

На правах рукописи

ПШЕНАЙ-СЕВЕРИН Дмитрий Александрович

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СТРУКТУР.

01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ – 2003

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников и наноэлектроники в Санкт-Петербургском государственном политехническом университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Ю. И. Равич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Л. П. Булат  
доктор физико-математических наук,  
профессор С. А. Немов

Ведущая организация: Российский государственный педагогический университет им А. И. Герцена,  
Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2003 г. в \_\_\_ час. \_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 в Санкт-Петербургском государственном политехническом университете по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая 29, \_\_\_ учебный корпус, аудитория \_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.229.01,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

И. А. Водоватов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Термоэлектрические преобразователи энергии применяются в качестве генераторов тока, охлаждающих устройств и детекторов тепловых потоков. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими видами преобразователей энергии: простотой конструкции, надежностью, отсутствием движущихся частей и необходимости использования вредных для окружающей среды хладагентов. Для более широкого практического использования термоэлектрических устройств необходимо стремиться к увеличению их коэффициента полезного действия и холодильного коэффициента, поэтому исследование материалов, позволяющих повысить эффективность термоэлектрического преобразования энергии, является актуальной задачей.

Использование для этой цели слоистых гетерофазных структур расширяет возможности управления параметрами получаемых термоэлектрических материалов. Во-первых, появляется возможность подбирать материалы слоев, варьировать соотношения их толщин, а также угол наклона слоев по отношению к градиенту температуры и направлению протекания тока. Это позволяет создавать материалы с искусственной анизотропией термоэлектрических свойств, термоэлектрическая эффективность которых может быть значительно выше, чем в кристаллах, обладающих естественной анизотропией. Исследования подобного рода структур проводились и ранее [1–3], однако, искусственно-анизотропные термоэлементы (ИАТЭ), составленные из слоев полупроводника и высокотемпературного сверхпроводника для температур порядка 80-120 К, резкая контрастность термоэлектрических параметров которых должна качественно изменить параметры оптимизации структуры, изучены не были.

Во-вторых, в области контакта двух полупроводниковых материалов с различными знаками легирования возникает р-п переход, барьерная термоэдс которого, как было показано в ряде исследований [4–6], может быть достаточно велика. Вместе с тем, в литературе встречаются утверждения [7], что термоэлектрическая эффективность устройств на неосновных носителях всегда много меньше, чем на основных. Поэтому представляется важным исследовать не только термоэдс, но и добротность структур с р-п переходом.

В-третьих, при уменьшении толщин слоев начинают проявляться квантово-размерные эффекты, приводящие, в частности, к увеличению плотности состояний на дне двумерных подзон размерного квантования. В работах Хикса и Дрессельхауз [8] пред-

лагалось использовать этот эффект для повышения термоэлектрической эффективности слоистых структур с квантовыми ямами. Однако, увеличение плотности состояний влечет за собой также и изменение подвижности носителей заряда. Влияние этого фактора на термоэлектрическую добротность ранее либо не принималось во внимание, либо учитывалось посредством численных расчетов для конкретного полупроводника [9]. Поэтому представляется важным и интересным теоретически исследовать влияние изменения подвижности на термоэлектрическую эффективность слоистых структур с квантовыми ямами в простой, но реалистичной модели, которая позволила бы провести расчеты в аналитической форме для произвольных параметров полупроводника.

Наконец, охлаждающий эффект можно получить при эмиссии электронов в слоистых структурах с вакуумными зазорами небольшой толщины, которые оказалось возможным создавать с помощью бурно развивающихся в последнее время технологий нанoeлектроники. Различные виды электронной эмиссии (термоэлектронная, автоэлектронная и эмиссия в промежуточной области электрических полей и температур) изучались и ранее [13–15], в том числе и с точки зрения преобразования энергии. Однако, за исключением одной работы [16], в которой были проведены численные расчеты, теоретически не исследовались условия, необходимые для получения охлаждающего эффекта при термоавтоэлектронной эмиссии в диапазоне температур ниже комнатной.

Таким образом, разнообразие эффектов, возникающих в слоистых гетерофазных структурах делает актуальным исследование их свойств для поиска новых эффективных термоэлектрических материалов.

### **Цель работы.**

1. Теоретически исследовать термоэлектрическую эффективность и чувствительность поперечного искусственно-анизотропного термоэлемента из слоев полупроводника и высокотемпературного сверхпроводника.
2. Провести теоретический расчет и оценку величины термоэлектрической добротности структуры с p-n переходом.
3. Изучить влияние изменения подвижности на термоэлектрическую эффективность слоистых структур с квантовыми ямами.
4. Провести теоретическое исследование охлаждающего эффекта при термоавтоэлектронной эмиссии и возможности получения заметного охлаждения при температурах ниже

комнатной.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Использование слоев полупроводника и высокотемпературного сверхпроводника в поперечном ИАТЭ полностью изменяет условия оптимизации добротности и чувствительности термоэлемента по сравнению со случаем слоев с нормальной проводимостью и позволяет приблизить эти показатели к максимально возможным для данного типа структур.

2. Термоэлектрическая добротность структуры с р-п переходом может быть на уровне лучших современных термоэлектриков, в которых  $ZT \sim 1$ , хотя и не может превышать единицы.

3. Уменьшение времени релаксации в слоистых структурах с квантовыми ямами по сравнению с объемным образцом полностью компенсирует увеличение добротности за счет роста плотности состояний.

4. Существует область электрических полей и работ выхода, в которой возможно получение заметного охлаждающего эффекта при термоавтоэлектронной эмиссии при температурах ниже комнатной.

**Научная новизна:** В диссертации впервые:

1. Получены выражения для термоэлектрической эффективности и чувствительности поперечного искусственно анизотропного термоэлемента из слоев полупроводника и высокотемпературного сверхпроводника и исследована зависимость этих величин от параметров слоистой структуры.

2. Получено выражение для термоэлектрической эффективности структуры с р-п переходом с учетом биполярной теплопроводности и показано, что величина добротности может быть на уровне лучших современных термоэлектриков, хотя и не выше.

3. Проведен аналитический расчет добротности слоистых структур с квантовыми ямами с учетом изменения времени релаксации при размерном квантовании для случаев рассеяния носителей на акустических фононах и близкодействующем потенциале примеси. Показано, что уменьшение времени релаксации полностью компенсирует увеличение добротности за счет роста плотности состояний.

4. Получено более простое аналитическое выражение для коэффициента Пельтье при термоавтоэлектронной эмиссии, по сравнению с имеющимися в литературе. Показано, что существует область электрических полей и работ выхода, в которой возможно получение

заметного охлаждающего эффекта в диапазоне температур ниже комнатной.

**Научная и практическая ценность работы.** Проведенный расчет термоэлектрической эффективности ИАТЭ со слоями из полупроводника и высокотемпературного сверхпроводника для температур 50-120 К показал, что использование сверхпроводниковых слоев позволяет приблизить добротность ИАТЭ к предельно возможной для термоэлементов данного типа. Это актуально в области низких температур, в которой существуют эффективные термоэлектрические материалы n-типа, а материалы p-типа обладают низкой добротностью, что понижает эффективность слоистого термоэлемента в целом.

Оценки термоэлектрической добротности структур с p-n переходом, в которых определяющую роль играют неосновные носители, показали что ее величина может быть на уровне лучших современных термоэлектриков.

Рассмотрение термоэлектрической эффективности слоистых структур с квантовыми ямами показало, что уменьшение времени релаксации полностью компенсирует увеличение добротности за счет роста плотности состояний, предсказанное Хиксом и Дрессельхауз [8]. Таким образом, для объяснения роста добротности в двумерных системах требуются дополнительные, существенно иные соображения по сравнению с высказанными в работе [8].

Исследование эффекта охлаждения при термоавтоэлектронной эмиссии показало, что для получения заметного охлаждения при температурах ниже комнатной необходимы материалы с работами выхода порядка 1 эВ, получить которые легче, чем материалы с работой выхода 0.3 эВ, требуемые для охлаждения в области комнатных температур при термоэлектронной эмиссии.

**Апробация результатов исследований.** Основные результаты исследований докладывались на I-ой Городской студенческой научной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой наноэлектронике (С-Пб., 1997), на VI и VIII межгосударственных семинарах "Термоэлектрики и их применение" (С-Пб., 1998, 2002), на I и III всероссийских молодежных научных конференциях по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (С-Пб., 1999, 2001), на Международной зимней школе по физике полупроводников (С-Пб. – Зеленогорск, 2003), а также на семинарах лаборатории физики термоэлементов ФТИ им. Иоффе (С-Пб.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 работ, включая 3 журнальных статьи, список которых приведен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы. Полный объем работы 114 страниц, в том числе 32 рисунка, 3 таблицы. Библиография составляет 82 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертации и формулируются цели и задачи исследования.

**Первая глава** содержит обзор литературы по всем четырем представленным в работе направлениям, посвященным исследованию термоэлектрических свойств искусственно анизотропного поперечного термоэлемента, структур с p-n переходом, слоистой структуры с квантовыми ямами, а также исследованию теплового эффекта при электронной эмиссии.

**Во второй главе** проводится расчет добротности поперечного слоистого ИАТЭ (рис. 1), а также чувствительности поперечного датчика тепловых потоков на его основе. Как показали расчеты [2], в таких слоистых искусственно анизотропных термоэлементах оптимальное значение поперечной добротности достигается при выборе в качестве материалов слоев высококачественных полупроводников n- и p-типа, обладающих существенно различающимися электро- и теплопроводностями. Для низких температур 50-120 К разработаны полупроводниковые материалы n-типа на основе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , обладающие высокой термоэлектрической эффективностью. Однако все имеющиеся полупроводники p-типа существенно уступают им по величине добротности. Использование низкоэффективного материала для одного из слоев понижает характеристики системы, как и в продольном термоэлементе. Поэтому вместо полупроводника p-типа используют металлические слои [2] по аналогии с пассивной металлической ветвью обычного термоэлемента. Расчет эффективных кинетических коэффициентов и добротности такого поперечного ИАТЭ по методу, изложенному в [2], приводится в первой части данной главы, поскольку он необходим для последующего сравнения со случаем искусственно анизотропного термоэлемента, составленного из полупроводниковых и сверхпроводящих слоев. Сначала тензоры эффективных кинетических коэффициентов рассчитывались в системе координат, связанной с плоскостями слоев ( $x_0 y_0$  на рис. 1), затем, после преобразования поворота на угол  $\phi$ , были получены термоэлектрические коэффициенты в осях  $x y$ , связанных с гранями образца.

После этого была найдена термоэлектрическая эффективность поперечного ИАТЭ:

$$Z_a = \frac{\alpha_{xy}^2}{\rho_{xx} \kappa_{yy}}, \quad (1)$$

где  $\alpha_{xy}$ ,  $\kappa_{yy}$  и  $\rho_{xx}$  – соответствующие компоненты тензоров термоэдс, теплопроводности и удельного сопротивления слоистой структуры.

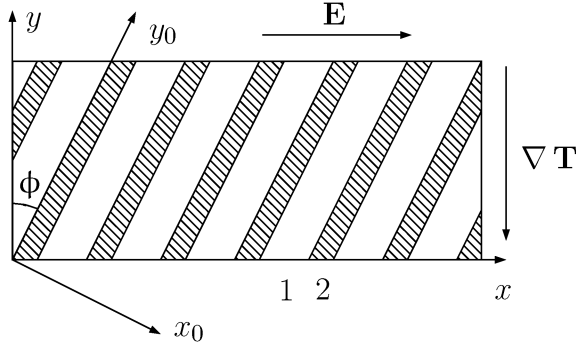


Рис. 1: Искусственно анизотропный слоистый термоэлемент из материалов 1 и 2.  $x_0 y_0$  – главные оси слоистой структуры,  $x y$  – оси, связанные с гранями образца,  $\nabla T$  – градиент температуры,  $\mathbf{E}$  – напряженность электрического поля,  $\phi$  – угол наклона слоев.

неудобства при практической реализации термоэлемента.

В сверхпроводящей ВТСП керамике коэффициенты термоэдс и удельного сопротивления равны нулю, а теплопроводность определяется фононной составляющей. Поэтому при замене металлических слоев сверхпроводниковыми вычисления по ранее полученным формулам приводят к неопределенностям и расчет термоэлектрической добротности слоистой среды необходимо провести заново. Во второй части данной главы такой расчет был проведен и в результате получены следующие формулы для термоэлектрической эффективности поперечного ИАТЭ со слоями из полупроводника (индекс 1) и сверхпроводника (индекс 2):

$$Z_a = Z_1 \frac{\kappa^* (1+n)^2}{(\kappa^* + n)(1 + Z_1 T)(n \kappa^* + 1 + Z_1 T)(\kappa^* + n)(\text{ctg}^2 \phi + K_\kappa)}, \quad (2)$$

где

$$K_\kappa = \frac{\kappa^* (1+n)^2}{(\kappa^* + n)(n \kappa^* + 1 + Z_1 T)}. \quad (3)$$

В этих выражениях  $Z_1 = \alpha_1^2 / \kappa_1 \rho_1$  – добротность полупроводникового материала,  $\kappa^* = \kappa_2 / \kappa_1$  – отношение коэффициентов теплопроводности сверхпроводника и полупроводника.

Анализ формул, полученных для случая металлических слоев, позволяет оптимизировать добротность поперечного термоэлемента по величине отношения толщин слоев  $n$  и по углу наклона слоев  $\phi$ . Оценки, проведенные для слоистой структуры  $n\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}/\text{Ag}$ , показали, что при оптимальном угле зависимость добротности от отношения толщин слоев имеет пологий максимум при  $n = 1$ , однако, величина оптимального угла при этом близка к  $90^\circ$  (составляет  $83^\circ$ ), что может создать



Анализ термоэлектрической эффективности для этого случая показал, что замена металлических слоев сверхпроводящими приводит к качественному изменению параметров оптимизации добротности ИАТЭ: оптимизация как по отношению толщин слоев, так и по углу наклона невозможна, а величина термоэлектрической эффективности растет при уменьшении толщин сверхпроводящих слоев и увеличении угла наклона  $\phi$ . Ограничением в данном случае служит только появление краевых эффектов из-за конечности размеров образца. Для сравнения со случаем металлических слоев были рассмотрены материалы со слоями из  $n\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  и висмутовой ( $\kappa = 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) либо иттриевой ( $\kappa = 4 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) ВТСП керамики при температуре 80 К. Сравнение добротностей ИАТЭ со слоями  $n\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}/\text{Ag}$  и  $n\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}/\text{ВТСП}$  керамика показали, что использование слоев сверхпроводника в искусственно анизотропных материалах позволяет существенно, в 2-3 раза, повысить термоэлектрическую добротность  $Z_a$  и приблизить ее к добротности полупроводникового материала  $Z_1$ , которая является предельно возможной в материалах данного типа. При этом сверхпроводник должен обладать возможно более высокой фононной теплопроводностью.

В последней части данной главы проведен расчет чувствительности  $W_a$  поперечного датчика малых тепловых потоков на основе ИАТЭ со слоями полупроводника и сверхпроводника, а также сравнение со случаем металлических прослоек. Анизотропную чувствительность удалось оптимизировать по углу наклона слоев. В случае металлических прослоек возможна оптимизация чувствительности также и по отношению толщин слоев. Если сравнивать максимально возможные значения чувствительностей, то в случае металлических прослоек  $W_a$  достигает значения  $0.51 \alpha_1/2 \kappa_1$ , а в случае ВТСП-прослоек –  $0.84 \alpha_1/2 \kappa_1$ , т.е. примерно в полтора раза выше и приближается к своему предельному значению  $\alpha_1/2 \kappa_1$ . Однако, при этом отношения толщин металлических и полупроводниковых слоев очень мало ( $n \approx 0.006$ ) и может быть неудобно для реализации. Для практически более удобных отношений толщин слоев  $n = 0.1$ , величины чувствительности поперечного датчика со сверхпроводящими прослойками в 2–3 раза выше, чем с металлическими.

**В третьей главе** проведен расчет термоэлектрической эффективности слоистой структуры с р-п переходом. Методика вычисления термоэдс р-п перехода во многом аналогична используемой для расчета барьерной фотоэдс. Записав диффузионное уравнение для квазинейтральных областей вблизи перехода и решив его, используя соответствующие граничные условия, учитывающие наличие градиента температур, можно получить

стационарное пространственное распределение концентрации неосновных носителей. После вычисления плотностей токов электронов и дырок, термоэдс определяется из условия равенства нулю полного тока через диод. Вычисления проводились в рамках диодной теории в предположении применимости невырожденной статистики носителей заряда. В результате было получено следующее выражение для термоэдс:

$$U = \frac{k_0}{e} \frac{D_p p_n - D_n n_p}{D_p p_n / L_p + D_n n_p / L_n} \left( 3 + \frac{\varepsilon_g}{k_0 T} \right) \frac{dT}{dx}, \quad (4)$$

где  $k_0$  – постоянная Больцмана,  $D_{n(p)}$  и  $L_{n(p)}$  – коэффициенты диффузии и средние диффузионные длины электронов и дырок,  $p_n$  ( $n_p$ ) – концентрации неосновных носителей заряда,  $\varepsilon_g$  – ширина запрещенной зоны, а  $dT/dx$  – градиент температуры.

Как видно из (4), термоэдс отсутствует в полностью симметричном переходе, а ее знак определяется, наряду со знаком градиента температуры, также и видом асимметрии перехода. Это, в частности, приводит к тому, что в слоистой р-п-р-п структуре термоэдс последовательно включенных п-р и р-п переходов складывается, что согласуется с [6].

Поскольку асимметрия р-п перехода очень важна с точки зрения получения высоких термоэдс, наиболее интересен случай резко асимметричного перехода, довольно часто встречающийся на практике. Пусть, например, более сильно легирована р-область, т.е. выполняются неравенства  $p_p \gg n_n$  и, следовательно,  $p_n \gg n_p$ . В этом случае напряжение термоэдс на переходе положительно при  $dT/dx > 0$ . Если считать, что температура изменяется в основном в области размером  $l_{eff}$  вблизи перехода, то  $dT/dx = \Delta T / l_{eff}$ . Тогда коэффициент термоэдс в соответствие с (4) равен

$$\alpha = \frac{k_0}{e} (3 + \varepsilon_g^*) a, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_g^* = \varepsilon_g / k_0 T$ , а геометрический фактор  $a = L_p / l_{eff}$ .

Для получения больших значений  $\alpha$  необходимо стремиться к увеличению геометрического параметра  $a$  в р-п переходе, чтобы изменение температуры приходилось в основном на область порядка  $L_p$  вблизи перехода. Для это р-область должна быть тонкой или обладать высокой теплопроводностью.

Безразмерная термоэлектрическая эффективность образца с р-п переходом выражается через коэффициент термоэдс, сопротивление и теплопроводность диода. Сопротивление перехода можно найти, линеаризовав выражение для плотности тока через диод и принимая во внимание тот факт, что основное сопротивление диода приходится на обедненную область. При вычислении теплопроводности надо учесть, что область барьера не

создает препятствия для переноса тепла, поскольку полная теплопроводность содержит фононную составляющую  $\kappa_{ph}$  и разность температур в основном приходится на сравнительно большие нейтральные области. При вычислении электронной теплопроводности  $\kappa_e$  надо принять во внимание также и биполярную составляющую, поскольку вкладом неосновных носителей в перенос в данном случае пренебречь нельзя. Используя известное из кинетической теории выражение для  $\kappa_e$  при рассеянии на акустических фононах, было получено выражение для безразмерной термоэлектрической добротности р-п перехода. Предполагая, что подвижности электронов и дырок одного порядка, из неравенства  $p_n \ll n_n$  получим соотношение для электропроводностей дырок и электронов  $\sigma_p \ll \sigma_n$ . Используя это, выражение для добротности р-п перехода можно записать в виде

$$ZT = \frac{(3 + \varepsilon_g^*)^2 a}{(4 + \varepsilon_g^*)^2 + 2 \frac{\sigma_n}{\sigma_p} + \frac{\kappa_{ph}}{(k_0/e)^2 T \sigma_p}}. \quad (6)$$

Если биполярная теплопроводность является основной компонентой теплопроводности, то первый член в знаменателе (6) главный, и безразмерная термоэлектрическая добротность  $ZT$  по порядку величины равна единице, т.к.  $\varepsilon_g^* \gg 1$ . Это позволяет сделать вывод, что добротность системы с р-п переходами может быть на уровне лучших современных термоэлектриков, в которых  $ZT \sim 1$ . И, хотя  $ZT$ , как видно из (6), не может быть больше единицы, утверждение о том, что добротность термоэлектрических устройств на неосновных носителях всегда много меньше, чем на основных [7], является слишком пессимистическим.

**Четвертая глава** посвящена теоретическому исследованию влияния изменения подвижности на термоэлектрическую эффективность многослойных структур с квантовыми ямами. В первой части главы проводится расчет времени релаксации в двумерной системе в приближении стандартного (изотропного параболического) закона дисперсии носителей для случаев рассеяния на акустических фононах и близкодействующем потенциале примеси.

При расчете времени релаксации в случае рассеяния на акустических фононах последние считаются не подверженными влиянию неоднородности, вызывающей появление квантовых ям для электронов. В случае достаточно узкого слоя, представляющего собой квантовую яму, все носители находятся вблизи дна нижней двумерной подзоны размерно квантованного спектра электронов. Вычисления вероятности рассеяния производится по методу деформационного потенциала. В квантовой яме волновую функцию электрона

можно записать в виде

$$\psi_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi z}{a} \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i \mathbf{k}_{\parallel} \cdot \boldsymbol{\rho}}, \quad (7)$$

где  $\mathbf{k}_{\parallel}$  – волновой вектор электрона в плоскости слоя,  $\boldsymbol{\rho}$  – составляющая радиуса вектора  $\mathbf{r}$  в плоскости ямы,  $z$  – координата в направлении, перпендикулярном плоскости,  $a$  – толщина ямы, а  $S$  – площадь слоя.

Вычисления матричного элемента перехода электрона между состояниями с волновыми векторами  $\mathbf{k}_{\parallel}$  и  $\mathbf{k}'_{\parallel}$  с участием фонона с волновым вектором  $\mathbf{q}$  дали следующее выражение

$$M_{\mathbf{k}_{\parallel} \mathbf{k}'_{\parallel} \pm \mathbf{q}_{\parallel}} = M Y^{\pm}(q_z), \quad (8)$$

в котором знак  $+$ ( $-$ ) соответствует поглощению (испусканию) фонона,  $M$  – обычный матричный элемент, возникающий в теории деформационного потенциала для трехмерного случая, а  $Y^{\pm}(q_z)$  – интеграл по переменной  $z$ , равный

$$Y^{\pm}(q_z) = \frac{2}{a} \int_0^a \sin^2 \left( \frac{\pi z}{a} \right) e^{\pm i q_z z} dz = \frac{\sin x e^{\pm i \pi x}}{\pi x (1 - x^2)}, \quad (9)$$

$$x = \frac{a}{2\pi} q_z.$$

После интегрирования по волновым векторам фононов было получено выражение для времени релаксации в двумерном случае:

$$\tau_{2D}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} 2 |M|^2 V g_{2D} X, \quad (10)$$

где введена двумерная плотность электронных состояний без учета спинового вырождения, равная  $g_{2D} = m^*/2\pi \hbar^2$ , а  $X$  – величина, получающаяся из (9) интегрированием по  $x$ :

$$X = \int_{-\infty}^{\infty} |Y^{\pm}(q_z)|^2 \frac{dq_z}{2\pi} = \frac{3}{2a}. \quad (11)$$

Полученное выражение для  $\tau_{2D}$  после подстановки известного выражения для матричного элемента  $M$  совпадает с имеющимся в литературе [10]. Используя хорошо известное выражение для времени релаксации в объемном образце  $\tau_{3D}$ , можно найти отношение времен релаксации:

$$\frac{\tau_{2D}}{\tau_{3D}} = \frac{2ka}{3\pi}. \quad (12)$$

Из этого выражения видно, что в размерно-квантованном слое время релаксации, пропорциональное малой толщине  $a$ , существенно меньше, чем в объемном кристалле.

Во второй части данной главы расчет времени релаксации проводится для рассеяния на близкодействующем потенциале примеси. Рассеяние на потенциале подобного типа происходит во многих термоэлектрических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью (например, в РbTe), в которых рассеяние на кулоновском потенциале малоэффективно и электроны рассеиваются главным образом на внутренней части потенциала примесных атомов. Для этого случая волновая функция электрона должна быть записана с учетом блоховской амплитуды, а интегрирование при вычислении матричного элемента проводится по малой области действия примесного потенциала порядка постоянной решетки. При равномерном распределении примесных атомов по объему квантовой ямы с концентрацией  $n_I$ , время релаксации может быть записано в виде

$$\tau_{2D}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} |C|^2 n_I g_{2D} \frac{3}{2} a^{-1}, \quad (13)$$

где  $C$  – матричный элемент потенциала взаимодействия, взятый по блоховским волновым функциям.

Сравнение полученного выражения со временем релаксации в объемном образце снова дает отношение (12). Таким образом, и для этого механизма рассеяния время релаксации в образце с квантовыми ямами меньше, чем в трехмерном случае.

Полученные выражения для времени релаксации используются затем для расчета кинетических коэффициентов и термоэлектрической добротности образца с квантовыми ямами. При этом оказывается, что уменьшение времени релаксации, пропорциональное толщине квантовой ямы, полностью компенсирует эффект повышения термоэлектрической эффективности за счет роста плотности состояний на дне двумерных подзон размерного квантования. Выражение для добротности слоистой структуры с квантовыми ямами оказывается равным

$$Z_{2D} T = \frac{(2 F_1(\mu_{2D}^*) - \mu_{2D}^* F_0(\mu_{2D}^*))^2}{\frac{3\pi^2 \hbar^3 F_0(\mu_{2D}^*) \kappa_{ph}}{2k_0 (k_0 T)^2 \sqrt{2m^* k_0 T} \tau_0} + (3 F_2(\mu_{2D}^*) F_0(\mu_{2D}^*) - 4 F_1^2(\mu_{2D}^*))}, \quad (14)$$

где  $\mu_{2D}^*$  – химпотенциал в единицах  $k_0 T$ ,  $F_\nu(\mu_{2D}^*)$  – интеграл Ферми,  $\kappa_{ph}$  – фононная составляющая теплопроводности,  $m^*$  – эффективная масса электрона,  $\tau_0$  – коэффициент пропорциональности в энергетической зависимости времени релаксации в объемном образце:  $\tau_{3D} = \tau_0 (\varepsilon/k_0 T)^r$ . Это выражение полностью совпадает по виду с выражением для добротности в объемном образце, в котором, однако химпотенциал отсчитывается от

дна зоны проводимости, а не от дна нижней подзоны размерного квантования. Если теперь считать, что фононная теплопроводность не изменяется по сравнению с объемным образцом и выбрать величину химпотенциала из условия максимума  $ZT$ , то и величины добротностей в обоих случаях будут равны.

Таким образом, расчет добротности, учитывающий изменение времени релаксации в двумерных системах по сравнению с трехмерными показал, что идея о возможности повышения термоэлектрической эффективности в форме, представленной Хиксом и Дрессельхауз [8], лишена основания. Требуются дополнительные, существенно иные соображения (например, учет неупругости рассеяния [11], изменения фононной теплопроводности [12] и др.), чтобы сохранить такую возможность.

**В пятой главе** производится расчет охлаждающего эффекта (коэффициента Пельтье) при термоавтоэлектронной эмиссии, которая возникает при приложении к образцу электрического поля в области температур, в которой термоэлектронная эмиссия еще относительно мала. В электрическом поле ступенчатый потенциальный барьер на границе твердое тело – вакуум переходит в треугольный. При учете сил изображения его форма становится более плавной, а высота уменьшается, и электроны получают возможность туннелировать сквозь него. Изменение высоты барьера составляет

$$\Delta\phi = \sqrt{e^3 E},$$

где  $e$  – заряд электрона, а  $E$  – напряженность электрического поля.

Расчет плотности электрического тока и потока тепла был проведен с учетом коэффициента прозрачности барьера, полученного Нордгеймом [14]. Вычисления проводились с помощью разложения функции распределения Ферми в ряд по экспонентам и последующего почленного интегрирования. При этом считалось, что химпотенциал  $\mu \gg k_0 T$ , что имеет место в металле или сильнолегированном полупроводнике. Для сходимости интегралов необходимо было также выполнение условия

$$\nu = \frac{2 k_0 T \sqrt{2 m \phi}}{\hbar e E} < 1, \quad (15)$$

где  $m$  – масса электрона, а  $\phi$  – работа выхода.

Полученные ряды удалось свернуть, используя разложение для  $\csc \pi \nu$ . В результате для коэффициента Пельтье было получено следующее выражение

$$\Pi = \frac{k_0 T}{e} \pi \operatorname{ctg} \pi \nu. \quad (16)$$

Из выражения (16) видно, что при  $\nu = 0.5$  знак коэффициента Пельтье изменяется, и нагревание сменяется охлаждением. Таким образом, область, в которой будет происходить охлаждение, определяется условием

$$\nu > 0.5. \quad (17)$$

Далее была проведена оценка допустимого диапазона полей и работ выхода для получения охлаждения при температуре 250К. Этот диапазон ограничивается, во-первых, условиями (17) и (15). Существование ненулевого барьера на границе с вакуумом требует, чтобы

$$\Delta\phi < \phi. \quad (18)$$

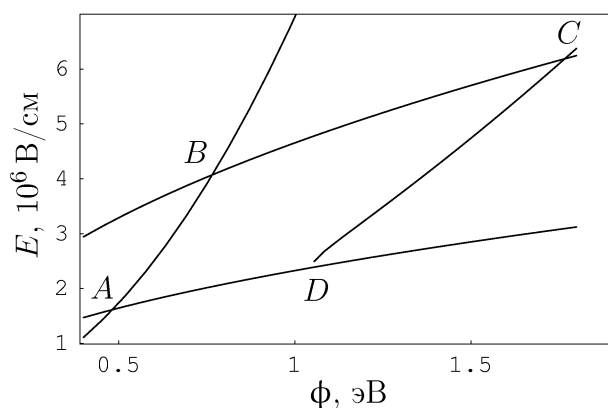


Рис. 2: Допустимые значения полей и работ выхода для охлаждения при 250К. Граничные линии  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  и  $DA$  отвечают неравенствам (18), (17), (19) и (15) соответственно.

получения заметного охлаждающего эффекта при температуре ниже комнатной работа выхода материала должна быть порядка 1 эВ, что заметно выше, чем 0.3 эВ, необходимые в случае термоэлектронной эмиссии [15]. Оценки коэффициента Пельтье в рассматриваемом диапазоне параметров дали значения  $\Pi/T$  порядка 200 мкВ/К и выше, т.е. на уровне лучших полупроводниковых термоэлектрических материалов.

В заключительной части главы аналитические расчеты, описанные выше, были подкреплены компьютерными, в которых использовалось более точное выражение для коэффициента прозрачности барьера, позволившее отказаться от ограничения (15). Численные расчеты подтвердили вывод о возможности получения заметного охлаждающего эффекта в указанном диапазоне полей и работ выхода, а также позволили уточнить область применимости полученных аналитических формул.

Кроме того, в реальном устройстве ток термоэлектронной эмиссии должен быть достаточно велик [15]

$$j > 1 \text{ А/см}^2, \quad (19)$$

что накладывает дополнительное ограничение на диапазон значений работ выхода и электрических полей. Совместное решение этих четырех неравенств представлено на рис. 2. Расчеты показали, что в случае термоавтоэлектронной эмиссии для

**В заключении** диссертации сформулированы основные результаты и выводы работы:

1. Проведен расчет термоэлектрической эффективности и чувствительности поперечного искусственно анизотропного термоэлемента из слоев полупроводника и высокотемпературного сверхпроводника для температур 50-120 К. Анализ полученных выражений показал, что использование слоев ВТСП полностью меняет условия оптимизации структуры по сравнению с гетерофазным материалом из полупроводниковых и металлических слоев, а также позволяет приблизить добротность и чувствительность ИАТЭ к предельно возможным для данного типа структур.

2. Получено выражение для термоэлектрической добротности структуры с p-n переходом с учетом биполярной теплопроводности, анализ которого позволяет сделать вывод, что безразмерная термоэлектрическая добротность подобных структур может быть на уровне лучших современных термоэлектриков, хотя и не может превышать единицы.

3. Проведен аналитический расчет времени релаксации, кинетических коэффициентов и добротности слоистых структур с квантовыми ямами при рассеянии на акустических фонах и близкодействующем потенциале примеси. Уменьшение времени релаксации в двумерных системах по сравнению с трехмерными полностью компенсирует повышение добротности за счет роста плотности состояний, предсказанное Хиксом и Дрессельхауз [8]. Таким образом, требуются дополнительные, существенно иные соображения для объяснения роста добротности в квантоворазмерных структурах по сравнению с высказанными в работе [8].

4. Получено выражение для коэффициента Пельтье при термоавтоэлектронной эмиссии. Анализ охлаждающего эффекта при термоавтоэлектронной эмиссии показал, что заметное охлаждение при температурах ниже комнатной возможно в диапазоне работ выхода порядка 1 эВ.

#### **Список цитированной литературы:**

- [1] Геращенко О. А., Иорданишвили Е. К., Гудкин Т. С., Фискинд Е. Э., Погурская Ж. Л. // ИФЖ – 1978 – т. 35 – с. 229
- [2] Бабин В. П., Гудкин Т. С., Дашевский З. М., Дудкин Л. Д., Иорданишвили Е. К., Кайданов В. И., Коломоец Н. В., Нарва О. М., Стельбанс Л. С. // ФТП – 1974 – т. 8 – с. 748



- [3] Снарский А. А., Пальти А. М., Ащеулов А. А. // ФТП – 1997 – т. 31 – с. 1281
- [4] Стафеев В. И. // ФТТ – 1960 – т. 11 – с. 438
- [5] Лукишер Э. М., Коломоец Н. В. // ФТП – 1973 – т. 7 – с. 172
- [6] Балмуш И. И., Дашевский Э. М., Касиян А. И. *Термоэлектрические эффекты в многослойных полупроводниковых структурах.* // Кишинев: ШТИИИИЦА, 1992
- [7] Bullis W. M. // J. Appl. Phys. – 1962 – v. 34 – p. 1648
- [8] Hicks L. D., Dresselhaus M. S. // Phys. Rev. B – 1993 – v. 47 – p. 12727
- [9] Broido D. A., Reinecke T. L. // Appl. Phys. Lett. – 1997 – v. 21 – p. 2834
- [10] Ridley B. K. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982 – v. 15 – p. 5899
- [11] Ivanov Yu. V., Vedernikov M. V., Ravich Yu. I. // JETP Letters – 1999 – v. 69 – p. 317
- [12] Balandin A., Wang K. L. // J. Appl. Phys. – 1998 – v. 84 – p. 6149
- [13] Ансельм А. И. *Термоэлектронный вакуумный термоэлемент.* // С.-Пб.: АН СССР, 1951
- [14] Елинсон М. И., Васильев Г. Ф. *Автоэлектронная эмиссия.* // М., 1958
- [15] Mahan G. D. // J. Appl. Phys. – 1994 – v. 76 – p. 4362
- [16] Hishinuma Y., Geballe T. H., Mozyzhes B. Y., Kenny T. W. // Appl. Phys. Lett. – 2001 – v. 78 – № 7 – p. 2572

**По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Пшеная-Северин Д. А., Равич Ю. И., Ведерников М. В. Искусственно анизотропный термоэлектрический материал с полупроводниковыми и сверхпроводящими слоями. // ФТП – 2000 – т. 34 – № 10 – с. 1265–1269.
2. Равич Ю. И., Пшеная-Северин Д. А. Термоэлектрическая добротность р-п перехода. // ФТП – 2001 – т. 35 – № 10 – с. 1214–1218.
3. Пшеная-Северин Д. А., Равич Ю. И. Расчет подвижности и термоэлектрической эффективности многослойных структур с квантовыми ямами. // ФТП – 2002 – т. 36 – № 8 – с. 974–980.

4. Пшеная-Северин Д. А., Равич Ю. И. Искусственно анизотропные термоэлектрические материалы, состоящие из полупроводниковых и сверхпроводниковых слоев. // Тез. докл. I-я Городская студенческая научная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой наноэлектронике. – С-Пб.: СПбГТУ, 1997. – с. 53–54.
5. Пшеная-Северин Д. А., Равич Ю. И. Влияние подвижности на термоэлектрическую эффективность многослойных структур с квантовыми ямами. // Сб. докл. VI межгосударственный семинар "Термоэлектрики и их применение" – С-Пб.: ФТИ им. Иоффе, 1998. – с. 11–14.
6. Пшеная-Северин Д. А., Равич Ю. И. Искусственно анизотропные термоэлементы, состоящие из полупроводниковых и сверхпроводящих слоев // Сб. докл. VI межгосударственный семинар "Термоэлектрики и их применение" – С-Пб.: ФТИ им. Иоффе, 1998. – с. 203–207.
7. Пшеная-Северин Д. А., Равич Ю. И. Изменение подвижности в структурах с квантовыми ямами и его влияние на термоэлектрическую эффективность. // Тез. докл. Всероссийская молодежная научная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. – С-Пб.: СПбГТУ, 1999. – с. 85.
8. Zakhidov A. A., Ravich Yu. A., Pshenay-Severin D. A. Thermopower enhancement and optimal ZT in p-n-junction arrays. // Proc. Int. Conf. Thermoelectrics. – Baltimor, USA, 1999. – с. 193–197.
9. Пшеная-Северин Д. А., Равич Ю. И. Исследование влияния уменьшения подвижности в структурах с квантовыми ямами на термоэлектрическую эффективность. // Тез. докл. Третья всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. – С-Пб.: СПбГТУ, 2001. – с. 44.
10. Пшеная-Северин Д. А., Равич Ю. И., Куница О. А. Эффект охлаждения при термоавтоэлектронной эмиссии. // Сб. докл. VIII межгосударственный семинар "Термоэлектрики и их применение" – С-Пб.: ФТИ им. Иоффе, 2002 – с. 24–29.
11. Пшеная-Северин Д. А. Эффект охлаждения при термоавтоэлектронной эмиссии. // Сб. тез. докл. Международная зимняя школа по физике полупроводников. Научные сообщения молодых ученых. – С-Пб. – Зеленогорск, 2003 – с. 10–11.