

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОЛОЧНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ

Урюпин О.Н., Иванов Ю.В., Шабалдин А.А., Кумзеров Ю.А.,
Фокин А.В., Картенко Н.Ф.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург Россия
E-mail: O.uryupin@mail.ioffe.ru

Поиск новых путей повышения термоэлектрической эффективности материалов привел к теоретическому обоснованию существенного увеличения данного параметра при понижении размерности термоэлектриков. На основе этих теоретических предпосылок проведен комплекс исследований структурных и физических свойств нанопроволочных полупроводниковых структур с различной длиной нанопроволок.

Отличительной особенностью таких ультратонких (квазиодномерных) проволок является большое электрон-электронное взаимодействие, которое приводит к образованию в них особого сильно коррелированного состояния электронной подсистемы, получившего название латтинжеровской жидкости. Латтинжеровская жидкость имеет очень необычные транспортные свойства, в частности, ее термоэдс может значительно превышать термоэдс исходных массивных материалов. Поэтому термоэлектрические применения ультратонких нанопроволок с диаметрами ~ 5 нм представляются весьма перспективными. Экспериментальные исследования свойств латтинжеровской жидкости, направленные на увеличение термоэлектрической эффективности нанопроволок, впервые начаты в данной работе и не имеют аналогов в мировой практике.

Целью данного исследования является многократное увеличение эффективности термоэлектрического метода преобразования энергии. Конкретными задачами исследования являются измерение термоэлектрических свойств нанопроволочных структур и выявление новых физических процессов, приводящих к улучшению этих свойств.

Предлагаемый подход к увеличению термоэлектрической эффективности наноструктур основан на новых физических принципах. В настоящее время можно считать установленным тот факт, что в

квазиодномерных проволоках, в которых носители заряда заполняют лишь нижнюю размерно-квантованную подзону энергетического спектра, из-за сильного электрон-электронного взаимодействия образуется латтинжеровская жидкость. Транспортные свойства латтинжеровской жидкости радикально отличаются от свойств ферми-газа и ферми-жидкости, модели которых до сих пор используются для анализа термоэлектрических свойств наноструктур. Теоретические оценки и полученные в работе экспериментальные результаты [1-12] показывают, что для латтинжеровской жидкости характерно необычное сочетание транспортных свойств. Термоэдс и электрический контактанс латтинжеровской жидкости монотонно возрастают с увеличением температуры [4,10]. Это нетипично ни для массивных полупроводников, ни для металлов. Более того, абсолютные значения термоэдс квазиодномерных проводников в несколько раз превышают характерные значения термоэдс массивных полупроводников, из которых изготавливаются нанопроволоки [2,3,6,10,11]. Все это позволяет рассматривать ультратонкие нанопроволоки, как перспективные структуры для термоэлектрического преобразования энергии.

В нашей работе показано, что термоэлектрические свойства длинных нанопроволок антиминоида индия, сформированных в 5 нм каналах хризотилового асбеста, хорошо описываются теорией латтинжеровской жидкости одномерных проводников [1,3,9,11-12]. Температурные зависимости электрического контактанса этих проволок в области температур ниже 300 К хорошо аппроксимируются степенными функциями. Термоэдс нанопроволок антиминоида индия пропорциональна температуре, как в сильно легированных полупроводниках, а ее абсолютная величина вблизи комнатной температуры для разных образцов варьируется в пределах 100-220 мкВ/К. Термоэлектрический фактор мощности этих наноструктур в интервале температур 80-400 К увеличивается на 2-3 порядка. Вольт-амперные характеристики проволок при температурах жидкого азота нелинейны, что соответствует теории латтинжеровской жидкости. Температурные зависимости термоэлектрических свойств нанопроволок висмута, сформированных в асбестовых матрицах, гораздо слабее, чем у проволок антиминоида индия и, по-видимому, могут быть объяснены в рамках обычной теории ферми-жидкости. Одной из возможных причин такого различия является наличие у висмута тяжелых поверхностных носителей заряда, определяющих свойства тонких пленок и проволок этого материала. В висмуте при размерном квантовании под уровнем Ферми находится большое количество подзон тяжелых электронов, поэтому необходимая для

формирования латтинжеровской жидкости одномерность в проволоках висмута не реализуется. Термоэлектрические свойства нанопроволок сплавов висмута с сурьмой в асбестовых матрицах при увеличении содержания сурьмы постепенно приближаются к свойствам проволок антимионида индия.

Термоэлектрические свойства трехмерных сетей антимионида индия и висмута, сформированных в пористом стекле со средним размером пор 5-7 нм, существенно отличаются от свойств, проявляемых этими материалами в структуре, формируемой в каналах хризотилового асбеста, несмотря на сопоставимые характерные диаметры нанопроволок [2,6-8]. В трехмерных сетях, формируемых короткими нанопроволоками, коэффициенты термоэдс не пропорциональны температуре и в несколько раз меньше соответствующих коэффициентов квазиодномерных длинных проволок в асбестовых нанотрубках. Более того, у антимионида индия в пористом стекле термоэдс имеет другой знак по сравнению с термоэдс этого полупроводника в асбестовой матрице. Наконец, температурная зависимость кондактанса антимионида индия в пористом стекле имеет активационный характер. Все эти особенности указывают на различную природу проводимости в двух рассмотренных типах нанопроволочных наноструктур. В длинных квазиодномерных проволоках формируется электронная латтинжеровская жидкость, тогда как в трехмерных сетях, состоящих из коротких нанопроволок, электронный транспорт, по-видимому, может быть описан обычной теорией ферми-жидкости.

Основные результаты работы

1. Выполнены измерения термоэлектрических и структурных свойств наноконструктов, состоящих из диэлектрических матриц (хризотилловый асбест, пористое стекло) с характерными размерами пор (каналов) 5-10 нм, заполненных Bi , $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, InSb и Te .
2. Образующиеся в этих композитах нанопроволоки являются поликристаллическими с размером нанокристаллитов ~ 4 нм. Малый размер кристаллитов должен обеспечивать дополнительное рассеяние фононов и уменьшать теплопроводность нанопроволок.
3. Термоэлектрические свойства квазиодномерных проволок InSb хорошо описываются теорией латтинжеровской жидкости. Свойства нанопроволок Bi и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ однозначно интерпретировать трудно. По-видимому, из-за большой массы поверхностных носителей заряда в этих проволоках при размерном квантовании образуется большое количество проводящих каналов. Поэтому в этих структурах

формируется некоторое переходное состояние от латтинжеровской жидкости к ферми-жидкости.

4. Термоэдс, кондактанс и фактор мощности квазиодномерных проволок InSb быстро возрастают при увеличении температуры до 400 К, что нетипично для массивных полупроводников и металлов. При этом величина термоэдс в несколько раз превышает термоэдс исходного массивного материала и более толстых нанопроволок.
5. Величина термоэдс исследованных наноструктур сильно зависит от топологии проводников. При сопоставимых диаметрах проводников термоэдс латтинжеровской жидкости квазиодномерных проволок в несколько раз превышает термоэдс ферми-жидкости трехмерных проводящих сетей в пористом стекле.

Быстрый рост фактора мощности нанопроволок InSb во всем исследованном интервале температур, большие значения коэффициента термоэдс, значительно превышающие термоэдс исходного массивного полупроводника, дополнительное рассеяние фононов на границах нанокристаллитов обеспечивают наноструктурам на основе ультратонких нанопроволок роль перспективных материалов для высокоэффективного термоэлектрического преобразования энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.Н. Урюпин, Н.Ф. Картенко, Н.Ю. Табачкова, «Структура нанопроволок InSb в каналах хризотилового асбеста», ФТП, 48, 1002 (2014).
2. O.N. Uryupin, Yu.V. Ivanov, A.A. Shabaldin, E.V. Konstantinov, "Thermoelectric Properties of Nanostructures in Chrysotile Asbestos and Porous Glass", *Journal of Thermoelectricity*, № 6, 21, 2013.
3. M.V. Vedernikov, Y.V. Ivanov, O.N. Uryupin, and Y.A. Kumzerov. "Thermoelectric Properties of Quantum Wires within Chrysotile Asbestos Nanotubes", in *Thermoelectrics and its Energy Harvesting. Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics*; ed. by D.M. Rowe, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2012, chapter 5, pp. 5-1 – 5-17.
4. Y.V. Ivanov. "Ballistic thermoelectric transport in a Luttinger liquid", *J. Phys.: Condens. Matter*, 22, No. 24, 245602 (2010).
5. Урюпин О.Н., Иванов Ю.В., «Формирование нанопроволочных термоэлектриков в хризотиловом асбесте». Перспективные

- многокомпонентные материалы твердотельной электроники, Всероссийский научно-практический семинар, 9-10 октября 2014 г., Чита, ЗабГУ, 2014. (В печати)
6. O.N. Uryupin, Y.V. Ivanov, A.A. Shabaldin, A.V. Fokin, "Structure and Thermoelectric Properties of InSb Nanowires". XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, 2014, Moscow, Lomonosov Moscow State University. Abstracts, Section 7: Nanomaterials for Energy, p. 712, 2014.
 7. Урюпин О.Н., Иванов Ю.В., «Диэлектрические матрицы для наноразмерных термоэлектриков». *Физика диэлектриков (Диэлектрики-2014)*, Материалы XIII международной конференции, 2-6 июня 2014 г., С.-Петербург, РГПУ им. А.И. Герцена, ISBN 978-5-8064-1979-9, том 2, с. 295-297, 2014.
 8. Урюпин О.Н., Иванов Ю.В., Шабалдин А.А., Константинов Е.В. «Свойства наноструктур в пористом стекле», в сб. *Физические явления в конденсированном состоянии вещества*. II Всероссийская научно-практическая конференция, 18-19 июня 2013 г., ЗабГУ, Чита, ISBN: 978-5-9293-0886-4, с.46-51, 2013.
 9. Урюпин О.Н., Картенко Н.Ф., Иванов Ю.В., Табачкова Н.Ю. «Особенности структуры нанопроволок InSb в нанотрубках хризотилового асбеста». Доклады XIII Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применения", 13-14 ноября 2012 г., Санкт-Петербург, 2013, с.80-86.
 10. Иванов Ю.В. «Термоэдс латтинжеровской жидкости с потенциальным барьером». Доклады XIII Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применения", 13-14 ноября 2012 г., Санкт-Петербург, 2013, с.73-79.
 11. Урюпин О.Н., Картенко Н.Ф., Иванов Ю.В. «Параметры нанопроволок InSb в каналах хризотил-асбеста». *Инновационные технологии в технике и образовании*. Материалы IV Международной научно-практической конференции, 22-23 ноября 2011 г., часть II, Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет, Чита, 2012, с.114-118, ISBN-978-5-85158-782-5.
 12. Урюпин О.Н., Картенко Н.Ф., Иванов Ю.В., Ведерников М.В. «Кристаллическая структура нанопроволок InSb в каналах хризотилового асбеста». Доклады XII Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применения", 23-24 ноября 2010 г., Санкт-Петербург, 2010, с.79-83.