

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,  
видається 6 разів на рік

---

№ 6

2014

---

## Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

В.Я. Михайловський

І.В. Гуцул

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

## Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л.П. Булат, *Росія*

М.І. Федоров, *Росія*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,  
Інститут термоелектрики Національної академії  
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Зав. редакцією О.В. Пуганцева

Редактори

Л.М. Вихор, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук, О.Я. Лусте, А.О. Фаріон, О.О. Боднарук

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики  
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головоштамт, а/с 86

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: [jt@inst.cv.ua](mailto:jt@inst.cv.ua)

<http://www.jt.inst.cv.ua>

---

Підписано до друку: 25.12.2014 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк  
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

---

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,  
у типографії видавництва “Букрек”,  
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії  
наук та Міністерства освіти і науки України, 2015

*З Новим роком та Різдвом Христовим!*



*Л.І. Анатилук*

**Вельмишановні  
читачі журналу  
“Термоелектрика”!**

**Редакція журналу  
вітає Вас  
з Новим 2015 роком!**



## ЗМІСТ

### **Теорія**

- Кругляк Ю.А.* Електричний струм, термострум і тепловий потік в нано- і мікроелектроніці: модель переносу 7
- Кругляк Ю.А.* Електричний струм, термострум і потоки тепла в нано- і мікроелектроніці: спеціальні питання 27

### **Матеріалознавство**

- Рогачова О.І., Будник О.В., Водоріз О.С., Добротворська М.В.*  
Вплив відхилення від стехіометрії на термоелектричні та механічні властивості  $Bi_2Te_3$  47
- Меньшикова С.І., Рогачова О.І., Сінатов А.Ю., Матейченко П.В., Добротворська М.В.*  
Залежності термоелектричних властивостей від товщини тонких плівок телуриду свинцю, легованого індієм 58

### **Конструювання**

- Лобунець Ю.М.* ТЕГ теплообмінного типу для суднових силових установок. Частина II 69
- Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Прибила А.В.* Підвищення ефективності секційних термоелектричних рекуператорів тепла 77

### **Новини**

- XVI Міжнародний Форум з термоелектрики 91



УДК 537.9



Кругляк Ю.А.

Кругляк Ю.А.

Факультет інформаційних технологій,  
Одеський державний екологічний університет,  
вул.Львівська, 15, Одеса, 65016, Україна

## ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ, ТЕРМОСТРУМ І ТЕПЛОВИЙ ПОТІК В НАНО- І МІКРОЕЛЕКТРОНІЦІ: МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСУ

*Коротко розглянуті сучасні моделі переносу електронів і тепла Ландауера – Датти – Лундстрома пропонується в стислому викладі. Якщо зонна структура задана аналітично або чисельно, можна оцінити число мод провідності. Далі слід задатися моделлю для середньої довжини вільного пробігу. У підсумку можна обчислити термоелектричні коефіцієнти переносу для 1D, 2D і 3D резисторів будь-якого масштабу в балістичному, квазібалістичному або дифузійному режимах лінійного відгуку при наявності перепаду напруги й/або температури на кінцях пристрою. Використовуються концепції мод провідності й коефіцієнта проходження. Пропонується інший вираз для питомого опору через питоме число мод провідності (на одиницю поперечного перетину провідника) і середню довжину вільного пробігу для зворотного розсіювання. Формулюються й порівнюються фермієвські вікна провідності для електронів і фононів. Хороший або поганий провідник визначається тільки лише наявністю в провіднику енергетичних станів у фермієвській вікні шириною  $\sim \pm 2kT$ , що охоплює рівноважне значення електрохімічного потенціалу, який може змінюватися в широких межах для різних матеріалів. Особлива увага приділяється квазірівноважному переносу. Вводиться загальний вираз для термоструму, зручний при аналізі провідності будь-яких матеріалів від металів і напівпровідників до нанорезисторів і нанокompatитів. Цей вираз спрощується для режиму лінійного відгуку. Термострум виражається через три коефіцієнти переносу – провідність, коефіцієнт  $S_{\text{ore}}$  й електронну теплопровідність в умовах короткозамкненого ланцюга. Детально розглядається перенос тепла фононами. Формулюється базове рівняння для термоструму. Електрична провідність і теплопровідність даються схожими рівняннями, а саме: обидві провідності пропорційні відповідному кванту провідності, помноженому на інтеграл від добутку коефіцієнта проходження на число мод провідності й на фермієвське вікно провідності. Більше того, функції теплового розширення для електронів і фононів схожі за формою й мають ширину в декілька  $kT$ . Поряд із числом мод провідності,*

обумовленим дисперсійними співвідношеннями, ці обоє вікна провідності відіграють ключову роль у кількісній визначенні електричної провідності й теплопровідності.

**Ключові слова:** наноелектроніка, мікроелектроніка, моди провідності, коефіцієнт проходження, фермієвські вікна, квазірівноважний перенос, балістичний перенос, квазібалістичний перенос, дифузійний перенос.

*The Landauer – Datta – Lundstrom modern electron and heat transport model is briefly summarized. If a band structure is chosen analytically or numerically, the number of conduction modes can be evaluated and, if a model for a mean-free-path for backscattering can be established, then the near-equilibrium thermoelectric transport coefficients can be calculated for 1D, 2D, and 3D resistors of any size in ballistic, quasi-ballistic, and diffusive linear response regimes when there are differences in both voltage and/or temperature across the device. Modes of conduction and transmission concepts are introduced. New expression for a specific resistivity is suggested providing a different view of resistivity in terms of the specific number of modes (per unit cross-sectional area) and the mean-free-path for backscattering. Fermi conduction window functions for electrons and phonons are formulated and compared. Whether a conductor is good or bad is determined only by the availability of the conductor energy states in an energy window  $\sim \pm 2kT$  around the equilibrium electrochemical potential, which can vary widely from one material to another. Special attention is given to the near-equilibrium transport. General expression for thermocurrent is introduced which is suitable for analysis of conductivity of any materials from metals and semiconductors up to modern nanoresistors and nanocomposites. This general expression is simplified for the case of the linear response regime. Thermocurrent is derived through three transport coefficients – conductivity, the Soret electro-thermal diffusion coefficient, and the electronic heat conductance under the short circuit conditions. Heat transfer by phonons is treated in details. Basic equation for the heat current is formulated. Electrical and thermal conductances are similar in structure, namely: both are proportional to corresponding quantum of conductance, times an integral over the transmission, times the number of modes, times a window function. Moreover, the thermal broadening functions for electrons and phonons have similar shapes and each has a width of a few  $kT$ . Along with the number of modes determined by the dispersion relation, these two window functions play a key role in quantitative determination of the electrical and thermal conductivities.*

**Key words:** nanoelectronics, microelectronics, microelectronics, conductivity modes, transmission coefficient, Fermi windows, near-equilibrium transport, ballistic transport, quasi-ballistic transport, diffusive transport.

## Вступ

Ставиться завдання дати короткий огляд сучасної теорії переносу електронів і тепла Ландауера – Датти – Лундстрорма (ЛДЛ) [1 – 5], яка застосовна для 1D, 2D і 3D резисторів нано- і макромасштабу в балістичному, квазібалістичному і дифузійному режимах лінійного відгуку за наявності перепаду напруги й температури на кінцях пристрою.

Почнемо із двох відомих основних рівнянь – для струму й для загального числа електронів у каналі провідника в стаціонарних умовах і введемо поняття мод провідності для



резисторів різних розмірів. Потім введемо поняття коефіцієнта проходження як співвідношення балістичного й дифузійного часів переносу. Показано, що коефіцієнт проходження є відношенням довжини середнього вільного шляху для зворотного розсіювання до довжини резистора або, у самому загальному випадку, це відношення довжини середнього вільного шляху для зворотного розсіювання до суми довжини резистора й довжини середнього вільного шляху для зворотного розсіювання. Тепер можна визначити три режими переносу: дифузійний, балістичний і квазібалістичний. Потім пропонується новий вираз для питомого опору, що забезпечує новий погляд на питомий опір з погляду питомого числа мод (на одиницю площі поперечного перетину) і довжини середнього вільного шляху для зворотного розсіювання.

Далі розглядається тільки квазірівноважний перенос, відомий також як режим лінійного відгуку слабкого поля, який має велике практичне значення й впливає на характеристики більшості електронних пристроїв. Функція фермієвського вікна провідності вводиться як негативна похідна рівноважної фермієвської функції по енергії. Хороший або поганий провідник визначається лише наявністю в провіднику енергетичних станів у фермієвському вікні шириною  $\sim \pm 2kt$ , що охоплює рівноважне значення електрохімічного потенціалу, який може змінюватися в широких межах для різних матеріалів. Струм обумовлений різницею функцій фермієвських вікон провідності двох контактів, яка за низького зміщення пропорційна функції фермієвського вікна провідності, але не так званим “зовнішнім електричним полем”, як це припускає модель Друде, яка як і раніше застосовується для наукових досліджень і навчання. Таким чином, вводиться відомий вираз Ландауера для провідності. Розглядається перенос у масивному 3D провіднику. Показано, що провідність завжди є добутком кванта провідності, помноженого на середнє проходження, на число мод у фермієвських вікнах, що є одним з основних результатів транспортної моделі ЛДЛ.

Нарешті узагальнюється модель ЛДЛ для термоструму. Вводиться загальний вираз для термоструму, який підходить для аналізу провідності будь-яких матеріалів від металів і напівпровідників до сучасних нанорезисторів і нанокompatитів. Цей загальний вираз спрощується для режиму лінійного відгуку за наявності перепаду напруги й температури на кінцях пристрою. Термострум виражається через три коефіцієнти переносу – провідність, коефіцієнт електротермічної дифузії  $S_{\text{ore}}$  й електронну теплопровідність в умовах короткозамкненого ланцюга. Ці рівняння також справедливі для  $1D$  і  $2D$  резисторів, але одиниці різних членів відрізняються. Таким чином, за наявності зонної структури можна визначити число мод, а з вибором моделі для середнього вільного шляху при зворотнім розсіюванні коефіцієнти квазірівноважного переносу можна визначити за допомогою отриманих рівнянь.

Детально розглядається перенос тепла фононами. Формулюється базове рівняння для термоструму. Подальша частина пов'язана з умовами лінійного відгуку. За аналогією з функцією фермієвського вікна провідності для електронів, вводиться функція фермієвського вікна провідності для фононів. У результаті утворюється вираз для ґраткової теплопровідності,

яка пропорційна кванту теплопровідності. Важливо, що електрична провідність і теплопровідність даються схожими рівняннями, а саме: обидві провідності пропорційні відповідному кванту провідності, помноженому на інтеграл від добутку коефіцієнта проходження на число мод провідності й на фермієвське вікно провідності. Більше того, функції теплового розширення для електронів і фононів схожі за формою й мають ширину в декілька  $kT$ . Поряд із числом мод провідності, обумовленим дисперсійними співвідношеннями, обоє вікон провідності відіграють ключову роль у кількісній визначенні електричної провідності й теплопровідності.

### Модель ЛДЛ для струму

Два основні рівняння для електричного струму

$$N = \int \frac{D(E)}{2} (f_1 + f_2) dE, \quad (1)$$

$$I = \frac{2q}{h} \int \gamma(E) \pi \frac{D(E)}{2} (f_1 - f_2) dE \quad (2)$$

виводяться легко [5 – 7], де  $N$  – загальне число, що встановилося, електронів у каналі,  $D(E)$  – густина станів, що включає фактор спінового  $g_s = 2$  виродження, функція Фермі

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (3)$$

індексована номерами контактів резистора 1 і 2,  $E_F$  – енергія Фермі, яка, як і температура  $T$ , може бути різною на обох контактах, “розширення”  $\gamma(E)$  відноситься до часу переносу електронів для перетинання каналу резистора

$$\gamma(E) \equiv \frac{\hbar}{\phi(E)}. \quad (4)$$

Пропорційність струму  $(f_1 - f_2)$  має сенс, а фундаментальна постійна  $2q/h$  важлива й відома як константа фон Клітцинга. Згідно (4),  $\gamma$  вимірюється в енергетичних одиницях, густина станів в одиницях (енергія)<sup>-1</sup>, таким чином, добуток  $\gamma(E) \pi D(E)/2$  є безрозмірним. Тепер ми побачимо, що  $\gamma(E) \pi D(E)/2 \equiv M(E)$  має фізичний сенс числа мод провідності резистора (каналів) за енергії  $E$ .

### Моди провідності

Розглянемо  $2D$  балістичний резистор довжиною  $L$ , який набагато коротший, ніж середня довжина вільного пробігу для зворотного розсіювання  $\lambda$ , орієнтований уздовж осі  $x$  і має ширину  $W$  уздовж осі  $y$ . Загальна густина станів становить

$$D(E) = D_{2D}(E) L \cdot W, \quad (5)$$

$$D_{2D}(E) = g_v \frac{m^*}{\pi \hbar^2}, \quad (6)$$

де  $D_{2D}(E)$  – питома густина станів (на одиницю площі  $A = L \cdot W$ ), записана для параболічних енергетичних зон з ефективною масою  $m^*$  й заповненням однієї підзони за рахунок обмеження в напрямку  $z$  при долинній виродженні  $g_v$  [8].

Визначимо характеристичний час  $\tau$ . Рівняння (38) і (46) в [6] дають

$$\frac{qN'(E)dE}{I'(E)dE} = \frac{\hbar (f_1 + f_2)}{\gamma (f_1 - f_2)}, \quad (7)$$

де  $N'(E)dE$  – число, що встановилося, електронів у каналі в диференціальній формі

$$N'(E)dE = \frac{D(E)dE}{2} f_1(E) + \frac{D(E)dE}{2} f_2(E), \quad (8)$$

а струм у диференціальній формі

$$I'(E)dE = \frac{q}{2\tau(E)} (N'_{01}dE - N'_{02}dE) = \frac{2q}{h} \frac{\gamma(E)}{2} \pi D(E)dE (f_1 - f_2) \quad (9)$$

при

$$N'_{01}(E)dE = D(E)dE f_1(E) \quad (10)$$

й

$$N'_{02}(E)dE = D(E)dE f_2(E) \quad (11)$$

як число електронів, що перебувають у рівновазі між каналом і контактом 1, а також каналом і контактом 2, між енергією  $E$  і  $E + de$ . Нами зроблене допущення, що струм визначається позитивним, коли протікає зовні в контакт 2 при русі електронів від контакту 1 до контакту 2 (стандартна згода).

Прикладемо досить високу напругу до контакту 2, яка становить  $E_{F2} \ll E_{F1}$ , тому  $f_2 \ll f_1$ . Тоді рівняння (7) стає

$$\frac{qN'(E)dE}{I'(E)dE} = \frac{\text{stored charge}}{\text{current}} = \frac{\hbar}{\gamma} = \tau(E). \quad (12)$$

Число електронів у резисторі дорівнює

$$N'(E) = n'_S(E) L \cdot W, \quad (13)$$

де  $n'_S$  - питома густина електронів (на одиницю площі), а диференціальний струм

$$I'(E) = qWn'_S(E) \langle v_x^+(E) \rangle. \quad (14)$$

Таким чином, рівняння (12) дає

$$\tau(E) = \frac{L}{\langle v_x^+(E) \rangle}, \quad (15)$$

що є просто середній час переносу електронів у каналі.

Щоб визначити  $\tau$ , необхідно розрахувати середню швидкість електрона в напрямку  $+x$  від контакту 1 до контакту 2. Швидкість у нашій випадку балістичного переносу, коли електрони рухаються по резистору, не змінюючи напрямку

$$\langle v_x^+(E) \rangle = v(E) \langle \cos \theta \rangle, \quad (16)$$

де кут  $\theta$  відлічується від позитивного напрямку осі  $x$ . Середнє

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \theta d\theta = \frac{2}{\pi}, \quad (17)$$

таким чином, для параболічної дисперсії і з допущенням ізотропних умов одержуємо

$$\langle v_x^+(E) \rangle = \frac{2}{\pi} v = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{2(E - E_C)}{m^*}}. \quad (16)$$

Визначивши моди провідності як

$$M(E) \equiv \gamma(E) \pi \frac{D(E)}{2} \quad (17)$$

і використовуючи (4) та (5), можна в підсумку одержати

$$\begin{aligned} M(E) &= M_{1D}(E) = \frac{\hbar}{4} \langle v_x^+(E) \rangle D_{1D}(E), \\ M(E) &= WM_{2D}(E) = W \frac{\hbar}{4} \langle v_x^+(E) \rangle D_{2D}(E), \\ M(E) &= AM_{3D}(E) = A \frac{\hbar}{4} \langle v_x^+(E) \rangle D_{3D}(E), \end{aligned} \quad (18)$$

де аналогічні аргументи застосовувалися для одержання остаточних результатів і для 1D і 3D провідників. Можна помітити, що число мод провідності за енергії  $E$  пропорційне ширині  $2D$  резистора й площі поперечного перетину  $A$  3D резистора.

Звернемо увагу на фізичний зміст результатів, узагальнених в (18). Таким чином, для 2D провідника з урахуванням (6) і (16) ми маємо

$$WM_{2D}(E) = g_v W \frac{\sqrt{2m^*(E - E_C)}}{\pi \hbar}. \quad (19)$$

У випадку параболічної дисперсії

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (20)$$

де хвильовий вектор виражений через довжину хвилі де Бройля електронів за енергії  $E$

$$\lambda B = 2\pi/k, \quad (21)$$

із загального виразу (19) для числа мод для  $2D$  провідника одержуємо важливе співвідношення

$$WM_{2D}(E) = g_v \frac{Wk}{\pi} = g_v \frac{W}{\lambda_B(E)/2} = M(E), \quad (22)$$

що відкриває можливість фізичної інтерпретації числа мод для  $2D$  провідника, а саме:  $M(E)$  – просте число (також пояснює долинне виродження  $g_v$ ) півхвиль де Бройля для електрона, які відповідають ширині резистора. Цілочисельність номерів мод провідності забезпечується граничними умовами при обов'язковій зверненні до нуля хвильової функції на обох гранях  $2D$  провідника. Докладне обговорення принципу мод провідності для  $1D$ ,  $2D$  і  $3D$  нано- і мезорезисторів можна знайти в [9 – 12].

Резюмуючи, одержуємо два основні рівняння для струму

$$N = \int \frac{D(E)}{2} (f_1 + f_2) dE,$$

$$I = \frac{2q}{h} \int M(E) (f_1 - f_2) dE, \quad (23)$$

відповідно до яких для розрахунків числа електронів і струмів необхідні дві величини –  $D(E)$  та  $M(E)$ .

Для параболічних енергетичних зон (20)  $1D$ ,  $2D$  і  $3D$  густини станів відомі давно й мають вигляд

$$D(E) = D_{1D}(E)L = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m^*}{E - E_c}} H(E - E_c),$$

$$D(E) = D_{2D}(E)A = A \frac{m^*}{\pi\hbar^2} H(E - E_c), \quad (24)$$

$$D(E) = D_{3D}(E)\Omega = \Omega \frac{m^* \sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\pi^2 \hbar^3} H(E - E_c),$$

де  $\Omega$  – об'єм  $3D$  резистора, а  $H(E - E_c)$  – східчаста функція Хевісайда. Число мод у даному конкретному випадку параболічної дисперсії

$$M(E) = M_{1D}(E) = H(E - E_c),$$

$$M(E) = WM_{2D}(E) = Wg_v \frac{\sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\pi\hbar} H(E - E_c), \quad (25)$$

$$M(E) = AM_{3D}(E) = Ag_v \frac{m^*(E - E_c)}{2\pi\hbar^2} H(E - E_c).$$

Незважаючи на те, що вище нами зроблено допущення про параболічну дисперсію, вирази для  $M(E)$  (18) мають загальне значення й справедливі для лінійної дисперсії, як у графені. Для довільної зонної структури можна використовувати чисельний метод [13].

### Коефіцієнт проходження

Вище ми розглянули балістичний перенос. Звернемося до дифузійного випадку, коли  $L \gg \lambda$ . Електрони, інжектвані від контактів 1 і 2, зазнають випадкового блукання. Одні траєкторії зупиняться на інжектуючому контакті, а інші – на іншому контакті. Якщо до контакту 2 прикласти позитивну напругу, то ще кілька електронів зупиняться на контакті 2.

Ключовим параметром моделі переносу ЛДЛ є величина  $\gamma(E)\pi D(E)/2$ , що являє собою число мод провідності  $M(E)$  у випадку балістичного переносу. Розширення  $\gamma$  відноситься до часу переносу як  $\gamma = \hbar/\tau$ . Час переносу зростає, коли перенос стає дифузійним, тому  $\gamma(E)\pi D(E)/2$  знижуватиметься. Буде показано, що для дифузійного переносу  $\gamma\pi D(E)/2 = M(E) \cdot T(E)$ , де  $T(E) \leq 1$  відоме як коефіцієнт проходження.

У балістичному режимі електрони інжектуються в канал під різними кутами. Відповідно відбувається певний розподіл часу переносу. Таким чином, значення  $\gamma$  знаходиться через середній час переносу

$$\gamma(E) = \frac{\hbar}{\langle \tau(E) \rangle}, \quad (26)$$

де для  $2D$  провідника

$$\langle \tau(E) \rangle = \frac{L}{\langle v_x^+(E) \rangle} = \frac{L}{v(E)\langle \cos \vartheta \rangle} = \frac{L}{v(E)(2/\pi)}. \quad (27)$$

Яким буде  $\langle \tau(E) \rangle$  для дифузійного транспорту?

При  $L \gg \lambda$  застосуємо перший закон дифузії Фіка. У випадку  $2D$  провідника потік струму

$$J = q\bar{D} \frac{dn_s}{dx}, \quad (28)$$

де густина струму пропорційна градієнту густини поверхневих електронів, а  $\bar{D}$  – дифузійний коефіцієнт.

Нехай електрони інжектуються в канал в основному контактом 1. Тоді  $f_1 \approx 1$ , а  $f_2 \approx 0$ . Існує кінцева концентрація інжектованих електронів  $\Delta_s(0)$  з лівої сторони ( $x = 0$ ) провідника. Для довгого каналу  $\Delta_s(L) \rightarrow 0$  за рахунок  $f_2 \approx 0$ . Електронний профіль є лінійним, оскільки процеси рекомбінації-генерації не передбачаються.

Час переносу згідно (12) визначається накопиченим зарядом відносно струму

$$\tau_D = \frac{qN}{I} = \frac{Wq\Delta n_s(0)L/2}{Wq\bar{D}\Delta n_s(0)/L} = \frac{L^2}{2\bar{D}}, \quad (29)$$

де загальне число електронів у провіднику становить  $N = n_s(0)WL/2$ , а струм  $I = JW$  заи  $dn_s/dx = \Delta n_s(0)/L$ . З (29) і (28) ми укладаємо, що дифузійний час переносу

$$\tau_D = \frac{L^2}{2\bar{D}}, \quad (30)$$

а балістичний час переносу

$$\tau_B = \frac{L}{\langle v_x^+ \rangle}. \quad (31)$$

Об'єднавши все разом і пам'ятаючи визначення  $\gamma$  (26) для обох режимів, одержимо

$$\gamma(E)\pi \frac{D(E)}{2} = \frac{\hbar}{\tau_D} \pi \frac{D(E)}{2} = \frac{\hbar}{\tau_B} \pi \frac{D(E)}{2} \frac{\tau_B}{\tau_D} \equiv M(E)T(E), \quad (32)$$

де ми бачимо, що коефіцієнт проходження – це відношення балістичного часу переносу до дифузійного

$$T(E) = \frac{\tau_B}{\tau_D}. \quad (34)$$

Іншими словами, за наявності електронного розсіювання число мод  $M(E)$  просто необхідно замінити на  $M(E) \cdot T(E)$ . Всебічне обговорення переходу від балістичного переносу до дифузійного режиму для 1D і 3D провідників знаходимо в [7, 9, 10, 14, 15].

З (34) разом з (30) і (31) одержимо

$$T(E) = \frac{2\bar{D}}{L\langle v_x^+ \rangle}. \quad (35)$$

Теорія випадкових блукань [16] дає

$$\bar{D} = \frac{\langle v_x^+ \rangle \lambda}{2}, \quad (36)$$

і, нарешті, ми одержуємо простий вираз для коефіцієнта проходження

$$T(E) = \frac{\lambda}{L} \ll 1, \quad (37)$$

де  $\lambda$  – довжина середнього вільного шляху для зворотного розсіювання. Як ми вже відзначали,

$$\gamma \pi D(E)/2 = M(E) \cdot T(E) \quad (38)$$

сильно зменшене в дифузійному режимі порівняно з балістичним режимом.

Рівняння (37) є точним у дифузійній межі ( $L \gg \lambda$ ), але втрачає силу за малої довжини провідника. У самому загальному випадку [4, 5]

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L}, \quad (39)$$

що справедливо для дифузійного, балістичного, а також проміжного режимів:

$$\begin{aligned} \text{дифузійний } L \gg \lambda; T = \lambda/L \ll 1, \\ \text{балістичний } L \ll \lambda; T \rightarrow 1, \\ \text{квазібалістичний } L \approx \lambda; T < 1. \end{aligned} \quad (40)$$

Примітно, що така проста модель переносу добре працює у всіх трьох режимах.

### Закон Ома

Тепер чітко встановлено, що опір балістичного провідника можна записати у вигляді

$$R^{ball} = \frac{h}{q^2} \frac{1}{M(E)}. \quad (41)$$

Цей результат досить добре відомий, але згідно з розповсюдженою думкою він застосовний тільки до коротких резисторів і відноситься до курсу спеціальних тем, таких як мезоскопічна фізика або наноелектроніка. Не зовсім відомо те, що опір для довгих і коротких провідників можна записати у вигляді

$$R(E) = \frac{h}{q^2} \frac{1}{M(E)} \left( 1 + \frac{L}{\lambda(E)} \right). \quad (42)$$

Балістичні й дифузійні провідники – це не два різні світи, а скоріше суцільне середовище, оскільки довжина  $L$  збільшується. Балістична межа очевидна за  $L \ll \lambda$ , тоді як за  $L \gg \lambda$  вона зводиться до стандартного закону Ома

$$R \equiv \frac{V}{I} = \rho \frac{L}{A}. \quad (43)$$

Тоді ми могли б переписати  $R(E)$  як

$$R(E) = \frac{\rho(E)}{A} [L + \lambda(E)] \quad (44)$$

з новим виразом для питомого опору

$$\rho(E) = \frac{h}{q^2} \left( \frac{1}{M(E)/A} \right) \frac{1}{\lambda(E)}, \quad (45)$$

що забезпечує інший погляд на питомий опір з погляду числа мод на одиницю площі й середнього шляху вільного пробігу.



**Режим лінійного відгуку**

Квазірівноважний перенос або режим лінійного відгуку слабкого поля відповідає  $\lim(dI/dV)_{V \rightarrow 0}$ . Є кілька причин для розробки моделі переносу слабкого поля. По-перше, квазірівноважний перенос є основою для розуміння переносу в цілому. Поняття, введені в дослідження квазірівноважного режиму, часто поширюються на розгляд більш складних ситуацій, і квазірівноважний режим служить вихідною точкою для аналізу переносу в більш складних умовах. По-друге, вимірювання квазірівноважного переносу широко застосовуються для характеристики електронних матеріалів і розуміння властивостей нових матеріалів. І, нарешті, квазірівноважний перенос значною мірою визначає й контролює характеристики більшості електронних пристроїв.

Нехай в умовах слабкого поля

$$f_0(E) \approx f_1(E) > f_2(E), \quad (46)$$

де  $f_0(E)$  – рівноважна функція Фермі, а прикладене зміщення

$$V = \Delta E_F / q = (E_{F1} - E_{F2}) / q \quad (47)$$

досить мале. Використовуючи розкладання Тейлора в умовах постійної температури

$$f_2 = f_1 + \frac{\partial f_1}{\partial E_F} \Delta E_F = f_1 + \frac{\partial f_1}{\partial E_F} qV \quad (48)$$

і властивість функції Фермі

$$+\frac{\partial f}{\partial E_F} = -\frac{\partial f}{\partial E}, \quad (49)$$

знаходимо

$$f_1 - f_2 = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) qV. \quad (50)$$

Похідна функції Фермі, помножена на  $kT$ , що робить її безрозмірною

$$F_T(E, E_F) = kT \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right), \quad (51)$$

відома як функція теплового розширення й показана на рис. 1.

Якщо інтегрувати  $F_T$  по всьому енергетичному діапазону, уся площа

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE F_T(E, E_F) = kT, \quad (52)$$

так що можна приблизно візуально вважати  $F_T$  як прямокутний імпульс, зосереджений навколо  $E = E_F$  з піковим значенням  $1/4$  і шириною  $\sim 4kt$ .

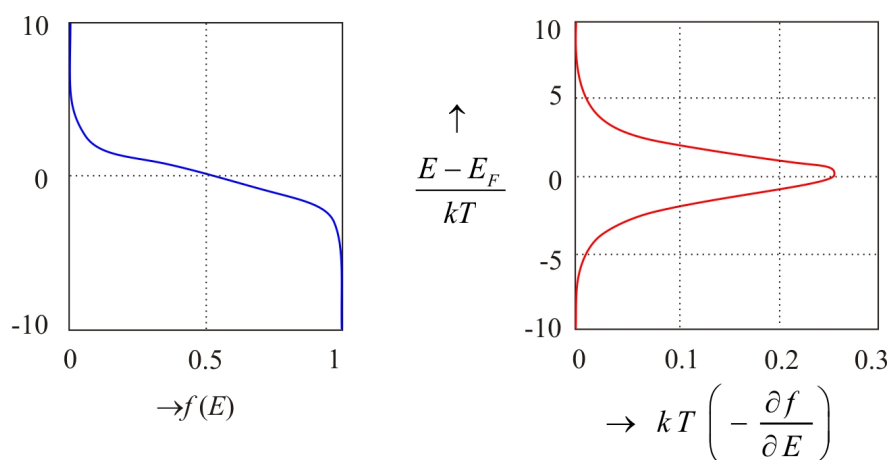


Рис. 1. Функція Фермі й безрозмірна нормалізована функція теплового розширення.

Похідна  $(-\partial f_0 / \partial E)$  відома як функція фермієвського вікна провідності. Добрий або поганий провідник – це визначається наявністю енергетичних станів провідника в енергетичнім вікні  $\sim \pm 2kt$  навколо електрохімічного потенціалу  $E_{F0}$ , який може змінюватися в широких межах від одного матеріалу до іншого. Струм обумовлений різницею  $f_1 - f_2$  двох контактів, яка за низького зміщення пропорційна похідній рівноважної функції Фермі (50). Принципи генерування струму на основі експериментальних і теоретичних результатів сучасної нано- і мезофізики докладно розглядаються в [4, 5, 9, 10, 17].

При квазірівноважному допущенні для струму (23) замість самого загального виразу, достовірного для дифузійного й балістичного режиму, а також проміжного

$$I = \frac{2q}{h} \int T(E) M(E) (f_1 - f_2) dE, \quad (53)$$

одержуємо

$$I = \left[ \frac{2q^2}{h} \int T(E) M(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \right] V = GV, \quad (54)$$

за провідності

$$G = \frac{2q^2}{h} \int T(E) M(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \quad (55)$$

відомої як вираз Ландауера, справедливий для 1D, 2D і 3D резисторів, якщо використовувати відповідні вирази для  $M(E)$ .

**Перенос у масивному провіднику**

Для балістичної межі  $T(E) = 1$ . Для дифузійного переносу  $T(E)$  виражене рівнянням (39). Для провідника, який набагато довший середнього вільного шляху рівняння для густини струму становить

$$J_x = \frac{\sigma}{q} \frac{d(E_F)}{dx}, \quad (56)$$

де електрохімічний потенціал  $E_F$  також відомий як квазірівень Фермі.

Для 2D провідника питома провідність поверхні дорівнює

$$\sigma_s = \frac{2q^2}{h} \int M_{2D}(E) \lambda(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (57)$$

або в іншій формі

$$\sigma_s = \int \sigma'_s(E) dE, \quad (58a)$$

де диференціальна питома провідність

$$\sigma'_s(E) = \frac{2q^2}{h} M_{2D}(E) \lambda(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \quad (58b)$$

Аналогічні вирази можуть бути записані для 1D і 3D резисторів.

Інший спосіб записати провідність – квант провідності помножити на коефіцієнт проходження й на число мод у фермієвських вікнах:

$$G = \frac{2q^2}{h} \langle \langle T \rangle \rangle \langle M \rangle, \quad (59a)$$

$$\langle M \rangle = \int M(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \quad (59b)$$

$$\langle \langle T \rangle \rangle = \frac{\int T(E) M(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE}{\int M(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE} = \frac{\langle MT \rangle}{\langle M \rangle}. \quad (59b)$$

Ще один спосіб записати провідність у переведенні на диференціальну провідність  $G'(E)$ :

$$G = \int G'(E) dE, \quad (60a)$$

$$G'(E) = \frac{2q^2}{h} M(E) T(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \quad (60b)$$

### Модель ЛДЛ для термоструму й термоелектричних коефіцієнтів

Електрони переносять і заряд, і тепло. Зарядний струм наведений у рівнянні (53). Для одержання рівняння теплового потоку помітимо, що електрони в контактах протікають із енергією  $E \approx E_F$ . Для входження в режим  $M(E)$  у резисторі електрони повинні поглинати (за  $E > E_F$ ) або виділяти (за  $E < E_F$ ) теплову енергію  $E - E_F$ . Ми доходимо висновку, що для одержання рівняння теплового потоку необхідно вставити  $(E - E_F)/q$  в інтеграл. Отриманий термострум

$$I_Q = \frac{2}{h} \int (E - E_F) T(E) M(E) (f_1 - f_2) dE. \quad (61)$$

Із практичної точки зору важливо, що обидва вирази – для електричного струму (53) і термоструму (61) – підходять для аналізу провідності будь-яких матеріалів від металів і напівпровідників до сучасних нанокомпозитів [18].

За наявності перепаду напруги й температури на резисторі необхідно розкласти різницю Фермі  $(f_1 - f_2)$  в ряд Тейлора по напрузі й температурі й одержати

$$f_1 - f_2 \approx \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) q \Delta V - \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_F}{T} \Delta T, \quad (62)$$

де  $\Delta V = V_2 - V_1$ ,  $\Delta T = T_2 - T_1$  і  $T = (T_1 + T_2)/2$ .

Тепер одержати загальне рівняння нерівноважного струму просто. Загальний струм є сумою внесків кожної енергетичної моди

$$I = \int I'(E) dE, \quad (63a)$$

де диференціальний струм дорівнює

$$I'(E) = \frac{2q}{h} T(E) M(E) (f_1 - f_2). \quad (63b)$$

Використовуючи рівняння (62), одержимо

$$I'(E) = G'(E) \Delta V + S'_T(E) \Delta T, \quad (64a)$$

де

$$G'(E) = \frac{2q^2}{h} T(E) M(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (64b)$$

диференціальна провідність і

$$S'_T(E) = -\frac{2q^2}{h} T(E) M(E) \left( \frac{E - E_F}{qT} \right) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = -\frac{k}{q} \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) G'(E) \quad (64b)$$

є коефіцієнт Соре для електротермічної дифузії в диференціальній формі. Зауважимо, що  $S'_T(E)$  є негативним для мод вище  $E_F$  ( $n$ -резисторів) і позитивним для мод з енергією нижче  $E_F$  ( $p$ -резисторів).

Тепер інтегруємо рівняння (64 а) по всіх енергетичних модах і знайдемо

$$I = G\Delta V + S_T \Delta T, \quad (65a)$$

$$I_Q = -T S_T \Delta V - K_0 \Delta T, \quad (65b)$$

з трьома коефіцієнтами переносу – провідністю, вираженою в рівнянні (60), коефіцієнтом електротермічної дифузії  $S_{Te}$

$$S_T = \int S'_T(E) dE = -\frac{k}{q} \int \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) G'(E) dE, \quad (65b)$$

і електронною теплопровідністю в режимі короткого замикання ( $\Delta V = 0$ )

$$K_0 = T \left( \frac{k}{q} \right)^2 \int \left( \frac{E - E_F}{kT} \right)^2 G'(E) dE, \quad (65d)$$

де струм  $I$  вважається позитивним, коли потрапляє зовні в контакт 2 з електронами, що йдуть назустріч. Тепловий струм  $I_Q$  є позитивним, коли витікає в напрямку  $+x$  з контакту 2.

Рівняння (65) для довгих дифузійних резисторів можуть бути записані в загальній формі, використовуваний для опису об'ємного переносу як

$$J_x = \sigma \frac{d(E_F / q)}{dx} - s_T \frac{dT}{dx}. \quad (66a)$$

$$J_{Qx} = T s_T \frac{d(E_F / q)}{dx} - \kappa_0 \frac{dT}{dx} \quad (66b)$$

з трьома специфічними коефіцієнтами переносу

$$\sigma = \int \sigma'(E) dE, \quad (66b)$$

$$\sigma'(E) = \frac{2q^2}{h} M_{3D}(E) \lambda(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right),$$

$$s_T = -\frac{k}{q} \int \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) \sigma'(E) dE, \quad (66g)$$

$$\kappa_0 = T \left( \frac{k}{q} \right)^2 \int \left( \frac{E - E_F}{kT} \right)^2 \sigma'(E) dE. \quad (66d)$$

Ці рівняння мають однакову форму для 1D і 2D резисторів, але різні одиниці для різних членів.

На практиці перевага часто віддається інвертованій формі рівнянь (65), а саме:

$$\Delta V = RI - S\Delta T, \quad (67a)$$

$$I_Q = -PI - K\Delta T, \quad (67b)$$

де

$$S = S_T / G, \quad (67\text{В})$$

$$\Pi = TS, \quad (67\text{Г})$$

$$K = K_0 - \Pi SG. \quad (67\text{Д})$$

У цій формі рівнянь внески від кожної енергетичної моди не підсумовуються, наприклад,  $R \neq \int R(E)dE$ .

Аналогічно цьому в інвертованій формі об'ємні рівняння переносу (66) стають

$$\frac{d(E_F / q)}{dx} = \rho J_x + S \frac{dT}{dx}, \quad (68\text{а})$$

$$J_{Qx} = TSJ_x - \kappa \frac{dT}{dx} \quad (68\text{б})$$

з коефіцієнтами переносу

$$\rho = 1 / \sigma, \quad (68\text{в})$$

$$S = s_T / \sigma, \quad (68\text{г})$$

$$\kappa = \kappa_0 - S^2 \sigma T, \quad (68\text{д})$$

Таким чином, якщо дана зонна структура, кількість мод можна визначити з рівнянь (18), а якщо можна вибрати модель середнього вільного шляху для зворотного розсіювання  $\lambda(E)$ , тоді квазірівноважні коефіцієнти переносу можна визначити, використовуючи вирази, наведені вище.

### Теплоперенос за рахунок фононів

Електрони переносять і заряд, і тепло. Електрони переносять більшу частину тепла в металах. У напівпровідниках електрони переносять лише частину тепла, а основну частину тепла переносять фонони.

Тепловий потік фононів пропорційний температурному градієнту

$$J_{Qx}^{ph} = -\kappa_L \frac{dT}{dx}, \quad (69)$$

де коефіцієнт  $\kappa_L$  відомий як питома ґраткова теплопровідність. Такий винятковий провідник тепла, як алмаз, має  $\kappa_L \approx 2 \cdot 10^3$  Вт / м · К, а такий поганий провідник тепла, як скло, має  $\kappa_L \approx 1$  Вт / м · К. Помітимо, що електропровідність твердих тіл може змінюватися більш ніж на 20 порядків величини, а теплопровідність твердих тіл може змінюватися в діапазоні всього 3 – 4 порядків величини. Ми переконаємося, що та ж методика, яка застосовується для опису

переносу електронів, може використовуватися й для переносу фононів. Ми також розглянемо відмінності між переносом електронів і фононів.

Для опису потоку фононів нам знадобиться вираз як для потоку електронів (63), записаний в наступному вигляді:

$$I = \frac{2q}{h} \int T_{el}(E) M_{el}(E) (f_1 - f_2) dE. \quad (70)$$

Для електронів стани в контактах заповнювалися згідно з рівноважними функціями фермієвського вікна провідності, але фонони підкоряються статистиці Бозе, тому фононні стани в контактах заповнюються згідно з рівноважним розподілом Бозе-Ейнштейна

$$n_0(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (71)$$

Нехай температури для лівого й правого контактів  $T_1$  і  $T_2$ . Що стосується електронів, обидва контакти покладаються ідеальними. Таким чином, фонони, що надходять у контакт, не здатні відбиватися назад, і коефіцієнт проходження  $T_{ph}(E)$  описує проходження фононів по всьому каналу.

Тепер легко переписати рівняння (70) для фононного теплового потоку. Енергію електронів  $E$  ми замінимо енергією фононів  $\hbar\omega$ . У потоці електронів ми маємо заряд  $q$ , що рухається в каналі, у випадку потоку фононів замість нього рухається квант енергії  $\hbar\omega$ ; таким чином, ми заміняємо  $q$  в (70) на  $\hbar\omega$  й переміщаємо його всередині інтеграла. Коефіцієнт 2 в (70) відображає спінове виродження електрона. У випадку фононів ми видаляємо цей коефіцієнт і замість числа типів фононової поляризації, що сприяють тепловому потоку, включимо в число фононних мод  $M_{ph}(\hbar\omega)$ . У результаті, тепловий потік за рахунок фононів дорівнює

$$Q = \frac{1}{h} \int (\hbar\omega) T_{ph}(\hbar\omega) M_{ph}(\hbar\omega) (n_1 - n_2) d(\hbar\omega) \quad (72)$$

У режимі лінійного відгуку за аналогією з (50)

$$n_1 - n_2 \approx -\frac{\partial n_0}{\partial T} \Delta T, \quad (73)$$

де похідна згідно (71)

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{T} \left( -\frac{\partial n_0}{\partial(\hbar\omega)} \right), \quad (74)$$

за

$$\frac{\partial n_0}{\partial(\hbar\omega)} = \left( -\frac{1}{kT} \right) \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}. \quad (75)$$

Тепер рівняння (72) з невеликими перепадами температури стає

$$Q = -K_L \Delta T, \quad (76)$$

де теплопровідність

$$K_L = \frac{k^2 T}{h} \int T_{ph}(\hbar\omega) M_{ph}(\hbar\omega) \left[ \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \left( -\frac{\partial n_0}{\partial(\hbar\omega)} \right) \right] d(\hbar\omega). \quad (77)$$

Рівняння (52) – це просто закон Фур'є, що констатує, що тепло протікає вниз до температурного градієнта. Корисно також помітити, що теплопровідність (53) демонструє певну подібність із електричною провідністю

$$G = \frac{2q^2}{h} \int T_{el}(E) M_{el}(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (78)$$

Похідна

$$W_{el}(E) \equiv \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (79)$$

відома як функція фермієвського вікна провідності, яка вирізує моди провідності, що вносять внесок лише в електричний струм. Електронна функція вікна провідності нормалізована:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = 1. \quad (80)$$

У випадку фононів член у квадратних дужках у рівнянні (53) діє як функція вікна провідності, визначаючи, які моди переносять тепловий потік. Після нормалізації

$$W_{ph}(\hbar\omega) = \frac{3}{\pi^2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right) \left( \frac{\partial n_0}{\partial(\hbar\omega)} \right); \quad (81)$$

у такий спосіб

$$K_L = \frac{\pi^2 k^2 T}{3h} \int T_{ph}(\hbar\omega) M_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (82)$$

за

$$g_0 \equiv \pi^2 k^2 T / 3h \approx (9.456 \times 10^{-13} \text{ W / K}^2) T, \quad (83)$$

відомому як квант теплопровідності, вперше експериментально спостережуваний в 2000 [19].

Порівнюючи рівняння (54) і (58), можна помітити, що електрична провідність і теплопровідність даються схожими рівняннями: обидві провідності пропорційні відповідному кванту провідності, помноженому на інтеграл від добутку коефіцієнта проходження на число мод провідності й на фермієвське вікно провідності.

Функції теплового розширення для електронів і фононів мають аналогічну форму шириною декілька  $kT$  кожна. У випадку електронів ця функція дана в рівнянні (22) або



$$F_T(x) \equiv \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (84)$$

за  $x \equiv (E - E_F) / kT$  й показана на рис.2. Ця функція для фононів дана в рівнянні (57) або

$$F_T^{ph}(x) \equiv \frac{3}{p^2} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (85)$$

за  $x \equiv \hbar\omega / kT$ . Обидві функції нормалізовані до одиниці й наведені на рис.2.

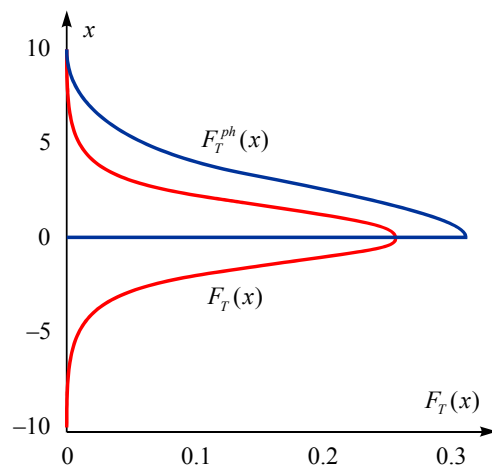


Рис. 2. Функція розширення для фононів у порівнянні з функцією розширення для електронів.

Поряд із числом мод, обумовлених дисперсійним співвідношенням, ці дві функції вікна провідності відіграють ключову роль у визначенні електро- і теплопровідності.

## Висновки

Таким чином, ми бачимо, що принцип Ландауера-Датти-Лундстрома, використовуваний для опису переносу електронів, можна узагальнити для фононів. В обох випадках підхід Ландауера, узагальнений і розширений Датта й Лундстромом, дає правильний якісний опис процесів переносу для резисторів будь-якого розміру й масштабу в балістичному, квазібалістичному і дифузійному режимах лінійного відгуку за наявності перепаду напруги й температури на кінцях пристрою. Ми переконалися, що ґраткова теплопровідність може бути записана у формі, дуже близькій до електричної провідності, але є дві важливі відмінності.

Перша відмінність між електронами й фононами полягає у відмінності ширини смуг їх дисперсії. Для електронів дисперсія  $BW \gg kT$  за кімнатної температури, тому зайняті тільки низькоенергетичні стани. Для фононів  $BW \approx kT$ , тому за кімнатної температури зайняті всі акустичні моди по всій зоні Бріллюена. У результаті просте наближення Дебая до дисперсії акустичних фононів не працює, майже так само, як і просте наближення ефективної маси по дисперсії електронів.

Друга відмінність між електронами й фононами полягає в тому, що для електронів популяції мод контролюються функцією вікна провідності, яка залежить від положення рівня Фермі й температури. Для фононів функція вікна провідності залежить тільки від температури. У результаті зі зміною положення рівня Фермі електропровідність змінюється на багато порядків величини, а ґраткова провідність змінюється всього на кілька порядків величини.

## Література

1. R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers metallic conduction IBM J. Res. Dev. – 1957. – Vol 1. – Issue 3. – P.223-231.
2. R. Landauer. Minimal energy requirements in communication J. Math. Phys. – 1996. – Vol 272 № 5270 P.1914-1918.
3. R. Landauer, Philos. Mag. **21**, 863 (1970).
4. S. Datta. Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport, (Singapore: World Scientific) – 2012. – Vol. 1. P.473.
5. M. Lundstrom, J. Changwook, Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications (World Scientific, Singapore, 2013).
6. Yu.A. Kruglyak, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, **11**, 519 (2013); Erratum, **12**, 415 (2014).
7. Кругляк Ю.А. Обобщенный метод Хартри-Фока и его версии: от атомов и молекул до полимеров / Ю.А. Кругляк // *Sciencerise*. – 2014. – № 5/3(5). – С.6-21.
8. C. Gang, *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons* (Oxford University Press, New York, 2005).
9. Кругляк Ю.А. Уроки нанoeлектроники: возникновение тока, формулировка закона Ома и моды проводимости в концепции «снизу-вверх» / Ю.А. Кругляк, Н.Е Кругляк, М.В. Стриха // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 2012. – Т.3(9). – № 4. – С.1-25.
10. Yu.A. Kruglyak First-principles computation of single-electron field transistor on benzene molecule under coulomb blockade regime J. Nano- Electron. Phys. – 2013. – № 5/1. – 01023.
11. Yu.A. Kruglyak, Physics in Higher Education, **19**: N 3, 99 (2013).
12. Yu.A. Kruglyak, Visnyk Odessa State Environ. Univ. N 15, 213 (2013).
13. C. Jeong, R. Kim, M. Luisier, S. Datta, and M. Lundstrom, *J. Appl. Phys.* **107**, 023707 (2010).
14. Yu.A. Kruglyak, Physics in Higher Education, **19**: N 2, 161 (2013).
15. Yu.A. Kruglyak, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **11**, 655 (2013)
16. H.C. Berg, *Random Walks in Biology* (Princeton University Press, Princeton, 1993)
17. Yu.A. Kruglyak, *Physics in Higher Education*, **19**: N 1, 50 (2013).
18. Анатичук Л.І. Вплив розмірних ефектів на властивості термоелектричних матеріалів / Л.І. Анатичук, П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика 2014. – № 1.– С.5-12.
19. K. Schwab, E.A. Henriksen, J.M. Worlock, and M.L. Roukes, *Nature*, **404**, 974 (2000).

Надійшла до редакції 21.11.2014



Кругляк Ю.А.

Кругляк Ю.А.

Факультет інформаційних технологій,  
Одеський державний екологічний університет,  
вул.Львівська, 15, Одеса, 65016, Україна

## ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ, ТЕРМОСТРУМ І ПОТОКИ ТЕПЛА В НАНО- І МІКРОЕЛЕКТРОНІЦІ: СПЕЦІАЛЬНІ ПИТАННЯ

Сучасна модель переносу електронів і тепла Ландауєра – Датти – Лундстрома (ЛДЛ) резюмована в [1]: якщо зонна структура задана аналітично або чисельно, можна оцінити число мод провідності. Далі слід задатися моделлю для середньої довжини вільного пробігу. У підсумку можна обчислити термоелектричні транспортні коефіцієнти для 1D, 2D і 3D провідників будь-якого масштабу в балістичному, квазібалістичному або дифузійному режимах лінійного відгуку за наявності перепаду напруги й/або температури на кінцях провідника. Далі обговорюються наступні питання в концепції ЛДЛ: біполярна провідність, теплопровідність масивних провідників, питома теплота й теплопровідність, дебаївська модель, розсіювання фононів, залежність ґраткової теплопровідності від температури, квантування теплопровідності. У додатку даються остаточні вирази для термоелектричних транспортних коефіцієнтів через інтеграли Фермі – Дірака для 1D, 2D і 3D провідників з параболічною зонною структурою й для 2D графена з лінійною дисперсією в балістичному й дифузійному режимах зі степеневим законом розсіювання.

**Ключові слова:** наноелектроніка, мікроелектроніка, біполярна провідність, теплопровідність, дебаївська модель, квазірівноважний транспорт, розсіювання фононів, квантування теплопровідності, термоелектричні транспортні коефіцієнти.

*The modern Landauer – Datta – Lundstrom (LDL) electron and heat transport model was briefly summarized in [1], namely: if a band structure is chosen analytically or numerically, the number of conduction modes can be evaluated and, if a model for a mean-free-path for backscattering can be established, then the near-equilibrium thermoelectric transport coefficients can be calculated for 1D, 2D, and 3D resistors of any size in ballistic, quasi-ballistic, and diffusive linear response regimes when there are differences in both voltage and temperature across the device. The following topics are discussed now in the LDL approach: bipolar conductivity, thermal conductivity of the bulk conductors, specific heat versus thermal conductivity, Debye model, phonon scattering, lattice thermal conductivity versus*

*temperature, difference between lattice thermal and electrical conductivities, lattice thermal conductivity quantization. Appendices give final expressions of thermoelectric transport coefficients through the Fermi – Dirac integrals for 1D, 2D, and 3D resistors with parabolic band structure and for 2D graphene with linear dispersion in ballistic and diffusive regimes with the power law scattering.*

**Key words:** nanoelectronics, microelectronics, bipolar conductivity, thermal conductivity, Debye model, near-equilibrium transport, phonon scattering, thermal conductivity quantization, thermoelectric transport coefficients.

## Вступ

Сучасна модель транспорту електронів і тепла Ландауера – Датті – Лундстрома (ЛДЛ) викладена в [1]. Ця транспортна модель базується на трьох концепціях: моди провідності  $M(E)$ , коефіцієнти проходження  $T(E)$ , фермієвське вікно провідності для електронів  $(-\partial f_0/\partial E)$  і відповідні вирази для фононів, пропорційні  $(-\partial n_0/\partial E)$ , де  $f_0(E)$  й  $n_0(E)$  – рівноважні значення функцій Фермі й Бозе. Ці віконні функції відповідальні за відбір тих електронних і фононних мод провідності, які і дають внесок в електричний струм і потік тепла в режимі лінійного відгуку.

Ми обговоримо наступні питання в рамках концепції ЛДЛ: біполярна провідність, теплопровідність масивних провідників, питома теплота й теплопровідність, дебаївська модель, розсіювання фононів, залежність ґраткової теплопровідності від температури, квантування теплопровідності.

У підсумку, якщо відомо або задано зонну структуру провідника, можна обчислити число мод провідності; якщо експериментально визначено або обрано модель для середнього значення довжини вільного пробігу  $\lambda(E)$ , можна обчислити квазірівноважні транспортні коефіцієнти, використовуючи наведені в додатках остаточні вирази для них через інтеграли Фермі – Дірака для 1D, 2D і 3D провідників з параболічною зонною структурою й для графена з лінійною дисперсією в балістичному й дифузійному режимах зі степеневим законом розсіювання.

## Біполярна провідність

Розглянемо 3D напівпровідник з параболічною дисперсією. Для зони провідності число мод провідності

$$M_{3D}^{(c)}(E) = g_v \frac{m_n^*}{2\pi\hbar^2} (E - E_C), \quad (E \geq E_C), \quad (1a)$$

а для валентної зони

$$M_{3D}^{(v)}(E) = g_v \frac{m_p^*}{2\pi\hbar^2} (E_V - E) \quad (E \leq E_V). \quad (1b)$$

Питома провідність [1] забезпечується двома внесками: від зони провідності

$$\sigma_n = \frac{q^2}{h} \int_{E_C}^{\infty} M_{3D}^{(c)}(E) \lambda_n(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (2a)$$

і від валентної зони

$$\sigma_p = \frac{q^2}{h} \int_{-\infty}^{E_V} M_{3D}^{(v)}(E) \lambda_p(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (2б)$$

Коефіцієнт Зеебека  $S_n$  для електронів у зоні провідності впливає з рівнянь (6б) в [1]:

$$\sigma_n = \int_{E_C}^{\infty} \sigma'_n(E) dE, \quad (3a)$$

$$\sigma'_n(E) = \frac{2q^2}{h} M_{3D}^{(c)}(E - E_C) \lambda_n(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right), \quad (3б)$$

$$s_T^{(c)} = -\frac{k}{q} \int_{E_C}^{\infty} \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) \sigma'_n(E) dE, \quad (3в)$$

$$S_n = s_T^{(c)} / \sigma_n. \quad (3г)$$

Аналогічно  $S_p$  для електронів у валентній зоні:

$$\sigma_p = \int_{-\infty}^{E_V} \sigma'_p(E) dE, \quad (4a)$$

$$\sigma'_p(E) = \frac{2q^2}{h} M_{3D}^{(v)}(E_V - E) \lambda_p(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right), \quad (4б)$$

$$s_T^{(v)} = -\frac{k}{q} \int_{-\infty}^{E_V} \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) \sigma'_p(E) dE, \quad (4в)$$

$$S_p = s_T^{(v)} / \sigma_p. \quad (4г)$$

Однак знак  $S_p$  буде додатнім.

Що відбувається, якщо внесок у провідність дають обидві зони – і провідності й валентної зони? Це трапляється для вузькозонних провідників або ж за високої температури. У цьому випадку потрібно просто інтегрувати по всіх модах:

$$\sigma^{tot} \equiv \sigma_n + \sigma_p = \frac{q^2}{h} \int_{E_1}^{E_2} M_{3D}^{tot}(E) \lambda(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \quad (5a)$$

$$M_{3D}^{tot}(E) = M_{3D}^{(c)}(E) + M_{3D}^{(v)}(E). \quad (5b)$$

Інтегрувати по всій зоні провідності й по всій валентній зоні немає потреби, оскільки фермієвська функція забезпечує експоненційне занулення підінтегрального виразу в міру наближення до країв зон. Важливо те, що в обох випадках інтегрувати потрібно той же вираз з відповідними  $M_{3D}(E)$  й  $\lambda(E)$  у межах обраної різниці  $E_2 - E_1$ . В обох зонах струм переноситься електронами. Наш загальний вираз однаковий як для зони провідності, так і для валентної зони. має потреби змінювати знаки для валентної зони або  $f_0(E)$  замінити на  $1 - f_0(E)$ .

Для обчислення коефіцієнта Зеєбека з урахуванням внесків від обох зон згадаємо, що в першій прямій формі транспортних коефіцієнтів (66) з [1] внески від кожної моди підсумовуються так, що питома значення коефіцієнта  $S_{ore}$

$$S_T^{tot} = -\frac{k}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) \sigma'(E) dE = S_n \sigma_n + S_p \sigma_p; \quad (6a)$$

тоді коефіцієнт Зеєбека для біполярної провідності

$$S^{tot} = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}. \quad (6b)$$

Оскільки коефіцієнти Зеєбека мають протилежні знаки для зони провідності й для валентної зони сумарне значення коефіцієнта Зеєбека суттєво зменшується за високих температур, а термоелектричне обладнання припиняє нормально функціонувати.

### Теплопровідність масивних провідників

Теплопровідність масивного дифузійного провідника є ключовою властивістю матеріалу провідника, яка контролює функціональність будь-якого електронного обладнання. За аналогією з коефіцієнтом проходження (39) в [1] для транспорту електронів фононне проходження виражається в такий же спосіб:

$$T_{ph}(\hbar\omega) = \frac{\lambda_{ph}(\hbar\omega)}{\lambda_{ph}(\hbar\omega) + L} \Big|_{L \gg \lambda_{ph}} \rightarrow \frac{\lambda_{ph}(\hbar\omega)}{L}. \quad (7)$$

Також очевидно, що для великих 3D провідників число фононних мод пропорційне площі поперечного перерізу провідника:

$$M_{ph}(\hbar\omega) \propto A. \quad (8)$$

Повернемося до рівняння (76) в [1], розділивши й помноживши його на  $A/L$ , що дає рівняння (69) там же для потоку фононного тепла, лише постульованого в [1]:

$$\frac{Q}{A} \equiv J_{Qx}^{ph} = -\kappa_L \frac{dT}{dx} \quad (9)$$

з питомою ґратковою теплопровідністю

$$\kappa_L = K_L \frac{L}{A}, \quad (10)$$

а підставляючи (7) в (82) в [1] для питомої ґраткової теплопровідності, остаточно одержуємо:

$$\kappa_L = \frac{\pi^2 k^2 T}{3h} \int \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} \lambda_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega). \quad (11)$$

Зручно ввести усереднене питома число фононних мод (на одиницю поперечного перерізу провідника), що беруть участь у переносі тепла:

$$\langle M_{ph} / A \rangle \equiv \int \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega). \quad (12)$$

Тоді

$$\kappa_L = \frac{\pi^2 k^2 T}{3h} \langle M_{ph} / A \rangle \langle \langle \lambda_{ph} \rangle \rangle, \quad (13)$$

де усереднена належним чином середня довжина вільного пробігу визначається як

$$\langle \langle \lambda_{ph} \rangle \rangle = \frac{\int \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} \lambda_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}. \quad (14)$$

Таким чином, парі фононних транспортних рівнянь (9) і (13) відповідає пара електронних транспортних рівнянь:

$$J_x = \frac{\sigma}{q} \frac{d(E_F)}{dx}, \quad (15)$$

$$\sigma = \frac{2q^2}{h} \langle M_{el} / A \rangle \langle \langle \lambda_{el} \rangle \rangle. \quad (16)$$

Вирази для питомої теплопровідності (13) і для електричної провідності (16) мають таку саму структуру. Це завжди добуток відповідного кванта провідності на питоме число відповідних мод провідності, що брали участь у транспорті, і на належним чином усереднену середню довжину вільного пробігу. Далі ми обговоримо ці три важливі властивості фононного транспорту.

### Пропорційність питомої теплоти теплопровідності

Зв'язок між питомою ґратковою теплопровідністю й ґратковою теплоємністю за постійного об'єму добре відомий [2 – 5]. Ми покажемо, що відповідний коефіцієнт пропорційності є добутком усередненої середньої довжини вільного пробігу  $\langle \langle \Lambda_{ph} \rangle \rangle$  й усередненої швидкості фононів  $\langle v_{ph} \rangle$ , а саме:

$$\kappa_L = \frac{1}{3} \langle \langle \Lambda_{ph} \rangle \rangle \langle v_{ph} \rangle C_V. \quad (17)$$

Повна енергія фононів в одиниці об'єму

$$E_{ph} = \int_0^{\infty} (\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) n_0(\hbar\omega) d(\hbar\omega), \quad (18)$$

де  $D_{ph}(\hbar\omega)$  є густина фононних станів. За визначенням

$$\begin{aligned} C_V &\equiv \frac{\partial E_{ph}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} (\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) n_0(\hbar\omega) d(\hbar\omega) = \\ &= \int_0^{\infty} (\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) \left( \frac{\partial n_0(\hbar\omega)}{\partial T} \right) d(\hbar\omega) = \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \int_0^{\infty} D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega), \end{aligned} \quad (19)$$

де було використано рівняння (74) і (81) з [1]. Далі помножимо й розділимо (11) на (19) та одержимо шукану пропорційність:

$$\kappa_L = \left[ \frac{\frac{1}{h} \int_0^{\infty} \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} \lambda_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_0^{\infty} D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)} \right] C_V. \quad (20)$$



Одержимо остаточний вираз (17) і тим самим дамо коректну фізичну інтерпретацію коефіцієнта пропорційності в рівнянні (20). Для цього нам потрібно повернутися до рівняння (7). Цей вираз для коефіцієнта проходження легко вивести для 1D провідника з урахуванням лише декількох простих і прийнятних допущень. Незважаючи на здавалося б обмежену застосовність, на практиці воно відмінно працює для провідників будь-якої розмірності. Висновок рівняння (7) ґрунтується на інтерпретації середньої довжини вільного пробігу  $\lambda(E)$  або  $\lambda(\hbar\omega)$  як на зворотне значення ймовірності (на одиницю довжини) того, що потік часток у додатньому напрямку перетворюється в потік у протилежному напрямку. Саме з цієї причини величину  $\lambda$  треба б називати й часто називають середньою довжиною вільного розсіювання назад (mean-free-path for backscattering) замість звичного й не зовсім коректного – середньої довжини вільного пробігу. Узгодимо величину  $\lambda$  із часом розсіювання  $\tau$ . Це легше всього зробити на прикладі 1D провідника. Нехай частка здійснює акт розсіювання. Для ізотропного розсіювання в 1D провіднику електрон може розсіятися вперед або назад. Тільки розсіювання назад істотніше для середнього шляху вільного пробігу настільки, що час між двома послідовними розсіюваннями назад є  $2\tau$ . Таким чином, середня довжина вільного розсіювання назад є подвоєна середня довжина розсіювання:

$$\lambda_{1D}(E) = 2\Lambda(E) = 2v(E)\tau(E). \quad (21a)$$

Показано [6], що коректне визначення середньої довжини вільного розсіювання назад для провідників будь-якої розмірності є

$$\lambda(E) = 2 \frac{\langle v_x^2 \tau \rangle}{\langle |v_x| \rangle},$$

де усереднення виконується за кутами. Для ізотропних зон

$$\lambda_{2D}(E) = \frac{\pi}{2} v(E)\tau(E), \quad (21б)$$

$$\lambda_{3D}(E) = \frac{4}{3} v(E)\tau(E). \quad (21в)$$

Для часу розсіювання часто використовується степеневий закон розсіювання

$$\tau(E) = \tau_0 \left( \frac{E - E_C}{kT} \right)^s, \quad (22)$$

у якому показник степеня  $s$  ідентифікує різні механізми розсіювання: для розсіювання акустичних фононів в 3D провіднику з параболічною дисперсією  $s = -1/2$ , а для розсіювання на заряджених домішках  $s = +3/2$  [7].

Аналогічний степеневий закон часто використовується й для середнього шляху вільного пробігу:

$$\lambda(E) = \lambda_0 \left( \frac{E - E_C}{kT} \right)^r. \quad (23)$$

Для параболічної зонної структури  $v(E) \propto E^{1/2}$ , так що  $r = s + 1/2$  із  $r = 0$  для розсіювання на акустичних фононах і  $r = 2$  для розсіювання на заряджених домішках.

Вертаючись до нашого первісного завдання вивести (17) з (20), відповідно до (21в) маємо

$$\lambda_{ph}(\hbar\omega) = \frac{4}{3} v_{ph}(\hbar\omega) \tau_{ph}(\hbar\omega), \quad (24)$$

а з урахуванням (21а) –

$$v_{ph}(\hbar\omega) \tau_{ph}(\hbar\omega) = \Lambda_{ph}(\hbar\omega), \quad (25)$$

і остаточно

$$\lambda_{ph}(\hbar\omega) = \frac{4}{3} \Lambda_{ph}(\hbar\omega). \quad (26)$$

Згідно (18) з [1], для 3D провідника число мод провідності для електронів пов'язано із густиною станів:

$$M_{el}(E) = AM_{3D}(E) = A \frac{\hbar}{4} \langle v_x^+(E) \rangle D_{3D}(E). \quad (27)$$

Перепишемо цю формулу стосовно фононів. Пам'ятаємо, що виродження електронів по спіну  $g_s = 2$  враховується в густині станів:

$$D_{3D}(E) = 2D'_{3D}(E), \quad (28)$$

а для сферичних зон в 3D провіднику

$$\langle v_x^+(E) \rangle = \frac{v_{el}(E)}{2}. \quad (29)$$

Збираючи разом (27) – (29) для випадку фононів маємо

$$M_{ph}(\hbar\omega) = A \frac{\hbar}{2} \left( \frac{v_{ph}(\hbar\omega)}{2} \right) 2D_{ph}(\hbar\omega) = A \frac{\hbar}{4} v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega). \quad (30)$$

Підстановка (26) і (30) в (20) дає

$$\kappa_L = \left[ \frac{\frac{1}{3} \int_0^\infty \Lambda_{ph}(\hbar\omega) v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_0^\infty D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)} \right] C_V. \quad (31)$$

Перемноживши й розділивши (31) на

$$\int_0^\infty v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega), \quad (32)$$

ми одержуємо шукане рівняння (17) з коефіцієнтом пропорційності між  $\kappa_L$  і  $C_V$  у вигляді добутку усередненої належним чином середньої довжини зведеного пробігу

$$\langle\langle \Lambda_{ph} \rangle\rangle \equiv \frac{\int_0^\infty \Lambda_{ph}(\hbar\omega) v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_0^\infty v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)} \quad (33)$$

і середньої швидкості

$$\langle v_{ph} \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty v_{ph}(\hbar\omega) D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_0^\infty D_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}, \quad (34)$$

також належним чином усередненої.

Рівняння (17) часто використовується для оцінки середньої довжини зведеного пробігу по експериментально вимірюваних  $\kappa_L$  і  $C_V$ , якщо нам відома середня швидкість, під якою звичайно мають на увазі поздовжню звукову швидкість. Наведений нами висновок дає точне визначення таких понять, як  $\langle\langle \Lambda_{ph} \rangle\rangle$  і  $\langle v_{ph} \rangle$ . Вибравши фононну дисперсію, середню швидкість завжди можна розрахувати згідно з (34), і обчислена в такий спосіб швидкість звичайно сильно відрізняється від поздовжньої складової швидкості звуку. У цілому можна стверджувати, що оцінки середнього значення довжини вільного пробігу можуть бути помилкові, якщо опиратися на поздовжню звукову швидкість [8].

## Дебаївська модель

Розрізняють три стани поляризації ґраткових коливань: один відповідає коливанням атомів у тому ж напрямку, в якому поширюються коливання – поздовжні моди (longitudinal/L), а інший – у напрямку, перпендикулярному до того, у якому поширюються коливання – поперечні моди (transverse/T). Є ще третій тип мод (flexural/Z), що відповідають коливанням у напрямку, перпендикулярному одночасно обом модам  $L$  і  $T$ . Низькоенергетичні моди називають акустичними (acoustic/A). Одна з них – мода LA відповідає звуковій хвилі. Поблизу  $q \rightarrow 0$  дисперсії мод LA і TA лінійні

$$\hbar\omega = \hbar v_D q, \quad (35)$$

що відомо як дебаївське наближення. Дебаївська швидкість  $v_D$  є швидкість, усереднена по двох модах – LA й TA. У випадку моди LA швидкість  $v_D$  є просто швидкість звуку  $v_s \propto m^{-1/2}$ , де  $m$  – ефективна маса коливного атома. Типове значення  $v_s \approx 5 \times 10^3$  м/с, що в 20 разів менше швидкості електрона.

Типова ширина зони  $BW$  електронної дисперсії  $BW \ll kT$ , так що зайняті тільки стани поблизу дна зони провідності, де непогано працює модель ефективної маси. Для фононів ситуація суттєво інша. Ширина зони  $BW \approx kT$ , так що зайняті всі стани в зоні Бріллюена. Широкозастосовне дебаївське наближення (35) добре описує фононні акустичні гілки, якщо тільки  $q$  не сильно віддаляється від центру зони Бріллюена.

У дебаївському наближенні (35) густина фононних станів

$$D_{ph}(\hbar\omega) = \frac{3(\hbar\omega)^2}{2\pi^2 (\hbar v_D)^3}, \quad (36)$$

де трійка враховує три моди поляризації. Тоді згідно з (30) число фононних мод на одиницю площі поперечного перерізу

$$M_{ph}(\hbar\omega) = \frac{3(\hbar\omega)^2}{4\pi (\hbar v_D)^2}. \quad (37)$$

Оскільки всі стани в зоні Бріллюена прагнуть бути зайнятими за помірних температур, ми впевнені, що врахували всі стани. У кристалі на одиницю об'єму доводиться  $3N/\Omega$  станів. Щоб знайти повне число станів потрібно проінтегрувати густину станів

$$\int_0^{\hbar\omega_D} D_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (38)$$

з верхньою межею  $\hbar$ , помножену на так звану дебаївську частоту, щоб одержати правильне число станів, а саме:

$$\hbar\omega_D = \hbar v_D \left( \frac{6\pi^2 N}{\Omega} \right)^{1/3} \equiv kT_D. \quad (39)$$

Дебаївська частота визначається як частота, вище якої стани вже не враховуються. Це обмеження можна також урахувати через граничний хвильовий вектор  $q_D$  або через дебаївську температуру

$$T_D = \hbar\omega / k. \quad (40)$$

Для температури  $T \ll T_D$  зайняті тільки стани з  $q \rightarrow 0$ , для яких дебаївське наближення достатньо прийнятне.

Тепер можемо обчислити ґраткову теплопровідність шляхом інтегрування (11) до граничної дебаївської енергії –

$$\kappa_L = \frac{\pi^2 k^2 T^{\hbar\omega_D}}{3\hbar} \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{M_{ph}(\hbar\omega)}{A} \lambda_{ph}(\hbar\omega) W_{ph}(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (41)$$

з урахуванням  $M_{ph}(\hbar\omega)$  згідно з (37). Цей інтеграл можна взяти чисельно або ж аналітично, якщо використовувати підходящий вираз для фононної довжини вільного пробігу. Саме так уперше було обчислено ґраткову теплопровідність [9, 10]. Теорія й обчислювальні методи розрахунків термоелектричних транспортних коефіцієнтів були далі розвинені в [6, 8, 11].

## Розсіювання фононів

Фонони розсіюються на дефектах, домішкових атомах, ізотопах, на поверхнях і границях, на електронах і на інших фонах. Фонон-фононне розсіювання зобов'язане тому, що потенціальна енергія зв'язків у кристалі не є строго гармонійною. Прийнято усе більш вищі ступені зміщення враховувати як потенціал розсіювання. Розглядаються звичайно два типи фононного розсіювання. У звичайному процесі два фонони взаємодіючи породжують третій фонон, при цьому імпульс і енергія зберігаються:

$$\begin{aligned} \hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 &= \hbar\vec{q}_3 \\ \hbar\vec{w}_1 + \hbar\vec{w}_2 &= \hbar\vec{w}_3 \end{aligned} \quad (42)$$

Повний імпульс ансамблю фононів зберігається. Цей тип розсіювання практично не позначається на потоці тепла.

Є другий тип розсіювання (umklapp/U), коли імпульс при взаємодії двох вихідних фононів не зберігається й результуючий фонон в результаті ангармонічності фонон-фононної й електрон-фононної взаємодій має настільки великий імпульс, що він виявляється за межами зони Бріллюена.

Саме  $U$ -процеси забезпечують перенос тепла особливо за високих температур. Важливу роль відіграють також розсіювання на дефектах (defects/D) і на границях (boundaries/B). Швидкості розсіювання складаються так, що сумарна швидкість розсіювання

$$\frac{1}{\tau_{ph}(\hbar\omega)} = \frac{1}{\tau_U(\hbar\omega)} + \frac{1}{\tau_D(\hbar\omega)} + \frac{1}{\tau_B(\hbar\omega)} \quad (43)$$

або, що аналогічно, через довжини вільного пробігу (24)

$$\frac{1}{\lambda_{ph}(\hbar\omega)} = \frac{1}{\lambda_U(\hbar\omega)} + \frac{1}{\lambda_D(\hbar\omega)} + \frac{1}{\lambda_B(\hbar\omega)}. \quad (44)$$

Вивчено закономірності для різних класів розсіювання [12]. Для розсіювання на точкових дефектах

$$\frac{1}{\tau_D(\hbar\omega)} \propto \omega^4, \quad (45)$$

відомому як релеєвське розсіювання.

У випадку розсіювання на границях і поверхнях

$$\frac{1}{\tau_B(\hbar\omega)} \propto \frac{v_{ph}(\hbar\omega)}{L}, \quad (46)$$

де  $L$  є найменший вимір області, розсіювання.

Для  $U$ -розсіювання зазвичай використовується швидкість

$$\frac{1}{\tau_U(\hbar\omega)} \propto T^3 \omega^2 e^{-T_D/bT}. \quad (47)$$

Цих відомостей досить, щоб пояснити температурну залежність ґраткової теплопровідності.

### Температурна залежність ґраткової теплопровідності

Залежність ґраткової теплопровідності  $\kappa_L$  від температури проілюструємо на прикладі масивного зразка  $Si$  (рис. 1).

Згідно з (13)  $\kappa_L$  пропорційна числу заселених фононних мод  $\langle M_{ph} / A \rangle$  і усередненій належним чином середній довжині вільного пробігу фононів  $\langle\langle \lambda_{ph} \rangle\rangle$ . Хід  $\kappa_L(T)$  можна пояснити, опираючись на залежність  $\langle M_{ph} \rangle$  і  $\langle\langle \lambda_{ph} \rangle\rangle$  від температури.

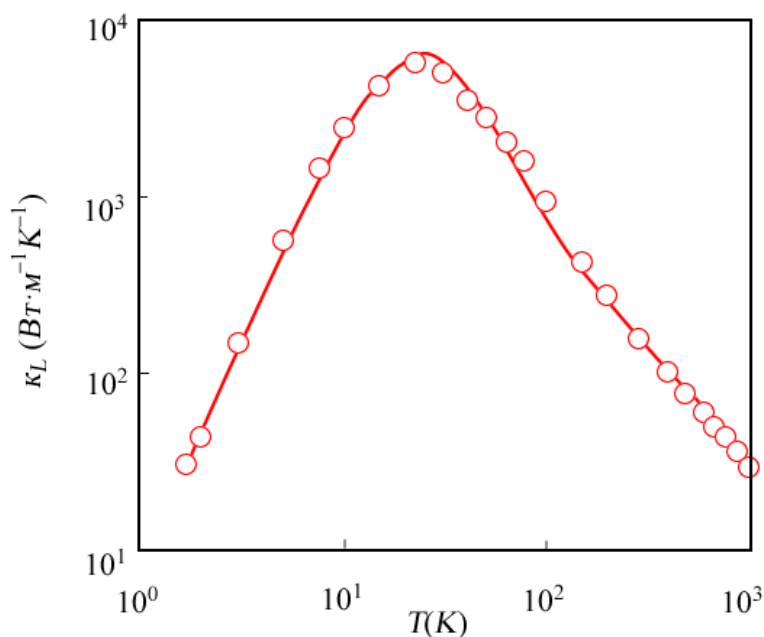


Рис 1. Експериментально виміряна [13] і розрахована [8] температурна залежність граткової теплопровідності  $\kappa_L$  масивного зразка Si.

На основі рівняння (12) можна показати, що за низьких температур

$$\langle M_{ph} \rangle \propto T^3, \quad (T \rightarrow 0), \quad (48)$$

так що первісний ріст теплопровідності (рис. 1) зв'язують із тією обставиною, що число заселених фонових мод швидко зростає з температурою. За низьких температур важливу роль відіграє розсіювання на граничних поверхнях. У міру зростання температури усе більше генерується короткохвильових фонових мод. Ці фони розсіюються на точкових дефектах, і ці процеси розсіювання стають усе більш і більш важливими. У міру наближення температури до  $T_D$  заселяються всі фонові моди й далі збільшення температури вже не призводить до зміни  $\langle M_{ph} \rangle$ . Замість цього підвищення температури ініціює все зростаюче  $U$ -розсіювання фонових мод, і теплопровідність починає падати з далішим збільшенням температури.

### Відмінність між гратковою теплопровідністю й електричною провідністю

Ми вже звертали увагу на схожість фонових транспортних рівнянь (9) і (13) і електронних (15) і (16). Середні довжини вільного пробігу електронів і фонових мод одного порядку. Чому ж тоді електрична провідність речовин варіює по величині в широких межах на багато порядків, тоді як граткова теплопровідність змінюється в межах лише декількох порядків? Відповідь криється у фермієвських віконних функціях провідності (79) і (81) з [1]. І для електронів, і для фонових мод підвищення температури уширює вікна й збільшує заселеність станів.

Для електронів, однак, положення фермієвського рівня суттєво позначається на величині віконної функції. Контролюючи значення електрохімічного потенціалу, електричну провідність можна змінювати в широких межах. У випадку ж фононів ширина вікна визначається тільки температурою.

Ще одна істотна відмінність між електронами й фононами пов'язана з тим, як заселені стани. Коли  $E_F \approx E_C$ , електронні й фононні віконні функції досить схожі. Однак же у випадку електронів ширина дисперсійних зон досить значна, так що заселена лише невелика частина зони поблизу дна зони провідності: успішно працює наближення ефективної маси, легко одержати аналітичні розв'язки. У фононів ширина дисперсійної зони винятково мала. За помірних температур усі стани в зоні Бріллюена заселені: прості аналітичні розв'язки не працюють, аналітичні розв'язки для ґраткової теплопровідності одержати неможливо.

### Квантування ґраткової теплопровідності

За аналогією із квантуванням електронної провідності

$$G^{ball} = \frac{2q^2}{h} M(E_F), \quad (49)$$

більше 30 років тому Дж. Пендрі [14] дійшов висновку щодо наявності квантових обмежень на потік тепла. Справді за  $T \rightarrow 0$  в рівнянні (82) роботи [1] віконна функція  $W_{ph}(\hbar\omega)$  різко заго-струється й у межі  $\hbar\omega = 0$

$$K_L = \frac{\pi^2 k^2 T}{3h} T_{ph}(0) M_{ph}(0). \quad (50)$$

Якщо для масивного провідника  $M_{ph}(\hbar\omega) \rightarrow 0$  в міру того як  $\hbar\omega \rightarrow 0$ , то для нанорезисторів таких як нанодріт або нанострічка, число фононних мод залишається кінцевим. У випадку балістичного транспорту  $T_{ph} = 1$  й слід очікувати, що

$$K_L = \frac{\pi^2 k^2 T}{3h} M_{ph}. \quad (51)$$

Саме цей висновок був підтверджений експериментально на чотирьохмодовому резисторі за  $T < 0.8K$  [15] так, що цей видатний результат та наступні за ним вимірювання балістичної теплопровідності за наднизьких температур підтвердили раніше передбачене квантування для 1D балістичних резисторів [16 – 18].

Квант теплопровідності



$$g_0 \equiv \pi^2 k^2 T / 3h \quad (52)$$

є максимальна енергія, що переноситься в перерахунку на одну фононну моду. Дивно, що квант теплопровідності не пов'язаний зі статистикою часток: він універсальний і для бозонів, і для ферміонів, і для аньєнів [19 – 21].

## Висновки

Основний висновок цієї статті й попередньої [1] полягає в тому, що модель Ландауера – Датти – Лундстрома переносу електронів і тепла добре працює як для нано-, так і для мікро- і макропровідників. Якщо зонна структура задана аналітично або чисельно, завжди можна оцінити число мод провідності, а за обраної або встановленої моделі для середнього шляху вільного пробігу квазірівноважні термоелектричні транспортні коефіцієнти можна обчислити для провідників будь-якої розмірності й довільного масштабу як у балістичному, квазібалістичному, так і в дифузійному режимах за наявності як різниці потенціалів на кінцях провідника, так і різниці температур.

На закінчення ми зібрали разом корисні вирази для термоелектричних коефіцієнтів через інтеграли Фермі – Дірака як для напівпровідників з параболічною дисперсією, так і для графену з лінійною дисперсією в балістичному й дифузійному режимах [22].

## Додаток А.

### Термоелектричні коефіцієнти для 1D, 2D і 3D провідників з параболічною зонною структурою в балістичному й дифузійному режимах

Термоелектричні коефіцієнти виражені через інтеграли Фермі – Дірака порядку  $j$

$$\mathfrak{F}_j(\eta_F) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{\eta^j}{\exp(\eta - \eta_F) + 1} d\eta,$$

у яких положення фермієвського рівня  $E_F$  відносно дна зони провідності.  $E_C$  визначається безрозмірним параметром

$$\eta_F = \frac{E_F - E_C}{kT}.$$

У наведених виразах термоелектричні коефіцієнти провідників у дифузійному режимі виписані для степеневого закону розсіювання

$$\lambda(E) = \lambda_0 \left( \frac{E}{kT} \right)^r.$$

**Термоелектричні коефіцієнти для 1D балістичних резисторів:**

$$G = \frac{2q^2}{h} \mathfrak{S}_{-1}(\eta_F); \quad S_T = -\frac{k}{q} \frac{2q^2}{h} [\mathfrak{S}_0(\eta_F) - \eta_F \mathfrak{S}_{-1}(\eta_F)]; \quad S = -\frac{k}{q} \left[ \frac{\mathfrak{S}_0(\eta_F)}{\mathfrak{S}_{-1}(\eta_F)} - \eta_F \right];$$

$$K_0 = T \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} [2\mathfrak{S}_1(\eta_F) - 2\eta_F \mathfrak{S}_0(\eta_F) + \eta_F^2 \mathfrak{S}_{-1}(\eta_F)];$$

$$K = T \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \left[ 2\mathfrak{S}_1(\eta_F) - \frac{\mathfrak{S}_0^2(\eta_F)}{\mathfrak{S}_{-1}(\eta_F)} \right].$$

**Термоелектричні коефіцієнти для 1D дифузійних резисторів:**

$$G = \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \Gamma(r+1) \mathfrak{S}_{r-1}(\eta_F);$$

$$S_T = -\frac{k}{q} \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \Gamma(r+1) [(r+1) \mathfrak{S}_r(\eta_F) - \eta_F \mathfrak{S}_{r-1}(\eta_F)]; \quad S = -\frac{k}{q} \left[ \frac{(r+1) \mathfrak{S}_r(\eta_F)}{\mathfrak{S}_{r-1}(\eta_F)} - \eta_F \right];$$

$$K_0 = T \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) [\Gamma(r+3) \mathfrak{S}_{r+1}(\eta_F) - 2\eta_F \Gamma(r+2) \mathfrak{S}_r(\eta_F) + \eta_F^2 \Gamma(r+1) \mathfrak{S}_{r-1}(\eta_F)];$$

$$K = T \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \Gamma(r+2) \left[ (r+2) \mathfrak{S}_{r+1}(\eta_F) - \frac{(r+1) \mathfrak{S}_r^2(\eta_F)}{\mathfrak{S}_{r-1}(\eta_F)} \right].$$

Провідність  $G = \sigma_{1D} / L$  вимірюється в Сіменсах:  $[\sigma_{1D}] = 1 \text{См} \cdot \text{м}$  і аналогічно для інших питомих коефіцієнтів:  $s_T = S_T L$ ;  $\kappa_0 = K_0 L$ ;  $\kappa = K L$ .

**Термоелектричні коефіцієнти для 2D балістичних резисторів:**

$$G = W \frac{2q^2}{h} \frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h} \mathfrak{S}_{-1/2}(\eta_F);$$

$$S_T = -W \frac{k}{q} \frac{2q^2}{h} \frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h} \left[ \frac{3}{2} \mathfrak{S}_{1/2}(\eta_F) - \eta_F \mathfrak{S}_{-1/2}(\eta_F) \right]; \quad S = -\frac{k}{q} \left[ \frac{3\mathfrak{S}_{1/2}(\eta_F)}{2\mathfrak{S}_{-1/2}(\eta_F)} - \eta_F \right];$$

$$K_0 = W T \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h} \left[ \frac{15}{4} \mathfrak{S}_{3/2}(\eta_F) - 3\eta_F \mathfrak{S}_{1/2}(\eta_F) + \eta_F^2 \mathfrak{S}_{-1/2}(\eta_F) \right];$$

$$K = W T \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \frac{\sqrt{2\pi m^* kT}}{h} \left[ \frac{15}{4} \mathfrak{S}_{3/2}(\eta_F) - \frac{9\mathfrak{S}_{1/2}^2(\eta_F)}{4\mathfrak{S}_{-1/2}(\eta_F)} \right].$$

**Термоелектричні коефіцієнти для 2D дифузійних резисторів:**

$$G = W \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \frac{\sqrt{2m^*kT}}{\pi h} \Gamma(r + \frac{3}{2}) \mathfrak{S}_{r-1/2}(\eta_F); \quad S = -\frac{k}{q} \left[ \frac{(r + 3/2) \mathfrak{S}_{r+1/2}(\eta_F)}{\mathfrak{S}_{r-1/2}(\eta_F)} - \eta_F \right];$$

$$S_T = -W \frac{k}{q} \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \frac{\sqrt{2m^*kT}}{\pi h} \left[ \Gamma(r + \frac{5}{2}) \mathfrak{S}_{r+1/2}(\eta_F) - \eta_F \Gamma(r + \frac{3}{2}) \mathfrak{S}_{r-1/2}(\eta_F) \right];$$

$$K_0 = WT \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \frac{\sqrt{2m^*kT}}{\pi h} \times$$

$$\times \left[ \Gamma(r + \frac{7}{2}) \mathfrak{S}_{r+3/2}(\eta_F) - 2\eta_F \Gamma(r + \frac{5}{2}) \mathfrak{S}_{r+1/2}(\eta_F) + \eta_F^2 \Gamma(r + \frac{3}{2}) \mathfrak{S}_{r-1/2}(\eta_F) \right];$$

$$K = WT \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \frac{\sqrt{2m^*kT}}{\pi h} \Gamma(r + \frac{5}{2}) \left[ (r + \frac{5}{2}) \mathfrak{S}_{r+3/2}(\eta_F) - \frac{(r + \frac{3}{2}) \mathfrak{S}_{r+1/2}(\eta_F)}{\mathfrak{S}_{r-1/2}(\eta_F)} \right];$$

Провідність  $G = \sigma_{2D} W / L$  вимірюється в Сіменсах:  $[\sigma_{2D}] = 1 \text{См}$  і аналогічно для інших питомих коефіцієнтів:  $s_T = S_T L / W$ ;  $\kappa_0 = K_0 L / W$ ;  $\kappa = KL / W$ .

**Термоелектричні коефіцієнти для 3D балістичних резисторів:**

$$G = A \frac{2q^2}{h} \frac{m^*kT}{2\pi\hbar^2} \mathfrak{S}_0(\eta_F); \quad S_T = -A \frac{k}{q} \frac{2q^2}{h} \frac{m^*kT}{2\pi\hbar^2} [2\mathfrak{S}_1(\eta_F) - \eta_F \mathfrak{S}_0(\eta_F)];$$

$$S = -\frac{k}{q} \left[ \frac{2\mathfrak{S}_1(\eta_F)}{\mathfrak{S}_0(\eta_F)} - \eta_F \right];$$

$$K_0 = AT \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \frac{m^*kT}{2\pi\hbar^2} [6\mathfrak{S}_2(\eta_F) - 4\eta_F \mathfrak{S}_1(\eta_F) + \eta_F^2 \mathfrak{S}_0(\eta_F)];$$

$$K = AT \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \frac{m^*kT}{2\pi\hbar^2} \left[ 6\mathfrak{S}_2(\eta_F) - \frac{4\mathfrak{S}_1^2(\eta_F)}{\mathfrak{S}_0(\eta_F)} \right].$$

**Термоелектричні коефіцієнти для 3D дифузійних резисторів:**

$$G = A \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \frac{m^*kT}{2\pi\hbar^2} \Gamma(r + 2) \mathfrak{S}_r(\eta_F); \quad S = -\frac{k}{q} \left[ \frac{(r + 2) \mathfrak{S}_{r+1}(\eta_F)}{\mathfrak{S}_r(\eta_F)} - \eta_F \right];$$

$$S_T = -A \frac{k}{q} \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \frac{m^*kT}{2\pi\hbar^2} [\Gamma(r + 3) \mathfrak{S}_{r+1}(\eta_F) - \eta_F \Gamma(r + 2) \mathfrak{S}_r(\eta_F)];$$

$$K_0 = AT \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2} \left[ \Gamma(r+4) \mathfrak{Z}_{r+2}(\eta_F) - 2\eta_F \Gamma(r+3) \mathfrak{Z}_{r+1}(\eta_F) + \eta_F^2 \Gamma(r+2) \mathfrak{Z}_r(\eta_F) \right];$$

$$K = AT \left( \frac{k}{q} \right)^2 \frac{2q^2}{h} \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2} \Gamma(r+3) \left[ (r+3) \mathfrak{Z}_{r+2}(\eta_F) - \frac{(r+2) \mathfrak{Z}_{r+1}^2(\eta_F)}{\mathfrak{Z}_r(\eta_F)} \right];$$

Провідність  $G = \sigma_{3D} A / L$  вимірюється в Сіменсах:  $[\sigma_{3D}] = 1 \text{ См} / \text{м}$  й аналогічно для інших питомих коефіцієнтів:  $s_T = S_T L / A$ ;  $\kappa_0 = K_0 L / A$ ;  $\kappa = KL / A$ .

### Додаток Б.

#### Термоелектричні коефіцієнти для графену з лінійною дисперсією в балістичному й дифузійному режимах

Графен є 2D провідником з унікальною лінійною зонною структурою  $E(k) = \pm \hbar v_F k$ . Його транспортні коефіцієнти розраховані за рівняннями (65) і (67) роботи [1] із числом мод  $M(E) = W \cdot 2 |E| / \pi \hbar v_F$ . Використовується такий же степеневий закон розсіювання для дифузійного режиму, як і в Додатку А.

Провідність  $G = \sigma W / L$  вимірюється в Сіменсах:  $[\sigma] = 1 \text{ См}$  і аналогічно для інших питомих коефіцієнтів:  $s_T = S_T L / W$ ;  $\kappa_0 = K_0 L / W$ ;  $\kappa = KL / W$ .

#### Балістичний режим:

$$G^{ball} = W \frac{2q^2}{h} \left( \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \right) \left[ \mathfrak{Z}_0(\eta_F) + \mathfrak{Z}_0(-\eta_F) \right]; \quad S^{ball} = -\frac{k}{q} \left\{ \frac{2[\mathfrak{Z}_1(\eta_F) - \mathfrak{Z}_1(-\eta_F)]}{\mathfrak{Z}_0(\eta_F) + \mathfrak{Z}_0(-\eta_F)} - \eta_F \right\};$$

$$S_T^{ball} = -W \frac{2q^2}{h} \left( \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \right) \left( \frac{k}{q} \right) \left\{ 2[\mathfrak{Z}_1(\eta_F) - \mathfrak{Z}_1(-\eta_F)] - \eta_F [\mathfrak{Z}_0(\eta_F) + \mathfrak{Z}_0(-\eta_F)] \right\};$$

$$K^{ball} = WT \frac{2q^2}{h} \left( \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \right) \left( \frac{k}{q} \right)^2 \left\{ 6[\mathfrak{Z}_2(\eta_F) + \mathfrak{Z}_2(-\eta_F)] - \frac{4[\mathfrak{Z}_1(\eta_F) - \mathfrak{Z}_1(-\eta_F)]^2}{\mathfrak{Z}_0(\eta_F) + \mathfrak{Z}_0(-\eta_F)} \right\};$$

$$K_0^{ball} = WT \frac{2q^2}{h} \left( \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \right) \left( \frac{k}{q} \right)^2 \times$$

$$\times \left\{ 6[\mathfrak{Z}_2(\eta_F) + \mathfrak{Z}_2(-\eta_F)] - 4\eta_F [\mathfrak{Z}_1(\eta_F) - \mathfrak{Z}_1(-\eta_F)] + \eta_F^2 [\mathfrak{Z}_0(\eta_F) + \mathfrak{Z}_0(-\eta_F)] \right\}.$$

#### Дифузійний режим:

$$G^{diff} = W \frac{2q^2}{h} \left( \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \right) \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \Gamma(r+2) \left[ \mathfrak{Z}_r(\eta_F) + \mathfrak{Z}_r(-\eta_F) \right];$$

$$S^{diff} = -\frac{k}{q} \left\{ \frac{(r+2)[\mathfrak{Z}_{r+1}(\eta_F) - \mathfrak{Z}_{r+1}(-\eta_F)]}{\mathfrak{Z}_r(\eta_F) + \mathfrak{Z}_r(-\eta_F)} - \eta_F \right\};$$

$$S_T^{diff} = -W \frac{2q^2}{h} \frac{k}{q} \left( \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \right) \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \left\{ \frac{\Gamma(r+3)[\mathfrak{Z}_{r+1}(\eta_F) - \mathfrak{Z}_{r+1}(-\eta_F)]}{-\eta_F \Gamma(r+2)[\mathfrak{Z}_r(\eta_F) + \mathfrak{Z}_r(-\eta_F)]} - \right\};$$

$$K = WT \frac{2q^2}{h} \left( \frac{k}{q} \right)^2 \left( \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \right) \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \times$$

$$\times \Gamma(r+3) \left\{ (r+3)[\mathfrak{Z}_{r+2}(\eta_F) + \mathfrak{Z}_{r+2}(-\eta_F)] - \frac{(r+2)[\mathfrak{Z}_{r+1}(\eta_F) - \mathfrak{Z}_{r+1}(-\eta_F)]^2}{\mathfrak{Z}_r(\eta_F) + \mathfrak{Z}_r(-\eta_F)} \right\};$$

$$K_0 = WT \frac{2q^2}{h} \left( \frac{k}{q} \right)^2 \left( \frac{2kT}{\pi \hbar v_F} \right) \left( \frac{\lambda_0}{L} \right) \times$$

$$\times \left\{ \frac{\Gamma(r+4)[\mathfrak{Z}_{r+2}(\eta_F) + \mathfrak{Z}_{r+2}(-\eta_F)] - 2\eta_F \Gamma(r+3)[\mathfrak{Z}_{r+1}(\eta_F) + \mathfrak{Z}_{r+1}(-\eta_F)]}{+\eta_F^2 \Gamma(r+2)[\mathfrak{Z}_r(\eta_F) + \mathfrak{Z}_r(-\eta_F)]} + \right\}.$$

## Література

1. Кругляк Ю.А. Електричний струм, термострум і тепловий потік в нано- і мікроелектроніці: модель переносу / Ю.А. Кругляк // Термоелектрика. –2014. – N 6. – С.
2. Займан Дж. Принципи теорії твердого тела / Дж. Займан // (Высшая школа, Москва, 1974).
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель // (Наука, Москва, 1978).
4. Ашкрофт Н. Физика твердого тела. – / Н. Ашкрофт, Н. Мермин // тома 1 и 2 (Мир, Москва, 1979).
5. Л.И. Анатыхчук, Термоелектричество. Т. 1. Физика термоелектричества (Букрек, Черновцы, 2009).
6. C. Jeong, R. Kim, M. Luisier, S. Datta, and M. Lundstrom, J. Appl. Phys. **107**, 023707 (2010).
7. M. Lundstrom, Fundamentals of Carrier Transport (Cambridge University Press, Cambridge, 2012).
8. C. Jeong, S. Datta, and M. Lundstrom, J. Appl. Phys. **109**, 073718 (2011).
9. J. Callaway, Phys. Rev. **113**, 1046 (1959).
10. M.G. Holland, Phys. Rev. **132**, 2461 (1963).
11. C. Jeong, S. Datta, and M. Lundstrom, J. Appl. Phys. **111**, 093708 (2012).
12. C. Gang, Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons (Oxford University Press, New York, 2005).
13. C.J. Glassbrenner and G.A. Slack, Phys. Rev. A, **134**, 1058 (1964).
14. J.B. Pendry, J. Phys. A, **16**, 2161 (1983).
15. K. Schwab, E.A. Henriksen, J.M. Worlock, and M.L. Roukes, Nature, **404**, 974 (2000).
16. D.E. Angelescu, M.C. Cross, and M.L. Roukes, Superlatt. Microstruct. **23**, 673 (1998).
17. L.G.C. Rego, and G. Kirczenow, Phys. Rev. Lett. **81**, 232 (1998).

18. M.P. Blencowe, Phys. Rev. B, **59**, 4992 (1999).
19. L.G.C. Rego, and G. Kirczenow, Phys. Rev. B, **59**, 13080 (1999).
20. I.V. Krive, and E.R. Mucciolo, Phys. Rev. B, **60**, 1429 (1999).
21. C.M. Caves, and P.D. Drummond, Rev. Mod. Phys. **66**, 481 (1994).
22. R.S. Kim, Physics and simulation of Nanoscale Electronic and Thermoelectric Devices (Purdue University, West Lafayette, 2011).

Надійшла до редакції 21.11.2014

УДК 537.322; 539.23; 538.9

Рогачова О.Г.<sup>1</sup>, Будник О.В.<sup>1</sup>,  
Водоріз О.С.<sup>1</sup>, Добротворська М.В.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Фрунзе 21, Харків, 61002, Україна  
<sup>2</sup>Інститут монокристалів НАН України,  
пр. Леніна 60, Харків 61001, Україна

**ВПЛИВ ВІДХИЛЕННЯ ВІД СТЕХІОМЕТРІЇ  
НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ  
ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  $Bi_2Te_3$**

---

Для сплавів системи  $Bi-Te$  в інтервалі складів поблизу сполуки  $Bi_2Te_3$  (57.5-70 ат.%  $Te$ ) за кімнатної температури отримано залежності коефіцієнта Зеебека  $S$ , коефіцієнта Холла  $R_H$ , електропровідності  $\sigma$ , рухливості носіїв заряду  $\mu$ , термоелектричної потужності  $P$  та мікротвердості  $H$  від концентрації  $Te$ . Об'єкт дослідження – полікристалічні зразки, виготовлені ампульним методом і піддані тривалому гомогенізуючому відпалу за 670 К. Встановлено, що з відхиленням від стехіометричності складу (60 ат.%  $Te$ ) убік  $Bi$  до 57.5 ат.%  $Te$ , й убік  $Te$  до ~ 61 ат.%  $Te$  спостерігається падіння  $S$ ,  $R_H$ ,  $\mu$  і зростання  $H$ ; при ~ 61 ат.%  $Te$ , наявна інверсія типу провідності  $p \rightarrow n$  і точки інверсії відповідають мінімальні значення  $\sigma$  і  $\mu$ . В області з електронною провідністю поблизу 63 ат.%  $Te$  на залежностях властивостей від складу спостерігаються екстремуми, а, починаючи з ~ 65 ат.%  $Te$ ,  $S$ ,  $R_H$  і  $\mu$  практично не змінюються зі складом, а  $H$  монотонно збільшується. Максимальні значення  $P$  відповідають стехіометричному складу ( $p$ -тип провідності) і сполуці 65 ат.%  $Te$  ( $n$ -тип провідності). Висловлено припущення про можливі причини зазначеного складного характеру зміни властивостей за відхиленням сполуки від стехіометричності.

**Ключові слова:** телурид вісмуту, нестехіометрія, термоелектричні властивості, мікротвердість.

*For alloys in the  $Bi-Te$  system with compositions in the vicinity of  $Bi_2Te_3$  (57.5-70 at.%  $Ti$ ), room temperature dependences of the Seebeck coefficient  $S$ , the Hall coefficient  $R_H$ , electrical conductivity  $\sigma$ , charge carrier mobility  $\mu$ , thermoelectric power factor  $P$ , and microhardness  $H$  on  $Te$  concentration were measured. The objects of the study were polycrystalline samples prepared by an ampoule method and subjected to a long-term homogenizing annealing at 670 K. It was found that under the deviation from the stoichiometric composition (60 at.%  $Ti$ ) to*

*the Bi side down to 57.5 at.% Ti and to the Te side up to ~ 61 at.% Ti,  $S$ ,  $R_H$ ,  $\mu$  decrease, whereas  $H$  increases; at ~ 61 at.% Te the inversion of the conductivity type  $p \rightarrow n$  occurs, and at the inversion point the minimum values of  $\sigma$  and  $\mu$  are observed. In the region corresponding to the electron conductivity, in the vicinity of 63 at.% Ti, extrema are observed in the property-composition dependences, and starting from ~ 65 at.% Ti,  $S$ ,  $R_H$  and  $\mu$  remain practically constant, while  $H$  increases monotonically. The maximum values of  $P$  correspond to the stoichiometric composition ( $p$ -type conductivity) and to 65 at.% Ti ( $n$ -type conductivity). Possible causes of such non-monotonic behavior of the properties under deviation from the stoichiometric composition are discussed.*

**Key words:** bismuth telluride, nonstoichiometry, thermoelectric properties, microhardness

## Вступ

Відхилення від стехіометрії належить до одного з основних способів керування властивостями напівпровідникових сполук. Це стимулює проведення детальних досліджень термоелектричних (ТЕ) властивостей перспективних ТЕ матеріалів залежно від ступеня відхилення від стехіометрії.

Телурид вісмуту  $Bi_2Te_3$  і тверді розчини на його основі – добре відомі ТЕ матеріали, широко використовувані у виробництві різного роду охолоджувального обладнання і найбільш ефективно працюють за температур, близьких до кімнатної [1-4].

Компоненти  $Bi$  і  $Te$  мають необмежену взаємну розчинність у рідкому стані. У твердому стані в системі  $Bi-Te$  встановлено утворення ряду сполук ( $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_7Te_3$ ,  $Bi_2Te$ ,  $BiTe$  і ін.), з яких тільки  $Bi_2Te_3$  плавиться конгруентно за температури 859 К, а інші утворюються за перитектичними реакціями [5, 6]. В області складів між сполукою  $Bi_2Te_3$  і  $Te$  ніяких проміжних фаз не виявлено й наявна діаграма стану евтектичного типу (температура евтектики – 687 К). Відомо, що поблизу сполуки  $Bi_2Te_3$  максимум на кривих ліквідусу й солідусу зміщений від стехіометричного складу у бік надлишку  $Bi$  і за температури конгруентного плавлення відповідає, згідно з даними різних авторів, сполукам: 59.935 ат.%  $Te$  [7], 59.95 ат.%  $Te$  [8] і 59.8 ат.%  $Te$  [9]. Для визначення границь області гомогенності (ОГ)  $Bi_2Te_3$  у системі  $Bi-Te$  різними авторами використовувалися виміри концентрації носіїв заряду  $n(p)$  [10], електропровідності  $\sigma$  [11], коефіцієнта Зеебека  $S$  [10, 11], параметрів елементарної комірки [9], оптичної густини парів [8], а також дані диференційно-термічного аналізу [9]. На сьогодні відомо, що  $Bi_2Te_3$  є у вузькому інтервалі концентрацій, причому дані різних авторів щодо границь ОГ  $Bi_2Te_3$  досить добре узгоджуються між собою, відповідаючи 59.4–60.3 ат.%  $Te$  (773-853 К) [11], 59.8-60.2 ат.%  $Te$  (733-793 К) [8], 59.4-60.2 ат.%  $Te$  (~850 К) [10], 59.7- 60.35 ат.%  $Te$  (673 К) [9], 59.92-60.05 ат.%  $Te$  (773-798 К) [7]. Однак, як видно, наявні в літературі дані стосуються досить високих температур.

$Bi_2Te_3$  кристалізується в ромбодричній решітці типу тетрадіміта, в основі якої лежить девятишарове упакування з атомів  $Bi$  і  $Te$  (просторова група  $R^3_{m-d^5_{3d}}$ ) [2,3,12-14], і



характеризується анізотропією властивостей. Ромбоєдричну решітку типу тетрадіміта можна розглядати як гексагональну шарувату структуру, одна гратка якої є послідовним накладенням трьох п'ятишарових груп, чергування шарів у якій відбувається за схемою:  $-B^1 - A-B^2 - A-B^1-$ , де  $A-Bi$ ,  $B-Te$ , а індекси 1 і 2 указують на відмінність положень атомів  $Te$  у кристалічній гратці. Рентгенографічні дослідження інших фаз системи  $Bi-Te$  [12-14] показали, що всі вони кристалізуються в гексагональній шаруватій структурі, що складається з п'яти атомних упакувань із вставленими між ними додатковими шарами атомів одного сорту, перпендикулярних осі  $c$ , і різною кількістю та порядком чергування шарів.

За відхиленням від стехіометрії в кристалічній гратці утворюються структурні дефекти. Було встановлено, що за стехіометрії складу (60 ат.%  $Te$ ) і за відхиленням від нього у бік надлишку  $Bi$  проявляється  $p$ -тип провідності, а в бік надлишку  $Te$  –  $n$ -тип. Т. Харман для пояснення аномальної поведінки носіїв заряду порівняно з тим, що наявне, наприклад, у  $PbTe$  уперше припустив [15], що в нестехіометричному  $Bi_2Te_3$  в основному утворюються антиструктурні дефекти (АД). У роботі [16] для ідентифікації типу дефектів проводилося порівнювались експериментальні, отримані, методом гідростатичного зважування, значень густини монокристалів телуриду вісмуту різного складу, й результатів теоретичних розрахунків у наближенні різних моделей дефектоутворення. Було показано, що з відхиленням від стехіометрії у бік надлишку  $Bi$  найбільш імовірним є утворення АД  $Bi_{Te}$ , а при надлишку  $Te$  експериментальні значення густини були ближчими до значень, які розраховувались, виходячи з вакансійної моделі. Однак самі автори роботи [16] указали на наближеність теоретичних розрахунків, що не враховують залежність параметра гратки від складу та використовують низку допущень у визначенні концентрацій носіїв заряду з електричних даних. Тому зазвичай вважають, що основним типом дефектів за відхилення від стехіометрії як у бік надлишку  $Te$ , так і в бік надлишку  $Bi$  є АД -  $TeBi$  і  $BiTe$  відповідно.

У низці робіт досліджувалися залежності ТЕ властивостей:  $S$  [11,10,2,17,18],  $R_H$  [10, 2, 17, 18],  $n(p)$  [10, 2, 17, 18], електропровідності  $\sigma$  [11, 17, 18, 2], теплопровідності  $\lambda$  [10,17,18], рівня Фермі [18], числа Лоренца [18], ТЕ добротності  $Z$  [2, 17], - від складу в області, що прилягає до  $Bi_2Te_3$ . Вимірювання ТЕ властивостей проводилися зазвичай на монокристалічних зразках. У більшості наявних робіт для характеристики ступеня відхилення від стехіометрії в монокристалах використовувався не склад кристалів, а склад розплаву, з якого вирощувалися кристала (точка на лінії ліквідус) або температура ізотермічного відпалу (ці дві характеристики пов'язані між собою), або концентрація носіїв заряду в отриманих кристалах, склад яких не збігається зі складом рідкої фази [10, 2, 17, 18]. Прямий зв'язок між складом кристалів і їх властивостями може бути встановлений (як це вперше робилося в роботі [10]) шляхом розрахунків на основі значень  $n(p)$  і параметрів гратки, концентрації дефектів, однак при цьому повинна бути точно відомою електрична дія того або іншого дефекту нестехіометрії, його валентний стан.

Автори роботи [10] одержали залежності  $n(p)$ ,  $S$ ,  $R_H$  від складу розплаву, з якої вирощувалися монокристали  $Bi_2Te_3$ , і вперше показали, що кристал, який перебуває в рівновазі з рідиною сполуки 62.8 ат.%  $Te$ , має мінімальну концентрацію носіїв заряду кожного типу, а його густина збігається із густиною, розрахованою за параметрами кристалічної ґратки кристалу стехіометричної сполуки. За більшої концентрації  $Te$  в розплаві кристали мають  $n$ -тип провідності, за меншої –  $p$ -тип провідності.

У роботах [2, 17, 18] проведено аналогічні дослідження, але автори застосували вдосконалений метод вирощування монокристалів, що дав можливість підвищити їх якість. Вони також одержали залежності  $S$ ,  $R_H$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$ ,  $Z$  від складу розплаву. Згідно із цими даними максимальні значення ТЕ добротності ( $Z = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) спостерігалися для матеріалів з електронною провідністю й відповідали складу розплаву 64 ат.%  $Te$ .

Аналіз наявних робіт з дослідження характеру зміни властивостей в області складу, пов'язаній зі сполукою  $Bi_2Te_3$  у системі  $Bi-Te$ , показує, що в літературі практично немає відомостей про дослідження властивостей полікристалів, хоча для ТЕ застосовуються в основному полікристалічні зразки. Крім того, оскільки лінія солідуса, що визначає граничну розчинність  $Bi$  або  $Te$  в  $Bi_2Te_3$  у твердому стані, побудована тільки для досить високих температур, а область застосування матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  – температури поблизу кімнатної, одержати такі відомості бажано й для більш низьких температур.

Мета роботи – детальне дослідження залежностей ТЕ властивостей і мікротвердості від концентрації  $Te$  у полікристалічному телуриді вісмуту, підданому тривалому ізотермічному відпалу у твердому стані.

## Методика експерименту

Синтез полікристалів здійснювали методом прямої сплавки  $Bi$  і  $Te$  високого ступеня чистоти (99.999 ат. % основного компонента) в евакуйованих кварцових ампулах за температури  $(1020 \pm 10) \text{ K}$  упродовж 5 – 6 годин, відпал за  $(670 \pm 5) \text{ K}$  продовж 300 годин і наступного охолодження до кімнатної температури зі швидкістю виключеної печі. Усього було виготовлено 28 сплавів різного складу в інтервалі концентрацій 57.5 – 70 ат.%  $Te$ . Деякі сполуки (наприклад, 60 ат.%  $Te$ , 59.93 ат.%  $Te$ , 62.8 ат.%  $Te$ ) готувалися по 2 – 3 рази, щоб переконатися у відтворюваності складу й властивостей за повторних синтезів. Порівняння властивостей зразків того самого складу після повторних синтезів показало, що відмінність у значеннях характеристик не перевищувало похибки їх вимірювання.

Мікротвердість вимірювали за кімнатної температури на приладі ПМТ-3, використовуючи алмазну пірамідку, за постійного навантаження на індентор  $P = 0.49 \text{ Н}$ . Час навантаження та витримки під навантаженням і час зняття навантаження становив по 10 с. Юстування приладу проводили за допомогою свіжих відколів кристалів  $KCl$ . Підготовка поверхні для вимірювання  $H$  (шліфування, механічне полірування й травлення) була ідентичною для всіх зразків. Вимірювання  $H$  кожного зразка проводили не менш ніж в 30 точках зразка з наступною

статистичною обробкою результатів. Відносна середньоквадратична флуктуація не перевищувала для всіх зразків 3%.

Вимірювання коефіцієнта Зеебека  $S$  проводили компенсаційним методом відносно мідних електродів за кімнатної температури в не менш ніж у 20 точках зразка з подальшою статистичною обробкою результатів вимірювання. Середньоквадратична відносна помилка для всіх зразків не перевищувала 3%. Електропровідність  $\sigma$  і коефіцієнт Холла  $R_H$  вимірювали стандартним  $dc$  методом з точністю  $\pm 5\%$ . Холлівська рухливість  $\mu$  розраховувалася як  $\mu = R_H \sigma$ , а значення ТЕ потужності – по формулі  $P = S^2 \cdot \sigma$ . Виміри здійснювали на зразках у формі паралелепіпедів розмірами  $10 \times 2 \times 3$  мм<sup>3</sup>, вирізаних з отриманих зливків.

## Результати

На рис. 1, *a-d* наведено залежності  $S$ ,  $R_H$ ,  $\mu$ ,  $H$  і  $P$  від концентрації  $Te$ . Можна побачити, що залежності мають досить складний немонотонний характер.

$S$  і  $R_H$  залежності (рис. 1, *a, б*) багато в чому подібні: на двох кривих за стехіометричного складу (60 ат.%  $Te$ ) з дірковою провідністю спостерігаються максимуми, з відхиленням від стехіометрії у бік телуру,  $S$  і  $R_H$  знижуються й поблизу складу 61 ат.%  $Te$ , відбувається інверсія типу провідності  $p \rightarrow n$ . Відзначимо, що положення точки інверсії дуже близьке до положення точки інверсії, визначеної в роботі [11], у якій було виміряно  $S$  і  $\sigma$  поблизу стехіометричного складу на полікристалічних зразках. В області із провідністю  $n$ -типу  $S$  зростає до  $\sim 64$  ат.%  $Te$ , після чого практично не змінюється. Залежність  $R_H$  від складу в  $n$ -області більш складна: після точки інверсії  $R_H$  росте, проходить через максимум при  $\sim 63$  ат.%  $Te$ , знижується до 65 ат.%  $Te$ , зберігаючи далі практично постійне значення.

На залежності  $\mu$  від сполуки (рис. 1, *в*) можна бачити два виразних максимуми: за стехіометричного складу (60 ат.%  $Te$ ) в  $p$ -області й за складу  $\sim 63$  ат.%  $Te$  в  $n$ -області.

Незвичайний характер має концентраційна залежність  $H$  (рис. 1, *г*). За відхилення від стехіометричності складу в обидва боки (до  $\sim 59.5$  і 61 ат.%  $Te$ )  $H$  зростає, що узгоджується зі звичайно спостережуваним зміцненням кристалічної решітки з уведенням в кристал дефектів. Однак за 61 ат.%  $Te$  спостерігається різке падіння  $H$  до значень навіть більш низьких, ніж за 60 ат.%  $Te$ , що триває до  $\sim 63$  ат.%  $Te$ . У результаті сполукам 60 і 63 ат.%  $Te$  відповідають мінімуми  $H$ , а точці інверсії знака провідності – максимум  $H$ . Далі  $H$  монотонно збільшується із ростом концентрації  $Te$  до 70 ат.%  $Te$ . Різке зниження  $H$ , спостережуване в інтервалі сполук 61-63 ат.%  $Te$ , супроводжується ростом  $\sigma$ ,  $\mu$ ,  $R_H$  і  $S$ . Поблизу 63 ат.%  $Te$  на залежностях  $\sigma$ ,  $\mu$ ,  $R_H$  спостерігаються максимуми, на кривій  $H$  – склад – мінімум, а коефіцієнт Зеебека перестає практично змінюватися.

Термоелектрична потужність виявляє два максимуми на залежності  $P$  від концентрації  $Te$  – за 60 і  $\sim 65$  ат.%  $Te$ .

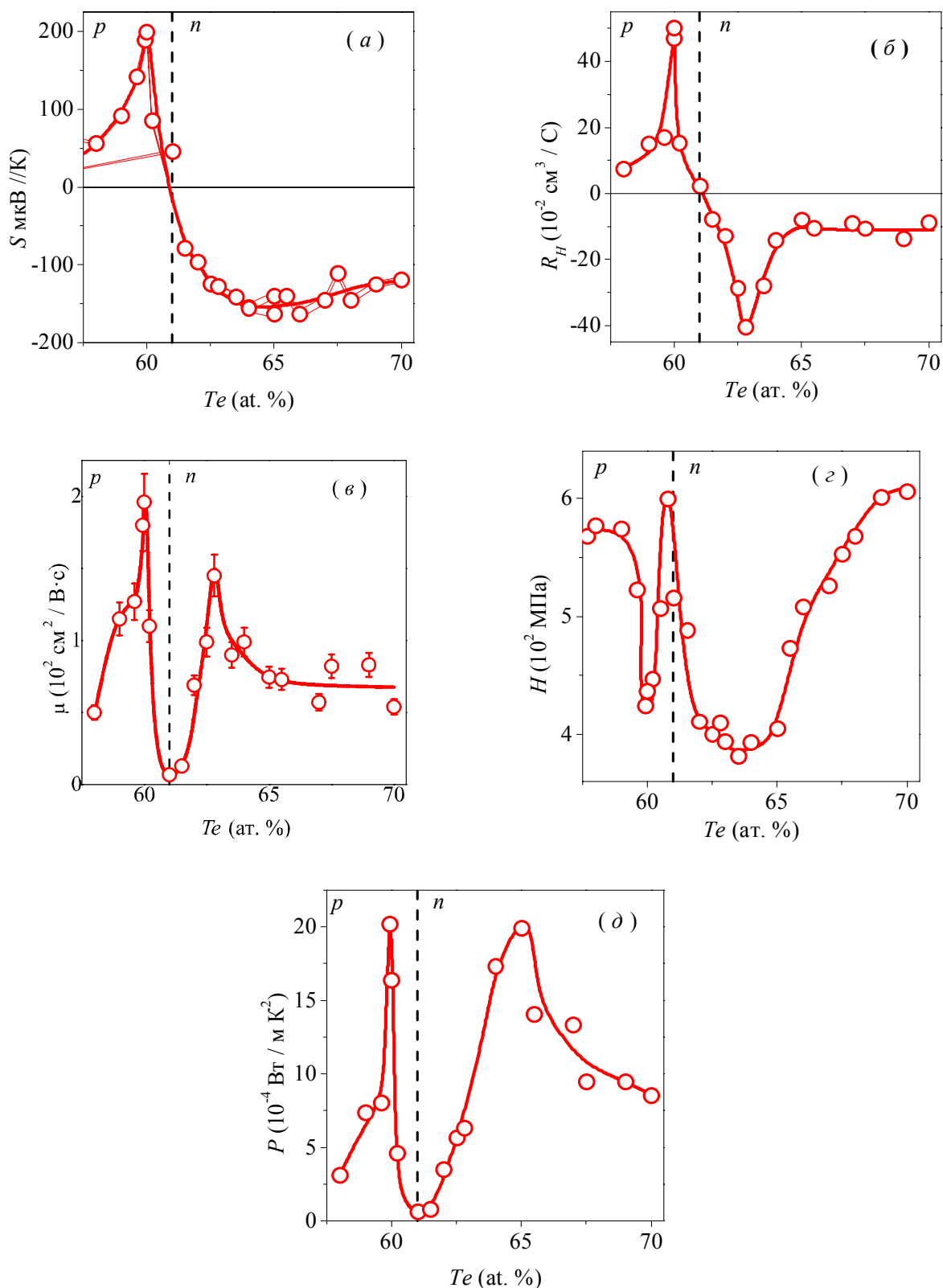


Рис. 1. Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б), рухливості носіїв заряду  $\mu$  (в), мікротвердості  $H$  (г) і термоелектричної потужності  $P = S^2\sigma$  (д) від концентрації  $\text{Te}$  у системі  $\text{Bi} - \text{Te}$  в області складів, пов'язаних зі сполукою  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

## Обговорення результатів

Відхилення від стехіометричності складу сполуки призводить до утворення структурних дефектів, що, у свою чергу, повинне призвести до зростання концентрації носіїв заряду (якщо дефекти електрично активні), збільшення розсіювання електронів (дірок) і фононів на дефектах, а також зростання напружень у кристалічній ґратці. Виходячи із цього, неважко пояснити спостережуване падіння  $S$ ,  $R_H$  і  $\mu$ , а також ріст  $H$  за відхилення від стехіометричності складу в обидва боки. Поява електрично активних АД того або іншого типу при відхиленні від стехіометрії призводить до зростання концентрації носіїв заряду, а, отже, до зниження  $S$  і  $R_H$ , а збільшення розсіювання на дефектах – до падіння  $\mu$ . Оскільки введення в стехіометричну сполуку різних дефектів, у тому числі дефектів нестехіометрії, призводить до зміцнення решітки й зростання  $H$ , збільшення  $H$  за відхилення від стехіометрії до  $\sim 61$  і  $59.5$  ат.%  $Te$  (рис. 1, 2) приблизно може вказувати на границі ОГ  $Bi_2Ti_3$ . З боку надлишку  $Bi$  визначення границі ОГ можна зробити досить точно за положенням перегину на залежності  $H$  від складу.

Складніше йде справа з визначенням границі ОГ  $Bi_2Te_3$  з боку надлишку  $Te$ . Відповідно до діаграми стану  $Bi-Te$ , за надлишку  $Te$  відносно стехіометричного складу й охолодженні розплаву нижче температури евтектики в умовах термодинамічної рівноваги сплави являють собою двофазну суміш твердого розчину на основі  $Bi_2Te_3$  і  $Te$ . Можна припустити, що після проведеного нами тривалого ізотермічного відпалу за температури  $670$  К рівновага за цієї температури досягається. Далше охолодження зі швидкістю вимкненої печі до кімнатної температури, враховуючи малу швидкість дифузії, за настільки низьких температур і малий час витримки навряд чи змінить ситуацію, й приблизно можна говорити про збереження рівноваги за  $670$  К за охолодження до кімнатної температури.

Як зазначалося вище, розміри ОГ  $Bi_2Te_3$  за підвищених температур (за даними різних авторів) не перевищують інтервалу сполук  $50.4 - 60.5$  ат.%  $Te$ . Повідомлялося також [2,17], що зі зниженням температури гранична розчинність  $Te$  збільшується. Хоча мова йшла про високі температури, можна припустити, що розширення ОГ має місце аж до температури евтектики ( $687$  К) і за температури  $670$  К (температура відпалу), близької до температури евтектики, границя ОГ зі сторони надлишку  $Te$  перевищує  $61$  ат.%  $Te$ . Той факт, що зміна знаку провідності відбувається за  $61$  ат.%  $Te$ , показує, що ця сполука перебуває в межах ОГ, хоча й близько до її границі, про що свідчить спостережуваний ріст  $H$  тільки до  $\sim 61$  ат.%  $Te$ .

З іншого боку, вимагає пояснення той факт, що точка інверсії відповідає  $61$  ат.%  $Te$ , а не стехіометричному складу, що можна було б очікувати, враховуючи дані, отримані в роботах [10,17] для монокристалічних зразків. Причиною цього може бути дія декількох факторів. По-перше, зсув точки конгруентного плавлення у бік надлишку  $Bi$  [7-9] призводить до того, що стехіометрична сполука вже містить досить високу концентрацію носіїв заряду  $p$ -типу внаслідок появи АД  $BiTe$ . Тому за відхиленням від стехіометрії у бік

надлишку  $Te$  і появою дефектів донорного типу (АД  $TeBi$ ) потрібно певну кількість останніх, щоб нейтралізувати акцепторну дію АД, наявних у стехіометричному  $Bi_2Te_3$ , що призводить до зсуву точки інверсії у бік  $Te$ . Крім того, як відзначалося вище, з відхиленням від стехіометрії у бік надлишку  $Te$  найбільш імовірним є утворення АД  $TeBi$ , однак згідно [9], не виключається можливість утворення катіонних вакансій  $Bi$ , що проявляють акцепторну дію. У цьому випадку точка інверсії буде додатково зміщуватися у бік надлишку телуру.

Якщо виходити із припущення, що гранична розчинність із боку  $Te$  близька до 61.0 ат.%  $Te$ , тоді не зрозуміло, чому після  $\sim 61$  ат.%  $Te$   $H$  різко падає, досягаючи значення, яке виявляється нижчим за значення  $H$  для стехіометричного  $Bi_2Te_3$  (рис. 1,  $\varepsilon$ ). Це вказує на різке зменшення спотворень кристалічної ґратки, порушення міцності кристала й може свідчити про наявність фазового переходу. З цим узгоджується й зростання рухливості, що супроводжує падіння  $H$  (рис. 1,  $\nu$ ).

У низці робіт одного з авторів цього повідомлення (зі співавторами) було виявлено концентраційні аномалії різних фізичних властивостей, у тому числі  $H$  і  $\mu$ , в області малих концентрацій домішки (0.5–1.0 ат.%), наявність яких зв'язувалася із критичними явищами, що супроводжують фазовий перехід перколяційного типу від розчинених до концентрованих твердих розчинів [19]. Було висловлено припущення про існування в будь-якому твердому розчині області порушення міцності, що відповідає переходу до стану, коли взаємодія дефектів охоплює весь кристал, призводячи до якісної зміни динаміки руху дислокацій, збільшення їх рухливості, макроскопічним наслідком чого є порушення міцності, тобто, падіння  $H$ . Зазначений ефект порушення міцності, мабуть, повинен бути особливо значним за впорядкованого розташування дефектів. У зв'язку з цим можна припустити, що поблизу границі ОГ концентрація дефектів стає настільки значною, що утворюються перколяційні канали, що зв'язують деформаційні поля окремих дефектів і пронизують кристал. Досягнення порогу протікання стимулює процеси самоорганізації в підсистемі дефектів, що знижують внутрішню енергію кристала, що й призводить до утворення нової (окрім  $Bi_2Te_3$ ) упорядкованої фази, що має свою стехіометрію й ОГ. Тому властивості продовжують змінюватися зі складом.

Ще однією причиною складної залежності властивостей від складу можуть бути явища, що супроводжують виділення другої фази з переходом через лінію солідуса. Відповідно до діаграми стану  $Bi-Te$ , після досягнення границі ОГ має початися виділення  $Te$ . Кристалічна ґратка  $Te$  не може бути отримана простим перерозподілом атомів по вузлах ґратки  $Bi_2Te_3$  на відстані, порівнюваною з міжатомними відстанями, як у випадку впорядкування, тому що структури  $Bi_2Te_3$  і  $Te$  істотно відрізняються. Тому виділенню другої фази може передувати утворення проміжних нерівноважних структур. У цьому випадку властивості також можуть змінюватися складним чином. Якщо припустити, що після 61 ат.%  $Te$  виділення другої фази все-таки почалося, то важко очікувати при цьому

різкого падіння  $H$ , оскільки на початковій стадії виділення другої фази зазвичай дрібнодисперсні, кристалічна решітка зміцнюється й  $H$  не падає, а зростає.

Можна припустити далі, що спостережувані ефекти певним чином пов'язані з дією кінетичних факторів. З охолодженням сплавів від температури евтектики до кімнатної температури, відповідно до рівноважної діаграми стану, ОГ повинна звужуватися. За досить швидкого охолодження сплавів зі швидкістю вимкненої печі від температури відпалу (670 K) до кімнатної, через малу швидкість дифузії атомів за цих температур і малого часу витримки, цей процес повністю не реалізовується, але створюється якийсь проміжний нерівноважний стан, за якого кристал перенасичений дефектами. Однак із введенням додаткової кількості надлишкового  $Te$  система стрибком переходить у рівноважний (або квазірівноважний) стан, призводячи до різкого зниження  $H$  і зростання  $\mu$ . Із подальшим збільшенням концентрації зверхстехіометричного  $Te$  система переходить у рівноважний стан і електрофізичні властивості перестають змінюватися зі складом, як і повинно бути у двофазній системі. З розпаданням твердого розчину у квазібінарній системі, у стані рівноваги властивості матричної фази не мають змінюватися зі складом. Зростання  $H$  в евтектичній області 65-70 ат.%  $Te$  пояснюється тим, що вимірюється усереднена величина  $H$ , яка зростає у зв'язку з ростом концентрації  $Te$ , мікротвердість якого перевищує  $H$   $Bi_2Te_3$ .

Отже, до можливих причин спостережуваної зміни ТЕ параметрів аж до  $\sim 65$  ат.%  $Te$  можна віднести: 1) утворення проміжної впорядкованої фази зі своєю стехіометрією й ОГ за аналогією з тим, як це має місце з боку надлишку  $Bi$ ; 2) складний процес початку виділення другої фази й можливість утворення проміжних нерівноважних станів; 3) дія кінетичних факторів – поява нерівноважних станів, у яких перебувають сплави після швидкого охолодження від температури тривалого відпалу до кімнатної температури, і поступовий перехід до рівноваги в міру збільшення ступеня відхилення від стехіометрії.

Для остаточного з'ясування причин складної залежності ТЕ й механічних властивостей  $Bi_2Te_3$  від ступеня відхилення від стехіометрії у бік надлишку  $Te$  потрібним є проведення детальних досліджень мікроструктури й кристалічної структури залежно від складу й термічної обробки, що є предметом наших майбутніх досліджень.

## Висновки

За кімнатної температури на полікристалічних зразках, підданих тривалому гомогенізуючому відпалу за 670 K і наступного охолодження зі швидкістю вимкненої печі, досліджено вплив відхилення від стехіометрії на термоелектричні й механічні властивості напівпровідникової сполуки  $Bi_2Te_3$  при зміні вмісту  $Te$  від 57.5 до 70 ат.% . Проведено комплекс експериментальних досліджень і їх аналіз дав можливість зробити наступні висновки:

1. Після використаної технології виготовлення зразків границі області гомогенності перебувають у межах 59.5 – 61 ат.%  $Te$ . У цій області за відхилення від стехіометричного складу (60 ат.%  $Te$ ) як у бік надлишку  $Bi$ , так і у бік надлишку  $Te$  спостерігається падіння  $S$ ,  $R_H$  і  $\mu$  і ріст  $H$ , що зв'язується із уведенням у кристал дефектів нестехіометрії, які підвищують концентрацію носіїв заряду й рівень напружень у кристалічній ґратці. Зі збільшенням концентрації  $Te$  поблизу 61 ат.%  $Te$  наявна інверсія типу провідності  $p \rightarrow n$ .
2. Виявлено складний характер зміни властивостей зі складом за межами ОГ в області з електронною провідністю. Поблизу 63 ат.%  $Te$  на залежностях властивостей від складу спостерігаються екстремуми, а, починаючи з  $\sim 65$  ат.%  $Te$ ,  $S$ ,  $R_H$  і  $\mu$  практично не змінюються зі сполукою, а  $H$  монотонно збільшується.
3. До можливих причин спостережуваного складного характеру зміни властивостей за межами області гомогенності віднесені: 1) утворення проміжної впорядкованої фази зі своєю стехіометрією й ОГ після досягнення порога перколяції в підсистемі дефектів; 2) складний процес початку виділення другої фази ( $Te$ ) і можливість утворення проміжних нерівноважних станів; 3) дія кінетичних факторів – поява метастабільних станів, у яких перебувають сплави після швидкого охолодження від температури відпалу до кімнатної температури, і поступовий перехід до рівноваги в міру збільшення ступеню відхилення від стехіометрії.
4. Максимальні значення термоелектричної потужності  $P$  відповідають стехіометричному складу й сполуці 65 ат.%  $Te$ .

Робота виконана за підтримки Українського фонду фундаментальних досліджень (грант № UU 42/006-2011) і CRDF грант № UKP2-7074-KK-12.

## Література

1. Anatyshuk L.I., Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book, Kyiv, Naukova Dumka, 1979.
2. Scherrer H. and Scherrer S., Bismuth Telluride, Antimony Telluride and their Solid Solution, CRC Handbook of thermoelectric, Edited by D.M. Rowe, 1995, p. 213–223.
3. Goltsman B.M., Kudinov V.A., and Smirnov I.A. Semiconducting thermoelectric materials based on  $Bi_2Te_3$ . M.: Nauka, 1972 (in Russian).
4. Bell L.E., Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, Science 321, 2008, p.1457 - 1467.
5. Хансен М. Структуры двойных сплавов. / М. Хансен, К. Андерко // Т. 2, Москва, Металлургиздат, 1962, с. 256–259.
6. Вол А.Е., Строение и свойства двойных металлических систем. / А.Е. Вол // Т. 2, Москва, Госиздат. физ.–мат. лит.–ры, 1962, с. 235–257.
7. Offergeld G. and Van Cakenberghe, J. Determination de la coimposition a fusion congruente de semiconducteurs binaires par analyse thermique differentielle application a  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$  et



- $Bi_2Se_3$ , J. Phys. Chem. Sol. 11, 1959, p. 310-314.
8. Brebrick R. F. Homogeneity ranges and  $T_{e2}$ -pressure along the three-phase curves for  $Bi_2Te_3$  and a 55–58 at.% Te, peritectic phase, J. Phys. Chem. Sol., 30, 1969, p. 719–731.
9. Glatz A.C., An Evaluation of the Bismuth-Tellurium Phase System, J. Electrochem. Soc., 112(12), 1965, p. 1204-1207.
10. Satterthwaite C.B. and Ure R. W. Electrical and Thermal Properties of  $Bi_2Te_3$ , Phys. Rev., 108, 1957, p. 1164–1170.
11. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая [и др.] // Москва, Наука, 1967.
12. Стасова М.М. Рентгенографическое исследование некоторых халькогенидов висмута и сурьмы. / М.М. Стасова // Журнал структурн. химии, 5, 1964, с. 793–794.
13. Стасова М.М., Карпинский О. Г. Слоиности в структурах селенидов и теллуридов висмута и теллуридов сурьмы. Журнал структурн. химии, 8, 1967, с. 85–88.
14. Стасова М.М. О кристаллической структуре селенидов висмута и теллуридов сурьмы и висмута. / М.М. Стасова // Журнал структурн. химии, 8, 1967, с. 655–661.
15. Harman T.C., Paris B., Miller S.E., and Goeing H.L., Preparation and some physical properties of  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$ , and  $As_2Te_3$ , J. Phys. Chem. Sol., 2, 1957, p. 181-190.
16. Miller G.R., Li Che-Yu, Evidence for the existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements, J. Phys. Chem. Sol., 26, 1965, p. 173–177.
17. Fleurial J.P., Gailliard L., Triboulet R., Scherrer H., and Scherrer S.. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – part 1: experimental characterization, J. Phys. Chem. Sol., 49, 1988, p. 1237-1247.
18. Fleurial J.P., Gailliard L., Triboulet R., Scherrer H., and Scherrer S.. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – part 2: mixed – scattering model. J. Phys. Chem. Solids, 49, 1988, p. 1249-1257.
19. Rogacheva E.I., Percolation effects and thermoelectric materials science. J. Thermoelectricity, № 2, 2007, p. 61-72.

Надійшла до редакції 17.12.2015

Меньшикова С.І.<sup>1</sup>, Рогачова О.І.<sup>1</sup>, Сіпатов А.Ю.<sup>1</sup>,  
Матейченко П.В.<sup>2</sup>, Добротворська М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Фрунзе 21, Харків, 61002, Україна;  
<sup>2</sup>«Інститут монокристалів» НАН України,  
ім. Леніна, 60, Харків, 61001, Україна

### ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВІД ТОВЩИНИ ТОНКИХ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ, ЛЕГОВАНОГО ІНДІЄМ

Отримано залежності термоелектричних властивостей (коефіцієнта Зеєбека  $S$ , електропровідності  $\sigma$ , коефіцієнта Холла  $R_H$ , рухливості носіїв заряду  $\mu$  і термоелектричної потужності  $P = S^2 \cdot \sigma$ ) від товщини  $d$  ( $d = 10 - 255$  нм) тонких плівок, одержаних методом термічного випаровування в вакуумі кристалів  $PbTe$ , легованих індієм, і наступною конденсацією на підкладки  $(111)BaF_2$ . Зі зменшенням товщини плівок до  $d \approx 40$  нм спостерігається інверсія типу провідності з  $n$ - на  $p$ -, що пов'язується зі зміною умов термодинамічної рівноваги і частковим ревіпаруванням атомів свинцю і/або індію. На товщинних залежностях властивостей за  $d_1 \approx 20$  нм знайдено екстремуми, наявність котрих вказує на квантування діркового газу. В області товщин з  $n$ -типом провідності спостерігається плавна зміна термоелектричних властивостей з товщиною, що свідчить про прояв класичного розмірного ефекту і досить добре описується в рамках теорії Фукса-Зондхеймера.

**Ключові слова:** телурид свинцю, тонка плівка, товщина, розмірний ефект.

*Dependences of thermoelectric properties (the Seebeck coefficient  $S$ , the electric conductivity  $\sigma$ , the Hall coefficient  $R_H$ , the carrier mobility  $\mu$  and the thermoelectric power  $P = S^2 \cdot \sigma$ ) on the thickness  $d$  ( $d = 10 - 255$  nm) of thin films prepared by vacuum evaporation of indium-doped  $PbTe$  crystals and subsequent condensation on  $(111) BaF_2$  substrates were obtained. With decreasing thickness of films to  $d \approx 40$  nm, there is  $n$ - to  $p$ -type inversion of conduction which is related to a change in thermodynamic equilibrium conditions and partial re-evaporation of lead and/or indium atoms. Extremes were found on the thickness dependences of properties at  $d_1 \approx 20$  nm which is indicative of hole gas quantization. In the range of thicknesses with  $n$ -type conduction there is a smooth change in thermoelectric properties with thickness which testifies to manifestation of classical size effect and is sufficiently well described in the framework of the Fuchs-Sondheimer theory.*

**Key words:** lead telluride, thin film, thickness, size effect.

## Вступ

Розвиток нанofізики й нанотехнологій привертає увагу до розробки методів одержання низькорозмірних структур із заданими характеристиками й дослідження їх властивостей. Відомо, що в низькорозмірному стані, наприклад, в тонких плівках, можуть спостерігатися розмірні ефекти (РЕ). Класичний РЕ (КлРЕ) пов'язаний з дифузійним розсіюванням носіїв заряду на інтерфейсах плівки й проявляється у випадку, коли товщина плівки  $d$  порівнянна з середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду. Квантовий РЕ (КРЕ) є наслідком квантування енергетичного спектра носіїв заряду й спостерігається, коли величина  $d$  стає порівнянною з довжиною хвилі де Бройля  $\lambda_F$  [1]. З використанням тонких плівок у практичних цілях слід враховувати розмірні ефекти, які можуть призводити до кардинальних змін властивостей матеріалу.

Напівпровідники класу IV-VI належать до матеріалів, які широко використовуються в термоелектриці [2,3]. Телурид свинцю зарекомендував себе як найбільш ефективний матеріал для термогенераторів, що працюють в інтервалі середніх температур (від кімнатної до  $870 \div 920$  K) [4]. Легування, як відомо, дає можливість змінювати термоелектричні (ТЕ) властивості матеріалу в широких межах (тип провідності, концентрація й рухливість носіїв заряду й ін.). Як домішок донорного типу в  $PbTe$  використовують домішки йоду, хлору, індію, вісмуту [5]. Встановлено [5], що введення індію в кристалічну ґратку  $PbTe$  робить можливим одержувати однорідні за концентрацією носіїв заряду кристали зі стабільними властивостями й слабкою чутливістю до впливу неконтрольованих дефектів і домішок. Такі привабливі з практичної точки зору властивості  $PbTe$ , легованого індієм, звичайно, пояснюють існуванням квазілокального домішкового рівня, розташованого вище дна зони провідності й стабілізацією рівня Фермі на цьому рівні [5]. Було показано [6], що введення значної кількості домішки  $InTe$  (до  $\sim 6$  мол.%) в  $PbTe$  не призводить до змін у законі дисперсії носіїв заряду в зоні провідності й що з легуванням  $PbTe$  домішкою  $In$  до  $\sim 2$  ат.% форма й орієнтація поверхні Фермі, а також величина ефективної маси носіїв заряду залишаються такими ж, як у нелегованому  $PbTe$  [7].

Було показано [8-13], що в плівках халькогенідів свинцю, вирощених методом термічного випаровування у вакуумі кристалів з наступною конденсацією на підкладки (001)  $KCl$ , спостерігається осцилюючий характер зміни кінетичних властивостей з товщиною плівки, що автори пов'язали із КРЕ. У плівках  $PbSe$  малося збільшення електропровідності й рухливості носіїв заряду з товщиною плівки, що свідчило про прояв КлРЕ [12,14], а з дослідженням плівок  $PbSe$ , легованих домішкою хлору, автори [15] зробили висновок про накладання КлРЕ й КРЕ.

Для вивчення розмірних ефектів важливо використовувати структурно досконалі плівки.

Мала відмінність у періодах ґратки й близькі значення коефіцієнтів термічного розширення  $PbTe$  і  $BaF_2$  роблять відколи (111) $BaF_2$  найбільш придатними підкладками для одержання структурно зроблених плівок  $PbTe$  [16]. Розмірні ефекти в тонких плівках  $PbTe$ ,

легованих донорною домішкою індію й вирощених на підкладках (111)  $BaF_2$ , за допомогою вивчення явищ переносу, наскільки нам відомо, практично не досліджувалися.

Мета нашої роботи – встановити вплив товщини  $d$  плівок, вирощених методом термічного випаровування у вакуумі кристалів  $PbTe$ , легованих індієм, і осаджених на сколи (111)  $BaF_2$ , на їх ТЕ властивості.

### Методика експерименту

Плівки одержували методом термічного випаровування у вакуумі ( $\sim 10^{-5}$ - $10^{-6}$  Па) кристалів  $PbTe$ , легованих 1 мол.%  $InTe$ , з наступним осадженням на свіжі сколи (111)  $BaF_2$ , підтримувані при температурі  $(600 \pm 10)$  К. Товщини плівок варіювалися в межах  $d = 10 - 255$  нм. Зверху на плівки електронно-променевим методом наносився захисний шар  $BaF_2$ , який охороняв плівку від окислення й механічних пошкоджень. Товщина плівки визначалася за допомогою попередньо відкаліброваного кварцового резонатора. Коефіцієнт Зеєбека  $S$  вимірювався компенсаційним методом відносно міді в площині плівок з похибкою, що не перевищує  $\pm 3\%$ . Електропровідність  $\sigma$  і коефіцієнт Холла  $R_H$  вимірювалися стандартним  $dc$  методом з точністю  $\pm 5\%$ . Холлівська рухливість  $\mu_H$  розраховувалася як  $\mu_H = R_H \cdot \sigma$ , значення ТЕ потужності – за формулою  $P = S^2 \cdot \sigma$ . Вимірювання здійснювали на свіжоприготовлених зразках. Для вимірювань кристал був виготовлений у формі паралелепіпеда розмірами  $10 \times 2 \times 3$  мм, а плівки товщиною  $d$  мали форму подвійного холлівського хреста.

Аналіз морфології поверхні й хімічного складу отриманих плівок здійснювали за допомогою електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗМА) із використанням скануючого електронного мікроскопа JSM-6390 LV (Jeol, Японія) із системою енергодисперсійного спектрометра X-Maxn 50 (Oxford Inst., Великобританія) за прискорювальної напруги 10 кВ.

### Результати

Результати вимірювань  $S$  і  $R_H$  показали, що кристал, з якого одержували плівки, мав електронний тип провідності й концентрацію електронів  $n = 3.0 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Низьке значення  $n$  за вмісту значної кількості домішки індію, як зазначалося вище, пояснюють стабілізацією рівня Фермі на квазілокальному донорному рівні [5].

Дослідження методом ЕЗМА в режимі сканування по площині плівки й у режимі зондування по точках на поверхні показали, що плівки  $PbTe<InTe>$  мають високий ступінь однорідності на мікрорівні, тобто розподіл елементів ( $Pb$ ,  $Te$ ,  $In$ ) у плівці від однієї аналізованої ділянки до іншої не змінюється в межах похибки методу. Вивчення поверхні плівок у режимі вторинних електронів (роздільна здатність 10 нм) показало, що зерниста структура в плівках не проявляється, поверхня однорідна й дефекти (агломерати, пори, тріщини й ін.) на поверхні плівки не спостерігаються. Таким чином, високий ступінь однорідності й мала чутливість до наявності дефектів властиві не тільки масивним кристалом  $PbTe<InTe>$  [5], але й плівкам.

Залежності  $S$ ,  $R_H$ ,  $\sigma$ ,  $\mu_H$ , а також  $P$  від товщини шару  $PbTe$  за кімнатної температури наведені на рис. 1, на якому значення кінетичних коефіцієнтів кристала відзначені чорним квадратом, тонких плівок – білими кружками.

Вимірювання  $S$  і  $R_H$  показали, що зі зменшенням товщини плівок відбувається інверсія типу провідності з  $n$ - на  $p$ -тип за  $d \approx 40$  нм (пунктирна лінія на рис.1 відповідає границі між областями з  $p$ - і  $n$ -типом провідності). Можливою причиною появи  $p$ -типу провідності може бути зміна умов термодинамічної рівноваги в тонкоплівковому стані в порівнянні із кристалом. Слід також враховувати можливість часткового реєпарування атомів індію або свинцю з конденсацією на підкладки.

Зазначимо, що в досліджуваних плівках  $PbTe$  з товщинами  $d \approx 100$ -255 нм значення  $S$  і  $R_H$  практично збігаються з  $S$  і  $R_H$  полікристала. У той же час електропровідність і рухливість носіїв заряду в плівках майже втричі перевищують  $\sigma$  і  $\mu_H$  вихідної шихти (рис. 1), що вказує на вищий ступінь структурної досконалості плівок порівняно із кристалом. У результаті цього в плівковому стані вдається досягти значення ТЕ потужності  $P = S^2 \cdot \sigma = 16.5 \cdot 10^{-4}$  Вт/К<sup>2</sup>м, що більш ніж втричі перевищує  $P$  вихідного кристала.

Як видно з рис. 1, для плівок з  $p$ -типом провідності за  $d_1 = (20 \pm 2)$  нм на залежностях  $S$  і  $R_H$  від товщини спостерігаються максимуми, які відповідають мінімумам на залежностях  $\sigma(d)$ ,  $\mu_H(d)$  і  $P(d)$ . На ділянці з  $n$ -типом провідності ( $d > 40$  нм) також наявні екстремуми на  $d$ -залежностях кінетичних коефіцієнтів при  $d = (50 \pm 4)$  нм. За більших товщин ( $d > 50$  нм) ТЕ властивості з товщиною плівки монотонно змінюються: плавно збільшуються  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\mu_H$ ,  $P$ , а  $R_H$  зменшується.

Якщо уявити шар  $PbTe < InTe >$  як прямокутну потенціальну яму з нескінченно високими стінками, розташовану між ізолюючими шарами  $BaF_2$ , один з яких являє собою монокристалічну підкладку, а другий – захисне покриття, то в такій ямі рух носіїв заряду обмежений, що призводить до квантування квазіімпульсу й утворення поперечних енергетичних підзон. Число заповнених носіями підзон  $N$  змінюється східчастим чином, і коли товщина плівки збільшується на величину, рівну половині довжини хвилі де Бройля, нова підзона перетинає рівень Фермі й робить свій внесок у провідність. Товщина, за якої перша підзона ( $N = 1$ ) перетинає рівень Фермі, може бути записана як [12]

$$d_1 = \frac{h}{\sqrt{8m_{\perp}^* \varepsilon_F}}, \quad (1)$$

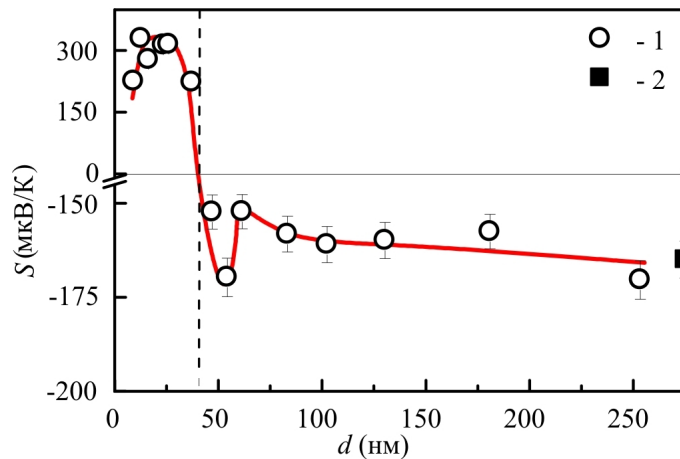
де  $h$  – постійна Планка,  $m_{\perp}^*$  – ефективна маса уздовж напрямку, перпендикулярного квантовій ямі,  $\varepsilon_F$  – енергія Фермі. Період квантових осциляцій  $\Delta d$  також визначається за формулою (1) [17], тобто повністю збігається з величиною  $d_1$ . У низці робіт було показано (див., напр., [12,13,17]), що для точного визначення періоду квантових осциляцій досить

зафіксувати перший екстремум на залежностях кінетичних властивостей від товщини плівки.

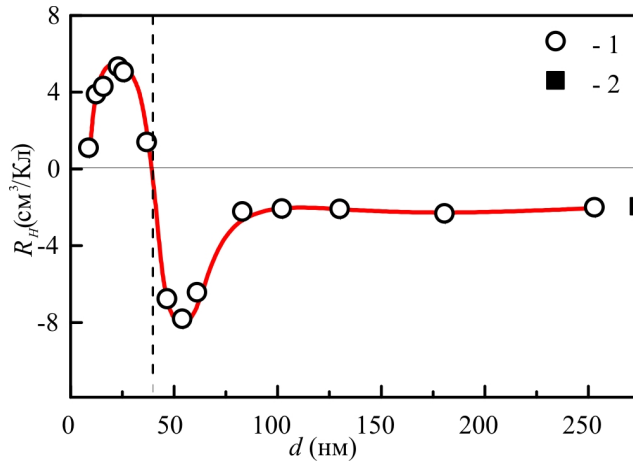
Визначимо товщину  $d_1$  у досліджуваних плівках  $PbTe$ . У розрахунках використовуємо величину  $\varepsilon_F$ , визначену за середньою концентрацією дірок у плівках з дірковою провідністю  $p = 2.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  з урахуванням поперечної й поздовжньої компонентів ефективної маси  $m_{\perp}^* = 0.022 m_0$ ,  $m_{\parallel}^* = 0.31 m_0$  [18]. Розрахунок за формулою (1) дав значення  $d_1 = (21 \pm 2) \text{ нм}$ , що добре узгоджується з положенням першого екстремуму в області з  $p$ -типом провідності ( $d_1 = 20 \pm 2 \text{ нм}$ ) (рис. 1).

Було зроблено аналогічний розрахунок періоду осциляцій для плівок з  $n$ -типом провідності, тобто на ділянці з  $d > 40 \text{ нм}$ . Як вхідні параметри були використані значення ефективних мас  $m_{\perp}^* = 0.024 m_0$ ,  $m_{\parallel}^* = 0.24 m_0$  [18] для електронів в  $PbTe$  і величина  $\varepsilon_F$ , розрахована за значеннями коефіцієнта Холла в товстих плівках. В результаті розрахунків величина періоду осциляцій становила  $\Delta d = (20 \pm 2) \text{ нм}$ .

Можна припустити, що екстремуми, спостережувані за  $d \approx 50 \text{ нм}$  на залежностях  $S(d)$ ,  $R_H(d)$ ,  $\sigma(d)$ ,  $\mu_H(d)$  і  $P(d)$ , відповідають перетинанню енергетичною підзоною рівня Фермі.



а)



б)

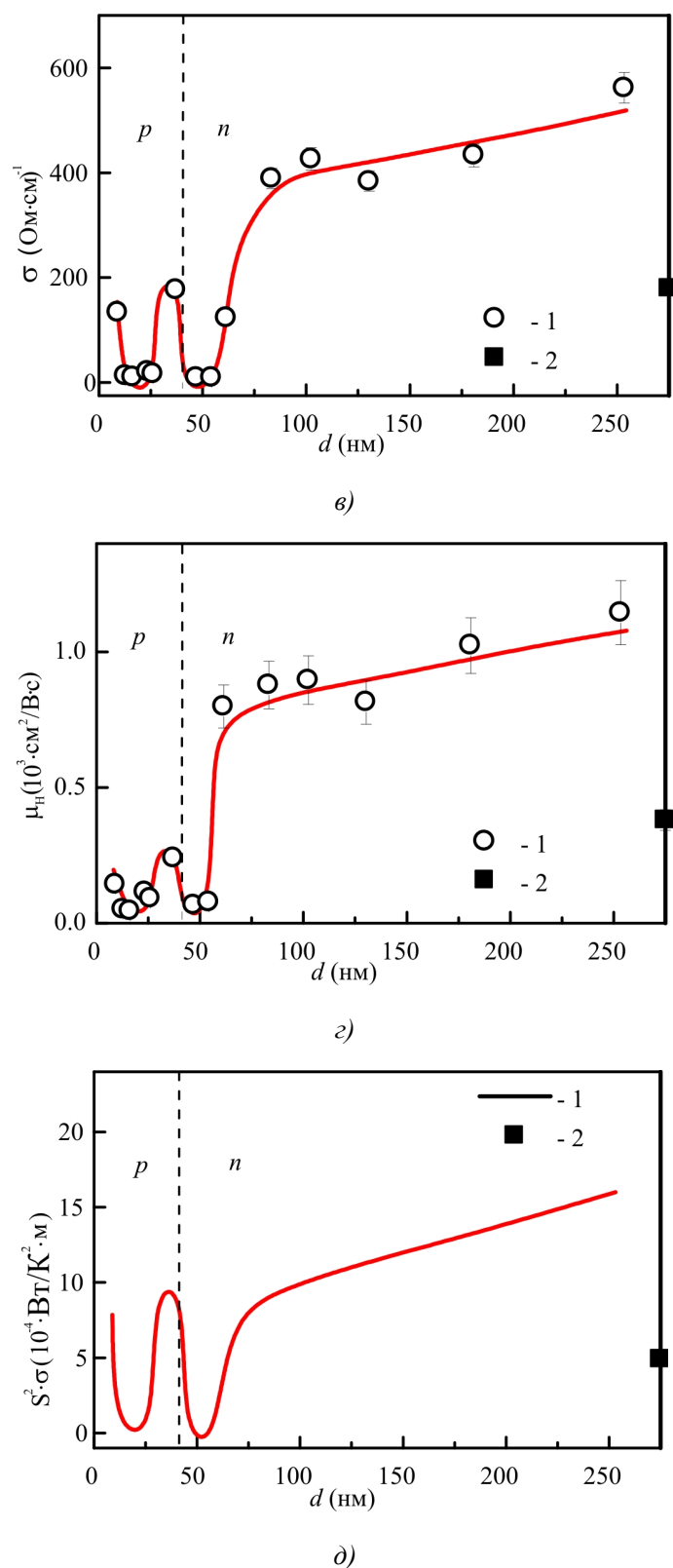


Рис. 1 – Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б), електропровідності  $\sigma$  (в), холлівської рухливості носіїв заряду  $\mu_H$  (г) і термоелектричної потужності  $P = S^2 \cdot \sigma$  (д) від товщини плівок  $\text{PbTe}<\text{InTe}>$  у структурі  $(111)\text{BaF}_2/\text{PbTe}<\text{InTe}>/\text{BaF}_2$ : 1 – плівки  $\text{PbTe}<\text{InTe}>$ ; 2 – кристал  $\text{PbTe}<\text{InTe}>$ .

Плавна зміна кінетичних коефіцієнтів з товщиною для плівок з  $d > 50$  нм може бути пов'язана із проявом класичного розмірного ефекту. У зв'язку з тим, що електронний газ у досліджуваних плівках вироджений, було зроблено спробу описати товщинні залежності транспортних властивостей з використанням теорії Фукса-Зондхеймера (ТФЗ) для металів [19]. У теорії розглядається метал зі сферичною поверхнею Фермі й ізотропною довжиною вільного пробігу носіїв заряду  $l$ . Вводиться параметр дзеркальності  $p$ , який характеризує частку носіїв заряду, пружно відбитих від інтерфейсів плівки. Значення  $p$  може перебувати в межах від 1 (повністю дзеркальне відбиття) до 0 (повністю дифузійне відбиття). За повністю дзеркального відбиття КЛРЕ проявлятися не буде. У теорії передбачається, що  $l$  і  $p$  від товщини не залежать і що  $p$  являє собою константу, однакову для обох поверхонь, що не залежить від траєкторії й кута падіння носіїв заряду на поверхню.

Якщо плівки не занадто тонкі ( $d \sim l$ ), то, згідно з ТФЗ, вираз для електропровідності металевій пластини товщиною  $d$  може бути записаний у такий спосіб [19, 20]:

$$\sigma_d = \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{3}{8}(1-p)\frac{l}{d}}, \quad (2)$$

де  $\sigma_\infty$  – значення електропровідності для зразка з нескінченно великою товщиною.

Майер на основі ТФЗ [21] одержав вираз для коефіцієнта Зеєбека  $S$  металевій пластини залежно від її товщини. У наближенні не дуже тонких плівок ( $d \sim l$ )  $S$  записується як [21]

$$S = S_\infty \left( 1 - \frac{3}{8}(1-p)\frac{l}{d} \frac{U}{1+U} \right), \quad (3)$$

де  $S_\infty$  – значення  $S$  плівки з нескінченно великою товщиною, параметр  $U = \left( \frac{\partial \ln l}{\partial \ln E} \right)_{E=\varepsilon_F}$  характеризує енергетичну залежність довжини вільного пробігу й за квадратичним законом дисперсії  $U = 2$  [22].

У рамках ТФЗ при виконанні умови  $d \sim l$  коефіцієнт Холла практично не змінюється з товщиною ( $R_H = R_{H\infty}$ , де  $R_{H\infty}$  – значення коефіцієнта Холла плівки з нескінченно великою товщиною) [22]. З урахуванням того, що рухливість носіїв заряду являє собою добуток  $\sigma$  і  $R_H$ , залежність  $\mu$  від  $d$  за умови  $d \sim l$  визначається залежністю  $\sigma(d)$ , тобто може бути записана як

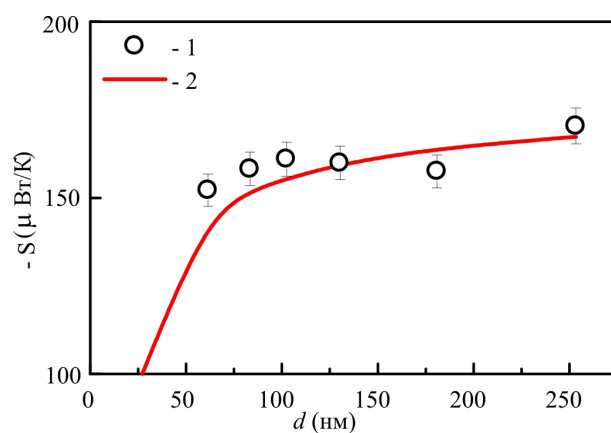
$$\mu_d = \frac{\mu_\infty}{1 + \frac{3}{8}(1-p)\frac{l}{d}}, \quad (4)$$

де  $\mu_\infty$  – рухливість плівки з нескінченно великою товщиною.

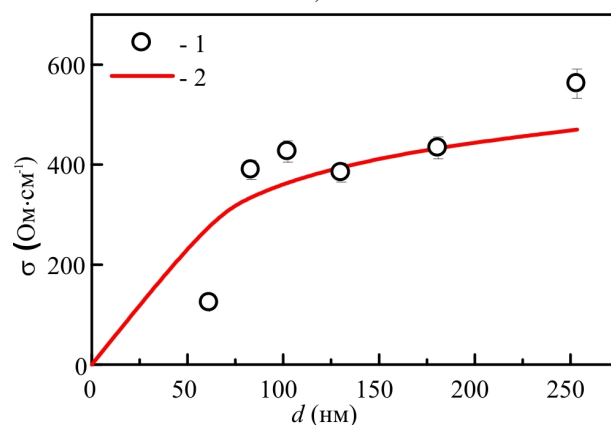
З використанням засобів математичного пакета Matlab 6.5 шляхом варіювання величин  $p$  і  $l$  були визначені умови (значення  $l$  і  $p$ ), за яких спостерігається найкращий збіг теоретичних кривих  $\sigma(d)$ ,  $S(d)$  і  $\mu_H(d)$  з відповідними експериментальними даними. Як критерій найкращого збігу розрахункової й експериментальної кривих було обрано середньоквадратичне відхилення  $\varepsilon$ . Розрахунки проводилися для плівок з товщинами  $d > 55$  нм, де можна спостерігати плавне зростання електропровідності, коефіцієнта Зеєбека й рухливості з товщиною. На рис. 2 наведено



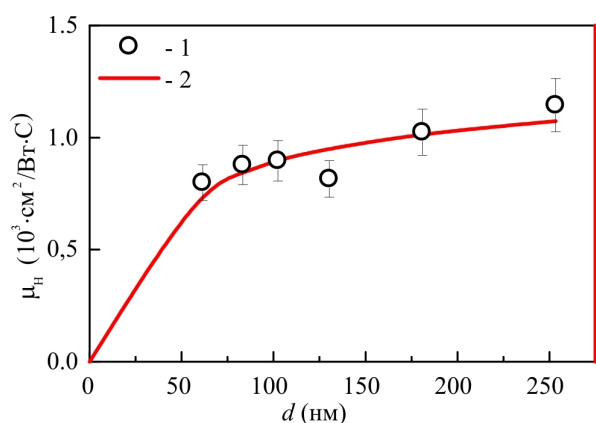
результати теоретичного розрахунку залежностей  $\sigma(d)$ ,  $S(d)$  і  $\mu_H(d)$  в рамках ТФЗ (суцільна лінія) і експериментальні дані (білі кружки).



а)



б)



в)

Рис. 2 – Коефіцієнт Зеебека  $S$  (а), електропровідність  $\sigma$  (б) і рухливість  $\mu_H$  (в) електронів у структурі  $(111)\text{BaF}_2/\text{PbTe}\langle\text{InTe}\rangle/\text{BaF}_{2,1}$  – плівки  $\text{PbTe}\langle\text{InTe}\rangle$ ;  
2 – теоретичний розрахунок в рамках теорії Фукса-Зондхеймера.

Можна бачити, що експериментальні залежності  $\sigma(d)$ ,  $S(d)$  і  $\mu_H(d)$  вдається досить добре описати в рамках теорії ТФЗ, розглядаючи випадок не занадто тонких плівок. Як вхідні параметри було використано значення  $\sigma_\infty = 565$  (Ом · см)<sup>-1</sup>,  $\mu_\infty = 1150$  см<sup>2</sup>/В·с і  $S_\infty = -170$  мкВ/ К, відповідні до кінетичних коефіцієнтів самої товстої з досліджуваних плівок. Найменше значення  $\varepsilon$  у розрахунках залежностей  $\sigma(d)$ ,  $S(d)$  і  $\mu_H(d)$  було досягнуто за параметрів дзеркальності  $p = 0.64$ ,  $0.87$  і  $0.75$  і середніх довжинах вільного пробігу електронів  $l = 470$  нм,  $400$  нм і  $410$  нм відповідно. Розкид у значеннях  $p$  може бути пов'язаний з малою кількістю експериментальних точок і/або зі значним числом спрощень, використуваних при розрахунках. Проте усереднення величин параметра дзеркальності, визначених за залежностями  $\sigma(d)$ ,  $S(d)$  і  $\mu_H(d)$ , дає досить високе значення  $\langle p \rangle = 0.75$ , яке вказує на переважно дзеркальне відбиття електронів від інтерфейсів плівки. У роботі [12] для плівок PbSe при розрахунках залежності  $\sigma(d)$  у рамках моделі ТФЗ було отримано значення  $p = 0.57$ , яке виявилось нижчим, ніж у цій роботі.

Відмінність у значеннях  $p$  для плівок халькогенідів свинцю, вирощених на різних підкладках ( $KCl$  і  $BaF_2$ ), можна пояснити різним розташуванням атомів (свинцю й халькогена) в кристалографічних площинах (001) і (111).

Оскільки халькогеніди свинцю мають структуру типу  $NaCl$  [18], то при вирощуванні плівки в орієнтації [001] на підкладках  $KCl$  [12], на інтерфейсах у площині (001) атоми компонентів (свинець і халькоген) чергуються в шаховому порядку, а з ростом використанні в орієнтації [111], тобто на підкладках  $BaF_2$ , як у нашій роботі, площина (111) складається з одного сорту атомів (або тільки атоми свинцю, або тільки атоми халькогена). Очевидно, що на поверхні (001) наявні кілька сортів атомів призводять до більш значного дифузійного розсіювання, ніж в плівках з орієнтацією [111], де внесок у розсіювання вносить тільки один сорт атомів.

## Висновки

1. Методом термічного випаровування у вакуумі кристалів  $PbTe$ , легованих 1 мол.%  $InTe$ , з наступною конденсацією на підкладках (111)  $BaF_2$ , отримано плівки з товщинами  $d = 10$ - $255$  нм.
2. Зі зменшенням товщини плівок до  $d \approx 40$  нм має наявна  $n \rightarrow p$  типу провідності. Передбачається, що спостережуваний ефект може бути пов'язаний зі зміною умов термодинамічної рівноваги в тонкій плівці в порівнянні з масивним кристалом і з частковим ревіпаруванням атомів індію й/або свинцю.
3. Плівки мають високий ступінь однорідності, зернова структура в плівках не проявляється, що становить інтерес із практичної точки зору.
4. Залежності електропровідності  $\sigma$ , холлівської рухливості  $\mu_H$ , коефіцієнта Холла  $R_H$ , коефіцієнта Зеебека  $S$  і термоелектричної потужності  $P = S^2 \cdot \sigma$  від товщини плівок мають немонотонний характер. В області товщин плівок з  $p$ -типом провідності спостерігаються

екстремуми на залежностях усіх властивостей від товщини за  $d_1 = (20 \pm 2)$  нм, наявність яких пов'язується із квантовим розмірним ефектом.

5. Збільшення  $S$ ,  $\sigma$  і  $\mu_H$  з товщиною плівок в області з  $n$ -типом провідності вказує на прояв класичного розмірного ефекту. Теоретичний розрахунок залежностей  $\sigma(d)$ ,  $S(d)$  і  $\mu_H(d)$  в рамках теорій Фукса-Зондхеймера й Майера перебуває в прийнятій відповідності з експериментальними даними.

Роботу виконано за підтримки Українського фонду фундаментальних досліджень (грант № UU 42/006-2011) і CRDF грант № UKP2-7074-KK-12.

## Література

1. Komnik Yu.F. Physics of Metal Films // Moscow: Atomizdat, 1979. 264 p.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelements and Thermoelectric Arrangements. // Reference book, Kiev, Naukova dumka, (in Russian), 1979, 768 p.
3. Rowe D.M. CRC Handbook of Thermoelectrics. // CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995.
4. Sorrell C.C., Sugihara S., Nowotny J. // Materials for energy conversion devices, Woodhead Pub. Limited. – 2005. – 416 p.
5. Kaidanov V.I., Ravich Yu.I. Deep and resonance states in  $A^{IV} B^{VI}$  semiconductors. // Usp. Fiz. Nauk, 145, 1, in Russian. – 1985. – P. 51-86.
6. Averkin A.A., Kaidanov V.I., Melnik R.B. // On the nature of the impurity states of indium in lead telluride // Fiz. Tekh. Poluprov. – 1971. – № 5. – P. 91-95.
7. Lykov S.N., Chernick I.A. // Oscillation effects of the Shubnikov-de Haas in lead telluride doped with indium, Sov. Phys. Semicond. – 1980. – № 14. – P. 47-54.
8. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Tavrina T.V., Us M., Deepselh and M.S., Cresonance., Rabin O. Quantum states effects in IV-VI quantum wells. // Physica E. – 2003. – № 17. – P. 313-315.
9. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Vekhov Y.O., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. // Effect of thickness on the thermoelectric properties of  $PbS$  thin films, Thin Solid Films. – 20024 № 23. – P. 115-118.
10. Rogacheva E.I., Vodorez O.S., Nashchekina O.N., Sifatov A.Yu., Fedorov A.G., Olkhovskaya S.I., Dresselhaus M.S. Oscillatory Behavior of Thermoelectric Properties in  $p$ - $PbTe$  Quantum Wells. // J. Electronic Materials. // 2010. – № 39(9). – P. 2085-2091.
11. Rogacheva E.I., Tavrina T.V., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Nasedkin K.A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. Quantum size effects in  $PbSe$  quantum wells. // Appl. Phys. Lett. – 2002 80. – P. 2690-2693.
12. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Olkhovskaya S.I., and Dresselhaus M.S. Size Effects in  $Pbse$  Thin Films. – J. Thermoelectricity. – 2012. – № 4. – P. 25-32.

13. Olkhovskaya S.I., Rogacheva E.I. Size effects in lead telluride thin films and thermoelectric properties. // Thermoelectricity. – 2013. – № 5. – P. 22-27.
14. Rogacheva E.I., Olkhovskaya S.I., Sipatov A.Yu., Fedorov A.G., Size effect in lead selenide thin films. // Bulletin of Kharkov National University, Ser. Physics. – 2010. – 914 (13). – P. 115-118.
15. Olkhovskaya S.I., Rogacheva E.I., Sipatov A.Yu., Thickness Dependences of *PbSe<Cl>* Films Thermoelectric Properties. // Metallofizika I Noveishie Tekhnologii. – 2011. – № 33. – P. 213-220.
16. Springholz G., Molecular Beam Epitaxy of IV-VI Heterostructures and Superlattices in: Lead Chalcogenides: Physics and Applications, ed. D. Khokhlov, Taylor and Francis, 2003.
17. Rogacheva E.I., Dresselhaus M.S. Quantum Size Effects and Thermoelectric Transport in IV – VI Based 2D-Structures. // Proc. ECT, Odessa, Ukraine. – 2007. – P. 29-34.
18. Ravich Yu.I., Efimova B.A., Smirnov I.A., Methods of Research on Semiconductors as Applied to Lead Chalcogenides *PbTe*, *Pbse* and *PbS*, Moscow, Nauka, 1968.
19. Fuchs K., The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. // Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1938. – № 34. – P. 100-108.
20. Sondheimer E.H., The mean free path of electrons in metals. // Adv. Phys. – 1952. – № 1. – P. 1-42.
21. Mayer H. Physik dunner Schichten, V. 2, Wissenschaftliche Verlag, Stuttgart, 1955.
22. Stasyuk Z.V., Lopatinsky A.I., Size-Dependent Kinetic Phenomena in Thin Metal Films. Classic Effects (review). // Physics and Chemistry of Solid State. – 2001. – № 4. – P. 521-542.

Надійшла до редакції 23.11.2014

537.322.11



Лобунець Ю.М.

Лобунець Ю.М.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

## ТЕГ ТЕПЛООБМІННОГО ТИПУ ДЛЯ СУДНОВИХ СИЛОВИХ УСТАНОВОК. ЧАСТИНА II

---

*Здійснено аналіз характеристик термоелектричних генераторів теплообмінного типу, які використовують теплоту системи охолодження суднових двигунів. Окреслено перспективи застосування подібних ТЕГ.*

**Ключові слова:** термоелектричний генератор, низькопотенціальне джерело теплоти, суднові установки.

*The characteristics of heat exchange-type thermoelectric generators using the heat of marine engine cooling system are analyzed. The prospects of using such TEG are outlined.*

**Key words:** thermoelectric generator, low-grade heat source, marine propulsion plants

### Вступ

В роботі [1] проаналізовано схему термоелектричного генератора теплообмінного типу, що використовує теплоту вихлопних газів суднових дизельних двигунів. Було показано, що техніко-економічні показники такої схеми роблять можливим розраховувати на широке використання подібних ТЕГ на водному транспорті. Водночас у цій схемі наявне ще одне джерело вторинної енергії – теплота системи охолодження двигуна, на яку припадає до 10...15% витрат палива. Незважаючи на порівняно низький температурний потенціал, використання цього джерела може бути не менш привабливим через простоту схеми застосування – практично вона потребує лише заміни штатного теплообмінника термоелектричним генератором, який, виконуючи функції теплообмінника, одночасно генерує додаткову електричну потужність. Нижче розглянуто особливості такого ТЕГ та наведено оцінки його техніко-економічних характеристик.

### Схема ТЕГ теплообмінного типу для системи охолодження дизельної силової установки

У загальному випадку система охолодження суднової дизельної установки (рис. 1) включає два контури теплоносія, в одному з яких циркулює охолоджуюча рідина (прісна

вода або антифриз), а в другому – забортна вода. Оптимальна температура охолоджуючої рідини становить  $90...100^{\circ}\text{C}$ ; температура забортної води коливається в межах  $5...30^{\circ}\text{C}$ . Різниця температур теплоносія на вході й виході системи охолодження не повинна перевищувати  $5...10^{\circ}\text{C}$ . Витрати теплоносіїв в контурах визначаються потужністю силової установки й ефективністю теплообмінника. Найбільш ефективні системи охолодження використовують пластинчасті теплообмінники [2].

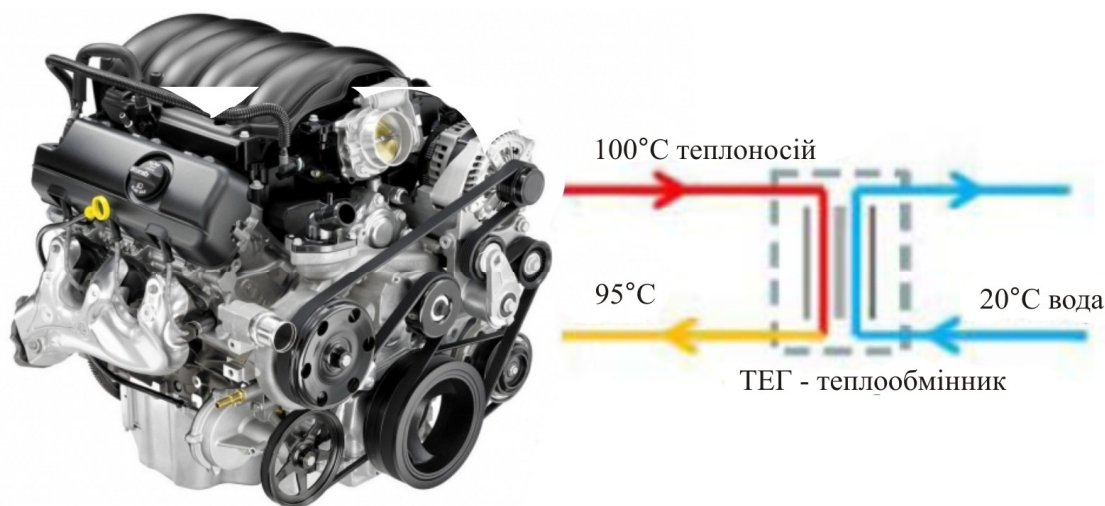


Рис.1. Схема ТЕГ для суднової установки.

Схема ТЕГ теплообмінного типу аналогічна схемі пластинчатого теплообмінника, в якому замість пластин встановлено термобатареї [3]. Термобатареї складаються з термоелектричних модулів, розміщених між двома металевими пластинами з чотирма отворами, що утворюють колектори для теплоносіїв. Батареї розділено еластичними прокладками, які формують канали для проходу теплоносіїв й ущільнюють всю конструкцію, яка затискається між двома торцевими плитами, рис.2.

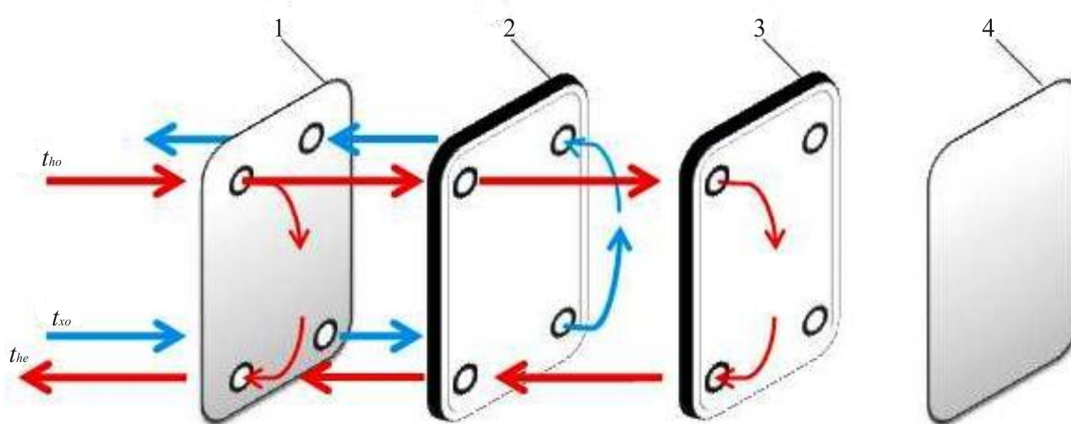


Рис.3. Схема ТЕГ теплообмінного типу  
1, 4 – торцеві плити (корпус ТЕГ), 2, 3 – термобатареї.

Головна функція ТЕГ теплообмінного типу в схемі, що розглядається, полягає в забезпеченні охолодження теплоносія до заданої температури. Одночасно необхідно оптимізувати параметри ТЕГ з метою одержання максимальної електричної потужності.

Вихідними параметрами задачі є:

$Q_o$  – теплова потужність теплообмінника (в наведених нижче розрахунках прийнято  $Q_o=10$  кВт) ;

$t_{ho}=100^{\circ}\text{C}$  – температура теплоносія на вході в ТЕГ;

$t_{he}=95^{\circ}\text{C}$  – температура теплоносія на виході з ТЕГ;

$t_{xo}=30^{\circ}\text{C}$  – температура заборотної води.

### Математична модель ТЕГ

Розрахункову схему ТЕГ показано на рис.3.

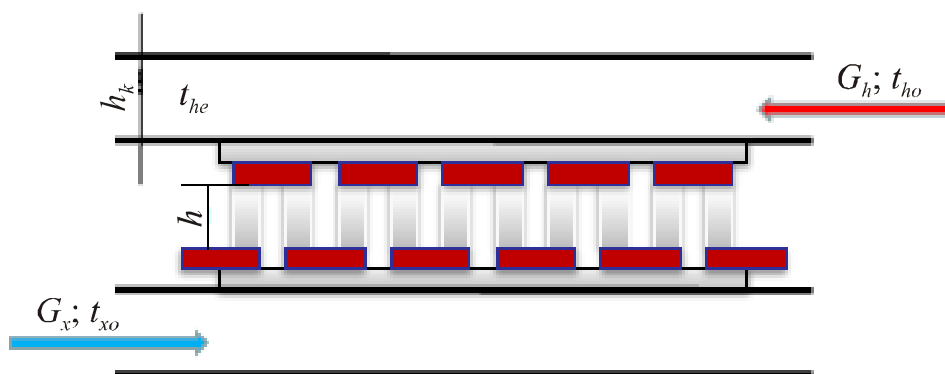


Рис.3 . Розрахункова схема ТЕГ.

У загальному випадку математична модель ТЕГ складається з системи рівнянь, які дають можливість визначити розподіл температур в теплоносіях та термоелементах [4]:

- рівняння для розподілу температур в термоелементах для граничних умов III роду –

$$\Theta(Y) = C_1 + C_2 Y - \frac{J^2}{2I_0} Y^2, \quad (1)$$

де постійні інтегрування  $C_1, C_2$  визначаються як

$$C_1(J + Bi_x) - C_2 = Bi_x \Theta_x, \quad (2)$$

$$C_1(Bi_h - J) + C_2(Bi_h - J + 1) = Bi_h \Theta_h + \frac{J^2}{I_0}(1 + 0.5Bi_h - J), \quad (3)$$

- рівняння для визначення коефіцієнтів тепловіддачі –

$$Nu = 0.022Re^{0.8}Pr^{0.43}, \quad (4)$$

- рівняння для визначення розподілу температур теплоносіїв вздовж каналу –

$$\frac{dvh}{dX} = \frac{dKih}{Wh}; \quad (5)$$

$$\frac{dvh}{dX} = \frac{dKix}{Wx};$$

$$Ki_h = Bi_h(\Theta_h - \Theta_x); \quad (6)$$

$$Ki_x = Bi_x(\Theta_x - \Theta_x).$$

У наведених вище рівняннях критерій  $Bi$  являє собою співвідношення термічного опору термоелектричного матеріалу та суми термічних опорів на шляху теплового потоку від поверхні термоелемента до теплоносія, тобто

$$Bi = R_o / R_t, \quad (7)$$

де  $R_t = \frac{1}{\alpha} + \sum_i \frac{hi}{\lambda i}$ ,  $hi$  та  $\lambda i$  товщина та коефіцієнт теплопровідності кожного з шарів на шляху теплового потоку (комутаційні елементи, теплоперехід, корпус термобатарей, прошарки припою і т.п.).

Оскільки система рівнянь (1– 7) є нелінійною, її розв'язання знаходимо числовими методами.

## Результати аналізу

Постановка задачі, що розглядається, жорстко регламентує параметри теплоносія в першому контурі й, відповідно, визначає його загальні витрати:

$$G_o = Q_o / [Cp(t_{ho} - t_{he})]. \quad (8)$$

Метою розрахунків є визначення загальної площі ТЕГ, що задовольняє вихідним умовам задачі. Оскільки ТЕГ складається з однакових термобатарей, на першому етапі слід визначити умови, за яких забезпечується заданий температурний режим теплоносія системи охолодження в межах однієї термобатарей. Тобто, для заданої конструкції термобатарей слід визначити необхідні витрати теплоносія  $G_i$  через один канал ТЕГ, за яких гарячий теплоносій охолоджується до заданої температури. Це дає можливість визначити необхідну кількість термобатарей  $n_b$ , а також температурний режим кожного модуля в



термобатареях, його потужність  $N_m$ , а також потужність термобатареї  $NS$  та генератора в цілому  $N_T$  –

$$N_m = \frac{E^2}{4R}; NS = \Sigma N_m; N_T = n_b NS, \quad (9)$$

де  $E = n_v e (T_h - T_x)$  – ЕРС модуля;  $R = n_v \frac{\rho h}{s}$  – його електричний опір.

Розподіл температур теплоносіїв та спаїв термоелементів вздовж термобатареї, яка складається з 10 модулів, ілюструє рис.4.

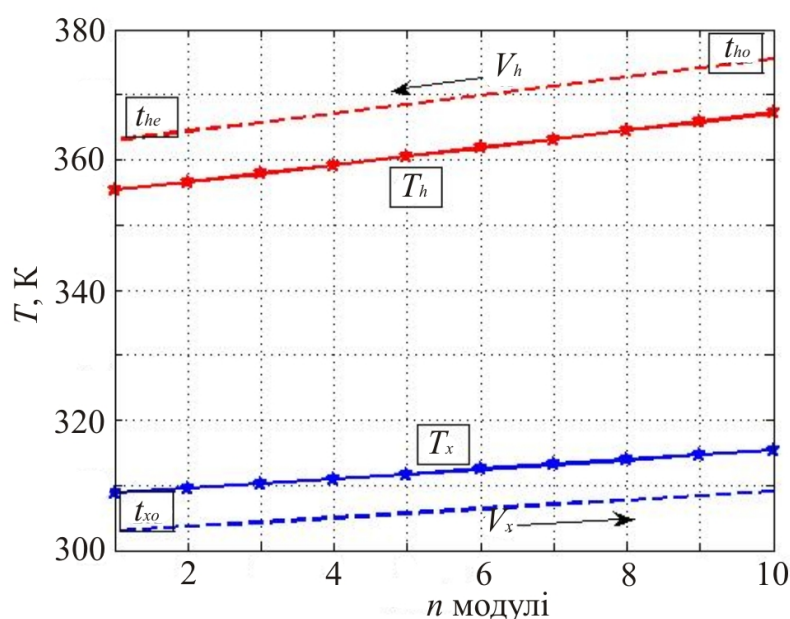


Рис.4. Розподіл температур уздовж термобатареї.

Наступне завдання – оптимізація параметрів термоелектричних модулів з метою забезпечення найкращої економічності ТЕГ. З огляду на те, що габарити термобатареї лімітовано розмірами корпусу штатного теплообмінника двигуна внутрішнього згорання (ДВЗ), практично єдиним незалежним параметром залишається висота термоелементів  $h$ , яка визначає термічний опір термобатареї і відповідно всі технічні параметри ТЕГ – необхідну кількість термобатареї та модулів, умови теплообміну в каналах, перепад температур на термоелементах, потужність генератора та його вартість.

Залежність потужності та ККД ТЕГ від висоти термоелементів наведено на рис.5. Очевидно, що збільшення висоти термоелементів забезпечує можливість більш повного використання наявного перепаду температур й відповідного зростання ККД термоелементів та загальної потужності ТЕГ. Однак зростання термічного опору термоелементів призводить до зниження коефіцієнта теплопередачі, що викликає необхідність збільшення поверхні теплообміну, тобто збільшення кількості термобатареї і зростання вартості ТЕГ. Залежність

необхідної кількості модулів від висоти термоелементів наведено на рис.6 (коливання кривих зумовлені дискретним характером математичної моделі – розміри ТЕГ можуть змінюватись тільки на цілочисельні значення кількості модулів).

Слід зазначити, що вартість окремого модуля також залежить від висоти термоелемента, оскільки змінюється необхідна кількість термоелектричного матеріалу. Залежність питомої вартості встановленої потужності ТЕГ від висоти термоелементів з урахуванням цього фактора, й без нього, наведено на рис.7 (за базову ціну прийнято роздрібну вартість модуля 40x40 мм з висотою термоелементів 2 мм –  $P_s=5\$US$ ; вартість термоелектричного матеріалу в ціні модуля становить 20%).

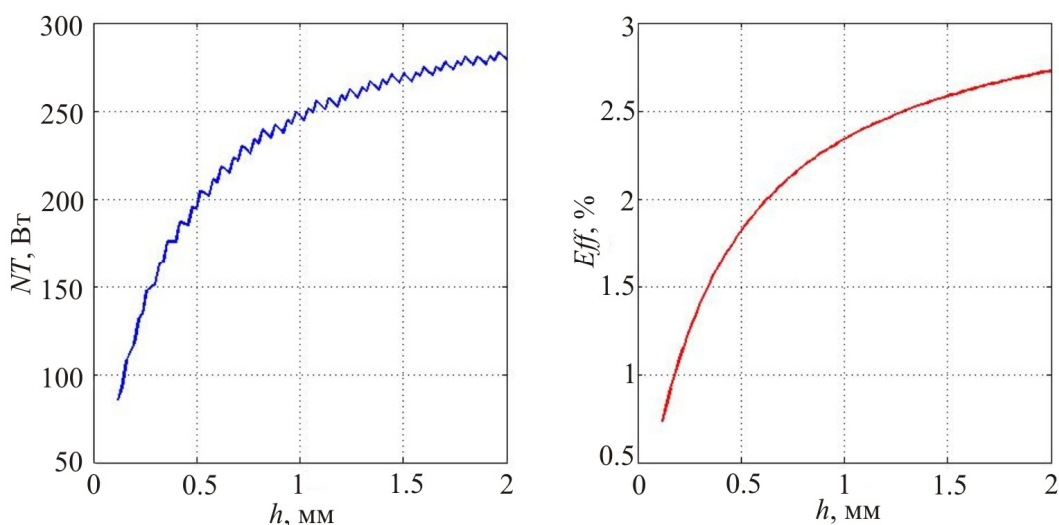


Рис.5. Залежності потужності ( $NT$ ) та ККД ( $Eff$ ) ТЕГ від висоти термоелементів  $h$ .

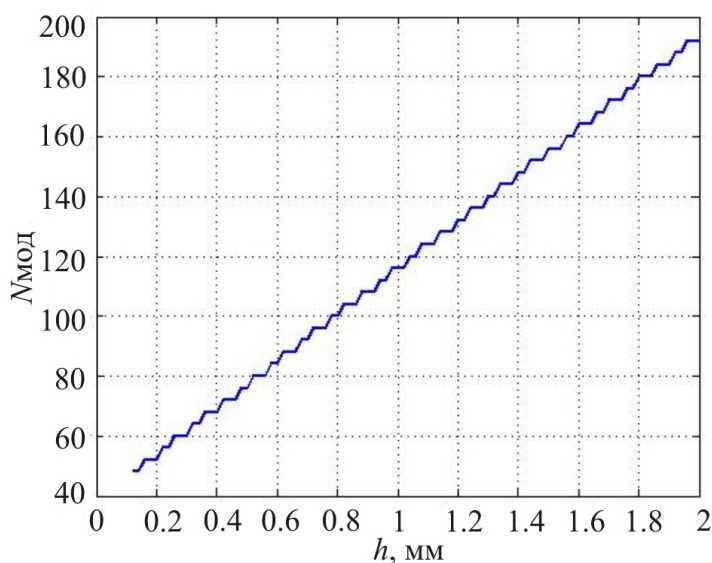


Рис.6. Залежність необхідної кількості модулів  $N_{mod}$  від висоти термоелементів  $h$ .

З наведених даних видно, що мінімальна питома вартість ТЕГ досягається в зоні відносно невеликих потужностей, тобто прагнення забезпечити максимальну потужність ТЕГ призводить до суттєвого зростання капітальних витрат.

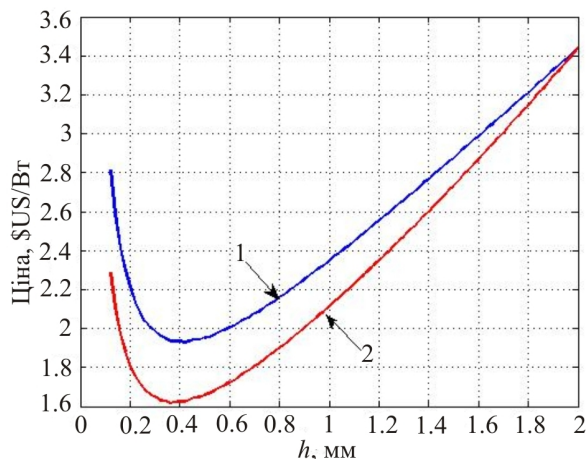


Рис.7. Залежність питомої вартості ТЕГ, \$US/Вт від висоти термоелементів  $h$ . 1. – без урахування впливу  $h$  на кількість матеріалу; 2. – з урахуванням впливу  $h$  на кількість матеріалу.

Для подолання цього протиріччя необхідно знайти компромісне рішення, яке забезпечить найкращі техніко-економічні характеристики ТЕГ. Як критерії для такого рішення можуть бути використані показники економії палива, або термін окупності ТЕГ, який можна вирахувати як

$$T_0 = \frac{\text{Price}}{\tau g P_f}, \text{ років} \quad (10)$$

де Price – питома вартість ТЕГ, \$US/кВт;  $g$  – питомі витрати палива на виробництво 1 кВт-години електроенергії судновою установкою (0.2 кг/кВт-годину);  $P_f$  – вартість палива (орієнтовно 1\$US/кг);  $\tau = 8640$  годин/рік.

Залежність строків окупності ТЕГ від висоти термоелементів ілюструє рис. 8.

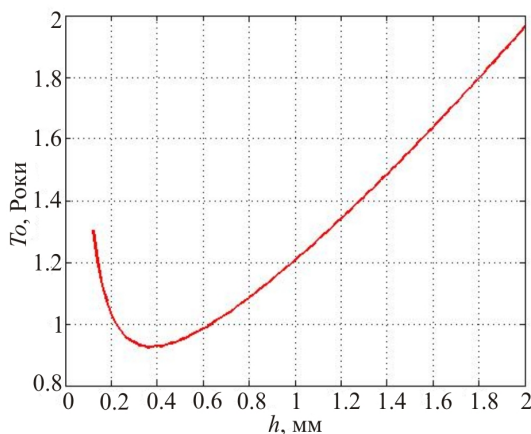


Рис. 8. Залежність строків окупності ТЕГ від висоти термоелементів  $h$ .

Як впливає з наведених даних, розглянута схема ТЕГ забезпечує цілком прийнятні техніко-економічні показники в широкому діапазоні можливих конструктивних рішень.

## Висновки

1. Розглянуто схему ТЕГ теплообмінного типу, що використовують як джерело енергії теплоту системи охолодження суднових силових установок.
2. Показано, що розглянута схема забезпечує цілком прийнятні терміни окупності, що дає можливість розраховувати на широке використання подібних ТЕГ на водному транспорті.

## Умовні позначення

$L$  – довжина термобатареї, см;  $b$  – ширина термобатареї, см;  $F$  – площа термобатареї,  $\text{см}^2$ ;  $h$  – висота термоелемента, см;  $n_v$  – кількість термоелементів в модулі;  $n_m$  – кількість модулів в термобатареї;  $P_{\$}$  – вартість модуля, \$US;  $X = \frac{x}{L}$ ,  $Y = \frac{y}{L}$ , – безрозмірні координати;  $G$  – витрати теплоносія, кг/с;  $C_p$  – питома теплоємність теплоносія, Дж/кгК;  $W = GC_p/b\lambda$  – безрозмірний водяний еквівалент;  $T$  – температура термоелемента;  $t$  – температура теплоносія;  $\Theta = T / T_p$  – безрозмірна температура термоелемента;  $\vartheta = \frac{t}{T_p}$  – безрозмірна температура теплоносія;  $T_p$  – визначальна температура;  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності,  $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ ;  $e$  – коефіцієнт термоЕРС, В/К;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, Вт/смК;  $j$  – густина струму, А/см<sup>2</sup>;  $R_o = \frac{h}{\lambda}$  – термічний опір термоелектричного матеріалу,  $\text{см}^2\text{К}/\text{Вт}$ ;  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/см<sup>2</sup>К;  $K$  – коефіцієнт теплопередачі, Вт/см<sup>2</sup>К;  $z = e^2\sigma/\lambda$  – термоелектрична добротність,  $\text{К}^{-1}$ ;  $Io = zT_p$  – критерій Іоффе;  $Bi = \frac{h}{\lambda Rt}$  – критерій Біо;  $Ki$  – критерій Кирпічова;  $Nu$  – критерій Нуссельта;  $Re$  – критерій Рейнольдса;  $Pr$  – критерій Прандтля;  $J = \frac{jeh}{\lambda}$  – безрозмірна густина струму.

Індекси:  $h$  – гарячий;  $x$  – холодний.

## Література

1. Лобунець Ю.М. ТЕГ теплообмінного типу для суднових силових установок. Частина I// Термоелектрика. – 2014. – №5. – С.31 – 38.
2. <http://www.alfalaval.com/industries/marine/cooling-heating/pages/cooling-and-heating.aspx>
3. Лобунець Ю.М. Термоелектричний генератор//Патент України №8357 від 27.08.2013р.
4. Лобунець Ю.М. Аналіз характеристик термоелектричного генератора теплообмінного типу// Термоелектрика. – 2014. – №1. – С.54 – 61.

Надійшла до редакції 15.12.2015

Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Прибила А.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

## ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СЕКЦІЙНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ РЕКУПЕРАТОРІВ ТЕПЛА

*У роботі розглянуто фізичну модель термоелектричного секційного рекуператора тепла. Наведено її математичний опис і розроблено комп'ютерну модель. Здійснено його моделювання для температур гарячих газів у діапазоні від 150 до 600°C. Встановлено залежності оптимальних температур секцій рекуператора від температури вхідного газу. Визначено кількість термоелектричних перетворювачів у кожній секції для досягнення оптимального розподілу температур у секціях. Розраховано питому вартість кожної із секцій термоелектричного рекуператора тепла в зазначеному діапазоні температур.*

**Ключові слова:** рекуператор тепла, термоелектричний генератор, комп'ютерне моделювання.

*The paper deals with a physical model of a thermoelectric sectional heat recuperator. Its mathematical description is given and a computer model is developed. The simulation of the recuperator is done for the hot gas temperature range from 150 to 600°C. Dependences of optimal temperatures of recuperator sections on the inlet gas temperature are established. The number of thermoelectric converters in each section for optimal temperature distribution in the sections is determined. The specific cost of each section of thermoelectric heat recuperator in the above temperature range is calculated.*

**Key words:** heat recuperator, thermoelectric generator, computer simulation.

### Вступ

*Загальна характеристика проблеми.* Щорічне споживання енергії у світі становить десь 13 ТВт. Зростання чисельності населення та розвиток промисловості, за прогнозами, вже до кінця сторіччя потроять ці показники [1-3]. Разом із цим, більшість обладнання для технологічних процесів у промисловості, теплові машини (турбіни, двигуни внутрішнього згорання й ін.) під час своєї роботи розсіюють величезну кількість теплових відходів [4]. Це тепло не тільки ніяк не використовується, але й призводить до негативних наслідків для навколишнього середовища, до його термального забруднення. Така ситуація пов'язана з тим, що температури теплових відходів перебувають в інтервалі 50-700 °С, а застосування теплових машин для цього інтервалу температур, особливо нижче 400 °С, у переважній

більшості випадків є нераціональним. Рекуперація таких відходів теплової енергії – актуальне завдання термоелектрики.

*Аналіз літератури.* Як показує аналіз [5], 90% теплової енергії, що скидається, виділяється на промислових об'єктах і обладнанні за температур поверхонь до 300 °С (рис.1). Для таких температур найбільш сприятливий для рекуперації тепла саме термоелектричний спосіб прямого перетворення теплової енергії в електричну [6-9].

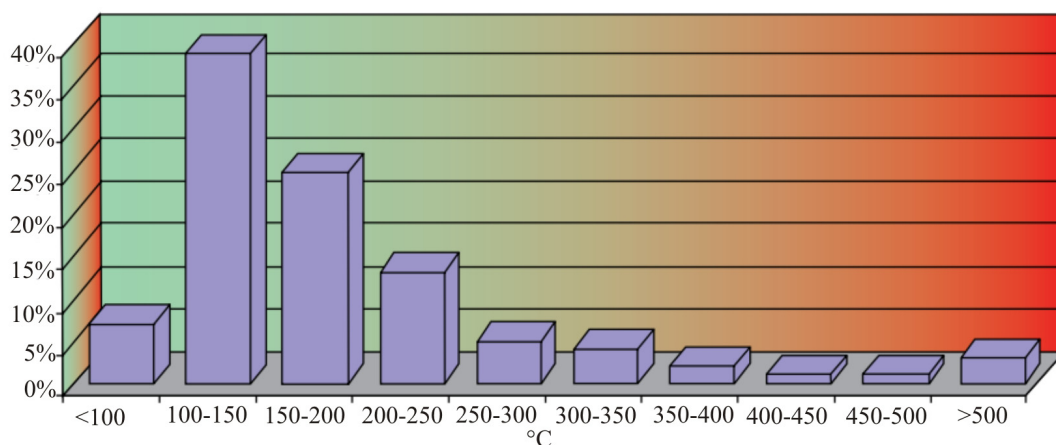


Рис. 1. Розподіл температур поверхонь промислових агрегатів [4].

У роботах [10-17] описано різні практичні застосування термоелектричних рекуператорів відпрацьованої теплової енергії від двигунів внутрішнього згорання, газових турбін, різних промислових пічок. У цих роботах розглядаються рекуператори, які складаються із однієї секції, що не завжди є ефективним. У [19-20] наводяться результати оптимізації термоелектричного секційного рекуператора, який використовує відходи тепла від автомобільного двигуна. Розрахунками встановлено можливість підвищення ефективності рекуперації теплової енергії до 40% за використання оптимальної кількості секцій генератора. Однак у цих роботах розрахунки проведено для діапазону температур 400-800°С, що, як було показано раніше, не відповідає найпоширенішим температурам рекуперації тепла.

*Мета пропонованої роботи* є підвищення ефективності термоелектричного рекуператора тепла у діапазоні температур від 150 до 600 °С шляхом оптимізації кількості секцій.

### Фізична модель секційного термоелектричного рекуператора тепла

Фізичну модель термоелектричного секційного рекуператора тепла показано на рис.2. Кожна секція рекуператора складається з гарячого теплообмінника (1), термоелектричної батареї (2) з тепловим опором  $R_{12}^{(i)}$  і коефіцієнтом корисної дії  $\eta(T_H, T_0)$ ; холодного теплообмінника (3) з температурою  $T_0$ . Термоелектричні батареї кожної із секцій

рекуператора навантажені на узгоджене електричне навантаження  $R^{(i)}$  (4). Вхідний потік гарячого газу має температуру  $T_H^{in}$  та теплову потужність  $Q_H^{in}$ . Гарячий газ віддає частину тепла  $Q_H^{(i)}(x)$  за температури  $T_{hot}^{(i)}(x)$  гарячому теплообміннику. На виході з рекуператора потік газу має температуру  $T_H^{out}$  й теплову потужність  $Q_H^{out}$ . Від гарячого теплообмінника тепло передається термоелектричній батареї, нагріваючи її гарячу сторону до температури  $T_H^{(i)}(x)$ . Розглянуто два варіанти теплообміну з холодної сторони термоелектричних батарей. У першому випадку її температура  $T_0$  задається постійною, а в другому – враховується теплообмін холодного радіатора (3) із зовнішнім середовищем. Для розрахунків максимально можливої потужності рекуператора будемо нехтувати тепловими втратами.

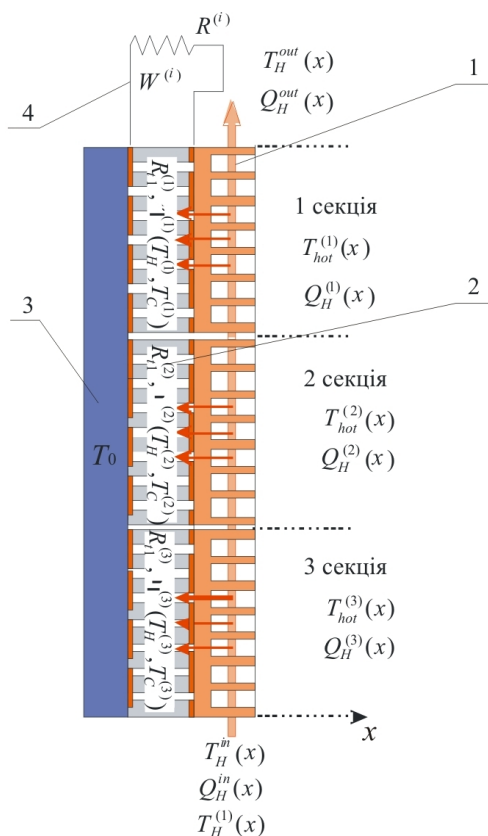


Рис. 2. Фізична модель термоелектричного секційного рекуператора тепла:

1 – гарячий теплообмінник; 2 – термоелектричні батареї

3 – холодний теплообмінник 4 – узгоджене електричне навантаження секції.

## Математичний і комп'ютерний опис моделі

Для оптимізації термоелектричного секційного рекуператора тепла необхідно знайти розподіли температур і теплових потоків у термоелектричних батареях кожної із секцій. Такі розрахунки для показаної моделі можливі тільки із застосуванням комп'ютерного моделювання.

Розглянемо одну із секцій генератора й умовно розділимо її на три області  $\Omega_1 - \Omega_3$  з межами  $g_1 - g_{10}$  (рис. 3). Область  $\Omega_1$  представляє гарячий теплообмінник з теплоносієм, область  $\Omega_2$  – термоелектричну батарею, область  $\Omega_3$  – гарячий і холодний теплообмінники.

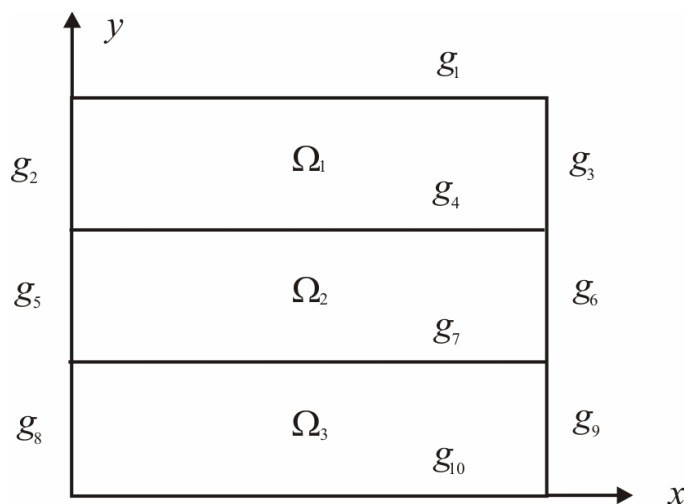


Рис. 3. Комп'ютерний показ областей і границь секцій рекуператора.

В області  $\Omega_1$  наявне масоперенесення гарячого теплоносія. Рівняння теплопровідності для цієї області має вигляд

$$-\nabla(\kappa_H(T)\nabla T) = -\rho_H(T)C_H(T)\bar{v}\nabla T, \quad (1)$$

де  $\rho_H$  – густина,  $C_H$  – теплоємність,  $\kappa_H$  – теплопровідність газу,  $v_H$  – швидкість руху газу. Граничні умови для області  $\Omega_1$  враховують неперервність потоку газу в межах секції та між секціями, потік тепла через теплообмінники.

В області  $\Omega_2$  (термоелектричній батареї) виділяється Джоулеве тепло. Для області  $\Omega_2$  рівняння теплопровідності має вигляд

$$-\nabla(\kappa_{TE}(T)\nabla T) = Q_J, \quad (2)$$

де  $\kappa_{TE}$  – ефективна теплопровідність термоелектричної батареї,  $Q_J$  – питома потужність тепла Джоуля, що виділяється в термоелектричній батареї.

Граничні умови для області  $\Omega_2$  враховують взаємодію термобатареї з теплообмінниками.

Область  $\Omega_3$  у цій моделі ТЕГ вважається термостатованою з температурою  $T_0$ .

Сукупність граничних умов математично виражається в такий спосіб:

$$g_1: \quad q_1^{(i)}(x) = 0, \quad (3)$$



$$g_2, g_3: \quad Q_H^{in(1)} = Q_H^{in}, \quad Q_H^{in(i+1)} = Q_H^{out(i)}, \quad Q_H^{out(N)} = Q_H^{out}, \quad (4)$$

$$g_4: \quad Q_H^{(i)}(x) = (T_H^{(i)}(x) - T^{(i)}(x)) / R_{t1}^{(i)} \quad (5)$$

$$g_5, g_6: \quad q_4^{(i)}(y) = 0, \quad (6)$$

$$g_7: \quad Q_C^{(i)}(x) = (T_C^{(i)}(x) - T^{(i)}(x)) / R_{t2}, \quad (7)$$

$$T(x) = T_0, \quad (7)$$

$$\Omega_3, g_8, g_9, g_{10}: \quad T(x, y) = T_0. \quad (8)$$

Сукупність рівнянь (1)-(2) із граничними умовами (3-8) дають можливість знайти поле температур  $T(x, y)$  у ТЕГ і визначити розподіл температур  $T_H^{(i)}(x)$  по гарячих сторонах секцій термоелектричних батарей.

Тоді потужність кожної секції можна визначати з такого виразу:

$$W^{(i)} = \int Q_H^{(i)}(x) \eta(T_H^{(i)}(x), T_C^{(i)}(x)) dx. \quad (9)$$

Загальна потужність генератора

$$W_{TEG} = W^{(1)} + W^{(2)} + W^{(3)}. \quad (10)$$

ККД термоелектричного генератора

$$\eta_{TEG} = \frac{W_{TEG}}{Q_H^{in}}. \quad (11)$$

Для розрахунків електричної потужності рекуператора з урахуванням забезпечення роботи системи тепловідводу необхідно знати ефективність повітряно-рідинного теплообмінника

$$Q_{cool} = f(W_{cool}, T_L, T_A), \quad (12)$$

де  $Q_{cool}$  – теплова потужність системи тепловідводу,  $W_{cool}$  – електрична потужність живлення системи тепловідводу,  $T_L$  – температура рідини,  $T_A$  – температура повітря. Така залежність отримана з експериментальних досліджень теплообмінника [18].

Ефективний ККД рекуператора вводиться виразом

$$\eta_{ef} = (W_{TEG} - W_{cool}) / Q_{in} \quad (13)$$

Система рівнянь (1)-(2) із граничними умовами (3)-(8) розв'язувалася методом кінцевих елементів [21] на двомірній сітці.

Подальша оптимізація полягає в пошуку оптимальних гарячих температур секцій шляхом варіацій теплових опорів секцій для досягнення максимального інтегрального ККД термоелектричного рекуператора.

### Результати комп'ютерного моделювання

Для розрахунків ККД і потужності було обрано термоелектричні матеріали на основі *Bi-Te*, що є одними із кращих за добротністю в розглянутому діапазоні температур [21].

Комп'ютерне моделювання термоелектричного секційного рекуператора теплової енергії дало можливість одержати наступні результати.

На першому етапі здійснено оптимізацію гарячих температур секцій рекуператора. Наявність такого оптимуму пов'язано із впливом двох конкуруючих факторів. Зниження теплового опору секції призводить до збільшення теплового потоку через термоелектричний перетворювач, а значить до збільшення електричної потужності секції. З іншого боку, це призводить до зменшення гарячої температури термоелектричної батареї і відповідно, до зменшення її ККД. На рис.4 показано результати оптимізації гарячої температури секцій від температури вхідного газу. На рис.5 наведено відносну кількість однотипних термоелектричних модулів у секції для досягнення оптимального розподілу температур.

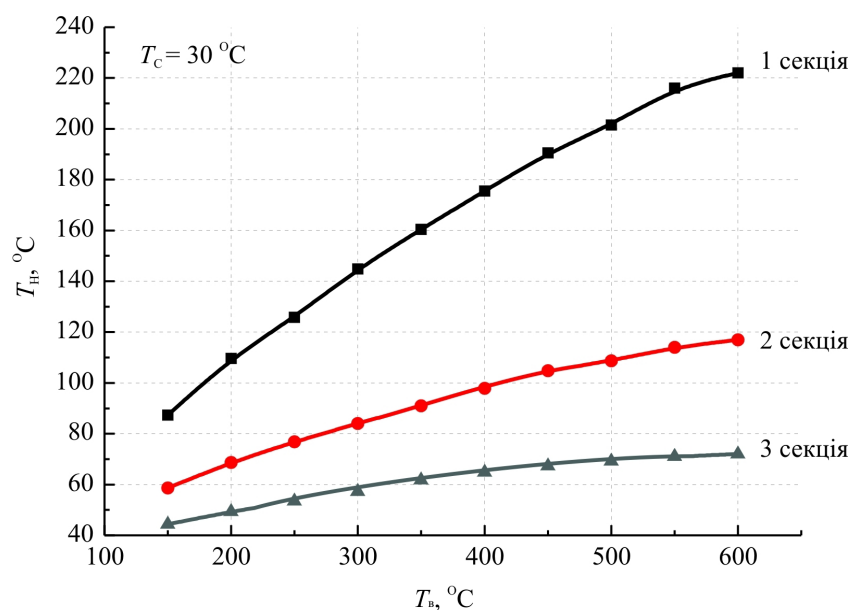


Рис. 4. Залежність оптимальної гарячої температури секцій від температури вхідного газу.

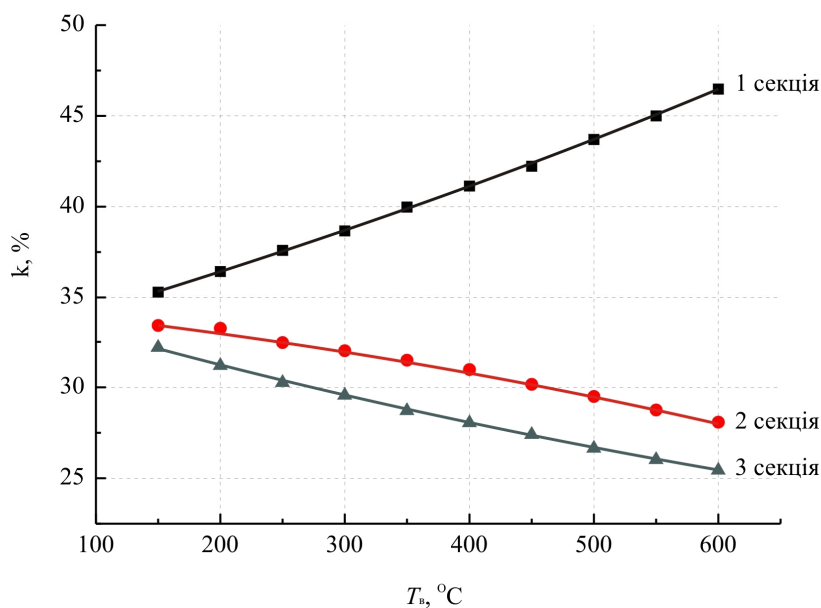


Рис. 5. Відносна кількість термоелектричних модулів у секції для досягнення оптимального розподілу температур.

Наступним етапом моделювання стало визначення залежності ККД термоелектричних модулів (рис. 6) і рекуператора тепла в цілому (рис. 7) від температур вхідного газу.

На рис. 6 наведено залежності ККД термоелектричних модулів кожної із секцій рекуператора від температур вхідного газу.

Як видно з рис. 7, використання другої секції термоелектричного рекуператора тепла призводить до збільшення ККД на ~16%, а третьої – усього на 4%.

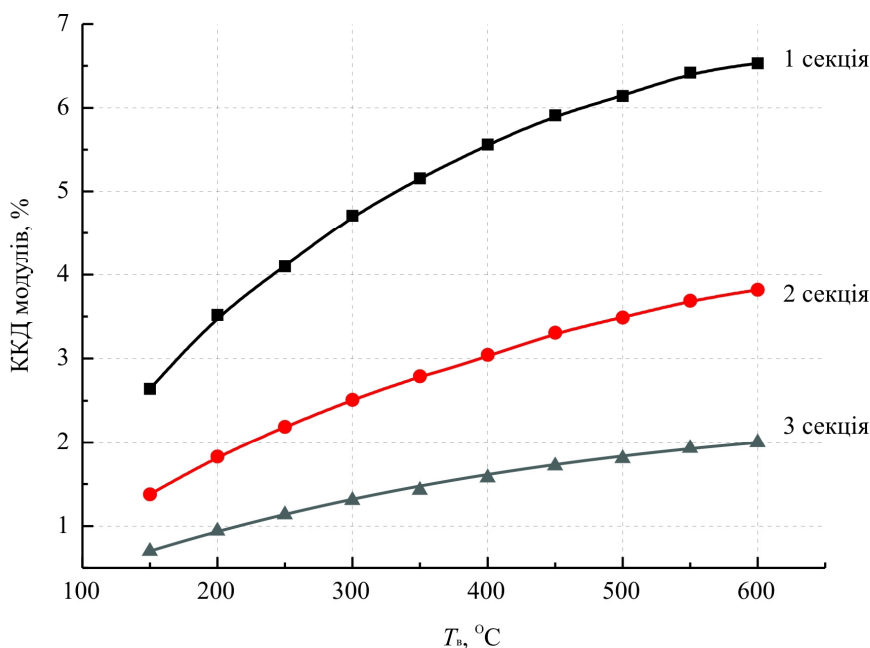


Рис. 6. Залежність ККД термоелектричних модулів секцій від температур вхідного газу.

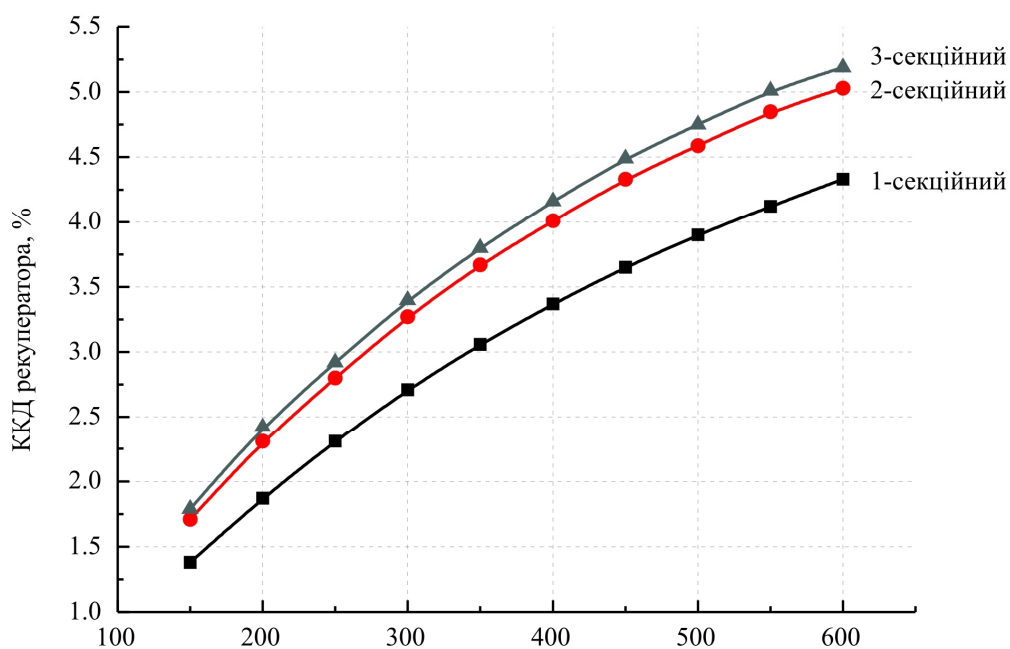


Рис. 7. Залежність ККД термоелектричного секційного рекуператора від температур вхідного газу.

Відсотковий вклад кожної із секцій термоелектричного рекуператора тепла в його загальну потужність наведено на рис.8. Як видно із рисунка, відсотковий вклад першої секції рекуператора в загальну потужність становить 75 – 85%, другої – 15 – 20%, третьої – близько 5%.

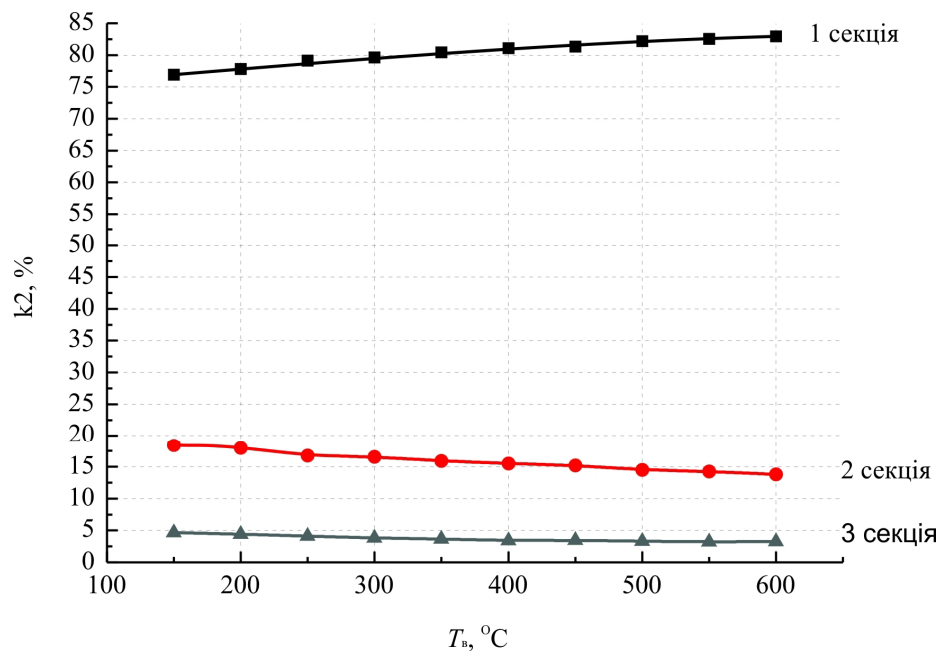


Рис. 8. Відсотковий вклад кожної із секцій рекуператора в його загальну потужність.

Для оцінки економічної доцільності використання секціонування термоелектричного рекуператора тепла здійснено розрахунки питомої вартості секцій (рис.9), ґрунтуючись на результатах, отриманих у роботі [22]. Як видно з рисунка, використання третьої секції в розглянутому діапазоні температур економічно недоцільне. Використання другої секції має сенс за температур гарячих газів від 400 °С.

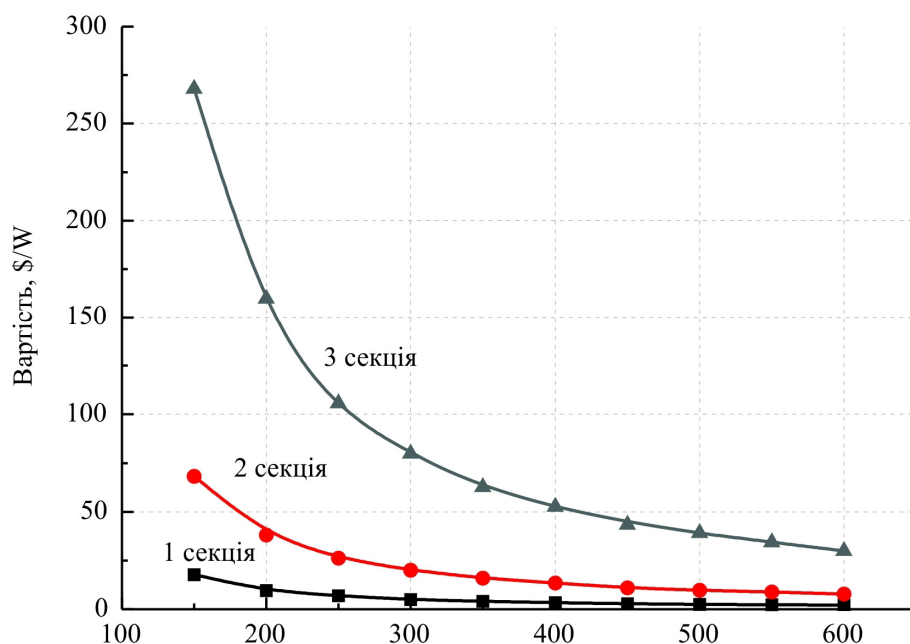


Рис. 9. Питома вартість секцій рекуператора.

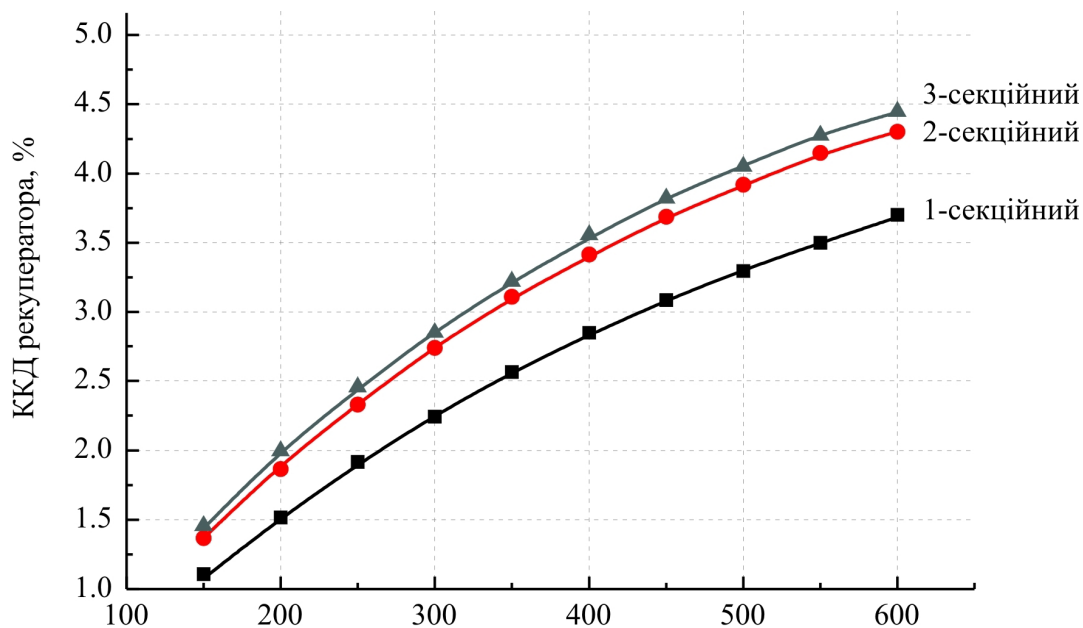


Рис. 10. Залежність ККД термоелектричного секційного рекуператора від температури вхідного газу з урахуванням витрат на забезпечення тепловідводу.

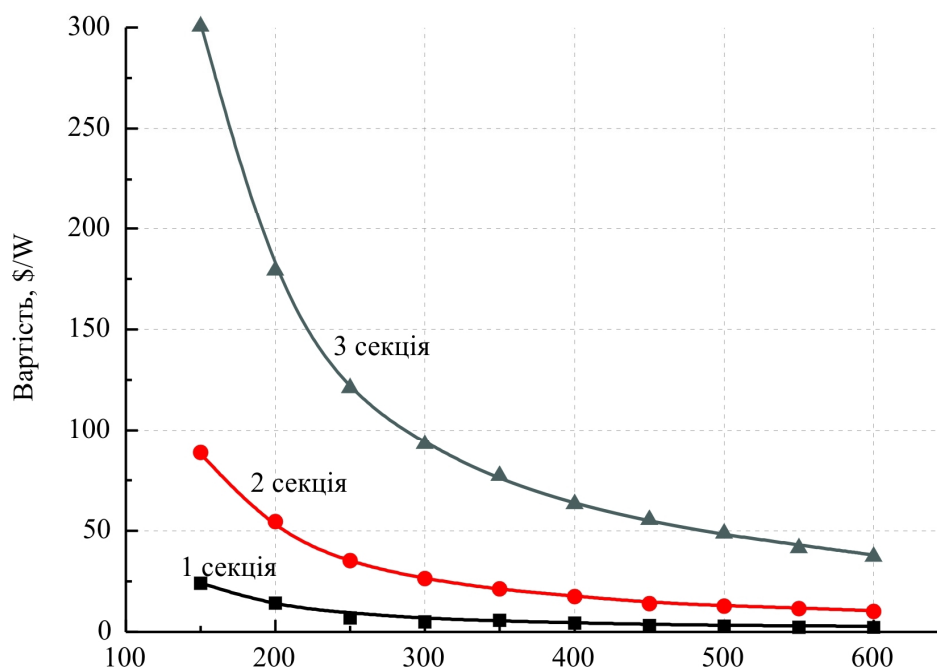


Рис. 11. Питома вартість секцій рекуператора з урахуванням витрат на забезпечення тепловідводу.

## Висновки

1. Установлено залежності оптимальних температур секцій рекуператора від температури вхідного газу в діапазоні від 150 до 600 °C. Для першої секції від 90 до 220 °C, другої – від 60 до 120 °C, третьої – від 40 до 70 °C.
2. Визначено кількість термоелектричних перетворювачів у кожній секції для досягнення оптимального розподілу температур у секціях. Для низьких температур вхідного газу (>150°C) кількість термоперетворювачів у секціях приблизно є однаковою. З підвищенням температур збільшується частка термоперетворювачів у першій секції.
3. Використання другої секції термоелектричного рекуператора тепла в діапазоні температур вхідного газу від 150 до 600 °C призводить до збільшення його ККД на ~16%, а третьої – усього на 4%.
4. Розраховано питому вартість кожної із секцій термоелектричного рекуператора тепла в зазначеному діапазоні температур. Установлено, що питома вартість третьої секції рекуператора на порядок є вищою вартості першої секції, що робить її застосування недоцільним. Використання другої секції має сенс за температур гарячих газів від 400 °C.
5. Ефективність рекуперації тепла з урахуванням енергетичних витрат на забезпечення тепловідводу знижується на ~15 – 20%, а питома вартість збільшується відповідно на цю ж величину.

## Література

1. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Sciences

- Workshop on Solar Energy Utilization, USA: DOE, April 18-21, 2005.
2. Rowe, M.D., Gao Min, Williams, S.G.K., Aoune A., Matsuura K., Kuznetsov V.L. Li Wen Fu. Thermoelectric recovery of waste heat-case studies.- Energy Conversion Engineering Conference, 1997.- vol.2.- p. 1075 – 1079.
  3. Фреїк Д.М. Досягнення і проблеми термоелектрики / Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, О.С. Криницький // Фізика і хімія твердого тіла. - 2012. - Т.13. - №2. - С.297-318.
  4. В. Паньяків. Когенерація: Как это работает // Сети и бизнес. – 2010 г. - №4.
  5. Шостаковский П. Термоэлектрические источники альтернативного питания // Новые технологии. № 12. с.131-138- (2010).
  6. Анатичук Л.І. Рациональні області досліджень і застосувань термоелектрики / Л.І. Анатичук // Термоелектрика. – 2001. – №1. – С. 3 – 14.
  7. Анатичук Л.І. Сучасний стан і деякі перспективи термоелектрики / Л.І. Анатичук // Термоелектрика. – 2007. – №2. – С. 7 – 20.
  8. Бернштейн А.С. Термоэлектрические генераторы. / А.С. Бернштейн – Москва: Госэнергоиздат, 1956. – 47 с.
  9. Анатичук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наук. думка. – 1979. – 768 с.
  10. Sano S., Mizukami H., Kaibe H. Development of high-efficiency thermoelectric power generation system / S. Sano // KOMATSU technical report. – 2003. – vol. 49.– № 152 – С. 1 – 7.
  11. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Термоелектричний рекуператор тепла для газових турбін // XIII Міждержавний семінар «Термоелектрики і їх застосування». Санкт-Петербург, Росія, 2012 // XIII Міждержавний семінар «Термоелектрики і їх застосування» 13-14 листопада 2012 р. – Санкт-Петербург, Росія, 2012.
  12. L.I. Anatyshuk, J.D. Hwang, H.S. Chu, H.L. Hsieh, The Design and Application of Thermoelectric Generators on the Waste Heat Recovery of Heating Furnace in Steel Industry, XIV International Forum on Thermoelectricity (May 17-20, 2011, Russian Federation, Moscow).
  13. Kaibe H., Kajihara T., Fujimoto S., Makino K., Hachiuma H. Recovery of plant waste heat by a thermoelectric generating system / S. Sano // KOMATSU technical report. – 2011. – vol. 57.– № 164 – С. 26 – 30.
  14. Kajikawa T. Advances In Thermoelectric Power Generation Technology In Japan / T. Kajikawa // J. of Thermoelectricity. – 2011. – №3. – P. 5 – 19.
  15. H. Kaibe, K. Makino, T. Kajihara, S. Fujimoto and H. Hachiuma. Thermoelectric generating system attached to a carburizing furnace at Komatsu Ltd., Awazu Plant.– AIP Conf. Proc. 1449, 524 (2012)
  16. Термоелектричні рекуператори тепла для цементних печей / Л.І. Анатичук, Хен-Дон Хванг, В.В. Лисько [і. інш.] Термоелектрика. - 2013. №5. - С. 39-45.
  17. T. Kuroki, K. Kabeya, K. Makino, T. Kajihara, H. Kaibe, H. Hachiuma, H. Matsuno. Thermoelectric generation using heat in steal works.- Journal of electronic materials.- 2014.

18. Анатичук Л.І. Вплив повітряного охолодження на ефективність термоелектричного генератора дизельного автомобіля / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь // Термоелектрика, 2014. – №2. – С. 61-69.
19. Анатичук Л.І. Вплив повітряного охолодження на ефективність секційного термоелектричного генератора для автомобіля з дизельним двигуном / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь // Термоелектрика, 2014. – №4. – С. 84-92.
20. Анатичук Л.І. Вплив повітряного охолодження на ефективність секційного термоелектричного генератора для автомобіля з бензиновим двигуном / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь // Термоелектрика, 2014. – №3. – С. 87-92.
21. Anatyshuk L.I., Kuz' R.V. Materials for vehicular thermoelectric generators // Proc. of ICT-2011, Michigan, USA.
22. Anatyshuk L.I., Kuz R.V., Hwang J.D. The energy and economic parameters of *Bi-Te* based thermoelectric generator modules for waste heat recovery / L.I. Anatyshuk // J. of Thermoelectricity. – 2012. – №4. – P. 73 – 79.

Надійшла до редакції 11.12.2014



---

**НОВИНИ**  
Міжнародної  
Термоелектричної  
Академії



---

## **XVI Міжнародний Форум з термоелектрики**

Париж, 19 – 22 травня 2015 року



Форум присвячений першовідкривачеві термоелектричного охолодження французькому досліднику Жану-Шарлю Пельтьє. Організатор Форум – Міжнародна термоелектрична академія.

Мета Форуму – обговорення останніх досягнень у термоелектриці, прогноз її розвитку та створення творчої атмосфери, яка сприятиме

народженню нових ідей. На форумі будуть заслухані запрошені доповіді, присвячені аналізу стану справ у термоелектриці. Приймаються усні та стендові доповіді. Після рецензування доповіді публікуються в журналі «Термоелектрика». Редколегія журналу – члени Міжнародної Термоелектричної Академії. Журнал входить до бази даних Scopus. Електронна версія журналу на сайті <http://jt.inst.cv.ua>.

Важливою подією Форуму буде відкриття пам'ятника Жану-Шарлю Пельтьє на його батьківщині в місті Ам, 130 км від Парижа. Засновник пам'ятника – Міжнародна Термоелектрична Академія. Зовнішній вигляд пам'ятника наведено на рисунку, висота – 2.4 м. Урочистості із приводу відкриття пам'ятника відбудуться 22 травня 2015 р.



**Запрошуємо взяти участь у Форумі та в урочистостях, присвячених відкриттю пам'ятника Пельтьє.**

Докладна інформація про Форум на сайті [forum2015.inst.cv.ua](http://forum2015.inst.cv.ua) з 1 січня 2015 р.

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Стаття повинна відповідати профілю журналу. Зміст статті має бути чітким, стислим, без повторень.

В редакцію направляють електронну версію статі.

Текст статті повинен бути набраним у текстовому редакторі не нижче MS Word 6.0/7.0.

Параметри сторінки: «зеркальні поля» верхнє поле – 2,5 см, нижнє поле – 2,0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього – 1,27 см, нижнього – 1,27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

Статті подаються англійською мовою для англійськомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів статті подаються англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 12. За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

**Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:**

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
  - ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру;
  - назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру; назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами полужирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
  - анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
  - ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
  - основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;
- формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по

центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використувані символи повинні бути пояснені;

- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними, осі графіків - паралельними краям листа, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні;

таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

- список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

– Журнальна стаття: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва статті, назва журналу, номер випуску, рік, номер сторінки (першої та останньої сторінок статті).

– Книга: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва книги, номер тому або видання, місто, де видавалася, видавництво, рік, число сторінок.

– Патент: Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.

– Якщо в джерелі більше одного автора, то вказують всі прізвища та ініціали. Не використовуйте скорочення "і інші".

#### **До статті додається:**

- лист з клопотанням про публікацію (від організації, де виконувалась робота, або від авторів статті);

- відомості про автора (авторів): прізвище, ім'я, по батькові російською та англійською мовами; повна назва та поштова адреса установи, де працює автор, науковий ступінь, посада, номер телефону, електронна пошта;

- кольорова або, як виняток, чорно-біла фотографія автора (авторів). При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться;

- заява автора такого змісту:

Ми, що нижче підписалися автори, . . . . передаємо засновникам і редколегії журналу «Термоелектрика» право на опублікування статті. . . . . українською, російською та англійською мовами. Ми підтверджуємо, що дана публікація не порушує авторського права інших осіб чи організацій.

Дата Підписи

**Нижче наводиться приклад оформлення статті.**

Фото  
автора  
3 x 4 см

**Касіян А.І.<sup>1</sup>, Горєлов В.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Технічний університет Молдови,  
просп. Штефана чел Марє, 168, Кишинів,  
MD-2004, Молдова;

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Фото  
автора  
3 x 4 см

## СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ НА ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

*Зроблено аналіз очікуваних термоелектричних можливостей органічних матеріалів, включаючи деякі високопровідні квазіодномірні кристали. Показано, що інтерес дослідників до цих матеріалів в останні роки зростає. Великі перспективи термоелектричних застосувань мають квазіодномірні органічні кристали. Ці матеріали поєднують властивості багатоконпонентних систем з більш різноманітними внутрішніми взаємодіями й квазіодномірних квантових дротів зі збільшеною щільністю електронних станів. Показано, що значення термоелектричної добротності  $ZT \sim 1.3 - 1.6$  за кімнатної температури очікуються в реально існуючих органічних кристалах тетрагіотетрацена-йодиду,  $TTT_2I_3$ , якщо параметри кристала наближаються до оптимальних.*

**Ключові слова:** термоелектрика, тетрагіотетрацена-йодиду, поляризація.

*The aim of the paper is to analyze the expected thermoelectric opportunities of organic materials, including some highly conducting quasi-one-dimensional crystals. It is shown that interest of investigators in these materials has been growing recently. Quasi-one-dimensional organic crystals have high prospects for thermoelectric applications. These materials combine the properties of multi-component systems with more diverse internal interactions and of quasi-one-dimensional quantum wires with increased density of electronic states. It is shown that the values of the thermoelectric figure of merit  $ZT \sim 1.3 - 1.6$  at room temperature are expected in really existing organic crystals of tetrathiotetracene-iodide,  $TTT_2I_3$ , if the crystal parameters are approaching the optimal ones.*

**Keywords:** thermoelectricity, tetrathiotetracene-iodide, polarizability.

### Вступ

Відомо, що провідні органічні матеріали зазвичай мають нижчу теплопровідність, ніж неорганічні матеріали. Більше того, органічні матеріали можуть бути отримані простішими хімічними методами, і очікується, що такі матеріали будуть дешевшими порівняно з неорганічними. Саме ці властивості давно привернули увагу до таких матеріалів з метою термоелектричних (ТЕ) застосувань [1, 2]. Незважаючи на відносно високе значення термоелектричної добротності  $ZT = 0.15$  за кімнатної температури, спостережуване в полімідному фталоціаніні [2] ще 1980 року, термоелектричні властивості органічних матеріалів усе ще вивчені слабо. ...

Мета роботи – коротко показати сучасні дослідження в галузі нових органічних

термоелектричних матеріалів і описати очікувані найближчим часом результати для реально існуючих квазіодномірних органічних кристалів тетратіотетрацена-йодиду,  $TTT_2I_3$ .

### Квазіодномірні органічні кристали $TTT_2I_3$

Короткий опис структури квазі-одномірних органічних кристалів тетратіотетрацен-йодиду,  $TTT_2I_3$  наведено у праці [34]. Ці голчасті кристали утворені окремими ланцюжками або стопами плоских молекул тетратіотетрацену  $TTT$  і іонів йоду. Хімічна сполука  $TTT_2I_3$  має змішану валентність: дві молекули  $TTT$  віддають один електрон ланцюжку йоду, який утворюється з іонів  $I_3^-$ . Провідність ланцюжків йоду знехтувано мала, тому електропровідними є тільки ланцюжки  $TTT$ , а носіями є дірки. Електропровідність  $\sigma$  уздовж ланцюжків  $TTT$  за кімнатної температури коливається від  $10^3$  до  $10^4$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для кристалів, вирощених з газової фази [35], і від 800 до 1800 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для кристалів, вирощених з розчину [36]. ...

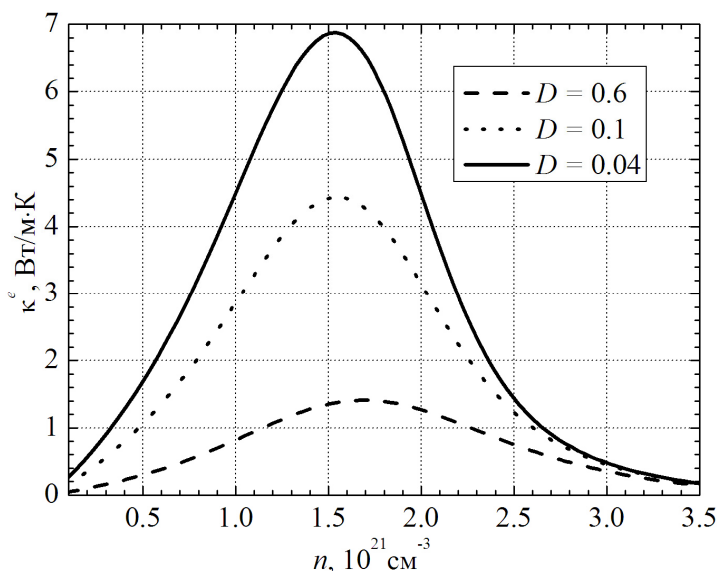


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності  $\kappa^e$  від  $n$ .

$$\sigma = R_0, S = R_1 / eTR_0, \kappa^e = (e^2T)^{-1} (R_2 - R_1^2 / R_0), \quad (1)$$

### Термоелектричні властивості

Вирази (2) – (3) розраховано для визначення термоелектричних властивостей квазі-одномірних органічних кристалів  $TTT_2I_3$  різного ступеня чистоти. ...

### Висновки

Розглянуто сучасні дослідження нових органічних матеріалів для термоелектричних застосувань. Показано, що інтерес дослідників до цих матеріалів останніми роками зростає. Найвище значення  $ZT \sim 0.38$  за кімнатної температури отримано в легovanому ацетилені, з єдиною проблемою, що цей матеріал не є стійким. ...

## Література

1. Ali Shakouri, Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials, Annu. Rev. Mater. Res. 41. - 2011. - 399 – 431.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity. V. 2. Thermoelectric power converters. – Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 2003. - 376 p.
3. Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.