

Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'яно

## Наноструктуровані термоелектричні матеріали: проблеми, технології, властивості<sup>1</sup> (огляд)

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Представлено огляд робіт, присвячених проблемам термоелектрики нанорозмірних матеріалів. Звернена увага на особливостях різних процесів у квантово-розмірних структурах (квантові дроти, точки, ями), технології їх формування. Акцентована увага на перспективні напрямки наукових досліджень з метою досягнення оптимальних значень термоелектричних параметрів наноструктур.

**Ключові слова:** наноструктури, термоелектрика, квантово-розмірні ефекти, нанотехнології.

Стаття постуила до редакції 05.04.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

### Зміст

#### Вступ

#### I. Типи наноструктур та їх властивості

#### II. Стратегії і концепції розвитку наноструктурованих термоелектричних матеріалів

#### III. Квантово-розмірні ефекти: умови і прояви

#### IV. Технології наноструктур

#### V. Наноструктури з квантовими ямами

#### VI. Нанодроти

#### VII. Надгратки квантових точок

#### VIII. Нанокомпозити

#### IX. Задачі термоелектрики

#### Висновки і пропозиції

#### Література

### Вступ

Навколишнє середовище наповнене значною кількістю як, так званої, дармової так і експлуатаційної енергії (рис. 1), яку людство не використовує, хоча це надзвичайно важливо в час її дефіциту. Так зокрема, що біля 60% теплової енергії яку виділяють промислові об'єкти і 75% від згоряння палива в автомобілях розсіюється у навколишнє середовище. Так, що проблема перетворення теплової енергії в електричну залишається надзвичайно актуальною. Не дивлячись на те, що така постановка задачі є загальною і давно відомою, на сьогоднішній час вона є не до кінця розв'язаною. Справа у тому, що дуже гостро стоїть питання підвищення ефективності такого перетворення, використовуючи у першу чергу твердотільні термоелектричні модулі на основі напівпровідникових матеріалів. Основним термоелектричним параметром є безрозмірна термоелектрична добротність ZT (рис. 2).

Практичний сенс мають матеріали які характеризуються  $ZT \approx 1$  (ККД: 3-6%), але цього недостатньо. Якщо б ми мали  $ZT = 2 \div 3$  (ККД: 20%), то це привело б до різкого зростання їх використання, а при  $ZT = 3 \div 4$

<sup>1</sup> *Лекція прочитана на VII школі з термоелектрики, посвяченій до 75-річчя від дня народження академіка Анатичука Л.І. (м. Яремча, Івано-Франківська обл., Україна: 16-20.07.2012 р.)*

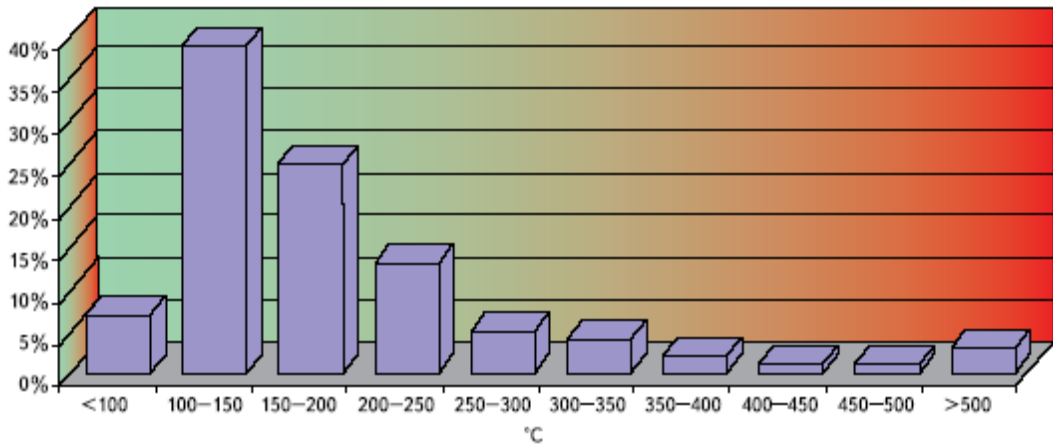


Рис.1. Залежність втрат теплової енергії від розподілу температур поверхні промислових агрегатів [1]

термоелектричні перетворювачі могли б конкурувати із звичайними електричними генераторами. У зв'язку із цим і надалі актуальним залишається пошук ефективних термоелектричних матеріалів (рис. 3,4).

Формула Йоффе:  $ZT = S^2 \sigma T / \chi$  (1)

де S - термо-ЕРС,  $\sigma$  - електропровідність,  $\chi$  - теплопровідність

$$\chi = \chi_e + \chi_{\Gamma} \quad (2)$$

$\chi_e$  - електронна теплопровідність,  $\chi_{\Gamma}$  - граткова теплопровідність.

$PF = S^2 \sigma$  [Втм<sup>-1</sup>К<sup>-2</sup>] - коефіцієнт потужності,  $PTF = TS^2 \sigma$  [Втм<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>] - температурний коефіцієнт потужності.

Формула Мотта:

$$S = \frac{\pi^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln(v^2 g \tau)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \quad (4)$$

Z - термоелектрична добротність, S - коефіцієнт Зеебека, T- абсолютна температура, e - заряд електрона,  $\sigma$  - електропровідність матеріалу,  $E_F$  - енергія Фермі, v - швидкість носіїв, g - густина станів,  $\tau$  - їх час релаксації,  $\chi$  - теплопровідність,  $\chi_e$ - електронний вклад в теплопровідність,  $L_0$ - стала Лоренца.

Закон Відемана-Франца:  $\frac{\chi_e}{\sigma} = L_0 T$  (3)

Для термоелектричних пристроїв використовують матеріали, для яких при 300К:  $S = 100-300$  мкВК<sup>-1</sup>,  $\sigma = 10^3-10^5$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>,  $\mu = 10^3$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>,  $n = 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $Z = 2,75 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup>,  $ZT = 1$ .

$PF = 0,004$  Втм-1К-2,  $PTF = 0,5$  Втм-1К-1

Рис. 2. Основні термоелектричні параметри напівпровідникових матеріалів [4]

Слід зауважити, що певне практичне використання мають сплави на основі телуридів вісмуту і сурми

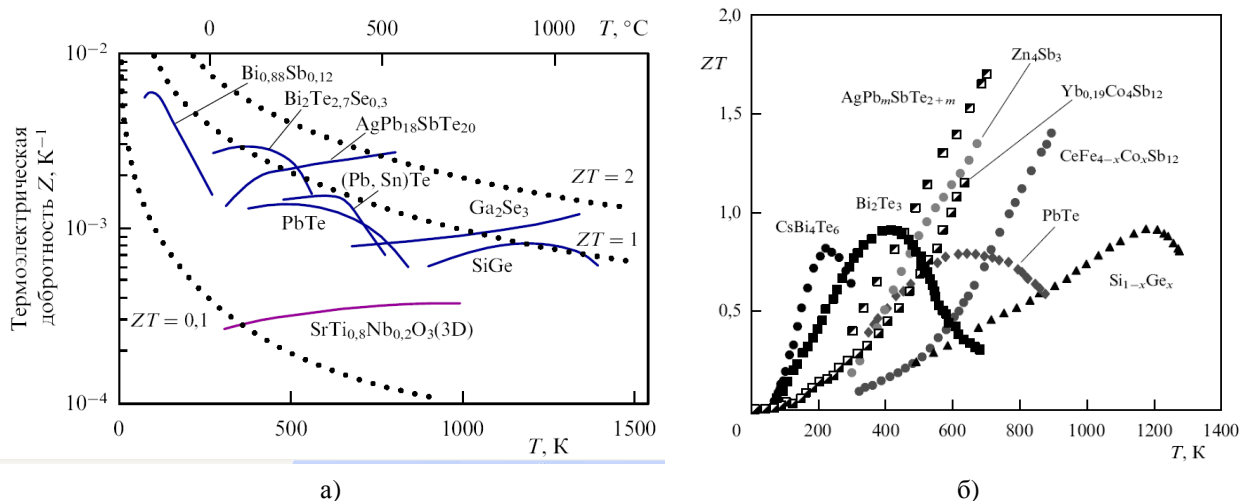


Рис. 3. Термоелектрична добротність Z (а) і безрозмірна термоелектрична добротність перспективних матеріалів (б) [2]

( $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) для області кімнатних температур та телуриду свинцю в температурному інтервалі (500-700)К

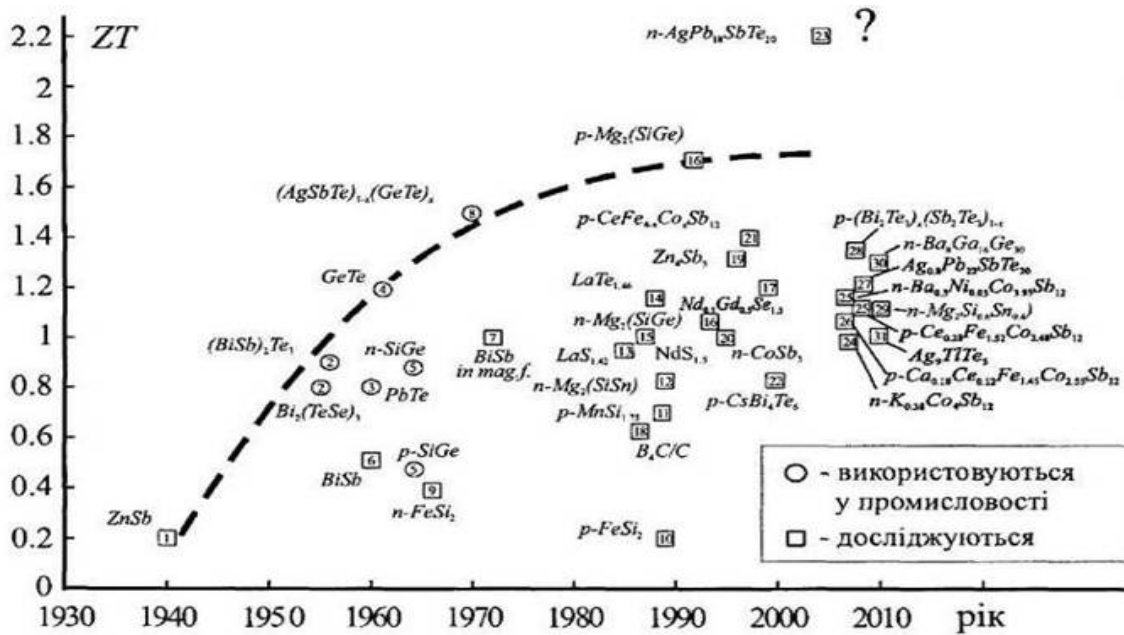


Рис. 4. Зростання термоелектричної добротності термоелектричних матеріалів з часом [2].

; сплави на основі Si і Ge (до 900К). Передбачається певна перспектива для складних сплавів на основі германію, срібла, кобальту. Однак тут успіхи є незначними в останні (50-60) роки минулого століття (рис. 4). Справа у тому, що коефіцієнт Зеєбека (термо-Е.Р.С.)  $S$  і питомо електропровідність  $\sigma$  визначаються тільки електронною підсистемою кристалу, а теплопровідність  $\chi$  у першому наближенні – фононною і електронною ( $\chi = \chi_l + \chi_e$ ). Таким чином, щоб максимально збільшити термоелектричну добротність матеріалу  $Z$  необхідно, щоб теплопровідність була мінімальною  $\chi$  при максимальній електричній провідності  $\sigma$ . Треба мати матеріал такий як “фононне скло” і “електронний метал”?! Але цього не можна досягти через фізику процесів: згідно закону Відемана-Франца, ці характеристики сполук пов’язані між собою (рис. 2). Тобто збільшення  $\sigma$  зумовлює не тільки різке зростання  $\chi_e$ , але і спад  $S$ , так, що виявляється змінити величину  $ZT$  не просто.

## I. Типи наноструктур та їх властивості

Досягнення в нанотехнологіях дають певну перспективу для розв’язання поставлених проблем. Вважаються зараз, що основним напрямком покращення термоелектричних характеристик матеріалів є використання просторово неоднорідних структур, розміри яких порівняні із характеристиками довжинами хвиль електронів і фононів, тобто знаходяться у нанометровій області. До таких систем слід віднести як квантові точки, нитки і ями (рис.5), так і створені на їх основі надгратки квантових точок, дротів і нанокомпозити. Проведені теоретичні і експериментальні дослідження в певній мірі підтверджують ці позитивні прогнози (рис. 6).

➤ квантові точки ( КТ ) (quantum dots (QD) ) — структури, розміри яких у всіх трьох напрямках становлять кілька міжатомних відстаней (у залежності від масштабу розгляду структура вважається нульвимірною або тривимірною);

➤ квантові нитки ( КН ) (quantum wires (QWr) ) — структури, розміри яких у двох напрямках становлять кілька міжатомних відстаней, а розмір у третьому напрямку являє собою макроскопічну величину;

➤ квантові стінки ( КС ), або квантові ями (quantum wells (QW)) структури, розмір яких в одному напрямку становить кілька міжатомних відстаней, а розміри у двох інших напрямках являють

Рис. 5. Типи наноструктур [5].

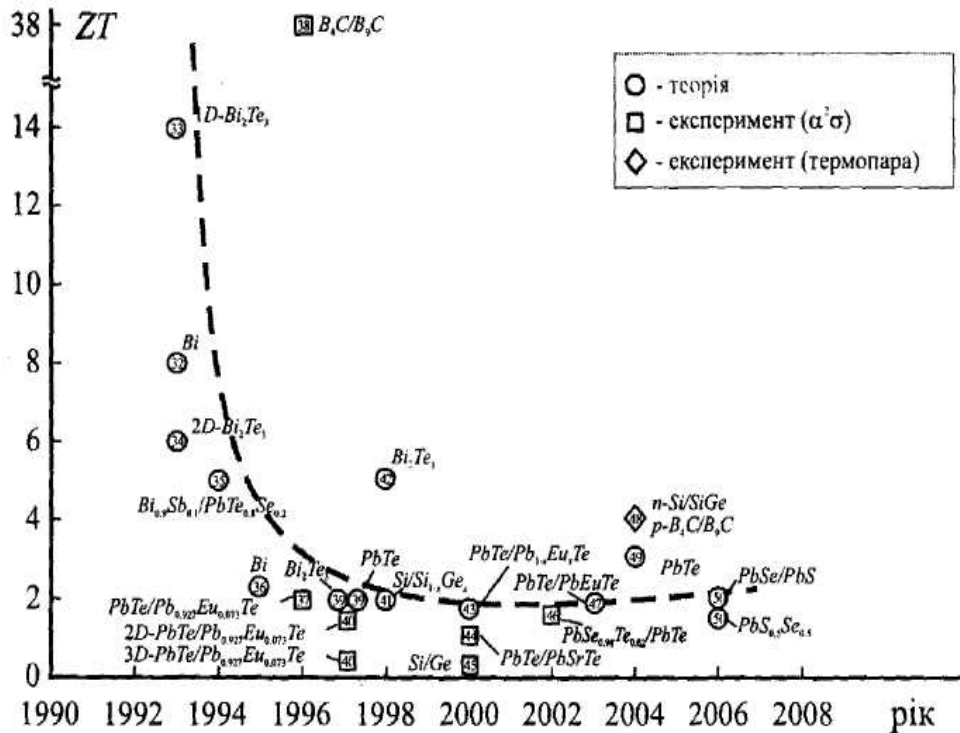


Рис. 6. Розвиток уявлень про можливість підвищення добротності ZT наноматеріалів [4].

## II. Стратегії і концепції розвитку наноструктурованих термоелектричних матеріалів

Можливості впливу на електронну і фононну підсистеми нових структур ще одним параметром – розміром – значно розширює шляхи покращення термоелектричної добротності. У таких структурах намітилися дві основні стратегії і три концепції їх подальшого розвитку (рис. 7):

Здатність системи низькорозмірних матеріалів підвищувати термоелектричну (ТЕ) добротність вперше була продемонстрована для надграток квантових ям (НГКЯ) PbTe з бар'єрами Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te n-типу [7] і пізніше для

### Дві стратегії

В області низькорозмірної термоелектрики з метою підвищення термоелектричної ефективності вводяться дві стратегії:

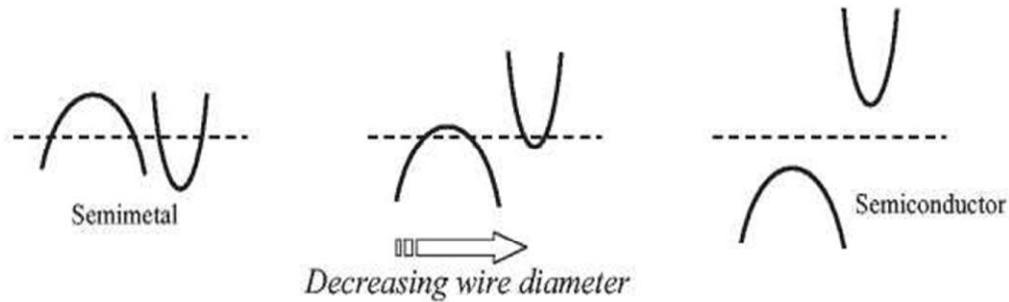
- 1) використання квантово-розмірних явищ для підвищення коефіцієнту Зеєбека S та для контролю S і електропровідності σ в деякій мірі незалежно;
- 2) введення численних границь, що розсіюють фонони більш ефективно ніж електрони, а також розсіюють переважно ті фонони, які мають найбільший вклад у теплопровідність.

### Три концепції

Можливість використання низькорозмірних матеріалів для термоелектричного підвищення продуктивності була наближена трьома концепціями:

- "carrier-pocket" інженерія;
- фільтрація енергії;
- перехід напівметал-напівпровідник (НМНП-перехід).

Рис. 7. Стратегії і концепції розвитку наноструктур [6].



Принципова схема електронного переходу напівметал-напівпровідник нанотрубки Ві, коли найнища підзона провідності біля L-точки рухається вверх по енергії, і найвища валентна підзона біля Т-точки рухається вниз по енергії при зменшенні діаметру нанопроводу  $dw$  а)  $dw \gg 50$  нм, б)  $dw \approx 50$  нм, в)  $dw \ll 50$  нм, величини відповідають чистому Ві.

**Рис. 8.** Схема переходу напівметал-напівпровідник [7]

аналогічної надгратки р-типу [9]. При цьому отримано хороше погодження між теоретичною і експериментальною залежністю  $S^2n$  від ширини ями (вибрана залежність  $S^2n$  замість  $S^2\sigma$  пояснюється тим, що  $n$  і  $\sigma$  пов'язані формулою  $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$ , ( $e$  - заряд електрона,  $n$  - концентрація носіїв) Зауважимо що рухливість носіїв  $\mu$  дуже чутлива до зовнішніх факторів, таких, як дефекти, в той час як  $S^2n$  більш тісно пов'язана з внутрішніми параметрами матеріалів. Підвищення  $S^2n$  було продемонстровано не тільки для напівпровідникових надграток PbTe, але й для квантових ям Si в системах Si/SiGe [10], де також було досягнуто гарного погодження між теорією і експериментом. Експериментальні дослідження поперечного транспорту у надгратках  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  підтвердили ці припущення. У роботах показано [11,12] що розсіювання фононів на межах зменшує теплопровідність у більшій мірі ніж електропровідність. Це підтверджує справедливості другої стратегії, яка забезпечує більший ріст ZT у порівнянні з тим випадком, коли зростання ZT здійснюється за рахунок росту  $S^2n$ .

Після експериментального підтвердження правомірності вищезазначених стратегій дослідження ведуться у двох різних напрямках. У першому напрямку намагаються досягнути поступу у конструкції і вирощуванні надграток, а в другому- отримувати впорядковані структури меншої розмірності (одномірні квантові дроти і 0-мірні квантові точки). Застосування низькорозмірних матеріалів для підвищення термоелектричної ефективності отримало більше можливостей за рахунок використання визначених концепції (рис. 7): енергетичне дроселювання носіїв на бар'єрах; "carrier-pocket" інженерія; перехід від напівметалу до напівпровідника. Зазначимо, що всі ці концепції і стратегії в даний час використовуються для підвищення ефективності наноструктурованих термоелектричних матеріалів при фундаментальних і прикладних дослідженнях у цій області. Зупинимось дещо на їх аналізі.

2.1. *Енергетичне дроселювання носіїв на бар'єрах* Концепція енергетичної фільтрації носіїв вводиться з метою підвищення термоелектричного коефіцієнта потужності  $S^2\sigma$  і полягає у введенні відповідних бар'єрів у вигляді меж, які обмежують енергію носіїв, що входять у матеріал. Носії з середньою енергією істотно вищою рівня Фермі  $E_F$  будуть переважно проходити через межу, тим самим підвищується коефіцієнт Зеебека, який залежить від надлишку енергії ( $E-E_F$ ) носіїв у зразку. Процедура введення додаткових бар'єрів призводить до зниження провідності  $\sigma$ , яка в даному підході з надлишком компенсується ростом  $S$ . Таким чином, процес енергетичної фільтрації призводить до зростання  $S^2\sigma$  [12,13].

2.2. *"Carrier-pocket" інженерія.* Суть технології "carrier-pocket" [14] полягає в розробці структури надгратки таким чином, щоб один тип носія був квантово обмежений в області квантової ями і інший тип носія того ж знаку - в області бар'єру. Цю концепцію було введено для випадку Г-точки електронів квантових ям GaAs та для Х-точки електронів бар'єрів AlAs [15] у надгратках квантових ям GaAs/AlAs [14]. Вона також застосовується для 2-мірних надграток Si/SiGe [16] і, в деякому розумінні, - в самоорганізованих наноструктурованих композитах.

2.3. *Перехід напівметал-напівпровідник.* Концепція переходу "напівметал-напівпровідник" у першу чергу стосується вісмуту і пов'язаних з ним матеріалів (рис. 8). Незважаючи на те, що Ві володіє високим коефіцієнтом Зеебека у L-точці електронів [15], той факт, що він є напівметалом і, відповідно, володіє обома носіями заряду - електронами і дірками, призводить до зменшення  $S$ . Перетворенні напівметалу вісмуту у напівпровідник n-типу може бути здійснено шляхом використання низькорозмірних структур на його основі або сплавів з сурмою. Розвиткові двомірних надграток квантових ям на основі Ві заважає трудність у пошуку придатного матеріалу бар'єру. Тому низькорозмірні матеріали базовані на Ві і сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$  використовуються у вигляді впорядкованих рядів 1-вимірних квантових дротів всередині пор анодних матриць алюмінію [17]. Якщо говорити про механізм переходу "напівметал-напівпровідник", то при зменшенні діаметру

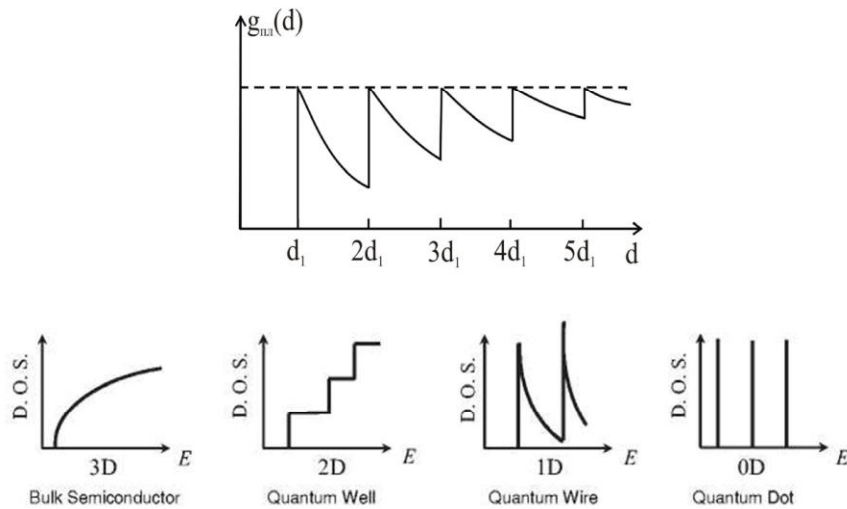


дроту має місце розщеплення енергетичних рівнів на окремі підзони, що супроводжується зміною краю найнижчої підзони провідності “вверх” і краю найвищої валентної підзони “вниз” по енергії. Коли ці енергетичні рівні перетинаються, матеріал робить перехід від напівметалу до напівпровідника з певною забороненою зоною [17-19]. Для досягнення значного домінування одного типу носія у напівпровідниковій фазі матеріал може бути легованим. Такий перехід “напівметал-напівпровідник” був прогнозований [6] і пізніше експериментально виявлений для нанодротів Bi-Sb-(рис. 8) [6,20].

### III. Квантово-розмірні ефекти: умови і прояви

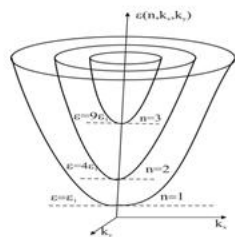
Квантово-розмірні ефекти проявляються у структурах для яких розміри співрозмірні їх характерною довжиною хвилі де-Бройля. Для металів вона складає одиниці нм (через звичну ефективну масу носіїв), а для напівпровідників десятки і соті нм. Останнє і спрощує їх виявлення у напівпровідникових наноструктурах.

У наноструктурах має місце квантування густини станів від товщини чи енергії яка є також розмірно-квантованою (рис. 9), а також прояви нових розмірних ефектів (КРЕ) у ряді термоелектричних властивостей.



**Рис. 9.** Залежність густини станів наноструктур від товщини і від енергії. Штриховою лінією показано густину станів масивного зразка [21,22].

Умовами виникнення КРЕ у наноструктурах відображені на рис. 10.



Частково квантований спектр носіїв струму в тонкій плівці

1. Середня енергія електрона провідності  $\langle \varepsilon \rangle$  повинна мати порядок характерної енергії квантування  $\varepsilon_1$ , тобто носії повинні займати невелику кількість підзон.

$$\langle \varepsilon \rangle \approx \varepsilon_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_x d^2} \quad \text{або} \quad d \approx \pi \hbar / \sqrt{2m_x \langle \varepsilon \rangle} \approx \lambda_D \quad (1)$$

де  $m_x$  – поперечна складова ефективної маси,  $d$  – характерний розмір структури.

2. У зв'язку з розсіюванням квазидискретний спектр носіїв частково розмивається на величину  $\hbar/\tau$ , де  $\tau$  – час релаксації, що накладає обмеження на величину рухливості носіїв струму:

$$\mu \gg \frac{ed^2}{\pi \hbar} \quad (2)$$

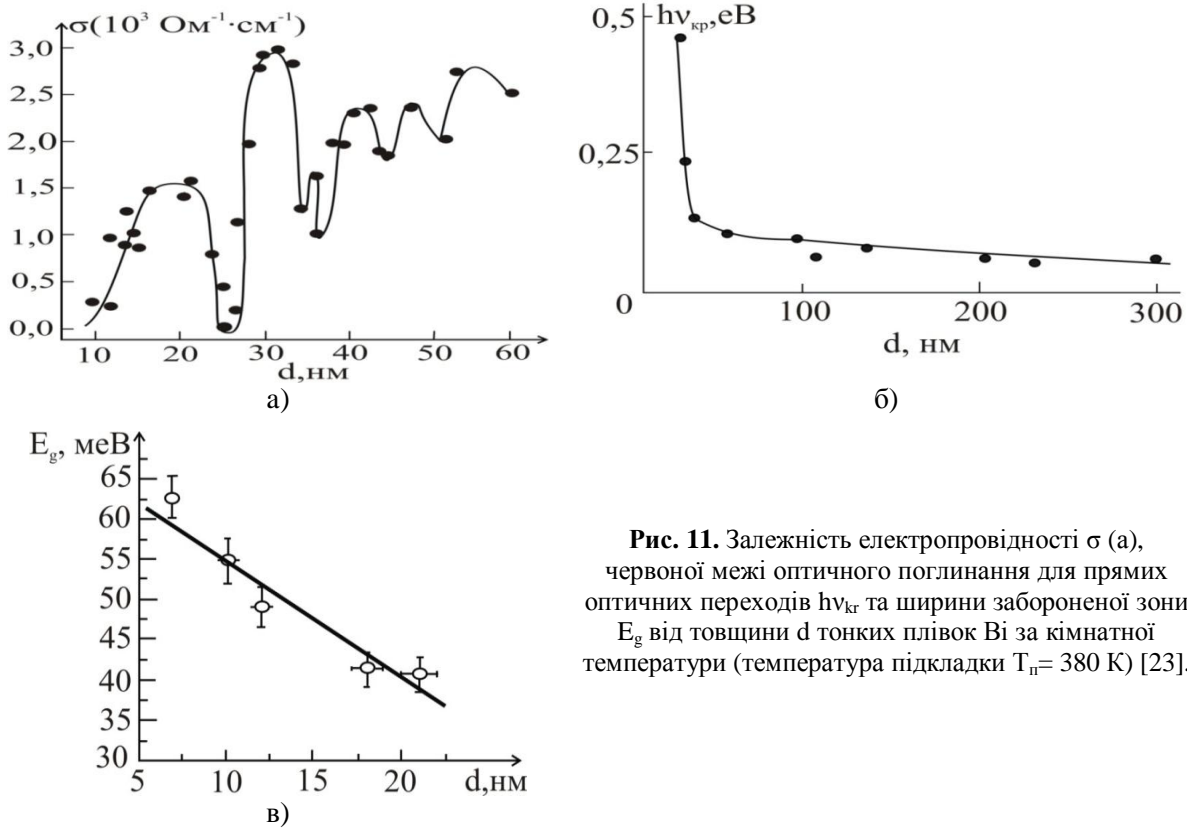
3. Для плівок розсіювання носіїв від поверхні повинно бути дзеркальним. Для цього розмір неоднорідності  $\Delta d$  має бути меншим за довжину хвилі де Бройля:

$$|\Delta d| < \lambda_D \quad (3)$$

4. Носії струму в наноструктурі повинні бути виродженими, при цьому енергія Фермі повинна бути співмірною з характерною енергією квантування  $\varepsilon_1$ :

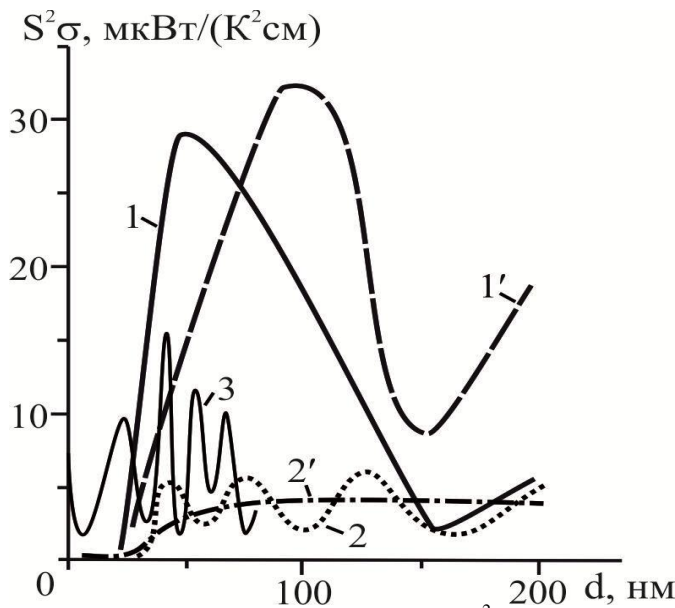
$$\varepsilon_F \approx \varepsilon_1 \quad (4)$$

**Рис. 10.** Умови виникнення КРЕ [22].

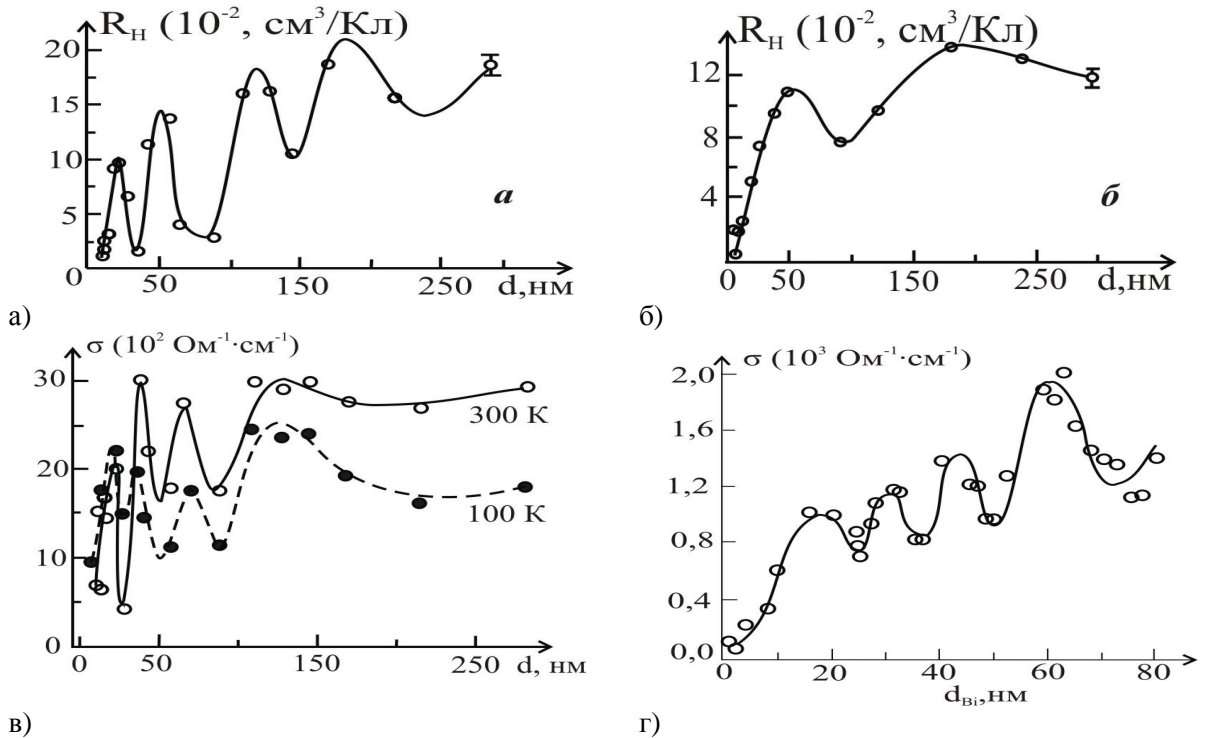


**Рис. 11.** Залежність електропровідності  $\sigma$  (а), червоної межі оптичного поглинання для прямих оптичних переходів  $h\nu_{\text{кр}}$  та ширини забороненої зони  $E_g$  від товщини  $d$  тонких плівок Ві за кімнатної температури (температура підкладки  $T_{\text{п}} = 380$  К) [23].

Енергетичний спектр наноструктури є розмірно квантований (рис. 10). КРЕ були теоретично передбачені у роботах Лівшица, Косовича, Сандомірського, Тавгера та Демиховського ще у 50-х роках минулого століття, а повідомлення про їх експериментальне підтвердження у роботі Огріна, Луцького, Елінсона у плівках вісмуту (Рис.11) [24-29], Рогачової, Любченко, [30-34] і підтверджено нашими роботами [35-38] у напівпровідникових структурах на основі сполук IV-VI (рис. 12, 13).



**Рис. 12.** Залежності коефіцієнта термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  від товщини шару: стехіометричного (крива 1) і з 2 ат. % додаткового свинцю (крива 1') PbTe у наноструктурі KCl/n-PbTe/EuS [32]; Ві, вирощеного при  $T_{\text{п1}} = 380$  К (крива 2) і  $T_{\text{п2}} = 300$  К (крива 2') у структурі слюда/n-Bi/EuS [39]; і Ві у гетероструктурі слюда/PbTe/Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{\text{PbTe}} = 50$  нм) (крива 3) [39] при  $T = 300$  К [38].



**Рис. 13.** Залежність  $R_H(d)$  для плівок Ві при  $T = 300$  К (а) і при  $T = 380$  К (б) та залежності  $\sigma(d)$  при  $T = 300$  К і при  $T = 100$  К (в), а також  $\sigma(d)$  для шару Ві в гетероструктурі слюда/PbTe/Vi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [39]

#### IV. Технології наноструктур

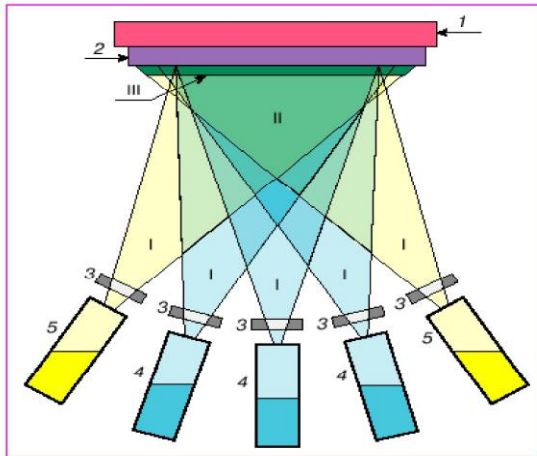
Практичне використання наноструктур тісно пов'язане із розробкою технічних аспектів, які можна розділити на наступні (рис. 14). Що стосується плівкової технології, то слід у першу чергу відзначити метод

Група	Основні види	Об'єкти
Порошкова технологія	Метод Глейтера (газо фазне осадження та комплектування) Гаряча обробка тиском Високі статистичні та динамічні тиски при звичайних та високих температурах	Метали, розплави, хімічні сполуки
Інтенсивна пластична деформація	Рівноканальне кутову пресування Деформація крученням Обробка тиском багатошарових композитів Фазовий наклеп	Метали, розплави
Контрольована кристалізація із аморфного стану	Звичайні та високі тиски	Аморфні речовини
Плівкова технологія	Хімічне осадження із газової фази (CVD) Фазове осадження із газової фази (PVD) Електроосадження Золь-гель технологія	Елементи, розплави, хімічні сполуки

**Рис.14.** Методи одержання наноматеріалів.

молекулярно променевої епітаксії (МПЕ) (рис. 15), який крім квантових точок дає можливість отримати надгратки квантових точок (рис. 16.) відзначимо що метод МПЕ був використаний для отримання термоелектричних структур на основі сполук IV-VI, де було вперше продемонстровано незалежний вплив на  $S$  і  $\chi$ , що зумовило зростання ZT.

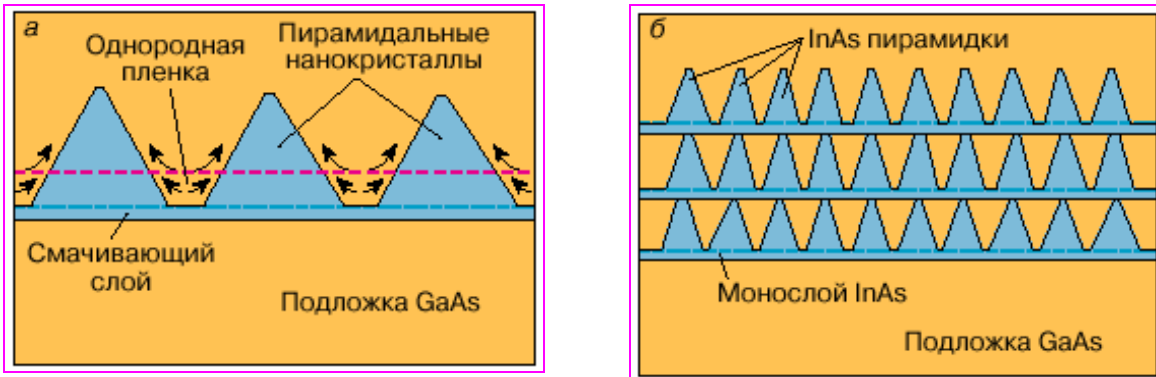




- 1 – блок нагріву;
- 2 – підкладка;
- 3 – заслінка окремої комірки
- 4 – ефузні комірки основних компонентів ГС;
- 5 - ефузні комірки легуючих домішок

**Рис. 15.** Схема одержання наноматеріалів методом Молекулярно-променевої епітаксії [4]

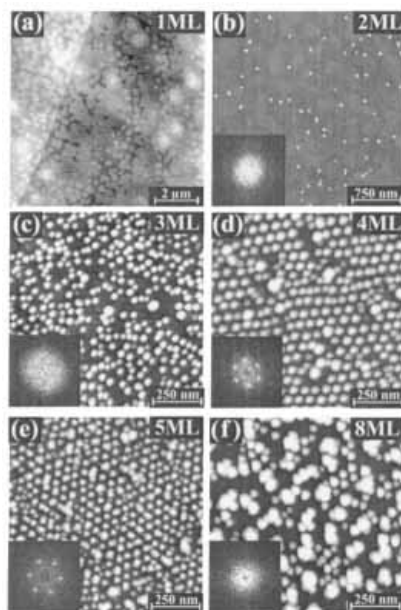
Метод МПЕ – складний і дорогий для експлуатації, його можна віднести до ексклюзивного. Для більшості термоелектричних матеріалів не є обов'язковими упорядковані структури, тому для їх реалізації ми пропонуємо



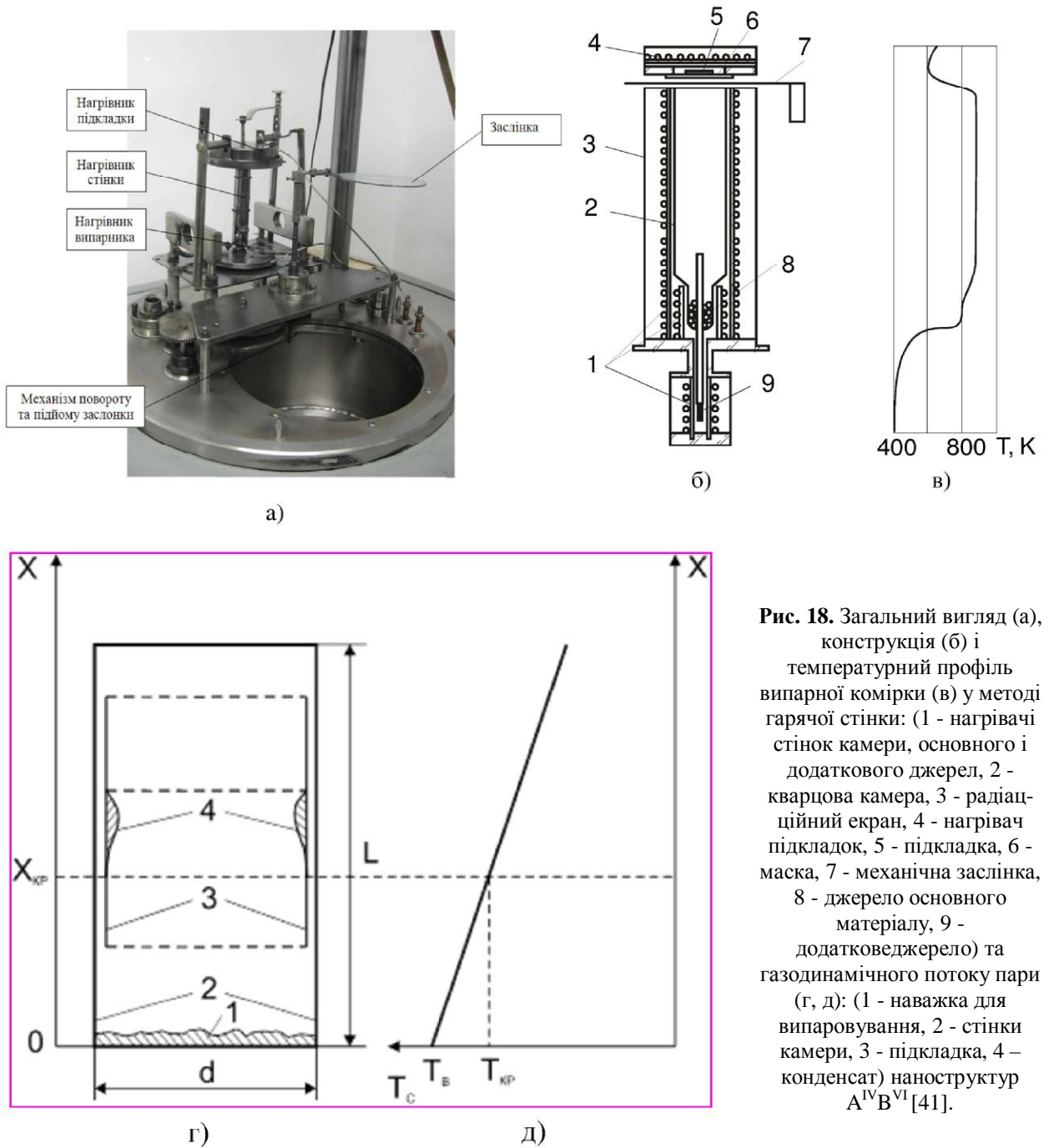
**Рис. 16.** Модель процесу росту надграток квантових точок (Stranski-Krastanov mechanism) а) - утворення пірамідальних островків InAs в результаті трансформації плоских шарів цього напівпровідника (пунктир), вирощуваних на підкладці GaAs із відмінними параметрами ґратки; б – система зв'язаних вертикально квантових точок InAs на підкладці GaAs. [5]

парофазні методи: відкритого випаровування, гарячої стінки, чи газодинамічного потоку (рис. 18,19) [41].

До ексклюзивних методів формування наноструктур слід віднести також дислокаційні процеси, що мають



**Рис. 17.** АСМ- зображення надграток квантових точок на основі сполук IV-VI (Stranski-Krastanov mechanism). [40]



**Рис. 18.** Загальний вигляд (а), конструкція (б) і температурний профіль випарної комірки (в) у методі гарячої стінки: (1 - нагрівачі стінок камери, основного і додаткового джерел, 2 - кварцова камера, 3 - радіаційний екран, 4 - нагрівач підкладок, 5 - підкладка, 6 - маска, 7 - механічна заслінка, 8 - джерело основного матеріалу, 9 - додатковеджерело) та газодинамічного потоку пари (г, д): (1 - наважка для випаровування, 2 - стінки камери, 3 - підкладка, 4 – конденсат) наноструктур  $A^{IV}B^{VI}$  [41].

місце на інтерфейсі двох конденсатів. Дислокації невідповідності на межі гетеро структури у чотирьох напрямках  $\langle 110 \rangle$  утворюють грані із крайовими дислокаціями з періодом  $(10-12)\text{\AA}$  для структур  $PbTe: PbTe/SnTe$  та  $PbTe/PbS$  (рис. 19).

Серед інших методів слід відзначити також так звану МОС-технологію – осадження плівок із металоорганічних сполук (рис. 20). Так із газової суміші триметилгелію  $(CH_3)_3Ga$  і гідриду мишяку  $AsH_3$  при піролізі розкладання при температурі  $(600-700^\circ C)$  у реакції відкритого типу – осаджуються плівки  $GaAs$  [4]. Крім того оптимальними є методи йонного бомбардування:  $Ag^+$  із  $E=420\text{ eV}$  на на поверхні  $GaSb$  було одержано гексагональні структури квантових точок  $35\text{ nm}$  (Рис. 21 а). Зразки  $p-Si$  опромінені йонами  $Co$  ( $150\text{ KeV}$ ) нанорозмірні елементи  $CoSi$  ( $65\text{ nm}$ );  $Ge^+/Si$  ( $E=150\text{ keV}$ ) (Рис. 21 б).

Схема підготовки анодних поверхонь оксиду алюмінію для одержання нанодотів  $Bi$  зображені на рис. 22., окремі типи наноструктур на рис. 23 відповідно.

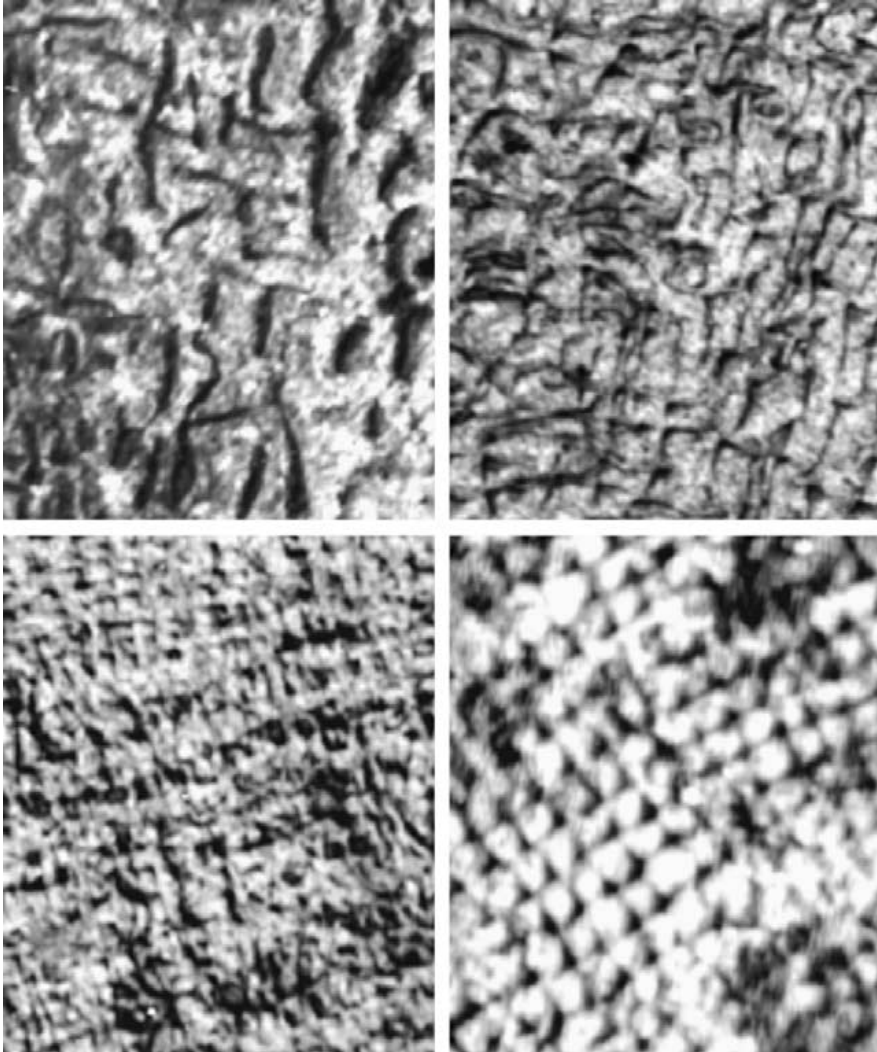


Рис. 19. Наноструктури на основі сполук IV-VI отриманні дислокаціями невідповідності на інтерфейсі [42].

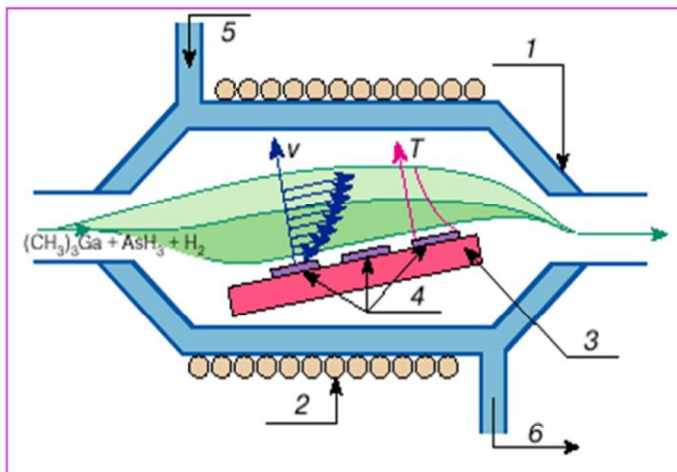
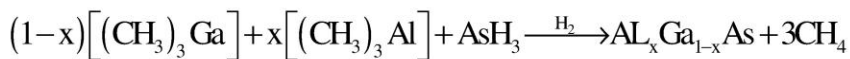
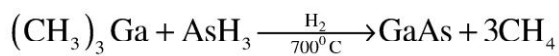
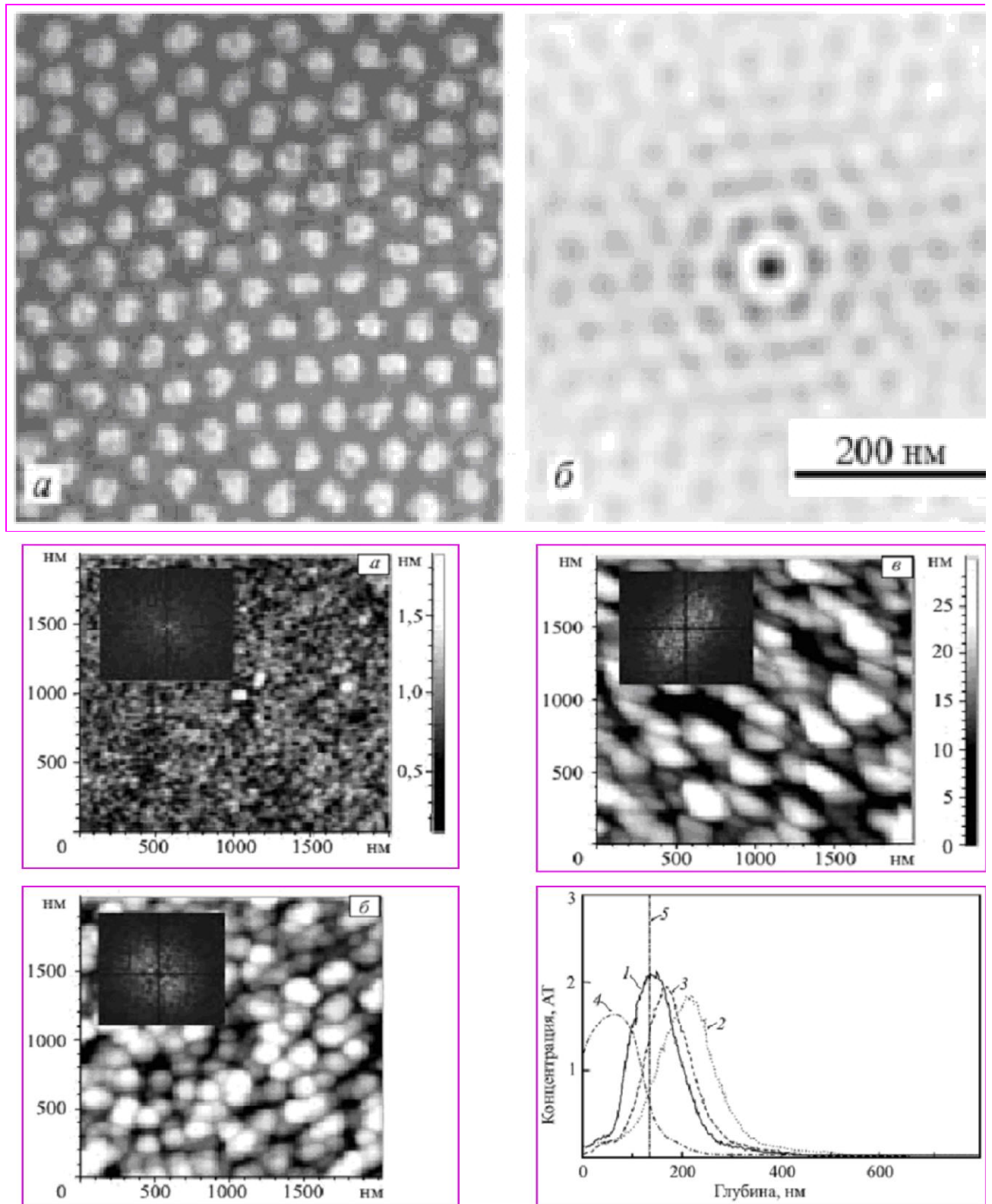


Рис. 20. Схема горизонтального реактора відкритого типу для MOVPE: 1 – кварцовий корпус; 2 – котушка ВЧ-генератора для нагрівання підкладки; 3 – блок нагрівання; 4 – підкладки; 5 – водяне охолодження (впуск); 6 – водяне охолодження (випуск). Схематично показано розподіл швидкостей  $v$  і температури  $T$  у газовому потоці в дифузійному шарі поблизу підкладки [4].

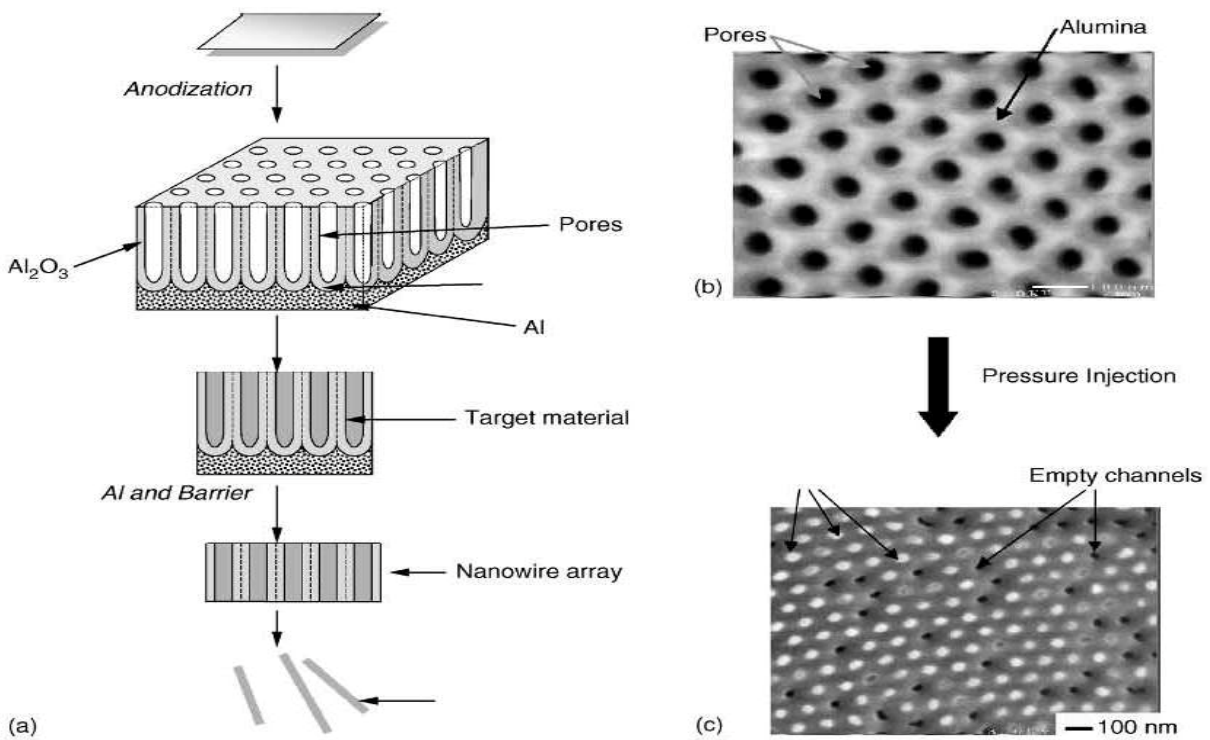




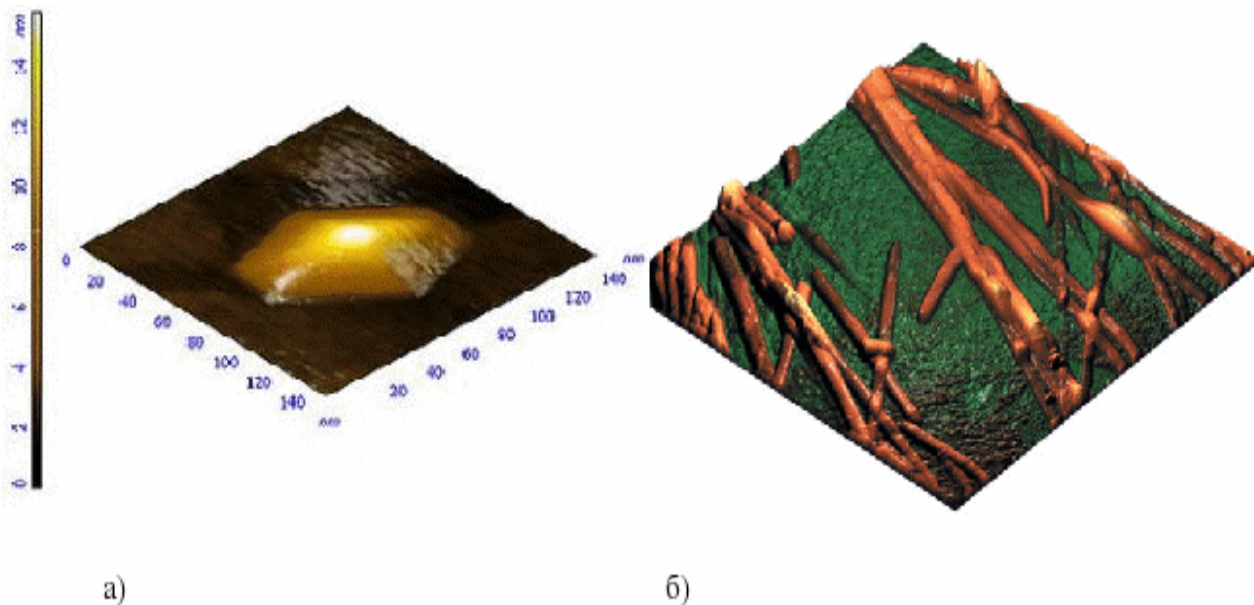
в)

**Рис. 21.** СЕМ-зображення поверхні монокристалічного GaSb при опроміненні йонами Ar<sup>+</sup> (а), двовимірне автокореляційне представлення регулярності та регулярного впорядкування точок (б) та АСМ-топографія у двовимірному вигляді зразка p-Si, опроміненого йонами кобальту ( $D=10^{17}\text{см}^{-2}$ ,  $E=150\text{кеВ}$ ,  $j = 5\text{ мкА/см}^2$ ) та профілі розподілу йонів Co<sup>+</sup>, імплантованих в Si [4].





**Рис. 22.** Схема підготовки анодних шаблонів окису алюмінію, заповнення шаблону (наприклад, шляхом упорскування під тиском) для створення масиву нанодотів, і потім видалення шаблону хімічними методами, для отримання вільних нанодотів. (б) ЕСМ зображення пористого анодного шаблону глинозему, вид зверху. (с) ЕСМ зображення нижньої поверхні алюмінієвого шаблону заповнені масивом нанодотів Ві після видалення бар'єрного шару; білі точки – канали заповнені Ві, темні точки – частково заповнені Ві канали, але не до того рівня, на якому зроблено фото [43].



**Рис. 23.** Квантова точка InAs, отримана на підкладці InP (а) та квантові нитки, отримані реакцією метилфосфорної кислоти, етанолу та алюмінію (б) [4].



## V. Наноструктури з квантовими ямами

Проаналізуємо особливості термоелектричних параметрів в окремих наноструктурах. Найбільш повно їх можна визначити для квантових ям (рис. 24). Основні вирази для розрахунку термоелектричних параметрів квантової ями наведено на рис. 25. Тут (рис. 25) –  $\psi$  – хвильова функція для електрона у нескінченно глибокій ямі; її енергія електрона, перша частина визначає число еліпсоїдів у  $k$ -просторі, а друга – число рівнів у еліпсоїді енергій;  $\Gamma$  – коефіцієнт переносу в теорії кінетичних явищ;  $E$  – деформаційний потенціал. Кінетичні коефіцієнти визначаються через  $L$  – лоренцфактор та функцію Фермі-Дірака  $f$  (рис. 25).

Проведені розрахунки у припущенні, що кількість квантових рівнів не змінюється при зміні ширини ями вже вказують на наявність осциляційних ефектів профілях коефіцієнта Зеєбека для структур на основі сполук IV-VI (рис. 26).

За умови, що  $\Delta d$  – період осциляції не є сталим, а змінюється, із товщиною а також при врахуванні залежності ефективної маси від концентрації вдається теоретично показати осциляції і для інших термоелектричних параметрів.

Систематичний теоретичний аналіз елементарних станів і транспортних процесів у квантових ямах  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$   $n$ -типу проведено у роботах [44]. За допомогою варіаційного підходу визначено залежність термоелектричних параметрів від ширини ями і величини потенціального бар'єру  $U$  для орієнтації (100) і (111). Показано, що  $S^2\sigma$  – більші для (100), а зростання  $U$  веде до його зменшення:  $S^2\sigma=175$  мкВт/(К<sup>2</sup>см) і 108 мкВт/(К<sup>2</sup>см) відповідно для (111). При цьому збільшення концентрації вільних носіїв заряду зумовлює зростання безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$ . Осциляційний характер термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  виявлено у квантових ямах на основі всіх халькогенідів свинцю.

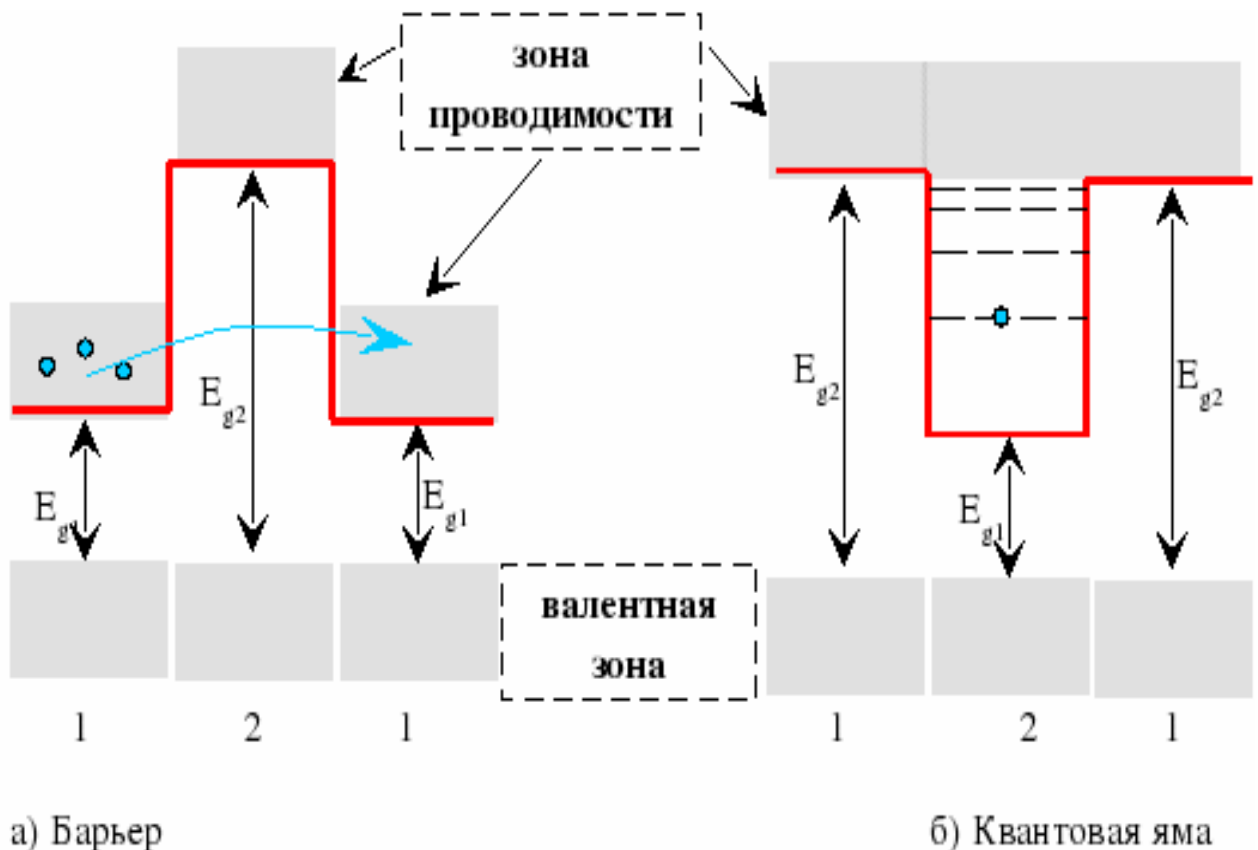


Рис. 24. Формування квантових бар'єрів (а) і квантових ям (б) [4].

$$\psi = \left(\frac{2}{\Omega}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(ik_x x + jk_y y) \sin\left(\frac{n\pi z}{a}\right) \quad (1)$$

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m_z^* a^2} n^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_p^*} \quad (2)$$

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 \quad m_p^* = \sqrt{m_x^* m_y^*} \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{e^2}{T} \Gamma^1 \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{E_F}{e T} + \frac{1}{e T} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^1} \quad (5)$$

$$k_e = \frac{1}{T} \Gamma^3 - \frac{1}{T} \sigma \left( \alpha T - \frac{E_F}{e} \right)^2 \quad (6)$$

$$\Gamma^1 = -\zeta^{(0)} \quad \Gamma^2 = \zeta^{(1)} \quad \Gamma^3 = -\zeta^{(2)} \quad (7)$$

$$\zeta^{(s)} = \frac{2T}{\pi a} \sqrt{\frac{m_y^*}{m_x^*}} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty E^s \tau \varepsilon \left( \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (8)$$

$$\varepsilon = E - E_n \quad (9) \quad \frac{1}{\tau_{ac}} = \frac{3 \varepsilon^2 m^*}{\rho \hbar^3 a} \quad \tau = \tau_0 \quad (10)$$

$\Gamma^1$  – коефіцієнт переносу,  $\varepsilon$  – деформаційний потенціал,  $\tau$  – час релаксації

$$\sigma = \frac{1}{2\pi a} \left( \frac{2k_B T}{\hbar^2} \right) \sqrt{\frac{m_y^*}{m_x^*}} e^2 \tau_0 A_6 \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[ \frac{E_F}{k_B T} - \frac{A_4 + A_5}{A_6} \right] \quad (2)$$

$$k_e = \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 L_f \sigma T \quad (3)$$

$$L_f = \left[ \frac{A_1 + 2A_2 + A_3}{A_6} - \left( \frac{A_4 + A_5}{A_6} \right)^2 \right] \quad (4)$$

$$A_1 = \left( \sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty x^3 \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) \quad (5)$$

$$A_2 = \left( \sum_{n=1}^{E_n < E_F} E'_n \int_0^\infty x^2 \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) \quad (6)$$

$$A_3 = \left( \sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} (E'_n)^2 \int_0^\infty x \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) \quad (7)$$

$$A_4 = \left( \sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty x^2 \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) \quad (8)$$

$$A_5 = \left( \sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} E'_n \int_0^\infty x \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) \quad (9)$$

$$A_6 = \left( \sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty x \left( -\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) \quad (10)$$

$$f_n = \frac{1}{e^{x-\eta_n} + 1} \quad x = \frac{\varepsilon}{k_B T} \quad (11)$$

$$\xi = \frac{E_F}{k_B T} \quad E'_n = \frac{E_n}{k_B T} \quad \eta_n = \frac{E_F}{k_B T} - \frac{E_n}{k_B T} \quad (12)$$

$$\lambda_F = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_z^* \varepsilon_F}} \quad (13) \quad \Delta d = \frac{\lambda_F}{2} = \frac{\hbar}{\sqrt{8m_z^* \varepsilon_F}} \quad (14)$$

Рис. 25. Вирази для розрахунку наноструктур з квантовими ямами [38]

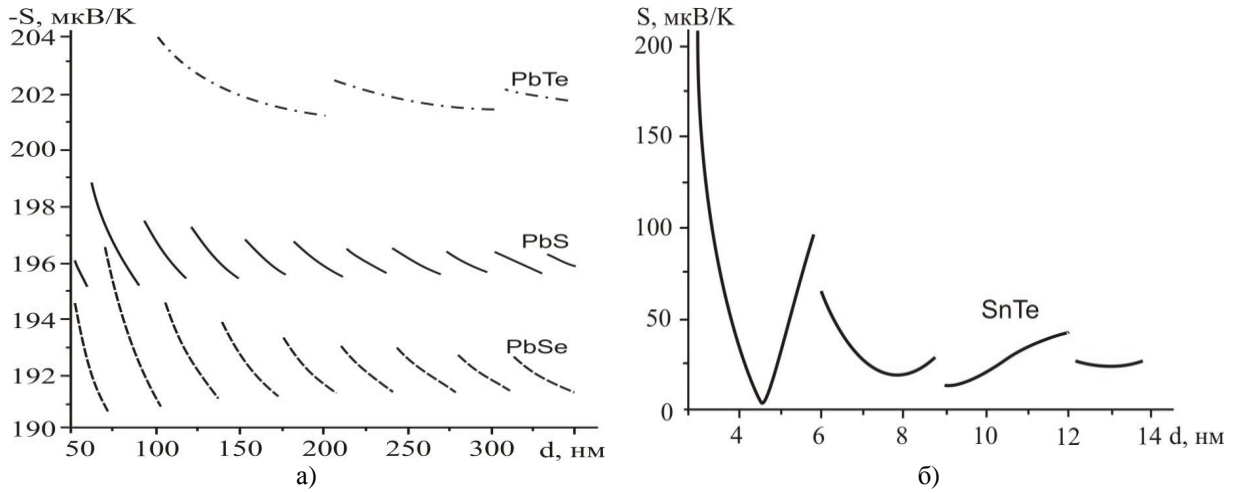
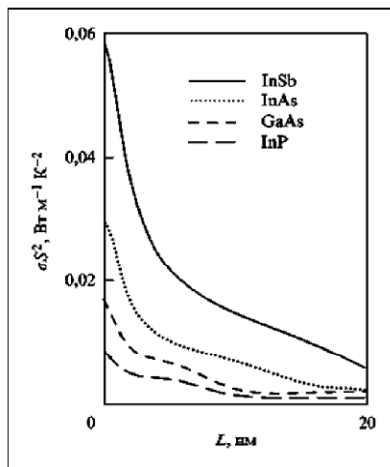


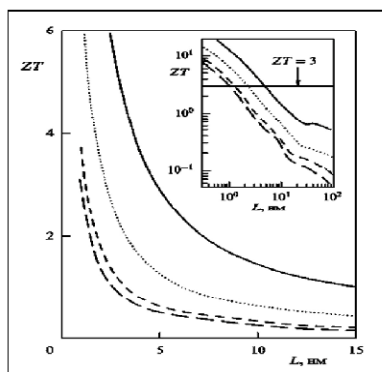
Рис.26. Теоретичні залежності коефіцієнта Зеебека ( $S$ ) від товщини КЯ з безмежними стінками для наноструктур PbS, PbSe, PbTe (а) та SnTe (б) [38]

## VI. Нанодроти

Нанодроти – нова сторінка у термоелектриці. Теоретичний аналіз продемонстрував можливості суттєвого зменшення теплопровідності із зменшенням діаметру яке зумовлює зростання  $ZT$  (рис. 27). На межі сегментів із нанодротів халькогенідів свинцю через значне зонне зміщення має місце обмеження руху носіїв, що зумовлює зростання  $S$  і  $ZT$ . Так, зокрема, для довжини сегменту НТНД n-PbSe/PbS  $\sim 3$  нм  $ZT = 4.4 - 3.7$ , а для p-PbSe/PbS –  $ZT = 4.4 - 6.2$  (довжина сегмента 4 нм і 2 нм). Для НТНД  $ZT$  – має осцилюючий характер і для діаметра 5 нм  $ZT$  становить 6.4 та 8.1, а структури PbSe/PbTe володіють ще кращими характеристиками через більшу анізотропію і меншу ефективну масу носіїв.



Залежність коефіцієнта потужності нанодроту від його товщини при оптимальному легуванні для чотирьох матеріалів АІІ-ВІV при кімнатній температурі. Видно, що при малих товщинах коефіцієнт потужності збільшується.



Граткова теплопровідність як функція товщини для нанодротів АІІ-ВІV. Жирні лінії відповідають дифузному розсіюванню фононів на межах дроту, тонкі - частково дзеркальному. На вкладці показано електронний внесок у теплопровідність.

Залежність розрахованої добротності  $ZT$  від товщини квантового дроту при дифузному розсіянні фононів на його межах для дротів АІІ-ВІV. На вкладці ріст  $ZT$  показано в логарифмічному масштабі.

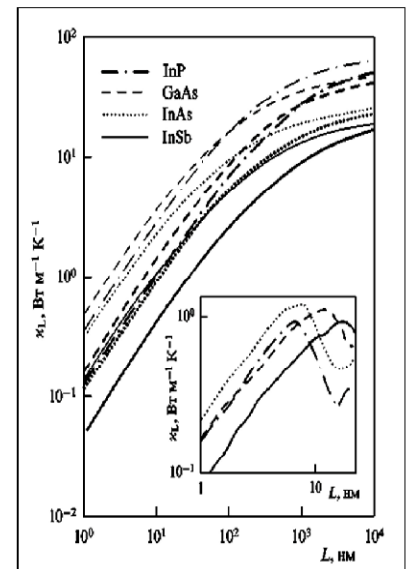


Рис. 27. Результати розрахунку термоелектричних параметрів квантових дротів на основі сполук ІІІ-ІV [44].

## VII. Надгратки квантових точок

Надгратка квантових точок (рис. 28) отримана у системі  $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$  методом МПЕ, товщиною 100 нм на  $\text{BaF}_2$  ( $1,8 \times 1,8 \text{ см}^2$ ) вказує на значне збільшення ZT. Зауважимо, що отримані значення добротності НГКГ є значно більшими ніж у легованих кристалах. Зауважимо, що для НГКГ  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x=98\%$ ,  $y=16\%$ )  $ZT=2$  при 300 К. [45]

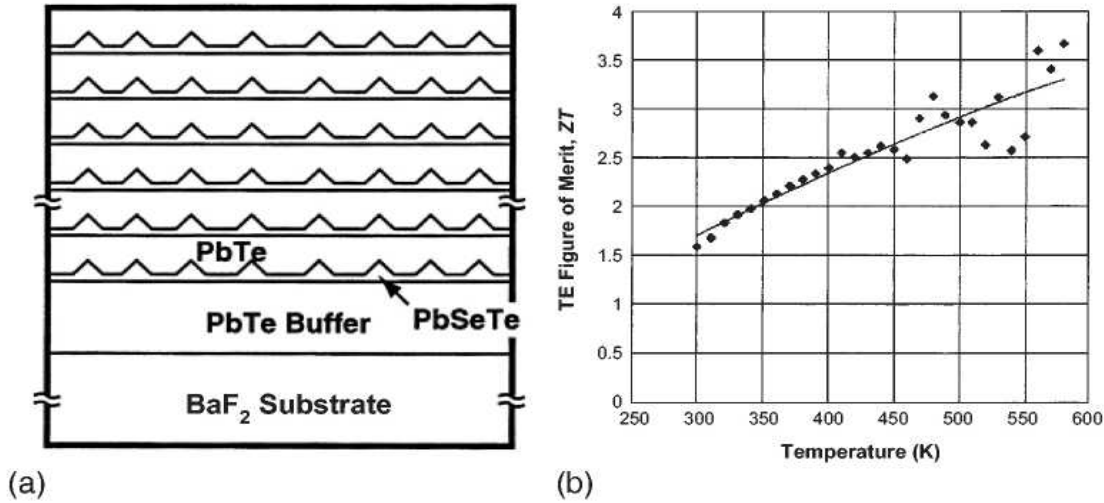


Рис. 28. Схематичне зображення НРКТ (а) і характеристична залежність добротності від температури для зразка НРКТ n-типу  $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$  (б) [45].

## VIII. Нанокompозити

Особливе місце серед нанотермоелектричних матеріалів займають композити. Це зумовлено тим, що формування періодичних структур не завжди є необхідним. Введення багатьох поверхонь у матеріал-господар дозволяє значно зменшити теплопровідність, а через фільтрацію носіїв та КРЕ збільшити S, що зумовлює зростання ZT. Наночастинки  $\sim 10$  нм значно зменшують величину теплопровідності (рис. 29) ніж у надгратках

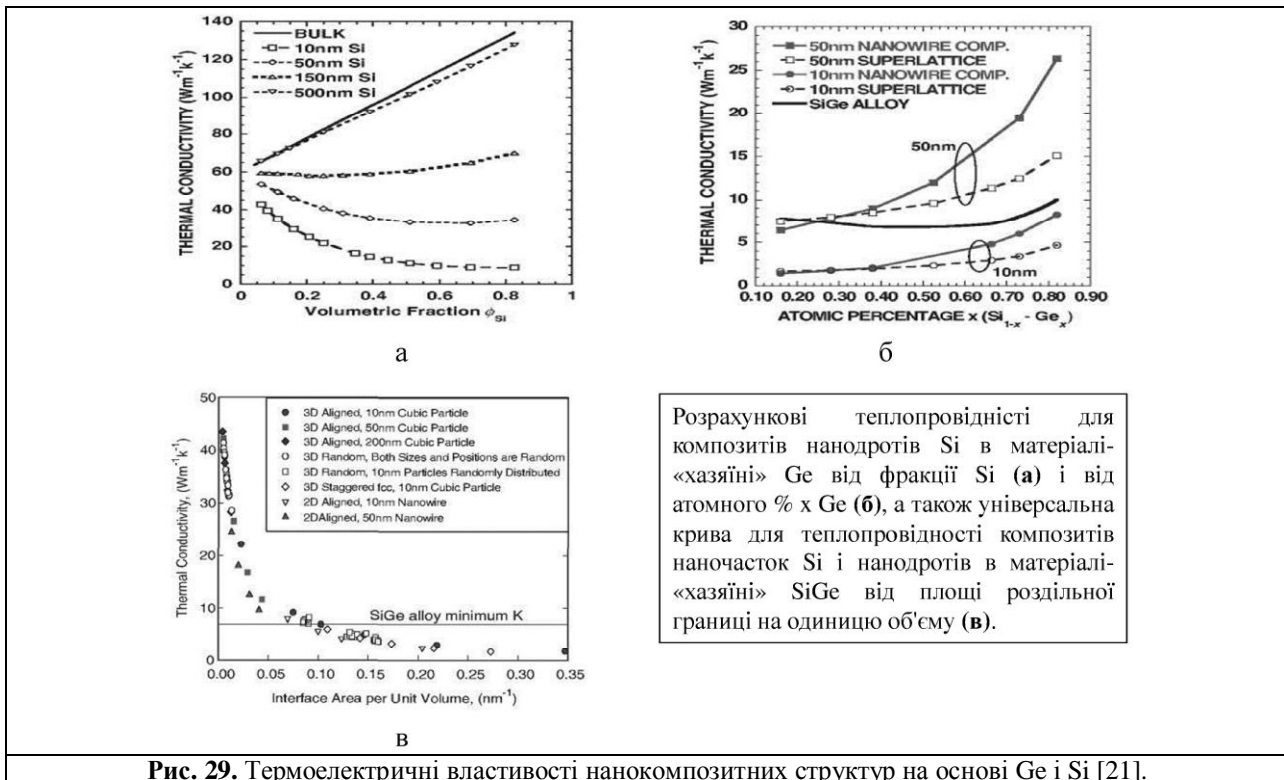
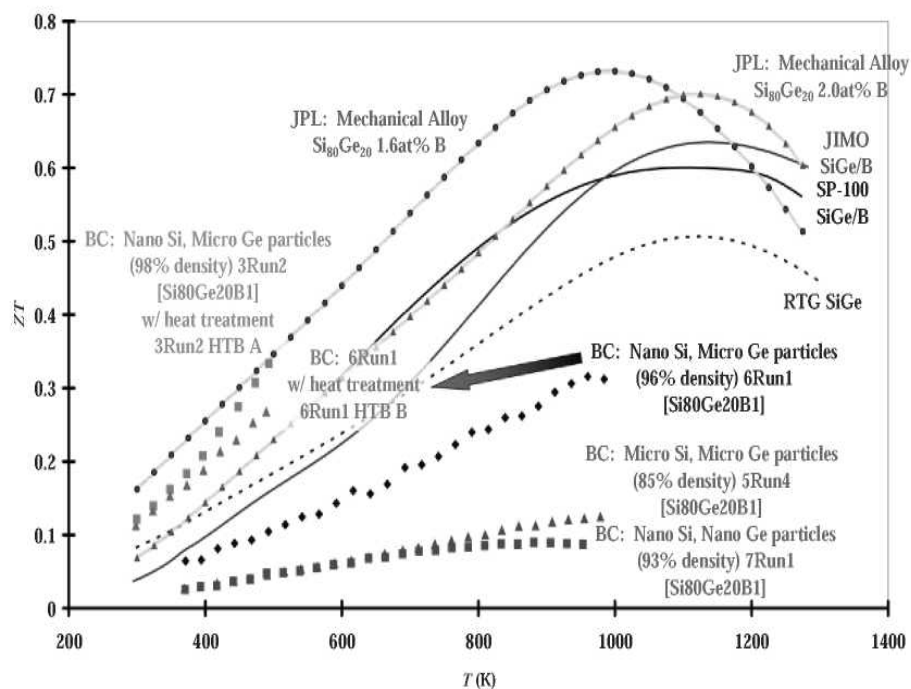


Рис. 29. Термоелектричні властивості нанокompозитних структур на основі Ge і Si [21].

SiGe, що замінює складну технологію. Тут визначальним є те, що короткохвильові фонони у нанокompозитах розсіюються на точкових дефектах, тоді як середньо- і довгохвильові – на наночастинках. Так зокрема виявлено значне розсіювання (коэф. роз.  $\sim 3$ ) яке характерне у PbTe із металічними частинками ErAs (збільшення ZT у 2 рази)  $\chi=(5-6)$  Вт  $m^{-1}K^{-1}$ . Нанокompозитні термоелектричні матеріали вже зараз використовуються при виконанні спеціальних задач.



**Рис. 30.** Графік залежності ZT від температури для зразка  $Si_{0.80}Ge_{0.20}B_{0.016}$  підготовленого гранулюванням (механічний сплав) в порівнянні з масивними матеріалами радіоізотопних термоелектричних генераторів (РТГ) SiGe, що тепер використовуються в польотах NASA і з двома тестовими зразками JMO і з кількома нанокompозитами, отриманими шляхом гарячого пресування наночастинки, підготовлених на основі методу мокрої хімії [45].

## ІХ. Задачі термоелектрики

- Створення нових матеріалів із низькою теплопровідністю та високою термоелектричною добротністю ZT
- Розробка теорії та технологій просторово-неоднорідних матеріалів: композитів та квантово-розмірних структур на основі надграток, квантових ям, квантових дротів, квантових точок.
- Популяризація термоелектрики, як перспективного виду альтернативної енергетики.

## Висновки і пропозиції

1. На базі експериментальних даних для термоелектричних властивостей квантово-розмірних структур показано, що у таких системах має місце різке зниження ґраткової теплопровідності, а також ріст коефіцієнта Зеебека.

2. Виходячи з теоретичних та експериментальних досліджень зафіксовано немонотонний осциляційний характер термоелектричної добротності квантово-розмірних напівпровідникових структур. При цьому значення термоелектричної добротності можуть досягати  $ZT = 8.1$ .

3. Для розуміння шляхів покращення термоелектричної добротності основна задача на сьогодні полягає у розробці теоретичних моделей впливу квантово-розмірних ефектів на електронну і фононну підсистему наноструктур.

4. Необхідною умовою досягнення бажаної термоелектричної добротності є розробка технології отримання наноструктур із заданим середнім розміром часток, розподілом їх за розмірами та густиною, які повинні підтримуватись як на етапі створення і обробки, так і протягом часу їх експлуатації.



Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185) та проектів ДФФД Державного агентства з питань науки інновації та інформації України (Ф54, Ф53.3).

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Лоп'ярко М.А.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] P.G. Shestakovskij. *Novye tehnologii* 12, 131 (2010).
- [2] A.B. Dmitriev, I.P. Zvjagin. *UFN* 180(8), 821 (2010).
- [3] T.M. Tritt, M.A. Subramanian. *MRS Bulletin* 31, 188 (2006).
- [4] Nanotehnologii i nanomateriali: peredovi dosjagnennja. *Zbirnik naukovih prac'* ( za zag. red. Zasluzhenogo dijacha nauki i tehniki Ukraїni, d.h.n., prof. Freїka D. M. (Vidavnictvo prikarpats'kogo nacional'nogo universitetu im. Vasilja Stefanika, Ivano-Frankivs'k, 2011).
- [5] V.I. Beljavskij. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. Fizika* 10, 92 (1998).
- [6] L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.* 63, 3230 (1993).
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gagna. *Adv. Mater* 19, 1043 (2007).
- [8] L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater Phys* 53, (16) 10493 (1996)
- [9] T.C. Harman, P.J. Taylor, D.L. Spears, M.P. Walsh. *Proa for the 18th Int. Conf. on Thermoelectric* (AIP, New York, 1999).
- [10] Venkatasubramania R. *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III* (Ed: TM Tritt) in *Semiconductors and Semimetals. Chapt. 4* San Diego: Academic CA 71, 175 (2001).
- [11] B. Yang, G. Chen. *Physics, and Materials Science for Thermoelectric Materials* (New York Kluwer Academic, Plenum Publisher, 2003).
- [12] T.E. Humphrey, M.F. O'Dwyer, H. Linke. *J. Phys. D: Appl Phys* 38, 2051 (2004).
- [13] Y.I. Ravich. *CRC «Handbook of Thermoelectrics»* (Ed. DM Rowe) ( New York: CRC Press, 1995).
- [14] T. Koga, X. Sun, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.* 73, 2950 (1998).
- [15] P.Y. Yu. M. Cardona. *Physics and Material Propertie.* - 3rd edition (Berlin, Springer, 2001).
- [16] T. Koga, X. Sim, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.* 75, 2438 (1999).
- [17] Y.-M. Lin, M.S. Dresselhaus, J.Y. Ying. *Advances in Chemical Engineering* (Ed: K. Ricci) (York: Academic, PA - Ch.5, 167 (2001).
- [18] S. Takaoka, K. Murase. *J. Phys. Soc Jpn* 54, 2250 (1985).
- [19] J. Heremans, C.M. Thrush, Y.-M. Lin, S. Cronin, Z. Zhang, M.S. Dresselhaus, J.F. Mansfield. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater Phys* 61, 2921 (2000).
- [20] J. Heremans, C.M. Thrush, D.T. Morelli, M.-C. Wu. *Phys. Rev. Lett.* 91, 076-804 (2003).
- [21] M.S. Dresselhaus, G. Ghen, M.I. Rang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren. *Adv. Mater* 19, 1043 (2007).
- [22] B.M. Askerov. *Jelektronyie javlinija perenosa v poloprivodnikah* (Nauka, Moskva, 1985).
- [23] V.N. Luckij, L.A. Kulik. *Pis'ma v ZhJeTF* 8, 133 (1968).
- [24] Ju.F. Komnik, V.V. Andrievskij, E.I. Buhsttab. *FTT* 12(11), 3266 (1970).
- [25] Ju.F. Ogrin, V.N. Luckij, R.M. Sheftal', M.U. Arifova, M.I. Elinson. *Radiotekhnika i jelektronika* 12, 748 (1967).
- [26] Ju.F. Komnik, E.I. Buhsttab. *ZhJeTF* 54(1), 63 (1968).
- [27] Ju.F. Komnik, E.I. Buhsttab, Ju.V. Nikitin. *FNT* 1(2), 243 (1975).
- [28] Ju.F. Komnik, E.I. Buhsttab. *Pis'ma v ZhJeTF* 6, 536 (1967).
- [29] Ju.F. Komnik, E.I. Buhsttab, Ju.V. Nikitin. *ZhJeTF* 60(2), 669 (1971).
- [30] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin. *Thin Solid Films* 423, 115 (2003).
- [31] E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin. *Applied Physics Letters* 80(15), 2690 (2002).
- [32] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin. *Institute of Physics Publishing. Nanotechnology* 14, 53 (2003).
- [33] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, A.V. Meriuts, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Appl Phys Lett* 86, 063103 (2005).
- [34] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, V.A. Volobuev, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Let.* 78(21), 3238 (2001).
- [35] I.K. Jurchishin, I.I. Chav'jak, Ju.V. Lisjuk, L.T. Harun. *Fizika i himija tverdogo tila* 11(4), 898 (2010).
- [36] D.M. Freїk, I.K. Jurchishin, Ju.B. Lisjuk, G.D. Mateik, O.R. Nadruga. *Fizika i himija tverdogo tila* 12(3), 650 (2011).

- [37] D.M. Freik, I.K. Jurchishin, V.M. Chobanjuk, R.I. Nikiruj, Ju.V. Lisjuk. *Sensorna elektronika ta mikrosistemni tehnologii* 2(8), 41 (2011).
- [38] D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, V.Yu. Potyak, Y.V. Lysiuk. *J. Mater. Res.* 27(8), (2012).
- [39] S. G. Ljubchenko. *Javishha perenosu i kvantovi rozmirni efekti v tonkih plivkah teleridu svincju ta vismutu ta strukturah na ih osnovi : avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. fiz.-mat. nauk : spec. 01.04.10 "Fizika napivprovodnikov ta dielektrikov"* (Harkiv, 2007).
- [40] A. Raab, R.T. Lechner, G. Springholz. *Physical review V* 67, 165321 (2003).
- [41] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhilovskaja. *Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh pljonok (Vishha shkola, L'vov, 1988).*
- [42] E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, T.V. Tavrina, S.G. Lyubchenko, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev, A.G. Fedorov, M.S. *Thin Solid Films* 493, 41 (2005).
- [43] M.S. Dresselhaus, J.P. Heremans. *Recent Developments in Low-Dimensional Material (Thermoelectric Handbook: Macro to Nano, ed by D.M. Rowe, CRC Pres, 2005).*
- [44] Mingo N. *Appl. Phys. Lett* 88, 149902 (2006).
- [45] T. C. Harman, M.P. Walsh, B.E. LaForge, G.W. Turner. *J. of Electronic Mater* 34(5), L19 (2005).

D.M. Freik, M.A. Lopyanko

## **Nanostructured Thermoelectric Materials: Challenges, Technologies, Properties (Review)**

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

A review the problems of thermoelectricity nanoscale materials. Attention is focused on the specifics of various processes in quantum dimensional structures (quantum wires, dots, wells), technology of their formation. The attention to research areas in order to achieve optimal values of parameters of thermoelectric nanostructures.

**Keywords:** nanostructures, thermoelectricity, quantum-size effects, nanotechnology.