

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЕНОК

**Шпилевский Э.М.¹, Филатов С.А.¹, Замковец А.Д.²,
Шилагарди Г.³, Улан-Оргих Д.³, Мунцецег С.³**

¹Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г Минск,

²Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, г
Минск, Республика Беларусь

³Национального университета Монголии, Улан-Батор,
Монголия

Исследованы термоэлектрические свойства пленок разных толщин системы Ti-C60. Установлено, что эффект толщины проявляется для термоэдс и термоэлектрической эффективности пленок всех исследованных составов. Однако концентрационная зависимость более сильная, чем толщинная. С уменьшением доли металла наблюдается рост термоэдс в несколько раз.

Введение

Развитие современной техники уже дало множество устройств, для поддержания работы которых не требуются мощные энергетические источники. В связи с этим термоэлектричество, которое дает прямое преобразование тепловой энергии в электрическую без промежуточного этапа перехода 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 Иоганом 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. Впервые такие установки были созданы в Советском Союзе, которые тепло керосиновой лампы использовали для питания радиоприемников.

Эффективность термоэлектрического преобразования пары проводников определяется выражением:

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

Часто используют безразмерную величину, называемую, термоэлектрической добротностью δ :

$$\delta = Z \cdot T = \alpha^2 \cdot (\rho \cdot \lambda)^{-1} \cdot T,$$

где T – рабочая температура преобразователя (средняя температура $(T_1 + T_2)/2$ горячего и холодного контактов). Добротность характеризует эффективность контактирующей пары материалов как термоэлектрического преобразователя.

В представленной работе изучены термоэдс, электрическая проводимость и теплопроводность пленок разных толщин системы Ti-C₆₀, определены значения их термоэлектрической эффективности.

Технологические и диагностические методики

Титан-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 титана применяли лодочки из молибдена, для C₆₀ – тигель из кварцевого стекла с косвенным подогревом. Получение пленок с различным содержанием фуллеренов достигалось путем варьирования плотностью атомно-кластерных потоков компонентов, что

обеспечивалось регулированием температуры испарителей, изменением их расположения относительно подложки. Плотность потока из фуллеренового испарителя контролировалась термопарой, а титанового по току через испаритель и по скорости изменения сопротивления контрольного образца.

Образцы для электрических измерений изготавливались групповым методом. На ситалловые подложки размером 60x48x0,6 мм наносились четыре контактные площадки по длине подложки на расстоянии 10 мм друг от друга. Контактные площадки напылялись через маску. В качестве материала использовалась трёхслойная структура - вакуумно плавляемая медь с подслоем хрома и буферным слоем из титана. Толщина контактных площадок Cr-Cu-Ti составляла 80, 300 и 100 нм соответственно. Поверхностное сопротивление не превышало 0,4 Ом/□. Металлфуллереновый слой заданного состава осаждался на всю поверхность подложки. Образцы получали скрайбированием подложки по ширине алмазным резцом с шагом 5 мм перпендикулярно контактным площадкам.

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. Контактирующее устройство на пружинных прижимах, подсоединялось к измерительному прибору штатным кабелем. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, градуированной по двум точкам. Нагреватель – керамическая, закрытая трубка с нихромовым нагревателем.

Термоэдс исследуемых образцов измерялся с применением медных электродов. Разность температур холодного и горячего электродов составляла 30°C и измерялась медь – константановой дифференциальной

термопарой. Температура холодного электрода соответствовала комнатной (18-20°C). Для определения абсолютной термоэдс образца измерялись в паре с эталоном, абсолютная термоэдс которого известна, в нашем случае таким эталоном служил свинец.

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 $L = \pi^2/3(\kappa/e) = 2,47 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$ – число Лоренца, T – температура.

Результаты эксперимента и их обсуждение

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

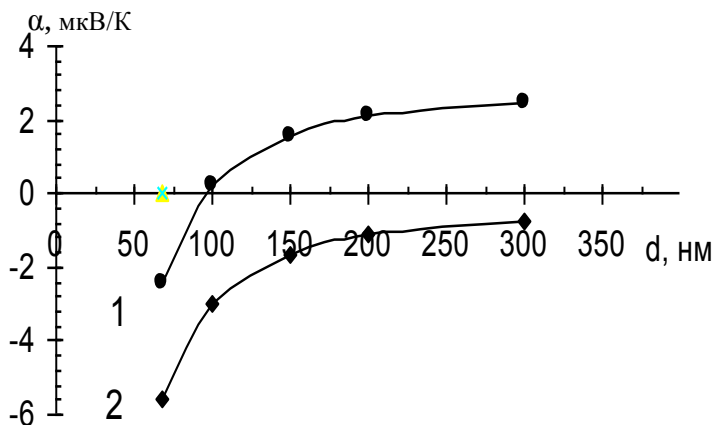


Рис.1. Зависимость термоэлектрического коэффициента плёнок титана от толщины:
1.- относительно Pb, 2.- относительно Cu.

Табличные значения термоэдс относительно платины для меди имеют табличную величину +7,6 мкВ/К, и +4,4 мкВ/К для свинца [3]. Значение термоэдс свинца относительно меди составляет $\alpha = -3,2$ 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.

Зависимость термоэлектрического коэффициента от долевого соотношения $n_{\text{мe}}/n_{\text{C60}}$ для плёнок Ti-C₆₀ приведены на рис.2

α , мкВ/К

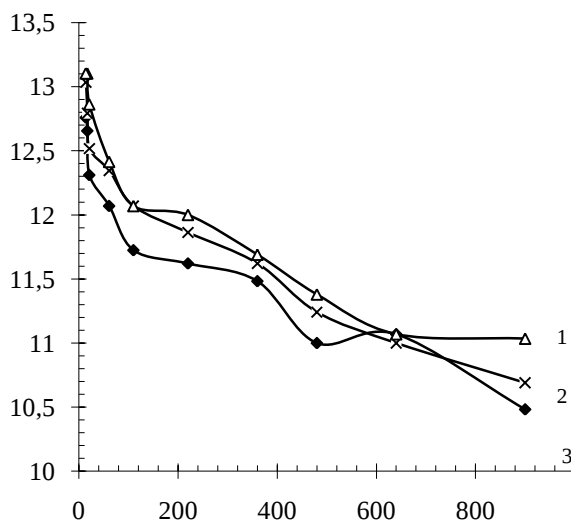


Рис. 2. Зависимость абсолютного коэффициента термоэдс от долевого отношения Ti/C₆₀ плёнок с различными толщинами: 1). $d=150$ нм. 2). $d=110$ нм. 3). $d=86$ нм..

Значение термоэлектрического коэффициента пленок Ti-C₆₀ сильно зависят от долевого отношения Ti/C₆₀ и может достигать 80 мкВ/К при малых долях титана. В тоже время влияние толщины пленок на значения термоэлектрического коэффициента не значительно.

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

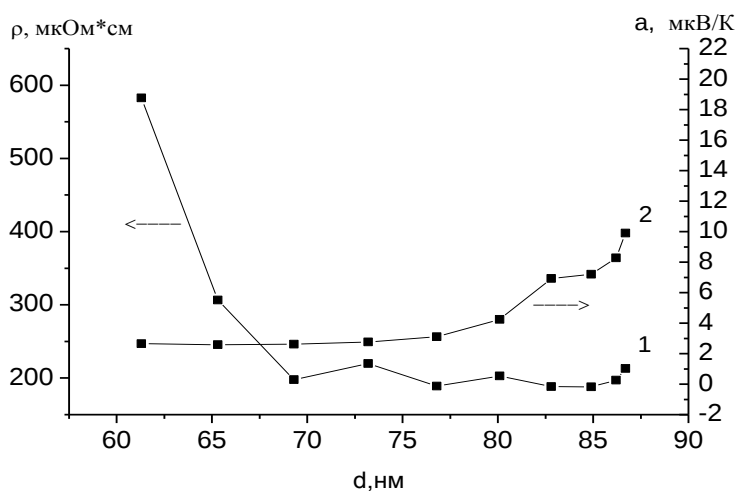


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления ρ и термоэлектрического коэффициента α от толщины плёнки для $n_{Ti}/n_{C60}=120$

С уменьшением доли металла наблюдается рост термоэлектрического коэффициента в несколько раз. На рис.4 представлена зависимость термоэлектрического коэффициента α от долевого соотношения числа атомов титана к числу молекул фуллерена в пленочной структуре системы Ti-C₆₀.

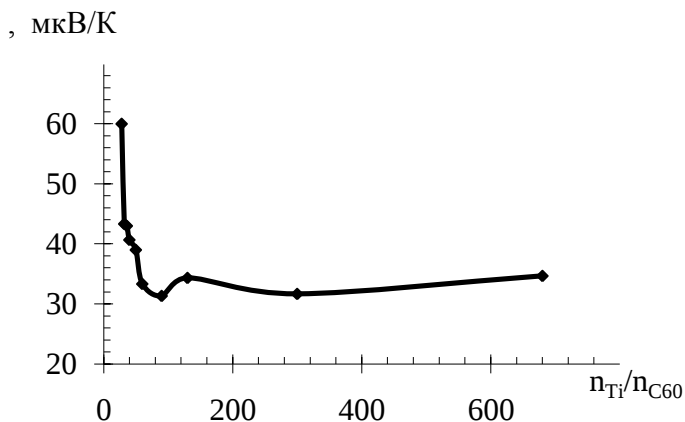


Рис.4. Зависимость термоэлектрического коэффициента α от долевого соотношения n_{Ti}/n_{C60} при $d=90\dots100$ нм.

При этом возрастание удельного электрического сопротивления (рис.5) приводит к существенному снижению термоэлектрической эффективности.

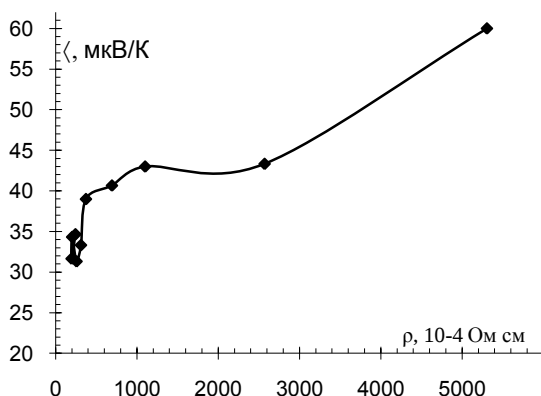


Рис.4. Зависимость термоэлектрического коэффициента α от удельного электрического сопротивления ρ

Однако, даже при значении удельного электрического сопротивления $\rho=0,56$ Ом·см получаем значение термоэлектрической эффективности $Z=1,46 \cdot 10^{-3}$ 1/K, что превышает значения термоэлектрической эффективности, полученных на пленках Bi и BiTe разной степени легирования [4] и других полупроводниковых структур [2]. Исследованные тонкопленочные структуры могут найти применение как термоэлектрические ячейки для питания маломощных приборов.

Заключение

Исследованы термоэлектрические свойства пленок разных толщин системы Ti-C_{60} . Установлено, что эффект толщины проявляется для термоэдс и термоэлектрической эффективности пленок всех исследованных составов. Однако концентрационная зависимость более сильная, чем толщинная. С уменьшением доли металла наблюдается рост термоэдс в несколько раз, при этом уменьшается термоэлектрическая эффективность.

Литература

1. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Временные 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 Siberian Federaring University. Engeneering and Technologies. 2013, №6. Pp. 657-664.
3. Кэй Дж., Лэби Т., Таблицы физических и химических постоянных, изд. «физико-матиматичесой литературы», М., 1962, с.248.
4. Атакулов Ш.Б., Отаженов С.М., Расулов Р.Т., Розиюхунова Н., Илхомхужаева Х. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы// ФИП, 2009, т.7, №1-2. С.119-122.