

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖУНІВЕРСИТЕТ ІМ. ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

На правах рукопису

Закордонць Володимир Савич

ГРАНИЧНА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА ДОБРОТІСТЬ  
КРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

ТЕРНОПІЛЬ - 1996

537.226

№ 36.645

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00757310 (N)

Дисертацією є рукопис  
Робота виконана в Інституті теоретичної фізики  
та Чернівецькому держуніверситеті ім. Ю. Федьковича

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук,  
професор ЛОГВІНОВ Георгій Миколайович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор МЕЛЬНИЧУК Степан Васильович  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент ДІДОРА Тарас Дмитрович

Провідна установа: Кафедра теоретичної фізики  
Харківського державного університету  
(м. Харків)

Захист відбудеться "20" грудня 1996р. о 15 год. на  
засіданні спеціалізованої вченої ради Д07.01.06  
Чернівецького державного університету ім. Ю. Федьковича.

Адреса: 274012, м. Чернівці, вул.Коцюбинського, 2.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці  
Чернівецького держуніверситету (вул. Лесі Українки, 23).

Автореферат розісланий "19" листопада 1996р

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Курганецький М.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми.

Досягнення в області технології і теорії напівпровідників забезпечили фундамент для успішного розвитку термоелектричної енергетики, а постійно зростаючі потреби в автономних джерелах живлення, зв'язані з розвитком приладобудування, радіоелектронної і обчислювальної техніки, зробили розробку термоелектричних пристроїв нагальною необхідністю сучасної техніки. Критерієм вибору матеріалів для термоелектричних застосувань слугить величина термоелектричної добротності  $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ , де  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  коефіцієнти термоерс, електропровідності, та повної теплопровідності матеріалу, що використовується. Чим більша величина  $Z$ , тим більший коефіцієнт корисної дії термоелектричного генератора, холодильний коефіцієнт, або граничний перепад температури теплового насоса, чутливість приймача випромінювання. Цілком логічно, що виникло питання про наявність чи відсутність граничної величини термоелектричної добротності. Якщо така границя існує, то вона з необхідністю буде накладати відповідні обмеження на технічні параметри термоелектричних приладів. Актуальним є виявлення і дослідження факторів, відповідальних за зміну величини  $Z$ , адже це дасть змогу як удосконалити існуючі, так і створити нові типи високоефективних термоелектричних матеріалів, і пристроїв на їх основі.

### Ступінь дослідженості тематики дисертації.

Теоретичні роботи, в яких досліджується верхня межа термоелектричної добротності масивних кристалічних напівпровідникових матеріалів, можуть бути поділені на дві групи. В першій аналіз здійснюється методами нерівноважної термодинаміки, в другій - методами мікроскопічної теорії. Оскільки термодинаміка обмежень на граничну величину добротності не накладає, успішне розв'язання цієї проблеми можливе тільки при умові вибору конкретної моделі напівпровідникового матеріалу методами мікроскопічної теорії. При цьому, в рамках параболічної моделі зонного спектру з використанням ряду

наближень для граничної величини безрозмірного параметра  $ZT$  ( $T$ —температура) були отримані значення  $ZT=2+25$ . Однак, дана модель допустима тоді, коли ширина забороненої зони напівпровідника складає  $E_g \geq 1\text{eV}$  (в області кімнатних температур). Цю вимогу добре задовільняють високотемпературні термоелектричні матеріали, ширина забороненої зони яких досить велика. В середньо-, а особливо в низькотемпературних матеріалах, в яких ширина забороненої зони на порядок менша, необхідно враховувати непараболічність закону дисперсії носіїв заряду.

В даний час спостерігається тенденція до неухильного зменшення розмірів активних елементів напівпровідникових термоелектричних перетворювачів. В цих умовах гостро постає питання про вплив на термоелектричну добротність розмірів і границь зразка. Особливо це стосується тонких напівпровідникових зразків, якщо їх характерні геометричні розміри менші, або співмірні з довжиною електрон-фононного остигання  $l$  (значення  $l$  для типових напівпровідників складає величину  $10^{-2}-10^{-4}\text{см}$ ). Тому, при обчисленні термоелектричної добротності необхідно враховувати явища релаксації енергії на границях зразка з термостатами. Враховуючи вищевказані аспекти, можна сформулювати мету і основні завдання дисертації.

Мета роботи. Виявлення параметрів, відповідальних за зміну величини термоелектричної добротності кристалічних напівпровідникових матеріалів, з метою їх подальшої оптимізації та знаходження граничної величини термоелектричної добротності.

Основні завдання наукового дослідження:

-виявити та дослідити параметри, які впливають на зміну величини термоелектричної добротності в масивних напівпровідникових зразках;

-визначити граничну величину добротності масивних напівпровідникових зразків;

-виявити та дослідити параметри, які впливають на зміну величини термоелектричної добротності в геометрично обмежених напівпровідниках;

-визначити граничну величину добротності геометрично обмежених напівпровідників.

На захист вноситься:

1. Положення про те, що при відсутності зовнішніх силових полів термодинамічними методами неможливо встановити верхню межу термоелектричної добротності.

2. Узагальнена фізична непараболічна модель напівпровідникового матеріалу і залежність термоелектричної добротності від параметрів, що характеризують даний матеріал.

3. Твердження про те, що величина термоелектричної добротності масивних напівпровідникових кристалічних зразків не може бути більшою ніж  $ZT=3$ .

4. Вираз для термоелектричної добротності геометрично обмежених напівпровідників як функцію матеріальних параметрів зразка, його лінійних розмірів і поверхневих параметрів електронної і фононної підсистем на контактах зразка з термостатами.

5. Твердження про те, що порівняно з масивними напівпровідниками добротність суттєво зростає в плівках субмікронної товщини.

Теоретична і практична цінність дослідження полягає в тому, що результати роботи складають наукову базу для удосконалення існуючих і розробки нових типів напівпровідникових приладів для термоелектричного перетворення енергії, а також можуть бути використані при подальшому дослідженні термоелектричної добротності напівпровідникових матеріалів.

Наукова новизна роботи.

Перелічені нижче результати, які становлять основу дисертації, отримані вперше:

1. В рамках фізичної моделі напівпровідникового матеріалу, яка враховує непараболічність закону дисперсії та змішаний механізм розсіювання носіїв заряду, отримані вирази для коефіцієнтів термоерс електропровідності та теплопровідності.

2. Виявлені характерні параметри, які визначають величину термоелектричної добротності в масивних кристалічних на-

півпровідникових матеріалах з непараболічним законом дисперсії. Розроблена методика їх оптимізації цифровими методами.

3. Показано, що гранична величина термоелектричної добротності масивних кристалічних напівпровідникових зразків не може бути більшою ніж  $ZT = 3$ .

4. Отримано вирази для електронної та фононної температур і знайдено відповідні їм теплові потоки в напівпровідниковому термоелементі з врахуванням його розмірів і границь.

5. Показано, що термоелектрична добротність геометрично обмежених напівпровідників визначається новим параметром - узагальненою термоелектричною добротністю, яка включає в себе крім матеріальних параметрів поверхневі характеристики електронної та фононної підсистем зразка.

6. Встановлено, що термоелектрична добротність напівпровідникових зразків обмежених розмірів збільшується із зменшенням їх лінійних розмірів, досягаючи максимальної величини в плівках субмікронної товщини.

Достовірність результатів, отриманих в роботі, забезпечується використанням адекватних теоретичних моделей, застосуванням апробованих методів дослідження, виконанням граничних переходів до відомих, більш простих ситуацій, добрими якісними і кількісними співпаденнями висновків теорії з експериментальними даними.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались і обговорювались на окремих стадіях її виконання на: наукових семінарах в Інституті термоелектрики НАНУ, Обласній науково-технічній конференції молодих вчених (Вінниця 1980), міжнародній науково-практичній конференції, присвяченій 150-річчю від дня народження І.Пулюя (Тернопіль, 1994), 6-й школі по термоелектриці (с. Валя Кузьмін Чернівецької області, 1994), Міжнародному симпозіумі "Холодний ядерний синтез і нові джерела енергії" (Мінськ, 1994), Другій європейській робочій нараді по термоелектриці (Нансі, Франція, 1995), 4-міждержавному семінарі "Матеріали для термоелектричних перетворювачів" (Санкт-Петербург, 1994), 15-й міжнародній конфе-

ренції по термоелектриці (Пасадена, США, 1996).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 14 друкованих робіт в центральних академічних видавництвах України, СРСР, країн СНД, а також в наукових видавництвах за межами СНД. Список робіт приведений в кінці автореферату.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист.

Дисертант розробив узагальнену фізичну непараболічну модель напівпровідника, при допомозі якої знайшов вирази для основних кінетичних коефіцієнтів. Отримав і проаналізував числовими методами вираз для термоелектричної добротності масивних напівпровідникових зразків. Отримав і проаналізував аналітичними методами вираз для термоелектричної добротності геометрично обмежених напівпровідникових зразків.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, трьох розділів, висновку, додатків і списку основної використаної літератури. Загальний об'єм роботи - 12 сторінок, включаючи 19 рисунків, 4 таблиці і 9 сторінок бібліографії із 93 найменувань.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність проблеми, сформульована мета роботи, описані напрямки досліджень, які розвиваються в роботі, названі отримані автором нові результати і приведені основні положення, які виносяться на захист.

В першому розділі, аналізуються відомі літературні джерела, присвячені термодинамічному і мікроскопічному аналізу граничної термоелектричної добротності. З'ясовано, що так як нерівноважна термодинаміка обмежень на можливі значення добротності не накладає, для знаходження її верхньої межі потрібно використовувати мікроскопічний підхід. Відомі фізичні моделі термоелектричних матеріалів класифіковано по ступеню

виродження електронного газу та кількості типів носіїв заряду. На найхарактерніші із них накладені найбільш сприятливі для досягнення великих значень добротності величини кінетичних коефіцієнтів. З'ясовано, що в залежності від вибраної моделі і діючого механізму розсіювання величина  $ZT$  може знаходитися в інтервалі  $2+25$ . При цьому, більш високі значення добротності дають простіші моделі.

В другому розділі досліджується термоелектрична добротність кристалічних напівпровідникових матеріалів. Показано, що для коректного її обчислення потрібно використовувати узагальнену фізичну модель напівпровідника з непараболічним законом дисперсії

$$\varepsilon \left( 1 + \frac{\varepsilon}{E_g} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1)$$

залежністю ефективної маси і часу релаксації від енергії, які у випадку одночасного розсіювання електронів на акустичних фононах та іонізованих домішках мають вигляд

$$m(\varepsilon) = m_e \left[ 1 + \frac{2\varepsilon}{E_g} \right], \quad (2)$$

$$\tau(\varepsilon) = \tau_{o1} \frac{\left[ \frac{\varepsilon}{k_o T} \left( 1 + \frac{\varepsilon}{E_g} \right) \right]^{3/2}}{\left\{ b^2 + \left[ \frac{\varepsilon}{k_o T} \left( 1 + \frac{\varepsilon}{E_g} \right) \right]^2 \right\} \left( 1 + \frac{2\varepsilon}{E_g} \right)}, \quad (3)$$

де  $E_g$  - ширина забороненої зони,  $m_e$  - ефективна маса електронів на дні зони провідності,  $k$ -хвильовий вектор,  $b^2 = \tau_{o1} / \tau_{o1}$ ,  $\tau_{o1}$  і  $\tau_{o1}$  - відомі функції температури, які визначаються розсіюванням електронів відповідно на акустичних фононах і іонізованих домішках,  $T$  - абсолютна температура,  $k_o$  - постійна Больцмана.

У випадку змішаної провідності методами кінетичної теорії отримані вирази для густин потоків заряду і тепла, а також знайдено аналітичні вирази для коефіцієнтів термоерс, електро-, та теплопровідності. При цьому вони виражаються

через трипараметричні інтеграли виду

$$S_{n,k}^m(\zeta^*, \beta, b) = \int_0^{\infty} \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right] \frac{x^m (x + \beta x^2)^n (1 + b^2/6)}{[b^2 + (x + \beta x^2)^2] (1 + 2\beta x)^k} dx, \quad (4)$$

де  $f_0$  - рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака,  $x = \varepsilon/k_0 T$  - безрозмірна енергія,  $\beta = k_0 T/E_g$  - параметр непараболічності зони.

Інтеграли обчислювалися за методом Сімпсона із заміною нескінченно великої верхньої межі інтегрування скінченною ( $x_0 = 30$ ). При цьому забезпечувалася точність інтегрування не гірша, ніж  $\delta = 10^{-5}$ .

У припущенні, що основними носіями заряду є електрони, отримано вираз для термоелектричної добротності

$$ZT = \frac{(\alpha_{no} - \Phi \alpha_{po})^2 (1 + \Phi)^{-1}}{L_n + \Phi L_p + \frac{\Phi}{1 + \Phi} (\alpha_{no} + \alpha_{po})^2 + [B S_{3,2}^0(\zeta_n^*, \beta, b)]^{-1}}, \quad (5)$$

$$\text{де } \alpha_{no, po} = \mp \left[ \frac{S_{3,2}^1(\zeta_{n,p}^*, \beta, b)}{S_{3,2}^0(\zeta_{n,p}^*, \beta, b)} - \zeta_{n,p}^* \right], \quad \Phi = \gamma \frac{S_{3,2}^0(\zeta_p^*, \beta, b)}{S_{3,2}^0(\zeta_n^*, \beta, b)},$$

$$\gamma = \frac{\mu_{op}}{\mu_{on}} \left( \frac{m_p}{m_n} \right)^{3/2}, \quad B = 2 \left( \frac{k_0}{e} \right)^2 \left( \frac{2\pi m_0 k_0 T}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{eT}{\varepsilon_T} \right) \mu_{on} \left( \frac{m_n}{m_0} \right)^{3/2},$$

$\zeta_p^* = -\zeta_e^* - E_g/k_0 T$ ,  $\zeta_{n,p}^*$  - приведений хімічний потенціал електронів і дірок,  $\mu_{on, op}$  їх дрейфові рухливості при параболічній зоні невідродженій статистиці і комбінованому розсіюванні на акустичних фонах та іонізованих домішках,  $\varepsilon_T$  - фононна складова теплопровідності,  $e, m_0$  - заряд і маса вільного електрона,

$$L_{n,p} = \frac{S_{3,2}^2(\zeta_{n,p}^*, \beta, b_{n,p})}{S_{3,2}^0(\zeta_{n,p}^*, \beta, b_{n,p})} - \left[ \frac{S_{3,2}^1(\zeta_{n,p}^*, \beta, b_{n,p})}{S_{3,2}^0(\zeta_{n,p}^*, \beta, b_{n,p})} \right]^2$$

-число Лорентца.

В результаті машинного аналізу, при спрощуючому припущенні, що електрони і дірки розсіюються однаково, знайдені оптимальні величини безрозмірних параметрів  $\zeta_n^*$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $b$ , які

приводять до максимальних значень добротності. З'ясовано, що суттєве збільшення термоелектричної добротності пов'язане, в основному, із збільшенням безрозмірного параметра  $B$ . Для оцінки його граничної величини, серед більш ніж 200 напівпровідникових матеріалів були вибрані найсприятливіші величини рухливості, ефективної маси і фононої теплопровідності. При цьому, в області кімнатних температур для гіпотетичного термоелектричного матеріалу, який об'єднував би електричні властивості сполук  $A_3B_5$  з теплопровідностями ґратки складних кристалічних структур на базі телуриду вісмуту,  $B=0.55$ , що приводить до  $(ZT)_{\max}=3$ . Таким чином, навіть при найбільш сприятливих і несумісних для традиційних напівпровідникових термоелектричних матеріалів величинах їх матеріальних параметрів не можуть бути отримані значення термоелектричної добротності, які перевищують  $ZT=3$  ( $Z=10^{-2}K^{-1}$ ). Однак це не заперечує можливості існування більших значень добротності в інших матеріалах.

В третьому розділі досліджується термоелектрична добротність монополярних невідроджених напівпровідникових матеріалів з врахуванням їх геометричних розмірів. Розглядається напівпровідниковий зразок, який має форму прямокутного паралелепіпеда товщиною  $2a$ , а його лівий і правий торці при  $x=\pm a$  контактують з термостатами, температури яких  $T_1$  і  $T_2$ . Вважається, що бокові грані зразка для кожної із підсистем квазічастинок адіабатично ізолювані, а в колі протікає термоелектричний струм  $j$ . При виконанні нерівностей

$$\nu_p \gg \nu_{ee} \gg \nu_e, \quad \nu_{pp} \gg \nu_{pe}, \quad (6)$$

де  $\nu_p$ ,  $\nu_e$  - частоти релаксації імпульсу та енергії електронів,  $\nu_{ee}$ ,  $\nu_{pp}$ ,  $\nu_{pe}$  - частоти електрон-електронної, фонон-фононної та фонон-електронної взаємодій, напівпровідник в енергетичному відношенні являє собою дві підсистеми (електрони і фонони), кожна із яких характеризується своєю температурою.

Вигляд температурного розподілу в кожній із підсистем визначається із рівнянь теплового балансу енергії, доповнених

умовок неперервності струму

$$\operatorname{div} \vec{q}_e + P(T_e - T_p) - \vec{j}E = 0, \quad (7)$$

$$\operatorname{div} \vec{q}_p - P(T_e - T_p) = 0, \quad (8)$$

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0, \quad (9)$$

де параметр  $P$  - характеризує інтенсивність електрон-фононої взаємодії,  $E$  - напруженість термоелектричного поля,  $\vec{q}_{e,p}$  - теплові потоки електронів і фононів,  $T_{e,p}$  їх температури.

Розв'язок системи рівнянь шукається в лінійному по параметру малості  $\Delta T/T^*$  наближенні ( $\Delta T$  - перепад температури між термостатами,  $T^*$  - середня температура), з врахуванням краєвих умов на контактах зразка з термостатами, які у найбільш загальному випадку мають вигляд

$$q_e|_{x=ta} = \pm \eta_e (T_e - T_{2,1})|_{x=ta}, \quad (10)$$

$$q_p|_{x=ta} = \pm \eta_p (T_p - T_{2,1})|_{x=ta}. \quad (11)$$

де  $\eta_{e,p}$  - параметри, які характеризують інтенсивність теплообміну електронної і фононої підсистем з термостатами.

Аналіз отриманих температурних розподілів показує, що навіть при наявності струму, в масивних зразках ( $ak \gg 1$ ) на відстанях, що не перевищують  $l = k^{-1}$  від контактів, відбувається розузгодження електронної і фононої температур, яке в тонких зразках ( $ak \ll 1$ ) поширюється на весь об'єм. Існування єдиної для електронів і фононів температури пов'язане з наявністю між ними енергетичної взаємодії. Очевидно, розузгодження температур являється наслідком дії різних поверхневих механізмів теплообміну електронів і фононів з термостатами.

Для визначення добротності використовується загальний вираз для коефіцієнта корисної дії термоелемента

$$\eta = \frac{j^2 R_m}{q_e(x=-a) + q_p(x=-a)}. \quad (12)$$

Тут  $R_m$  опір зовнішнього навантаження,  $q_{e,p}$  електронний та фононий теплові потоки, які в одномірному випадку, в

рамках зроблених припущень задаються співвідношеннями

$$q_e = -\alpha_e \frac{dT_e}{dx} + \alpha J T_e, \quad (13)$$

$$q_p = -\alpha_p \frac{dT_p}{dx}, \quad (14)$$

При цьому для ККД термоелемента отримано вираз

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_1} \left[ \frac{4}{Z^* T_1} + \frac{T_e(x=-a)}{T_1} \frac{\alpha}{[\alpha_s(1-G) + \alpha G]} \frac{R}{R_m} \right]^{-1}, \quad (15)$$

де

$$Z^* = \frac{8a [\alpha_s(1-G) + \alpha G]^2 R_m}{\alpha_p(1+\beta)R^2} \left[ 1 - \frac{A_e + \beta A_p(1+\nu)}{A_e B_p + \beta A_p B_e} \right]^{-1}, \quad (16)$$

параметр, що має зміст термоелектричної добротності в двотемпературному наближенні,

$$A_{e,p} = 1 + \frac{\alpha_{es,ps}}{\alpha_{e,p}} \frac{\text{th}(ak)}{ak}, \quad B_{e,p} = 1 + \frac{\alpha_{es,ps}}{\alpha_{e,p}},$$

$\alpha_{es,ps} = a\eta_{e,p}$  - має зміст поверхневих електронної і фононної теплопровідностей,  $\beta = \alpha_e / \alpha_p$ ,  $\alpha_{e,p}$  - електронна та фононна теплопровідності,  $R$  - повний опір кола,  $\alpha_s$ ,  $\alpha$  - поверхневий і об'ємний коефіцієнти термоерс,  $G$ ,  $\nu$  - параметри, величина яких визначається поверхневими і об'ємними характеристиками зразка.

Показано, що термоелектрична добротність досягає максимуму у випадку ізотермічних краєвих умов для електронів та адиабатичних для фононів

$$\alpha_{es} \gg \alpha_e, \quad \alpha_{ps} \ll \alpha_p, \quad (17)$$

і для масивного та тонкого зразків складає відповідно

$$Z_b^* = Z \left( 1 + \frac{1}{\beta ak} \right), \quad (18)$$

$$Z_t^* = Z \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right), \quad (19)$$

де  $Z$  термоелектрична добротність без врахування поверхневих процесів релаксації енергії.

Обчислена електрон-фононна довжина остигання ряду термоелектричних матеріалів. Показано, що конкретний "поганий" термоелектричний матеріал, з  $\beta \ll 1$  і при субмікронних розмірах може стати кращим від найкращих сучасних масивних термоелектричних матеріалів ( $Z=3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ). Так, наприклад, для InSb ( $\beta=10^{-2}$ ), котрий належить не до кращих термоелектриків, при  $T=300 \text{ K}$  і лінійних розмірах зразка  $2a=2 \text{ мм}$  і  $2a=10^{-2} \text{ мм}$  термоелектрична добротність складатиме відповідно  $Z \approx 10^{-4} \text{K}^{-1}$  і  $Z \approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . При подальшому зменшенні розмірів термоелектрична добротність збільшиться і досягне максимального значення  $Z = 7 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  в зразку субмікронних розмірів.

В додатках приведені програми для розрахунку термоелектричної добротності напівпровідникових матеріалів у випадку непараболічного спектру носіїв, змішаної провідності та комбінованого механізму розсіювання, а також для обчислення значень трипараметричних інтегралів.

#### Основні результати і висновки

1. В результаті термодинамічного аналізу встановлено, що при відсутності зовнішніх силових полів нерівноважна термодинаміка на граничну величину термоелектричної добротності ніяких обмежень не накладає. Знаходження граничної добротності можливе тільки при умові вибору конкретної фізичної моделі термоелектричного матеріалу методами кінетичної теорії.

2. Існуючі фізичні моделі для граничної величини термоелектричної добротності дають  $ZT = 2+25$ . При цьому більш високі значення характерні для більш простих моделей.

3. Побудована узагальнена фізична модель напівпровідникового матеріалу, яка, на відміну від існуючих, враховує непараболічність закону дисперсії та змішаний механізм розсіювання носіїв заряду. Дана модель більш точно описує процес термоелектричного перетворення енергії і може стати базовою, для проведення теоретичних і практичних робіт, направлених на удосконалення існуючих термоелектричних перетворювачів.

4. В рамках моделі з'ясовано, що:

1) величина термоелектричної добротності при збільшенні

величини забороненої зони монотонно збільшується досягаючи насичення при  $E_g \rightarrow \infty$ ;

2) вплив власної провідності на величину ZT стає помітним вже при  $E_g = (7+8)k_0T$  і посилюється із зменшенням ширини забороненої зони та збільшенням рухливості і ефективної маси неосновних носіїв заряду;

3) врахування непараболічності закону дисперсії приводить до зменшення величини термоелектричної добротності;

4) термоелектрична добротність являється функцією п'яти безрозмірних параметрів, величини яких, в свою чергу, визначаються матеріальними параметрами напівпровідникового середовища.

5. В результаті машинного аналізу знайдено оптимальні величини безрозмірних параметрів, які приводять до максимальних значень добротності. При цьому показано, що для масивних напівпровідникових кристалічних зразків величина добротності  $ZT = 3$  є граничною.

6. У випадку найбільш загальних краєвих умов термоелектрична добротність монополярних невідроджених зразків, крім матеріальних параметрів, визначається їх геометричними розмірами і поверхневими характеристиками електронної та фононної підсистем.

7. Величина термоелектричної добротності напівпровідникових матеріалів збільшується при зменшенні їх лінійних розмірів, досягаючи максимуму в зразках субмікронної товщини. Отриманий результат має простий фізичний зміст. Отримавши деяку надлишкову енергію від гарячого термостата, нерівноважні електрони будуть дифундувати до холодного, виконуючи при цьому роботу проти сил електростатичного поля. Корисна робота буде тим більшою, чим меншою буде кількість електрон-фононних зіткнень з передачею енергії від електронної до фононної підсистем.

#### Публікації

І. Булат Л.П., Закордонец В.С. Граничная термоэлектрическая добротность полупроводниковых термоэлектрических материалов. //ФТП.-1995.т.29, вып.10.-С.1743-1749.

2. Bulat L.P., Zakordonets V.S. Thermoelectric figure of merit limit. // J. of thermoelectricity. -1994. -V. 2. -p. 21-28.
3. Булат Л.П., Закордонец В.С. О граничной термоэлектрической добротности полупроводниковых материалов. // Тез. докл. 4-межгосударственного семинара. Санкт-Петербург. 1994. -с.114-116.
4. Булат Л.П., Закордонец В.С. Термоэлектрическая добротность теллурида висмута // Proceedings of the 1 International Conf. on Mat. Science of Chalcogenide and Diamond Struct. Semicond. -Cernivtsi. -1994. -с.64.
5. Bulat L.P., Zakordonets V.S. The theoretical analysis of the thermoelectric materials figure of merit. // J. of Thermoelectricity. -1995. -V.2. -p.15-23
6. Bulat L.P., Zakordonets V.S. Thermoelectric figure of merit limit in crystalline semiconductor materials. // Second European Workshop on Thermoelectrics, Nancy, France, 1995. p.72
7. Булат Л.П., Закордонец В.С. Термоэлектрична добротність вироджених напівпровідникових матеріалів // Міжнар. наук.-практ. конф. Тез. доп. -Тернопіль. -1995. -с.46.
8. Bulat L.P., Zakordonets V.S. Theoretical analysis of semiconductor material figure of merit. // Proceedings of the 15 Intern. Conf. on Thermoelectrics, Pasadena, USA, 1996. (в печ)
9. Закордонец В.С. А.с. № 1670723. // Открытия. Изобретения, №30. -1991.
10. Bulat L.P., Zakordonets V.S. Semiconductors thermal-mechanical energy converter. Int. simp. Cold fusion and advanced energy sources. Minsk. 1994. -p.15-18.
11. Булат Л.П., Закордонец В.С., Аркадьев В.Ю. Короткозамкнутый полупроводниковый термоэлектромеханический преобразователь энергии. // ФТП. -1995. т.29, вып.10. -с.1884-1887
12. Булат Л.П., Закордонец В.С., Логвинов Г.Н. Влияние градиента температуры на кинетические коэффициенты в полупроводниках при рассеянии на оптических фонах. // Тез. докл. -на обл. научно-техн. конф. молодых ученых. Винница. -1980. -с.47.
13. Logvinov G.N., Zakordonets V.S. Thermoelectric figure of merit of bounded samples. // Proceedings of the 15 Intern. Conf. on Thermoelectrics, Pasadena, USA, 1996. (в печ.)

14. Zakordonets V.S., Logvinov G.N. The value thermoelectric figure of merit as function of semiconductor sample dimensions. //J.of Thermoelectricity.-1995.-V.3.-p.67-72.

#### АННОТАЦИЯ

Закордонец В.С. Предельная термоэлектрическая добротность кристаллических полупроводниковых материалов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков, Тернополь, Институт термоэлектричества НАН Украины, 1996.

Защищается 14 научных работ, содержащих теоретические исследования термоэлектрической добротности кристаллических полупроводниковых материалов. Показано, что при отсутствии внешних силовых полей неравновесная термодинамика ограничений на величину термоэлектрической добротности не накладывает.

Вычислена термоэлектрическая добротность  $Z$  биполярных полупроводниковых материалов с вырожденным газом носителей тока и непараболической зонной структурой. Проанализированы факторы, влияющие на величину  $Z$ . Установлено, что добротность таких материалов монотонно возрастает с увеличением ширины запрещенной зоны в отличие от полупроводников с параболической зоной. Показано, что в массивных кристаллических полупроводниковых материалах предельная термоэлектрическая добротность составляет  $ZT = 3$ .

Проведено теоретическое исследование добротности монополярных невырожденных полупроводников с учетом рассогласования температур электронов и фононов, которое возникает вследствие разных поверхностных механизмов релаксации энергии на контактах образца с термостатами. Показано, что термоэлектрическая добротность ограниченных образцов будет возрастать при уменьшении его линейных размеров, достигая максимального значения в пленках субмикронной толщины.

## ABSTRACT

Zakordonets V.S. Limited thermoelectric figure of merit of semiconductor crystalline materials.

Thesis for Candidate of Physics and Mathematics in 01.04.10 - Semiconductor and Insulator Physics, Ternopol, Institute of Thermoelectricity, 1996

The dissertation submitted 14 research works, which contain theoretical investigation of thermoelectric figure of merit of semiconductor crystalline materials are depended. It has been shown that in case external field of force are absent, then irreversible thermodynamics apply and leaves no limitations for possible meaning of figure of merit.

A thermoelectric figure of merit  $z$  of bipolar semiconductor materials with degenerated gas of current carriers and non-parabolic band structure has been calculated. Factors that act upon  $z$  are analyzed. Unlike the parabolic model results, the figure of merit proved to be monotonously increasing with the band gap broadening. It has been shown that  $zT$  is invariably less than 3 in massive semiconductor crystalline thermoelectric materials.

Thermoelectric figure of merit of nondegenerate bounded semiconductors is investigated. Misalignment of electron and phonon temperatures is taken into account. It is shown that figure of merit of specimen is determined as by material parameters so by surface characteristics. Thermoelectric figure of merit increase when specimen linear dimensions decrease and limit to maximum in submicron layers.

Ключові слова: термоерс, напівпровідникові матеріали, термоелектрична добротність, термоелектрична ефективність.





282001, м. Тернопіль, вул. Руська 56  
Віддруковано на видавничій системі HEXART **RA**<sup>4300</sup>  
в Тернопільському приладобудівному  
інституті ім. Ів.Пуллюя. Тираж 100 прим.

437881

AB 36.245

1897

1897  
1897  
1897  
1897