

Электрические свойства и термоэлектрическая эффективность металлфуллереновых пленок

Тувшинтур П.^{1,*}, Шпилевский Э.М.², Филатов С.А.², Шилагарди Г.¹, Улам-Оргих Д.¹, Мунхцэцег С.¹

¹ Национального университета Монголии, Улан-Батор, Монголия

² Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г Минск

Исследованы электрические и термоэлектрические свойства пленок разного долевого состава и разных толщин систем Cu-C₆₀ и Ti-C₆₀. Установлено, что эффект толщины для удельного сопротивления, коэффициентов термоэдс и термоэлектрической эффективности пленок проявляется для всех исследованных составов. Однако концентрационная зависимость более сильная, чем толщинная. С уменьшением доли металла наблюдается рост коэффициентов термоэдс и термоэлектрической эффективности в несколько раз, а удельного сопротивления на порядки.

Введение

Развитие современной техники уже дало множество устройств, для поддержания работы которых не требуются мощные энергетические источники. В связи с этим термоэлектричество, которое обеспечивает прямое преобразование тепловой энергии в электрическую, без промежуточного этапа, и переход в механическую энергию открывает новые возможности [1,2]. Источниками энергии могут служить пленочные термоэлектрические преобразователи. В нынешнем году исполняется 200 лет со дня открытия термоэлектричества Томасом Иоаном Зеебеком. Термоэлектрический эффект (эффект Зеебека) заключается в возникновении ЭДС при нагреве контакта двух разнородных проводников, создающих электрическую цепь. ЭДС (E) пропорциональна разнице температур (ΔT) между горячим и холодным контактами: $E = \alpha \cdot \Delta T$. На явлении Зеебека основано прямое преобразование тепловой энергии в электрическую. В Советском Союзе впервые были созданы такого типа установки, которые тепло керосиновой лампы использовали для питания радиоприемников.

Эффективность пары проводников определяется выражением: $Z = \alpha^2 \cdot (\rho \cdot \lambda)^{-1}$, (где α – термоэлектрический коэффициент, ρ и λ – удельное электрическое сопротивление и удельная теплопроводность).

Часто используют безразмерную величину, называемую термоэлектрической добротностью $\delta = Z \cdot T = \alpha^2 (\rho \cdot \lambda)^{-1} \cdot T$, где T – рабочая температура преобразователя (средняя температура $(T_1 + T_2)/2$ горячего и холодного контактов). Термоэлектрическая добротность характеризует потенциальную эффективность материала для термоэлектрического преобразователя, работающего при определенной температуре. Термоэлектрическая добротность равная единице ($\delta = 1$) при комнатной температуре считается хорошей, а разработка материалов с $\delta > 1$ – важной задачей.

В представленной работе изучены электрические и термоэлектрические свойства пленок разных составов и толщин систем Ti-C₆₀ и Cu-C₆₀ рассчитаны значения их термоэлектрической эффективности.

Технологические и диагностические методики

Металл-фуллереновые тонкие плёнки получали в вакууме при остаточном давлении воздуха не более $1 \cdot 10^{-4}$ Па. При этом, использовали два испарителя, разогрев которых обеспечивали пропусканием электрического тока. В качестве испарителя для металлов применяли лодочки из молибдена, для C₆₀ – тигель из кварцевого стекла с косвенным подогревом. Получение пленок с различным содержанием фуллеренов достигалось путем варьирования плотностью

* Electronic address: tuvshintur@num.edu.mn

атомно-кластерных потоков компонентов, что обеспечивалось регулированием температуры испарителей, изменением их расположения относительно подложки. Плотность потока молекул фуллерена C_{60} контролировалась термопарой, а атомов металлов по току через испаритель и по скорости изменения сопротивления контрольного образца.

Пленки изготовлялись групповым методом на гибких пластинах из полистирола, на которые предварительно наносились контактные площадки. Образцы для измерений получали путем разрезания перпендикулярно контактными площадкам пластины с пленкой конкретного долевого содержания компонентов и толщины.

Для измерения сопротивления, напряжения, тока использовались универсальные приборы: цифровой 4х разрядный мультиметр UT-70B с RS232C интерфейсом, 5-ти разрядный вольтметр Щ 68003, ампервольтметр Ф30, катодный вольтметр А4-М2. Контактующее устройство на пружинных прижимах, подсоединялось к измерительному прибору штатным кабелем. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, градуированной по двум точкам. Для нагрева «горячего» контакта использовался нихромовый нагреватель в виде керамической закрытой трубки.

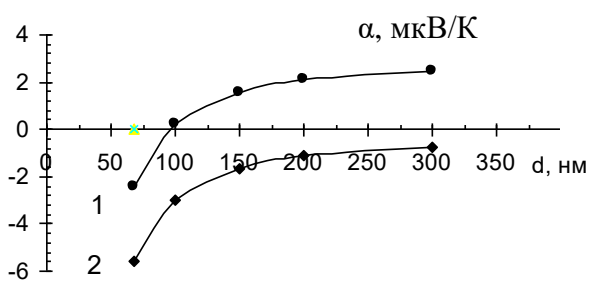


Рис. 1. Зависимость термоэлектрического коэффициента плёнок титана от толщины: 1 - относительно Рв, 2 - относительно Си.

Значения коэффициентов термоэдс относительно платины для меди и титана имеют табличные величины $+7,6$ мкВ/К и $+6,6$ мкВ/К, а для свинца $+4,4$ мкВ/К для свинца [3]. Значение коэффициента термоэдс свинца относительно меди составляет $\alpha = -3,2$ мкВ/К, а относительно титана $\alpha = -2,2$ мкВ/К. В измерениях, в которых ветвями электрической цепи был медный проводник, значения термоэлектрического коэффициента пересчитывались на

«абсолютные» значения, которые получают (из-за равенства нулю коэффициента Томсона для свинца) при измерениях со свинцовыми ветвями электроцепи.

Значения коэффициентов термоэдс пленок титана зависимости от толщины приведен на рис. 1.

В допущении, что теплоперенос осуществляется преимущественно электронами, коэффициент теплопроводности λ рассчитывали из значений удельного электросопротивления пленок ρ , воспользовавшись законом Видемана-Франца, согласно которому при преимущественном переносе электронами они связаны соотношением:

$\lambda \cdot \rho = L \cdot T$, где $L = \pi^2/3(k/e)^2 = 2,47 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻² – число Лоренца, T – температура.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Термоэлектрическая эффективность пары проводников Z определяют три параметра: термоэлектрический коэффициент, удельное электрическое сопротивление и коэффициент теплопроводности. Поэтому достижение высокой термоэлектрической эффективности кроется в формировании материалов, которые обеспечат высокие значения термоэлектрического коэффициента и низкие значения удельного электрического сопротивления и коэффициента теплопроводности.

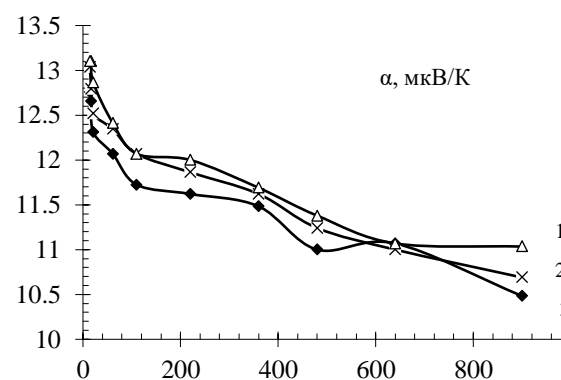


Рис. 2. Зависимость абсолютного коэффициента термоэдс от долевого отношения n_m/n_{C60} пленок с различными толщинами: 1). $d=150$ нм. 2). $d=110$ нм. 3). $d=86$ нм.

Металлфуллереновые пленки как раз являются такими объектами, которые позволяют варьировать наноразмерными эффектами и

гетерогенностью структур для обеспечения выгодного сочетания указанных трех параметров.

На рис.2 приведены зависимости термоэлектрических коэффициентов от долевого соотношения n_{Ti}/n_{C60} для плёнок Ti-C₆₀.

Значение термоэлектрического коэффициента плёнок Ti-C₆₀ сильно зависят от долевого отношения Ti/C₆₀ и может достигать 60 мкВ/К при малых долях титана. В тоже время влияние толщины плёнок на значения термоэлектрического коэффициента не значительно.

Изменение удельного сопротивления и термоэлектрического коэффициента от толщины для $n_{Ti}/n_{C60}=120.$, показано на рис.3

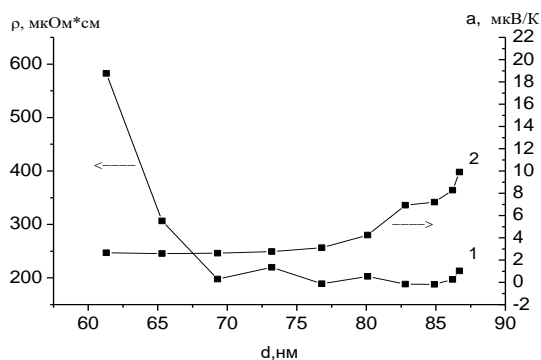


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления ρ и термоэлектрического коэффициента α от толщины плёнки для $n_{Ti}/n_{C60}=120.$

С уменьшением доли металла наблюдается рост термоэлектрического коэффициента в несколько раз. Концентрационная зависимость более сильно проявляется при малых толщинах плёнок и малых концентрациях металла.

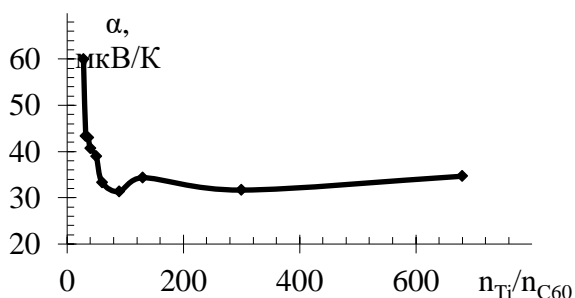


Рис.4. Зависимость термоэлектрического коэффициента α от долевого соотношения n_{Ti}/n_{C60} при $d=90...100$ нм.

На рис.4 представлена зависимость термоэлектрического коэффициента α от долевого соотношения числа атомов титана к числу молекул фуллерена в пленочной структуре системы Ti-C₆₀ для толщин плёнок $d=90...100$ нм.

Увеличение доли атомов титана приводит к уменьшению термоэлектрического коэффициента, удельного электрического сопротивления и термоэлектрической эффективности. На рис.5 представлена зависимость термоэлектрического коэффициента α в паре со свинцовым проводником от удельного электрического сопротивления ρ , а в таблице приведены значения термоэлектрической эффективности преобразования металлфуллереновых плёнок в паре с свинцовым проводником.

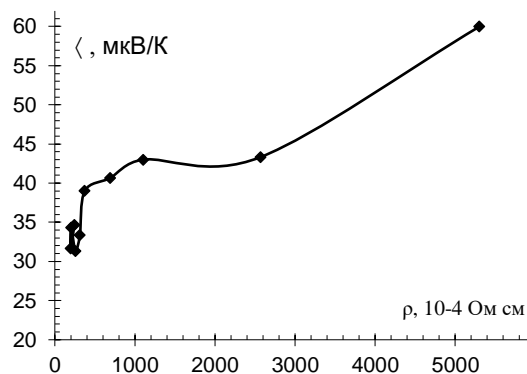


Рис.5. Зависимость термоэлектрического коэффициента α от удельного электрического сопротивления ρ плёнок системы Ti-C₆₀.

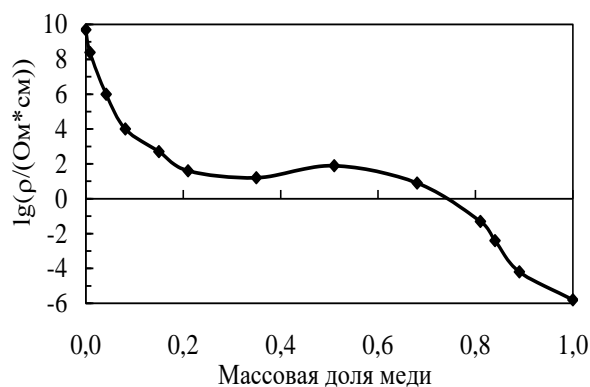


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления плёнок Cu-C₆₀ от массовой доли меди.

Аналогичные зависимости наблюдаются для пленочной системы Cu-C₆₀. На рис. 6 представлены зависимости удельного сопротивления плёнок Cu-C₆₀ от концентрации меди. Выявляется локальный минимум,

соответствующий $n_{Cu}/n_{C60} = 12$, что, вероятно, связано с образованием фазы $Cu_{12}C_{60}$.

Значение термоэлектрического коэффициента пленок $Cu-C_{60}$ сильно зависят от долевого отношения n_{Cu}/n_{C60} и может достигать 25 мкВ/К при малых долях атомов меди в фуллереновой матрице. На рис.7 представлена зависимость термоэлектрического коэффициента α от долевого соотношения числа атомов титана к числу молекул фуллерена в пленок $Cu-C_{60}$ в паре с свинцовым проводником.

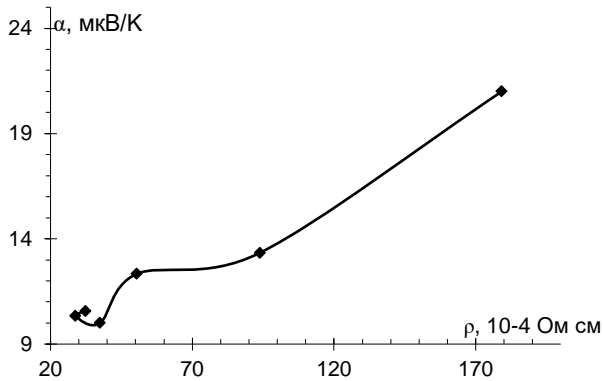


Рис. 7. Зависимость термоэлектрического коэффициента α пленок $Cu-C_{60}$ от их удельного сопротивления.

Поскольку с возрастанием удельного электрического сопротивления падает теплопроводность образцов, то термоэлектрическая эффективность практически зависит только от значений термоэлектрического коэффициента. Эффективность термоэлектрического преобразования пары проводников (в нашем случае термоэлектрических пар: пленка $Ti-C_{60}$ – Pb и пленка $Cu-C_{60}$ – Pb) будет определяться выражением: $Z = \alpha^2 \cdot (\rho \cdot \lambda)^{-1} = \text{const} \cdot \alpha^2$, независимым от удельного сопротивления и теплопроводности.

Значения термоэлектрической эффективности для ряда долевых соотношений n_{Me}/n_{C60} приведена в таблице.

Как следует из таблицы, значения термоэлектрической эффективности на порядок превышают значения термоэлектрической эффективности, полученных на полупроводниковых структурах (например, на пленках SiGe и BiTe разной степени легирования [4] и других полупроводниковых структур [5]). Возможны два объяснения полученных результатов.

Таблица 1. Зависимость термоэлектрической эффективности Z пленок систем $Ti-C_{60}$ и $Cu-C_{60}$ разного долевого состава и толщины (Δ).

Материал, n_{Me}/n_{C60}	$\alpha \cdot 10^6,$ $V \cdot K^{-1}$	$Z \cdot 10$ K^{-1}	$\alpha \cdot 10$ $V \cdot K^{-1}$		
			$Z \cdot 10$ K^{-1}		
		$\Delta_{cp} = 95 \text{ нм}$		$\Delta_{cp} = 300 \text{ нм}$	
Ti	8,2	2,72	5,5	1,22	
6	25	25,3	18,2	13,4	
60	20	16,2	16,3	12,7	
200	18	13,1	13,2	8,36	
500	16	10,3	10,1	4,95	
Cu	5,2	1,09	3,7	0,55	
6	25	25,3	19,0	14,6	
60	16	10,3	9,1	3,35	
270	10	4,05	7,6	2,34	

Первое: в металлфуллереновых структурах достигается увеличение плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, что приводит к низкому электрическому сопротивлению при высоких значениях термоэлектрического коэффициента. Второе: применяя закон Видемана-Франца для металлфуллереновых пленок, были занижены значения коэффициентов теплопроводности. Возможно, в металлфуллереновых структурах значимый вклад в теплопроводность вносят фононы, как например, в алмазе. Однако, имеются материалы с так называемой фононной блокадой, для которых из-за акустического рассогласования слоев разных материалов удельная теплопроводность мала, а электропроводность остается достаточно высокой, например, в кремниевых нанопроволоках [6]. Для выяснения правильности какого-либо объяснения требуются дополнительные исследования.

Отметим, что при малых долях металла в композитных пленках, которые и показывают высокие значения термоэлектрического коэффициента и высокую термоэлектрическую эффективность, снимаемая (полезная) мощность термоэлектрического элемента не высока из-за высокого внутреннего сопротивления.

Исследованные тонкопленочные структуры могут найти применение как термоэлектрические ячейки для питания маломощных приборов.

Заключение

Исследованы электрические и термоэлектрические свойства пленок разных долевых соотношений и толщин систем Ti-C₆₀ и Si-C₆₀. для удельного сопротивления, коэффициентов термоэдс и термоэлектрической эффективности пленок проявляется для всех исследованных составов. Однако концентрационная зависимость более сильная, чем толщинная. С уменьшением доли металла наблюдается рост коэффициентов термоэдс и термоэлектрической эффективности в несколько раз, а удельного сопротивления на порядки. Полученные значения термоэлектрической эффективности на порядок превышают значения термоэлектрической эффективности, полученных другими авторами на полупроводниковых структурах.

Работа выполнена в рамках международного сотрудничества между Институтом тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси и Национальным университетом Монголии (код проекта T19MH-003).

Литература

- [1] Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития термоэлектрических материалов//УФН, 2010, т. 180, №8.- С.821-838.
- [2] Петрушева Т.Н., Подорожняк С.А., Шелованова Г.Н. Термоэлектрическая добротность в низкоразмерной полупроводниковой среде//J.of Sibirian Federaring University. Engineering and Technologies. 2013, №6. Pp. 657-664.
- [3] Кэй Дж., Лэби Т., Таблицы физических и химических постоянных, изд. «физико-математической литературы», М., 1962, - 248 с,
- [4] Атакулов Ш.Б., Отаженов С.М., Расулов Р.Т., Розиюнова Н., Илхомхужаева Х. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы// ФИП, 2009, т.7, №1-2. С.119-122.
- [5] Boukai Akram I., Dunimovich Yu., Tahir-Kheli J. et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials//Nature. 2008. 451. Pp. 168-171.
- [6] Venkatasubramanian R., Aiivola E., Colpitts T. et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit//Nature. 2001.413. Pp.597-602.
- [1] Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития термоэлектрических