

Искусственно анизотропный термоэлектрический материал с полупроводниковыми и сверхпроводящими слоями

© Д.А. Пшеная-Северин, Ю.И. Равич, М.В. Ведерников*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 апреля 2000 г. Принята к печати 3 апреля 2000 г.)

Произведен расчет термоэлектрических характеристик искусственно анизотропного материала, состоящего из полупроводниковых и сверхпроводящих слоев. Вычисляются поперечная термоэлектрическая добротность и чувствительность датчика малых тепловых потоков. Показано, что использование прослоек из высокотемпературного сверхпроводника существенно изменяет условия оптимизации геометрических параметров слоистой структуры (угла наклона слоев и отношения их толщин) по сравнению с нормальными проводниками. Термоэлектрическая добротность и чувствительность термоэлементов приготовленных из материала со сверхпроводящими прослойками, в 2–3 раза превышает соответствующие параметры структуры со слоями из металла.

1. Введение

На базе анизотропных материалов созданы поперечные термоэлектрические устройства, в которых используется недиагональная компонента тензора термоэдс. Поперечная разность потенциалов, кроме термоэлектрических параметров материала, существенно зависит от соотношения геометрических размеров термоэлемента и благодаря этому может достигать большой величины. Монокристаллы с анизотропией термоэдс обладают, однако, относительно низкой термоэлектрической добротностью, что побудило авторов [1] предложить искусственно анизотропные гетерофазные материалы, представляющие собой систему чередующихся параллельных слоев с различными параметрами и обладающие высокими поперечными термоэлектрическими характеристиками.

Расчеты показали [1], что наилучшими исходными компонентами такого слоистого материала являются высококачественные полупроводники *n*- и *p*-типа с существенно различающимися электро- и теплопроводностями. Для низких температур (50–120 К) разработаны полупроводниковые материалы *n*-типа, обладающие большими термоэлектрическими добротностями: в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ безразмерная термоэлектрическая эффективность $Z_1 T$ близка к 1. Однако все имеющиеся полупроводники *p*-типа существенно уступают *n*- $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ по добротности. Использование малоэффективного материала *p*-типа в искусственно анизотропной слоистой структуре, как и в обычном продольном термоэлементе, снижает характеристики системы. Поэтому вместо полупроводника *p*-типа применяют слои из металла [2], как пассивную металлическую ветвь в термоэлементе. Пассивная ветвь из металла снижает добротность обычного термоэлемента в несколько раз по сравнению с термоэлементом из высокоэффективных полупроводников *n*- и *p*-типа.

В случае продольного термоэлемента выход был найден в использовании пассивной ветви из высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) [3], который при отсутствии термоэдс обладает бесконечно высоким отношением электропроводности к теплопроводности. Благодаря такому свойству ВТСП оказывается полноценным заменителем полупроводниковой ветви *p*-типа. Это позволяет надеяться, что искусственно анизотропная структура со слоями из ВТСП будет иметь значительно лучшие термоэлектрические характеристики, чем система с металлическими прослойками.

В настоящей работе производится расчет эффективных термоэлектрических параметров гетерофазной структуры, состоящей из полупроводниковых и сверхпроводящих слоев. Параметры слоистого материала со сверхпроводником в качестве второго компонента сравниваются с параметрами искусственно анизотропного термоэлектрического материала, содержащего металлические прослойки. При этом оказывается, что нулевое электрическое сопротивление сверхпроводника качественно изменяет условия оптимизации параметров композиционного материала по сравнению с ранее рассмотренными случаями слоев, имеющих нормальную проводимость.

2. Исходные соотношения

Рассмотрим образец из чередующихся слоев двух различных изотропных материалов, находящихся в идеальном контакте друг с другом (рис. 1). Для определенности будем считать, что слои *l* приготовлены из полупроводника *n*-типа с коэффициентом термоэдс α_1 , теплопроводностью κ_1 , удельным сопротивлением ρ_1 и высокой термоэлектрической добротностью

$$Z_1 = \frac{\alpha_1^2}{\rho_1 \kappa_1}. \quad (1)$$

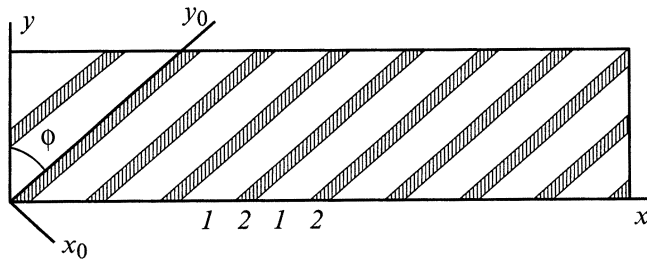


Рис. 1. Искусственно анизотропный материал, состоящий из полупроводниковых слоев (1) и слоев с проводимостью другого типа (2).

Слой 2 с кинетическими коэффициентами α_2 , \varkappa_2 и ρ_2 могут состоять из полупроводника p -типа, металла или сверхпроводника. Если толщины слоев δ_1 и δ_2 достаточно малы по сравнению с геометрическими размерами образца, то гетерогенный материал можно рассматривать как гомогенный с анизотропными эффективными термоэлектрическими параметрами. В осях координат x_0 , y_0 , связанных с направлением слоев (см. рис. 1), тензор эффективной термоэдс диагонален и имеет компоненты α_x и α_y , компоненты других тензоров обозначим \varkappa_x , \varkappa_y и ρ_x , ρ_y .

Для использования анизотропного материала в поперечных термоэлектрических приборах необходимо, чтобы оси x и y , связанные с гранями образца, не совпадали с главными осями тензоров. Считая, что оси x , y повернуты относительно главных осей на угол ϕ , получаем тензоры эффективных кинетических коэффициентов α_{ik} , \varkappa_{ik} и ρ_{ik} в недиагональном виде. Выражения для всех упомянутых кинетических коэффициентов выписаны в работе [1]. Поперечная термоэлектрическая добротность анизотропной среды равна

$$Z_a = \frac{\alpha_{xy}^2}{\rho_{xx}\varkappa_{yy}} = \frac{(\alpha_x - \alpha_y)^2 \omega}{(\rho_x + \omega\rho_y)(\varkappa_x + \varkappa_y)}, \quad (2)$$

где $\omega = \operatorname{tg}^2 \phi$. Расчет этой величины [1] дает общие соотношения в виде произведения функций

$$Z_a = Z_1 F(n) \Phi(n, \omega), \quad (3)$$

где геометрический параметр n равен

$$n = \frac{\delta_2}{\delta_1}. \quad (4)$$

Безразмерная функция $F(n)$ не зависит от угла ϕ и равна¹

$$F = \frac{(\rho^* + n\alpha^*)^2 (n+1)^2}{(\rho^* + n)^2 (1 + n\varkappa^*) (1 + n\rho^*) (1 + Z_0 T)}, \quad (5)$$

¹ Некоторые расхождения между дальнейшими формулами (5), (9), (10) и соответствующими формулами в статье [1] (а также справочнике [4]) связаны с опечатками в [1], не влияющими на окончательные результаты расчетов.

где параметры со звездочками обозначают относительные величины

$$\alpha^* = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}, \quad \varkappa^* = \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}, \quad \rho^* = \frac{\rho_2}{\rho_1}, \quad (6)$$

величина Z_0 представляет собой добротность обычного термоэлемента Пельтье, ветви которого приготовлены из изотропных материалов 1 и 2, причем отношение сечений ветвей n не оптимизировано:

$$Z_0 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{(\varkappa_1 + n\varkappa_2)(\rho_1 + \rho_2 n^{-1})}. \quad (7)$$

Функция

$$\Phi(n, \omega) = \frac{(K_\alpha - 1)\omega}{(\omega K_\rho + 1)(\omega K_\varkappa + 1)} \quad (8)$$

зависит от ϕ через ω и от n неявно через относительные величины

$$K_\alpha = \frac{\alpha_x}{\alpha_y}, \quad K_\varkappa = \frac{\varkappa_x}{\varkappa_y}, \quad K_\rho = \frac{\rho_y}{\rho_x}. \quad (9)$$

Угол ϕ может быть оптимизирован из условия максимума Z_a с учетом того, что он входит в сомножитель Φ :

$$\operatorname{tg} \phi_0 = \frac{[(1 + n\varkappa^*)(\varkappa^* + n)(1 + n\rho^*)(\rho^* + n)(1 + Z_0 T)]^{1/4}}{(n+1)(\varkappa^* \rho^*)^{1/4}}. \quad (10)$$

3. Поперечная термоэлектрическая добротность полупроводника с прослойками металла

Анализ приведенных выше общих соотношений показывает, что наилучшим материалом для слоев 2 является высокоэффективный полупроводник p -типа, однако, как указывалось во Введении, при низких температурах хорошего материала для положительных ветвей термоэлементов не найдено. Поэтому обычно рассматривается система полупроводник–металл [1], для которой вследствие высоких электро- и теплопроводностей металла можно считать, что

$$\rho^* \ll 1, \quad \varkappa^* \gg 1. \quad (11)$$

Кроме того, для пары полупроводник–металл добротность Z_0 в несколько раз ниже величины Z_1 для полупроводника. Поскольку для лучших полупроводниковых материалов $Z_1 T \simeq 1$, можно считать, что $Z_0 T \ll 1$. В результате из (10) получаем

$$\operatorname{tg} \phi_0 = \frac{n^{1/2}}{n+1} \left(\frac{\varkappa^*}{\rho^*} \right)^{1/4}. \quad (12)$$

Если $\phi = \phi_0$, то величина Z_a/Z_1 оказывается почти не зависящей от n и равной

$$\frac{Z_a}{Z_1} = \frac{1}{(\sqrt{\rho^* \varkappa^*} + 1)^2} \quad (13)$$

в широком интервале значений n

$$\rho^* \ll n \ll \varkappa^*, (\rho^*)^{-1}, \quad (14)$$

содержащем значение $n = 1$, т.е. при $n \simeq 1$ мы имеем очень пологий максимум. Поэтому при оптимальном значении ϕ можно считать $n \simeq 1$. При этом вследствие высоких величин \varkappa^*/ρ^* оптимальный угол ϕ_0 оказывается довольно близким к 90° .

В качестве примера произведем оценку для пары (полупроводник $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$)-(металл Ag) при $T = 80$ К. Параметры $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ равны [5]

$$\alpha_1 = -165 \text{ мкВ/К}, \quad \rho_1 = 1.63 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

$$\varkappa_1 = 3 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)} \quad (Z_1 = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ К}).$$

Для металла термоэдс α_2 можно считать малой величиной, $\rho_2 = 0.30 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\varkappa_2 = 430 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ [4,6]. Отсюда $\rho^* = 1.8 \cdot 10^{-3}$, $\varkappa^* = 0.14 \cdot 10^3$. При $n = 1$ оптимальный угол ϕ_0 оказывается равным 83° .

При столь малом отличии ϕ_0 от 90° ($\phi' = 90^\circ - \phi_0 = 7^\circ$) размер образца вдоль оси x должен быть по меньшей мере на 2 порядка больше, чем в направлении y , иначе велики краевые эффекты. Понижение величины n до 0.1, не приводящее к заметному снижению величины Z_a , оставляет большим угол ϕ : $\phi_0 = 78^\circ$, $\phi' = 12^\circ$. Поэтому представляется интересным рассмотреть углы ϕ , отличающиеся от оптимального.

Расчеты по приведенным выше формулам показали, что при удалении величины ϕ от значения ϕ_0 характер зависимости $Z_a(n)$ качественно изменяется: при $n \simeq 1$ вместо максимума имеется минимум, а два максимума появляются при $n > 1$ и $n < 1$, причем при $\phi \leq 70^\circ$ эти максимумы весьма далеки от 1, т.е. первый максимум находится при $n \ll 1$ (рис. 2). Слишком малые значения n могут оказаться практически неудобными, поэтому

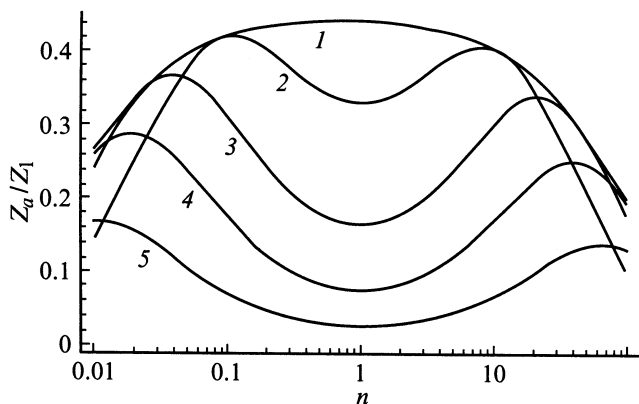


Рис. 2. Поперечная термоэлектрическая добротность при $T = 80$ К для гетерофазного материала, состоящего из слоев полупроводникового сплава $n\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ и металлических прослоек серебра, как функция отношения толщин слоев n при различных углах наклона слоев ϕ : 1 — 83° (оптимальный угол), 2 — 78° , 3 — 70° , 4 — 60° , 5 — 45° .

Относительная поперечная термоэлектрическая добротность Z_a/Z_1 для искусственно анизотропного материала, состоящего из слоев $n\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ и металлических или сверхпроводящих прослоек при $T = 80$ К. Отношение толщин слоев $n = 1$ при $\phi = 83^\circ$ для металлических слоев, во всех остальных случаях $n = 0.1$

ϕ , град	Материал слоев 2		
	Металл (Ag)	Висмутовая керамика	Иттриевая керамика
83	0.41	0.76	0.92
78	0.41	0.73	0.89
70	0.30	0.64	0.79
60	0.17	0.51	0.64
45	0.07	0.30	0.39

все дальнейшие результаты численных расчетов, кроме случая $\phi = \phi_0$, приведены для неоптимизированного значения $n = 0.1$.

В таблице представлены значения поперечной термоэлектрической добротности, отнесенные к добротности полупроводника Z_1 , для прослоек серебра относительной толщины n при различных значениях угла ϕ . Далее, мы рассмотрим, как изменяются результаты при замене металла сверхпроводящими слоями.

4. Термоэлектрическая эффективность материала со сверхпроводящими прослойками

При использовании слоев из сверхпроводника вместо полупроводника p -типа следует положить $\rho_2 = 0$ и $\alpha_2 = 0$ в приведенных выше соотношениях. Теплопроводность высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) имеет тот же порядок величины, что и теплопроводность полупроводниковых термоэлектрических материалов, т.е. $\varkappa^* \simeq 1$.

Расчет по формулам (3), (5) и (8), выведенным авторами [1] для случая слоев с нормальной проводимостью, приводит к неопределенностям, и для вычисления поперечной термоэлектрической эффективности следует использовать исходную формулу (2). Из равенства нулю термоэдс и сопротивления сверхпроводящих прослоек следует, что $\alpha_y = 0$ и $\rho_y = 0$. Мы вновь получаем формулу (3) из соотношения (2), но с иными, чем (5) и (8), выражениями для функций $F(n)$ и $\Phi(n, \omega)$:

$$F = \frac{\varkappa^*}{\varkappa^* + n}, \quad (15)$$

$$\Phi = \left[1 + \frac{(1 + n\varkappa^*)(\varkappa^* + n)(1 + Z_0 T)}{(n + 1)^2 \varkappa^* \omega} \right]^{-1}, \quad (16)$$

$$Z_0 = \frac{Z_1}{1 + n\varkappa^*}. \quad (17)$$

При $n \ll 1$ и $\omega \gg 1$ функции F и Φ приближаются к единице, а величины Z_a и Z_0 к термоэлектрической добротности полупроводникового материала Z_1 . Оптимальные значения геометрических факторов n и ω при этом отсутствуют, так как зависимость Z_a от n и ω не имеет максимума: чем ближе угол ϕ к 90° и чем меньше величина n , тем ближе величина Z_a к указанному предельному значению. Ограничением величины ω (угла ϕ) служит появление краевых эффектов из-за конечности размеров образца.

Пользуясь полученными формулами, мы произвели численные расчеты относительной поперечной термоэлектрической добротности Z_a/Z_1 для материала из полупроводниковых слоев $n\text{-Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с приведенными выше параметрами и сверхпроводящих прослоек с теплопроводностями висмутовой ($\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$) и иттриевой ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) керамики. Теплопроводность ВТСП керамик в сверхпроводящем состоянии зависит от температуры, состава, дефектности, пористости и т.д. [7]. Для наших оценок мы выбрали $\varkappa_2 = 1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, что соответствует теплопроводности керамик на основе висмута Bi-Sr-Ca-Cu-O при $T = 80 \text{ К}$, и в несколько раз более высокую величину $\varkappa_2 = 4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, равную по порядку величины теплопроводности иттриевых керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при той же температуре. Для полупроводниковых слоев $n\text{-Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ величина \varkappa^* равна 0.3 и 1.3 соответственно. Параметр n считался равным $n = 0.1$, углы ϕ варьировались, как и в материале с металлическими слоями. Результаты расчета представлены в приведенной выше таблице. Сравнение результатов для сверхпроводящих и металлических прослоек показывает, что использование ВТСП в искусственно анизотропных материалах позволяет существенно, в 2–3 раза, повысить поперечную термоэлектрическую добротность Z_a и приблизить ее к добротности полупроводника Z_1 , которая является предельно возможной в материалах рассматриваемого типа.

5. Чувствительность поперечного термоэлемента

Если термоэлемент из анизотропного материала является датчиком малых тепловых потоков, то необходимо, чтобы он имел, кроме большой термоэлектрической добротности, высокую чувствительность, пропорциональную величине

$$W = \frac{\alpha_{xy}}{\varkappa_{yy}}. \quad (18)$$

Оптимизация системы по углу ϕ дает в этом случае [8]

$$\text{tg}^2 \phi_0 = \frac{1}{K_\varkappa}, \quad (19)$$

где параметр K_\varkappa определяется формулой (9). Выражая K_\varkappa через величины (6), получаем

$$\text{tg}^2 \phi_0 = \frac{(1 + n\varkappa^*)(\varkappa^* + n)(1 + Z_0T)}{(n + 1)^2 \varkappa^*} \quad (20)$$

и выражение для оптимизированной по углу ϕ чувствительности

$$W_{\max} = \frac{\alpha_1}{2\varkappa_1} \times \frac{(\rho^* - \varkappa^*)(\alpha^* - 1)n}{[\varkappa^*(\rho^* + n)^2(\varkappa^* + n)(1 + n\varkappa^*)(1 + Z_0T)]^{1/2}}. \quad (21)$$

В случае металлических прослоек выполняются неравенства (11) и, кроме того, можно считать $Z_0T \ll 1$. Анализ зависимости выражения (21) от отношения толщин слоев n показывает, что W имеет максимум при $n \ll 1$. Это позволяет упростить формулу (21). Вычисляя затем оптимальную величину n , получаем формулу:

$$n_0 = \frac{1}{2} \left(\rho^* + \sqrt{(\rho^*)^2 + 8(\varkappa^*)^{-1}} \right), \quad (22)$$

которая дает для $n\text{-Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с прослойками Ag значение $n_0 = 0.006$, т.е. очень малую величину. При этом оптимальный угол ϕ_0 равен 54° и $W_{\max} = 0.54(\alpha_1/2\varkappa_1)$. Если же параметр n не оптимизирован и равен $n = 0.1$, то $\phi_0 = 81^\circ$ и $W_{\max} = 0.26(\alpha_1/2\varkappa_1)$.

Если заменить металлические прослойки сверхпроводящими, то оптимальный угол по-прежнему выражается формулой (20) при $Z_0T \ll 1$, а для чувствительности W имеем

$$W = \frac{\alpha_1}{2\varkappa_1} \frac{(\varkappa^*)^{1/2}}{[(\varkappa^* + n)(1 + n\varkappa^*)]^{1/2}}. \quad (23)$$

Как и при рассмотрении Z_a , видно, что использование слоев из ВТСП изменяет характер зависимости чувствительности от параметра n : чем меньше n , тем ближе W к своему предельному значению $\alpha_1/2\varkappa_1$. Поэтому, как и раньше, оценим величину W при $n = 0.1$. Для висмутовой керамики, используя те же значения теплопроводности, что и в предыдущем разделе, получаем $\phi_0 = 47^\circ$, $W = 0.85(\alpha_1/2\varkappa_1)$. Для иттриевой керамики чувствительность еще ближе к пределу: $W = 0.91(\alpha_1/2\varkappa_1)$ при $\phi_0 = 45^\circ$. Сравнивая полученные величины с соответствующими значениями для металлических слоев, мы видим, что использование сверхпроводящих прослоек увеличивает чувствительность датчика малых тепловых потоков более чем в 3 раза.

Работа поддержана программой "Интеграция", проект № 75.

Список литературы

- [1] В.П. Бабин, Т.С. Гудкин, З.М. Дашевский, Л.Д. Дудкин, Е.К. Иорданишвили, В.И. Кайданов, Н.В. Коломеец, О.М. Нарва, Л.С. Стильбанс. ФТП, **8**, 748 (1974).
- [2] Д.М. Гельфгат, З.М. Дашевский, Л.Д. Дудкин, Н.В. Коломеец, О.М. Нарва, В.Ф. Харов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **12**, 1932 (1976).
- [3] В.Л. Кузнецов, М.В. Ведерников, П. Яндель, У. Биркхольц. Письма ЖТФ, **20**, 75 (1994).
- [4] Л.И. Анатыхук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Киев, Наук. думка, 1979).

- [5] Э.В. Осипов. *Твердотельная криогеника* (Киев, Наук. думка, 1977).
- [6] *Справочник химика* (Л., Химия, 1971) т. 1.
- [7] Ю.А. Кириченко, К.В. Русанов, Е.Г. Тюрина. Сверхпровод., физ., хим., техн., **3**, 1385 (1990).
- [8] О.А. Геращенко. *Основы теплотри* (Киев, Наук. думка, 1971).

Редактор Т.А. Полянская

Artificially anisotropic thermoelectrics with semiconducting and superconducting layers

D.A. Pshenay-Severin, Yu.I. Ravich, M.V. Vedernikov*

St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

*Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Parameters of artificially anisotropic thermoelements made of semiconducting and superconducting layers have been considered. The transverse figure of merit and the sensitivity of the sensor of small heat flows have been calculated. The layers of a high temperature superconductor essentially change the optimal geometrical parameters of the layer system (the slope angle and the thickness ratio) in comparison with normal conductors. The figure of merit and the sensitivity of the thermoelement containing the superconducting layers are by a factor 2 or 3 larger than the corresponding characteristics of the system with metallic components.