAs	20	28	1,4
Por-GaAs	Por-GaAs	20	45	2,25

их вклад одинаков и для расчёта добротности материала за коэффициент Зеебека материала берём половину от коэффициента Зеебека пары однородных материалов:

$$\alpha_{\text{GaAs}} = \frac{\alpha_{\text{пары p-GaAs/n-GaAs}}}{2} = \frac{250}{2} = 125 \text{ мкВ/К}, \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{por(GaAs)}} = \frac{\alpha_{\text{пары por-p-GaAs/por-n-GaAs}}}{2} = \frac{2250}{2} = 1125 \text{ мкВ/К}. \quad (5)$$

2. Пористые слои обладают высоким сопротивлением, поэтому электропроводность образцов обеспечивает исходная подложка, удельная электропроводность которой осталась без изменений. На основании этого для расчёта добротности полученных низкоразмерных структур будем использовать значение удельной электропроводности исходного материала.

3. Аналогично предыдущему пути на основании того, что пористые материалы проводят температуру хуже монолитных, будем допускать, что основной вклад в теплопроводность низкоразмерных структур вносит немодифицированная часть исходного материала, и, следовательно, будем использовать в расчёте добротности значение удельной теплопроводности исходного материала. Значение удельной теплопроводности арсенида галлия, по литературным данным, составляет 45 Вт/(м·К).

С учётом вышеизложенных примечаний и допущений оценочный расчёт добротности полученного материала по формуле (2) приводит к следующим результатам:

$$ZT_{\text{GaAs}} = 0.05 \cdot 10^{-6}; \quad (6)$$

$$ZT_{\text{por(GaAs)}} = 4 \cdot 10^{-6}. \quad (7)$$

Электрохимическое формирование низкоразмерной среды вызывает изменение энергетических характеристик полупроводника, что приводит к многократному увеличению коэффициента Зеебека. В нашем случае добротность пористого GaAs, полученного электрохимическим травлением, превысила добротность исходного GaAs в 80 раз. Авторы полагают, что с увеличением толщины пористого слоя коэффициент Зеебека будет возрастать, т.к. теплопрово-

дность пористого полупроводника на порядок меньше теплопроводности исходного материала при не столь значительном изменении электропроводности.

Повышение добротности полупроводникового материала способствует улучшению производительности термоэлектрического устройства.

### Заключение

Исследована возможность создания термоэлектрического элемента на основе контакта «полупроводник–пористый полупроводник». С помощью термоэлектрической ячейки исследованы системы Si/por-Si и GaAs/por-GaAs, определены коэффициенты Зеебека и рассчитана добротность для этих материалов. Установлено, что системы с пористым арсенидом галлия GaAs/por-GaAs, por-GaAs/por-GaAs, а также por-GaAs/Si характеризуются повышенным коэффициентом Зеебека относительно исходных монокристаллических материалов (GaAs/GaAs, GaAs/Si). Сделан вывод, что электрохимическое формирование в полупроводнике низкоразмерной среды вызывает изменение энергетических характеристик материалов, что приводит к многократному увеличению коэффициента Зеебека. Соответственно, добротность por-GaAs, полученного электрохимическим травлением, превысила добротность исходного GaAs в 80 раз.

### Список литературы

- [1] *Иоффе А. Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
- [2] *Абрютин В., Нестеров С., Романько В., Холопкин А.* // Наноиндустрия. 2010. Вып. 1. С. 24–26.
- [3] *Дмитриев А. В., Звягин И. П.* // УФН, 2010. Т. 180. № 8.
- [4] *Venkatasubramanian R. et al.* // Nature 413, 597 (2001).
- [5] *Heremans, J. P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 88 216801 (2002).
- [6] *Boukai A. et al.* // Nature 451, 168 (2008).
- [7] *Shi X. et al.* // Appl. Phys. Lett. 84 2301 (2004).
- [8] *Harman T. C. et al.* // Science 297 2229 (2002).

## **Thermoelectric Quality Factor in Low-Dimensional Semiconductor Medium**

**Tamara N. Patrusheva,  
Sergei A. Podorozhnyak and Galina N. Shelovanova**  
*Siberian Federal University,  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*Thermoelectric characteristics of semiconductor systems that can be used to build thermoelectric converters were investigated. The Seebeck coefficient and the quality factor in the systems “porous semiconductor – semiconductor” were experimentally studied and calculated. It has been shown that the electrochemical treatment of semiconductors causes the changes in the structure and energy characteristics of the materials leading to a multiple increase of the Seebeck coefficient and quality factor of thermoelectric systems.*

*Keywords: thermoelectricity, Seebeck coefficient, low-dimensional medium, gallium arsenide, silicon.*

---