

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Современные тенденции развития физики
термоэлектрических материалов

А.В. Дмитриев, И.П. Звягин

Рассмотрены основные физические идеи и методы, используемые для улучшения качества современных термоэлектрических материалов и повышения эффективности термоэлектрического преобразования. Особое внимание уделено влиянию наноструктуры материалов на их термоэлектрические характеристики.

PACS numbers: 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 85.80.Fi

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201008b.0821

Содержание

1. Введение (821).
 2. Пути улучшения термоэлектрической добротности однородных материалов (823).
 - 2.1. Выбор оптимальной концентрации носителей. 2.2. Выбор оптимальной ширины запрещённой зоны. 2.3. Модификация химического состава.
 3. Наноструктурированные материалы (826).
 4. Сверхрешётки и системы с квантовыми ямами (827).
 - 4.1. Электронные свойства. 4.2. Фононные свойства.
 5. Квантовые проволоки (829).
 6. Наноккомпозиты (832).
 - 6.1. Материалы с низкой теплопроводностью.
 7. Сверхрешётки квантовых точек (836).
 8. Заключение (837).
- Список литературы (837).

1. Введение

Получение и преобразование энергии — одно из важнейших направлений деятельности современной цивилизации, лежащее в самой основе её существования. Поскольку наиболее удобная и универсальная форма энергии для практических применений — электрическая, то особое значение имеет разработка наиболее эффективных методов её получения, и поиск таких методов никогда не останавливался. Весьма остро встал вопрос о повышении эффективности преобразования тепловой энергии в

электрическую из-за ощущаемой в настоящее время нехватки ископаемых видов топлива и выброса тепловыми электростанциями огромного количества газов, вызывающих парниковый эффект и глобальное изменение климата.

Большое внимание было обращено в этой связи на твердотельные термоэлектрические преобразователи. Последние имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надёжность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Они используются и в экологически чистых холодильных агрегатах, поскольку преобразование энергии с их помощью возможно в обоих направлениях. Однако сегодня обеспечиваемая термоэлектрическими устройствами эффективность преобразования ниже, чем у электрических генераторов или холодильников обычной конструкции, и поэтому они не получили широкого распространения в промышленности. В то же время имеется ряд областей применения, где их достоинства перевешивают их недостатки. Они используются как источники электричества на космических аппаратах и в наручных часах, применяются в портативных холодильных агрегатах в быту, в электронном, медицинском и научном оборудовании, в частности для охлаждения инфракрасных приёмников и оптоэлектронных устройств, и даже для кондиционирования сидений в автомобилях высшего класса. Однако для по-настоящему широких промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности.

Эффективность термоэлектрического преобразования определяется величиной

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa},$$

имеющей размерность обратной температуры, которая зависит только от физических свойств материала преобразователя [1]. Её чаще используют в виде безразмерной

А.В. Дмитриев, И.П. Звягин.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Воробьевы горы 1, 119991 Москва, Российская Федерация
Тел. (495) 939-31-60
Факс (495) 932-88-76
E-mail: dmitriev@lt.phys.msu.ru, zvyagin@phys.msu.ru

Статья поступила 12 ноября 2009 г.

комбинации

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa},$$

называемой термоэлектрической добротностью; впрочем, так иногда называют и саму величину Z . В этих формулах σ — электропроводность материала, S — его термоэдс (коэффициент Зеебека), κ — теплопроводность, T — рабочая температура или средняя температура $(T_1 + T_2)/2$ преобразователя, T_1 и T_2 — температуры его холодного и горячего контактов соответственно. Формула Иоффе отражает тот факт, что при данной разности температур производство электричества будет происходить тем эффективнее, чем больше термоэдс и чем ниже непродуктивные потери тепла в преобразователе: омические и за счёт теплопроводности. Чтобы их минимизировать, нужны высокая проводимость и низкая теплопроводность материала.

Термоэлектрическая добротность непосредственно связана с эффективностью (КПД) устройства [1], поэтому это очень удобный параметр для сравнения потенциальной эффективности преобразователей, использующих различные материалы. Значения $ZT = 1$ при комнатной температуре считаются сегодня хорошими; возрастание добротности до 2–3 привело бы к увеличению КПД термоэлектрических преобразователей примерно до 20% и к резкому расширению области их применения, а величина ZT около 3–4 представляется достаточной для того, чтобы термоэлектрические устройства могли конкурировать по эффективности с электрическими генераторами и холодильными агрегатами обычной конструкции [1].

Достигнутый сегодня уровень эффективности преобразования определяется параметрами лучших материалов, применяемых для этих целей¹. Поскольку принципиальные физические ограничения эффективности термоэлектрического преобразования неизвестны, поиску новых термоэлектрических материалов с улучшенными параметрами уделяется сейчас очень большое внимание. Вопрос заключается, однако, в том, каким путём можно достигнуть увеличения эффективности преобразования.

Из приведённых формул видно, что высококачественный термоэлектрический материал должен одновременно иметь высокую электропроводность, большую термоэдс и низкую теплопроводность. Термоэдс и проводимость определяются только электронными свойствами материала, и поэтому их часто объединяют в величину $P = \sigma S^2$, которую называют "фактором мощности". Напротив, теплопроводность $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ есть сумма электронного вклада κ_e и решёточного вклада κ_L . Следовательно, чтобы максимально увеличить термоэлектрическую добротность, электронная проводимость должна быть возможно большей при наименьшей теплопроводности. Однако закон Видемана–Франца показывает, что проводимость связана с электронной теплопроводностью:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = L_0 T.$$

¹ Разумеется, при создании термоэлектрических преобразователей для конкретных целей приходится решать и чисто технические вопросы, касающиеся наиболее рациональной их конструкции. Такие вопросы не относятся к теме настоящего обзора. Познакомиться с устройством современных термоэлектрических преобразователей можно, например, по работе [2].

Здесь L_0 — постоянная Лоренца. Для вырожденной статистики электронов она имеет значение

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \frac{B^2}{K^2},$$

а для невырожденной —

$$L_0 = 2 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,48 \times 10^{-8} \frac{B^2}{K^2},$$

где k_B — постоянная Больцмана, а e — заряд электрона. Увеличение проводимости сопровождается не только ростом электронной теплопроводности, но обычно и падением термоэдс, так что оптимизировать величину ZT оказывается не просто. Фактор мощности иногда можно увеличить, изменяя концентрацию носителей заряда в материале; в то же время возможности уменьшения κ и особенно κ_L , которая определяется структурой, жёсткостью, массами атомов и другими характеристиками решётки, в материале определённого типа гораздо более ограничены.

Металлы имеют высокую проводимость, но большую теплопроводность и низкую термоэдс. Полупроводники и изоляторы имеют, напротив, высокую термоэдс и небольшой электронный вклад в теплопроводность, но концентрация носителей заряда и электропроводность у них малы, что ведёт к низкому термоэлектрическому фактору мощности. Лучшими известными термоэлектрическими материалами оказываются сильно легированные полупроводники или полуметаллы с концентрацией электронов порядка 10^{19} см^{-3} .

За последние полвека не было достигнуто значительного улучшения термоэлектрических характеристик однородных материалов, используемых для преобразования энергии. Как и несколько десятилетий назад, значения термоэлектрической добротности при комнатной температуре у полупроводниковых сплавов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_3$, которые относятся к числу лучших промышленно производимых термоэлектрических материалов и широко используются в холодильных устройствах, остаются близкими к единице. На рисунках 1 и 2 показаны типичные величины термоэлектрической добротности для многих промышленных и перспективных материалов, работающих в различных тем-

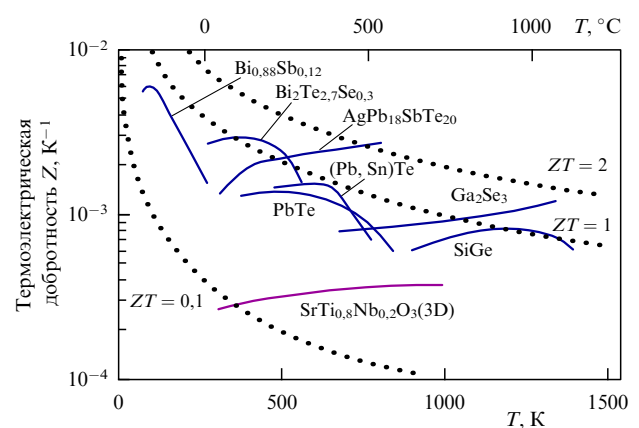


Рис. 1. Термоэлектрическая добротность ряда используемых и перспективных материалов [3].

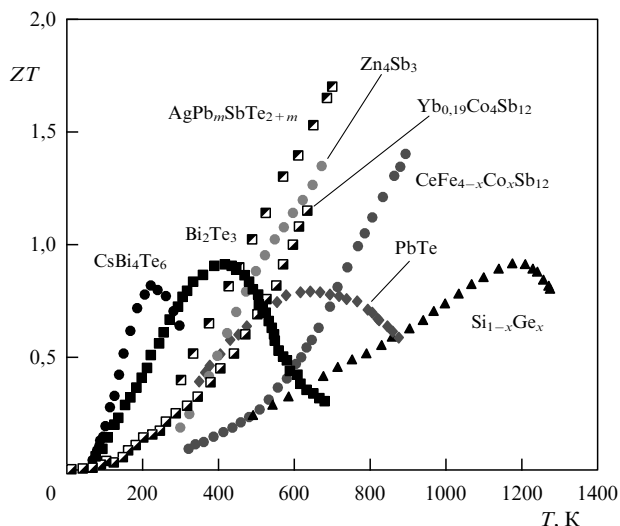


Рис. 2. Безразмерная термоэлектрическая добротность некоторых распространённых и перспективных материалов [4].

пературных диапазонах. Как видно, термоэлектрическая добротность у них всех располагается в области $ZT < 2$, даже при повышенных температурах.

Однако для лабораторных образцов наилучшие достигнутые сегодня значения ZT при комнатной температуре уже лежат в диапазоне 2–3 [3]. Ниже рассматриваются пути, на которых удалось добиться этого увеличения, и физические идеи, на которых они основываются. Основным способом улучшения термоэлектрических свойств сегодня представляется использование пространственно-неоднородных материалов с неоднородностями, размеры которых сравнимы с характерными длинами волн электронов или фононов, т.е. лежат в нанометровой области.

2. Пути улучшения термоэлектрической добротности однородных материалов

В этом разделе мы рассмотрим основные физические методы, которые были предложены для увеличения термоэлектрической добротности пространственно-однородных термоэлектрических материалов, в число которых включаются также легированные материалы, твёрдые растворы и сплавы.

2.1. Выбор оптимальной концентрации носителей

Один из самых простых с технологической точки зрения и поэтому практически всегда используемый метод улучшения термоэлектрических свойств полупроводникового материала — выбор оптимального уровня легирования, т.е. такого, который обеспечивает максимальное значение термоэлектрической добротности. Как уже упоминалось выше, существование оптимального уровня концентрации электронов связано с тем, что при увеличении электронной концентрации проводимость обычно растёт, а термоэдс падает. Это падение можно понять, вспомнив механизм возникновения термоэдс.

Если в образце с электронной проводимостью существует перепад температуры, то электроны на горячем конце имеют более высокие энергии и скорости, чем на холодном, и более интенсивно диффундируют к холодному концу, чем двигающиеся им навстречу элект-

роны с холодного конца, имеющие меньшие энергии и скорости. В результате возникает поток электронов с горячего конца на холодный, и на холодном конце образуется отрицательный заряд, а на горячем остаётся нескомпенсированный положительный. Таким образом возникает объёмная термоэдс.

Ясно, что если материал содержит носители заряда разных знаков, то их вклады в термоэдс будут вычитаться, потому что и электроны, и дырки идут с горячего конца образца на холодный, однако приносят с собой заряды противоположного знака. По этой причине хороший материал для термоэлектрических применений должен иметь монополярную проводимость².

Вернёмся теперь к зависимости термоэдс от концентрации носителей заряда. При увеличении концентрации газ носителей заряда (для определённости электронов) становится вырожденным, когда уровень Ферми E_F (электрохимический потенциал) попадает в зону проводимости, а энергия Ферми, т.е. расстояние от уровня Ферми до дна этой зоны, превосходит $k_B T$. Энергия и скорость частиц определяются при этом величиной энергии Ферми и почти не зависят от температуры, поэтому электронные потоки с холодного и горячего концов образца различаются незначительно и термоэдс оказывается мала.

К этому заключению можно прийти и другим путём. Когда распределение электронов становится вырожденным, роль состояний, лежащих глубоко под уровнем Ферми, делается мала, и транспорт электронов в основном осуществляется по состояниям в слое энергий шириной порядка $k_B T$ около уровня Ферми. Термоэдс связана с энергией Пельтье Π (переносимая энергия в расчёте на один электрон) соотношением Кельвина $S = \Pi/k_B T$ (см., например, [5]). Энергия Пельтье получается суммированием вкладов $(E - E_F)$ от электронов с энергиями E , близкими к уровню Ферми, при этом вклады состояний электронного типа с $E > E_F$ и дырочного типа с $E < E_F$ имеют разные знаки и могут быть различными по величине из-за изменения плотности состояний и времени релаксации. В случае сильного вырождения, например, в металлах, относительные изменения плотности состояний малы и уменьшаются с ростом уровня Ферми; соответственно, термоэдс оказывается малой и падает при увеличении концентрации.

Заметно больших значений термоэдс и термоэлектрической добротности можно ожидать в случае полупроводников и полуметаллов в условиях, когда концентрация не слишком мала, но сильное вырождение отсутствует. На рисунке 3 приведены результаты расчёта проводимости, термоэдс и фактора мощности для PbTe — одного из распространённых термоэлектрических материалов, полученные на основе уравнений электронной кинетической теории с учётом вклада как электронов, так и дырок [6]. Видно, что наибольшее значение фактора мощности в материале n-типа получается, когда уровень Ферми электронов лежит вблизи края зоны проводимости. Тогда сильного вырождения ещё нет, а асимметрия плотности состояний и вкладов носителей заряда с $E > E_F$ и $E < E_F$ значительна. Кроме того, при таком положении уровня Ферми оказывается очень мала

² Для практических приложений используются материалы как с электронной, так и с дырочной проводимостью.

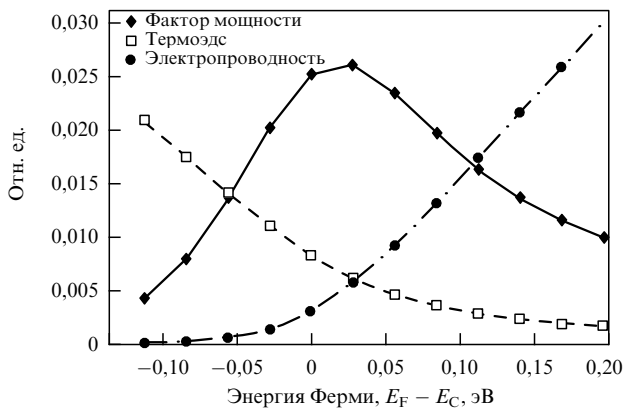


Рис. 3. Зависимость термоэдса, электропроводности и фактора мощности в PbTe от энергии Ферми [6].

концентрация дырок, уменьшающих термоэдс в материале с электронной проводимостью.

Отметим ещё, что в условиях прыжковой проводимости по локализованным состояниям характерная энергия прыжка может существенно превышать $k_B T$, так что соответствующие значения термоэдса могут заметно превосходить её величину при зонной проводимости металлического типа [7]. В то же время проводимости и фактор мощности при этом оказываются очень малыми, поэтому термоэлектрические преобразователи обычно работают в режиме, когда механизм электронного переноса является зонным. Он и рассматривается в дальнейшем.

2.2. Выбор оптимальной ширины запрещённой зоны

Многие полупроводниковые материалы, используемые в термоэлектрических преобразователях, представляют собой сплавы или твёрдые растворы, зонная структура которых меняется при изменении состава сплава. В таких материалах за счёт изменения состава имеется возможность варьировать параметры их зонной структуры с целью оптимизации их термоэлектрических свойств.

Одним из фундаментальных параметров электронного спектра в полупроводнике является ширина запрещённой зоны E_g , и вопрос о наилучшем выборе её величины неоднократно привлекал внимание исследователей. При этом в разных работах делались различные предположения о том, как ведёт себя эффективная масса носителей при изменении E_g , но оказалось, что результаты от этого зависят слабо.

В параболической модели спектра между этими двумя величинами нет связи, так что эффективная масса постоянна. При таком простейшем предположении, неплохо работающем для полупроводников с непрямой в p -пространстве щелью, данная задача была теоретически рассмотрена в статье [8]. Оказалось, что в случае невырожденной статистики носителей заряда для получения наилучших термоэлектрических характеристик ширина запрещённой зоны полупроводника должна существенно превосходить $k_B T$. Причина этого проста: при такой ширине запрещённой зоны и уровне Ферми, лежащем вблизи дна зоны проводимости или потолка валентной зоны, концентрация неосновных носителей и их вклад в транспорт становятся пренебрежимо малыми, а это, как было объяснено выше, способствует возрастанию термоэдса.

Случай полупроводника с прямой щелью и кейновским электронным спектром был рассмотрен в работе [9]. На основе решения уравнения Больцмана для электронов было показано, что и в этом случае оптимальная ширина запрещённой зоны, при которой термоэлектрическая добротность максимальна, должна существенно превышать $k_B T$, а уровень Ферми должен быть расположен вблизи края зоны проводимости. Приведённая в работе оценка ($E_g > 10k_B T$) связана с тем, что при меньшей ширине запрещённой зоны в системе появляются дырки, а это уменьшает термоэдс материала. Если данное неравенство нарушается, то, чтобы избежать появления дырок, оптимальный уровень Ферми смещается вверх, входя в зону проводимости, но при этом величина фактора мощности оказывается меньшей, чем при более широкой щели (рис. 4 и 5). Эти выводы вполне согласуются с полученными ранее для параболического зонного спектра [8].

Небольшое расхождение оптимальных положений уровня Ферми на рис. 3 и 5 может быть связано, во-первых, с тем, что в PbTe при комнатной температуре $E_g < 10k_B T$, а во-вторых, с тем, что в [9] оптимизировался не фактор мощности P , а термоэлектрическая добротность ZT , в которую была подставлена некоторая постоянная теплопроводность решётки; необходимость уменьшения электронной составляющей теплопроводности могла при этом несколько сместить оптимальный уровень химического потенциала вниз по сравнению с результатами [6], где определялся максимум только фактора мощности.

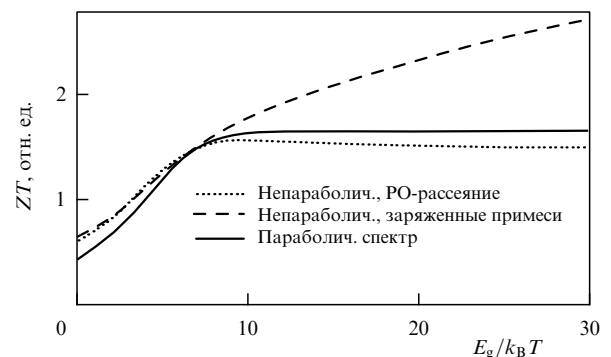


Рис. 4. Зависимость термоэлектрической добротности от ширины щели для параболической и непараболической моделей спектра и для двух механизмов рассеяния электронов [9].

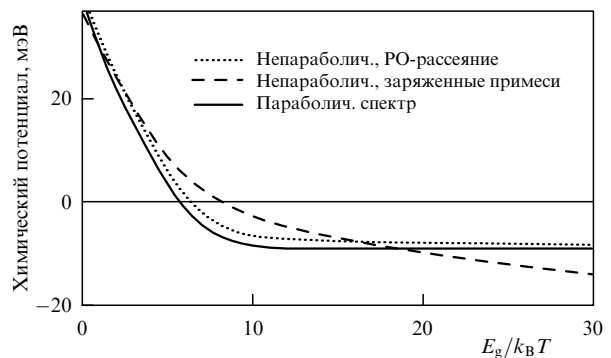


Рис. 5. Зависимость оптимального положения уровня Ферми от ширины щели для параболической и непараболической моделей спектра и для двух механизмов рассеяния электронов [9].

Таким образом, результаты рассмотренных работ показывают, что в хорошем термоэлектрике щель в спектре должна быть значительно больше температуры (например, $E_g > 10k_B T$ [9]), а уровень Ферми должен располагаться вблизи дна зоны основных носителей заряда.

На практике термоэлектрики часто работают при температурах, несколько превосходящих десятую часть ширины их запрещённой зоны. Так, максимум термоэлектрической добротности теллурида висмута с $E_g = 0,16$ эВ приходится на 400 К (см. рис. 1, 2), а в PbTe — на 600 К (см. рис. 2), при том, что E_g при такой температуре у него равняется 0,36 эВ [10].

2.3. Модификация химического состава

Ещё один стандартный способ улучшения термоэлектрических свойств материала состоит в модификации его химического состава путём приготовления его твёрдых растворов и сплавов или путём выращивания новых химических соединений на его основе. Возникающие при этом изменения не сводятся только к вариации запрещённой зоны.

Как отмечалось выше, PbTe — один из лучших термоэлектрических материалов, используемых для термоэлектрических генераторов в диапазоне температур 400–800 К [11]. Его сплавы с SnTe и PbSe, т.е. тройные или четверные твёрдые растворы типа $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$, а также аналогичные сплавы $(GeTe)_{1-x}(AgSbTe_2)_x$, называемые TAGS по первым буквам названий входящих в них элементов, в течение многих лет были лучшими термоэлектрическими материалами при температурах около 700 К. С точки зрения термоэлектрических применений, одно из основных преимуществ твёрдых растворов по сравнению с чистыми веществами — более низкая теплопроводность решётки, обусловленная рассеянием фононов на структурном беспорядке. Тот же самый беспорядок в гораздо меньшей степени отражается на электронах, поскольку в силу их большей скорости тепловая длина волны у электронов значительно больше, чем у фононов [12].

Напротив, введение в PbTe элементов III группы таблицы Менделеева: In, Ga и Tl — отражается в основном на его электронных свойствах, приводя к появлению резонансных состояний на фоне разрешённых зон [13–15]. С точки зрения улучшения термоэлектрических свойств этого материала наиболее интересным оказывается добавление Tl в концентрации до 2 ат.%, в результате чего на фоне валентной зоны PbTe образуется примесная зона (рис. 6а), расположенная примерно на 60 мэВ ниже потолка валентной зоны и имеющая ширину около 30 мэВ [14]. Возникающие в окрестности примесной зоны резкие изменения плотности состояний могут при соответствующем выборе положения уровня Ферми приводить к существенному возрастанию термоэдс по сравнению с материалом, в котором такой зоны нет. Это видно, например, из известной формулы Мотта, применимой в случае вырожденной статистики электронов [16]:

$$S = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \Big|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial \ln(v^2 g \tau)}{\partial E} \Big|_{E=E_F}. \quad (1)$$

Здесь v — скорость носителей, τ — их время релаксации, а g — плотность состояний.

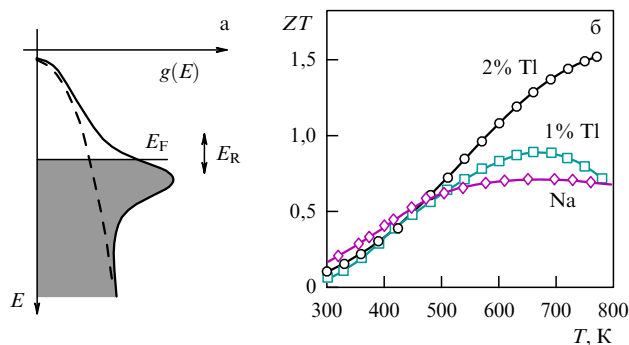


Рис. 6. (а) Схема электронной плотности состояний в валентной зоне PbTe (штриховая линия) и $Tl_xPb_{1-x}Te$ (сплошная линия), в последнем плотность состояний увеличена за счёт уровней Tl. Термоэлектрическая добротность возрастает, когда уровень Ферми дырок E_F лежит в интервале энергии E_R вблизи этих уровней. (б) Измеренная температурная зависимость ZT в $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ и $Tl_{0,01}Pb_{0,99}Te$ по сравнению со стандартным PbTe: Na [17].

В экспериментах [17], проведённых на образцах $Tl_xPb_{1-x}Te$, действительно наблюдался двукратный рост термоэлектрической добротности $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ по сравнению с исходным PbTe (рис. 6б). Возрастания термоэдс при увеличении концентрации дырок в диапазоне $(2,5-5,5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ обнаружено не было, но, что важно, не наблюдалось и её убывания, обычно происходящего при росте концентрации (см. рис. 3). Необычное отсутствие убывания S связывалось в [17] именно с быстрым ростом плотности состояний в окрестности примесной зоны Tl. Теплопроводность $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ не зависела от уровня легирования, проводимость же увеличивалась с ростом концентрации дырок, и её рост, не сопровождающийся падением термоэдс, и привёл к увеличению термоэлектрической добротности³.

Более глубокие изменения свойств исходного материала происходят в сплавах PbTe и $AgSbTe_2$, называемых LAST. В них атомы Ag и Sb занимают места Pb, и образуется система полупроводниковых соединений $AgPb_mSbTe_{2+m}$, весьма перспективная для высокотемпературных термоэлектрических приложений, таких, например, как утилизация остаточного тепла выхлопных газов автомобильных двигателей или выработка электричества за счёт тепла сгорания органического топлива. При $m = 10$ или 18 и оптимальном уровне легирования такие полупроводники n-типа обеспечивают термоэлектрическую добротность $ZT = 2,2$ при 800 К [19]. Авторы этой работы связывают превосходные термоэлектрические свойства $AgPb_mSbTe_{2+m}$ с его специфической микроструктурой: электронная микротомография показывает, что в материале имеются области, обогащённые наночастицами AgSb (размером 3–5 нм), а также присутствует модуляция состава с периодом 20–30 нм. И то и другое часто оказывается весьма благоприятно для термоэлектрических приложений, в основном в силу того, что благодаря неоднородностям увеличивается рассея-

³ Отметим в этой связи, что очень резкие пики могут быть на плотности состояний некоторых органических молекул. Если такая молекула находится между металлическими электродами, а пик её плотности состояний располагается вблизи уровня Ферми в электродах, то расчёты предсказывают чрезвычайно высокие значения термоэлектрической добротности [18].

ние фононов и уменьшается решёточная теплопроводность. Действительно, в этих соединениях при температуре выше 700 К теплопроводность имеет величину менее $1,1 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ [19], тогда как только решёточная часть теплопроводности PbTe при 300 К составляет $2,3 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ [20]. Как показал детальный анализ, проведённый в [10], именно малость теплопроводности является основной причиной фактически двукратного увеличения термоэлектрической добротности сплавов по сравнению с PbTe . Электронные параметры сплава тоже изменяются, и очень существенно: проводимость при 800 К уменьшается примерно в 6 раз, а термоэдз возрастает почти в два с половиной раза по сравнению с PbTe , однако результирующая величина фактора мощности увеличивается при этой температуре лишь до $28 \text{ мкВт (см К}^2)^{-1}$ по сравнению с $25 \text{ мкВт (см К}^2)^{-1}$ в PbTe [10].

Результаты расчётов электронного зонного спектра $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$, проведённых в работе [21], показывают, что в этом веществе, помимо структурных изменений, происходит существенная модификация плотности электронных состояний. Оказалось, что вид плотности состояний около потолка валентной зоны и дна зоны проводимости в $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ чувствителен к локальному упорядочению пар Ag-Sb . Наличие этих пар приводит к более быстрому увеличению плотности состояний на краях разрешённых зон по сравнению с однородным PbTe из-за появления отчётливо выраженных резонансных состояний. Таким образом, природа электронных состояний около максимума валентной зоны и дна зоны проводимости в соединениях $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ существенно иная, чем в PbTe . Эти результаты вместе с экспериментами по дифракции электронов [19] указывают на то, что $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ — не классические твёрдые растворы, а уникальные гетерогенные наноструктурированные системы, имеющие высокий потенциал для термоэлектрических применений.

Ряд более сложных соединений был создан и на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 ; так, четверные соединения $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_3$ — один из основных современных материалов для термоэлектрических холодильников. Другим примером термоэлектрического материала на основе теллурида висмута служит CsBi_4Te_6 — вещество, растущее в виде игольчатых кристаллов и имеющее (при соответствующем уровне легирования) высокую термоэлектрическую добротность, достигающую максимального значения $ZT = 0,8$ при температуре 225 К, гораздо ниже комнатной [22]. Проводимость этого материала — дырочного типа, концентрация дырок порядка 10^{19} см^{-3} , а подвижность около $1 \times 10^3 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$. Вдоль оси иглока его теплопроводность составляет около $1,5 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при 250 К, но фактор мощности велик: $P = 50 \text{ мкВт (см К}^2)^{-1}$, что и приводит к высокому значению добротности. Зонная структура CsBi_4Te_6 была рассчитана в статье [23], и оказалось, что материал имеет непрямую запрещённую зону шириной 0,08 эВ. Оценки, проведённые в [22], дали для E_g интервал 0,05–0,11 эВ. Термоэлектрические характеристики материала n-типа несколько хуже, чем у образцов p-типа проводимости. Таким образом, термоэлектрические характеристики CsBi_4Te_6 оказываются сравнимыми с характеристиками сплава висмута с сурьмой — одного из лучших термоэлектрических материалов для низкотемпературных применений (см. рис. 1, 2).

В большинстве полупроводниковых соединений и сплавов теплопроводность решётки имеет величину не менее $1 \text{ Вт (м К)}^{-1} = 10 \text{ мВт (см К)}^{-1}$ [20]. Согласно модели, предложенной в работе [24], следует ожидать, что наиболее низкой теплопроводностью будут обладать соединения, которые характеризуются низкой температурой плавления, большой средней массой входящих в них атомов и большими размерами элементарной ячейки. Трёхкомпонентное соединение с переменной валентностью Tl_9BiTe_6 , в котором ионы Bi^{3+} случайным образом замещают ионы Tl^{1+} в определённых узлах кристаллической решётки, удовлетворяет всем этим критериям. Действительно, его теплопроводность весьма низка — около $0,75 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при 300 К [25]. Оценка электронного вклада в теплопроводность по закону Видемана–Франца, исходя из измеренного удельного сопротивления $1,6 \text{ мОм см}$, даёт $\kappa_e \approx 0,4 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при 300 К, что приводит к величине решёточного вклада в теплопроводность от 0,3 до $0,4 \text{ Вт (м К)}^{-1}$.

В работе [26] были выращены образцы Tl_9BiTe_6 с ещё меньшей теплопроводностью $0,39 \text{ Вт (м К)}^{-1}$, причём её электронная часть κ_e по оценкам оказалась менее $0,1 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при комнатной температуре. Концентрация дырок в этом материале составляет $(1,5-2) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, ширина запрещённой зоны не меньше 0,4 эВ. Фактор мощности оказался близким к $1 \text{ мВт (м К}^2)^{-1}$ при температуре 250–400 К, а термоэлектрическая добротность $ZT = 1,2$ при 500 К, тогда как у наиболее распространённых материалов, работающих при этих температурах, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ и $(\text{GeTe})_{0,85}(\text{AgSbTe}_2)_{0,15}$, добротность составляет около 0,8.

Значительное понижение теплопроводности Tl_9BiTe_6 указывает на наличие сильного фононного рассеяния в этом материале. Проведённый в работе [26] анализ показал, что это рассеяние обусловлено не малой разницей масс ионов висмута и таллия (около 2%), а различием их электронных состояний (Tl^{1+} или Bi^{3+}). По этой причине можно ожидать, что и другие материалы со случайным расположением атомов с разной валентностью также могут иметь низкую теплопроводность.

Поиск новых классов хороших термоэлектрических материалов — задача ещё более сложная, чем модификация уже известных, и материалы, перспективные с этой точки зрения, появляются нечасто. Недавно в работе [27] был предложен новый тип термоэлектрических материалов, обладающий многими привлекательными свойствами. Речь идёт о бинарных сплавах $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ с электронной проводимостью, имеющих высокую термоэлектрическую добротность $ZT = 1,1$ в температурном интервале 600–870 К, как и у лучших современных промышленно производимых материалов. Преимущества этих сплавов перед широко используемыми состоят в том, что они недороги, устойчивы к повышенным температурам, технологичны и не содержат ядовитых веществ. Найдут ли они себе широкое применение, покажет будущее.

3. Наноструктурированные материалы

Одним из важнейших направлений, по которым в последние годы был достигнут прогресс в области создания новых термоэлектрических материалов, явилось применение неоднородных материалов. Электронная кинетика в таких материалах может заметно услож-

няться, в частности, из-за появления круговых токов, величина которых зависит от структуры и геометрии системы [28]. Тем не менее введение размера компонентов как дополнительного параметра системы облегчает решение задачи улучшения термоэлектрической добротности. Как отмечалось выше, при наличии неоднородностей могут одновременно уменьшаться теплопроводность решётки благодаря рассеянию фононов на поверхностях раздела и увеличиваться фактор мощности, определяемый электронами и дырками и их взаимодействием с фононами и другими рассеивателями, о чём ещё пойдёт речь дальше. Оба фактора могут приводить к росту термоэлектрической добротности.

Наноструктурированные материалы и структуры представляют значительный интерес для термоэлектрических применений. К их числу относятся сверхрешётки, системы с квантовыми ямами, проволоками и точками, а также всевозможные композиты с нерегулярными включениями нанометрового размера. Внимание к себе привлекли сначала регулярные структуры, свойства которых легче поддаются теоретическому описанию, но в последнее время более перспективными стали казаться более простые в производстве и более дешёвые композиты.

4. Сверхрешётки и системы с квантовыми ямами

4.1. Электронные свойства

Расчёты фактора мощности и термоэлектрической добротности в системах с квантовыми ямами и проволоками [29–31] показали, что на эти величины оказывают своё влияние изменения электронной плотности состояний, обусловленные понижением размерности. Позже внимание привлекли и сверхрешётки из квантовых проволок и точек [32–34]. Вычисления предсказывали значительное увеличение P и Z при уменьшении поперечных размеров ям и проволок, обусловленное возрастанием термоэдс за счёт особенностей плотности состояний на дне нижней подзоны размерного квантования.

Действительно, из формулы (1) видно, что, используя особенности плотности состояний в системах пониженной размерности (например, ступеньку в окрестности дна подзоны размерного квантования для двумерных структур), можно добиться существенного возрастания асимметрии плотности состояний и, соответственно, роста термоэдс путём изменения положения уровня Ферми относительно этих особенностей. Подобное возрастание термоэдс было обнаружено экспериментально в работах [31, 35] в сверхрешётках $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$. С данным эффектом и были первоначально связаны надежды, возлагавшиеся на системы пониженной размерности.

Впоследствии было, однако, выяснено, что приближения, использованные в первоначальных расчётах Хикса и Дрессельхауса, не учитывали некоторых важных особенностей кинетики носителей заряда в реальных системах пониженной размерности. Так, в их работах считалось, что слои, в которых находятся носители заряда, являются для них бесконечно глубокими потенциальными ямами, а рассеяние электронов рассматривалось в приближении постоянного времени релаксации, т.е. предполагалось, что подвижность носителей не изменяется при уменьшении толщины слоёв. Оказалось, что отказ от этих предположений может существенно

изменить результаты расчёта термоэлектрических параметров.

Так, в работах [36–38] с помощью модели Кронига – Пенни были рассмотрены структуры с ямами конечной глубины, хотя рассеяние по-прежнему описывалось в приближении постоянного времени релаксации. Было найдено, что при конечной высоте барьеров между ямами фактор мощности сначала увеличивается при уменьшении ширины ямы в соответствии с первоначальными ожиданиями, а затем начинает уменьшаться из-за туннелирования электронов сквозь барьеры, проходя через максимум при промежуточных значениях толщины. Было также показано, что при уменьшении высоты барьеров фактор мощности заметно падает.

В расчётах [39, 40], ориентированных на $PbTe$, были учтены такие факторы, как снятие четырёхкратного вырождения долин в этом материале за счёт размерного квантования, а также сильное увеличение интенсивности электронного рассеяния при уменьшении толщины ям, обусловленное как влиянием рассеяния на гетерограницах, так и возрастанием вероятности рассеяния на деформационных акустических фононах в тонких слоях. Дело в том, что, в соответствии с соотношением неопределённостей, усиление пространственной локализации электронов сопровождается ростом средней величины компоненты электронного импульса, поперечной по отношению к слоям (определённого значения эта компонента не имеет). В результате увеличивается фазовый объём тех фононов, с которыми могут взаимодействовать носители заряда, и это приводит к усилению акустического рассеяния [41]. При учёте этих факторов оказалось, что в системах на основе $PbTe$ с квантовыми ямами фактор мощности в узких ямах может даже уменьшаться по сравнению с его значением в однородном $PbTe$ [39, 40].

В работе Пшеная – Северина и Равича [42] было показано, что в размерно-квантующем слое время релаксации τ при рассеянии на DA -фононах в упругом приближении уменьшается пропорционально толщине слоя L и может стать существенно меньше, чем в трёхмерном кристалле:

$$\frac{\tau_{2D}}{\tau_{3D}} = \frac{2kL}{3\pi},$$

где k — волновое число электрона. Аналогичные результаты получаются и при рассеянии на примесях. Проведённый в этой работе расчёт термоэлектрической добротности многослойных структур с квантовыми ямами при учёте рассеяния электронов на акустических фононах и на короткодействующих примесях в рамках упругого приближения показал, что уменьшение времени релаксации полностью компенсирует возрастание кинетических коэффициентов и термоэлектрической добротности, происходящее за счёт изменения вида плотности состояний при размерном квантовании. Более того, оказалось, что если химический потенциал в каждом случае выбирается из условия достижения максимума добротности, то выражения для термоэлектрической добротности в многослойной структуре и объёмном кристалле полностью совпадают. Таким образом, идея Хикса и Дрессельхауса оказалась менее общей, чем представлялось сначала, будучи неприменимой к ряду важных случаев.

В то же время в других условиях предсказания Хикса и Дрессельхауса могут оставаться справедливыми. В работе [43] было показано, что если основным механизмом рассеяния электронов является взаимодействие с полярными оптическими фононами, то при высоких температурах, когда РО-рассеяние можно считать упругим, соответствующее время релаксации электронов остаётся постоянным при уменьшении толщины ям, и в этом случае предсказания Хикса и Дрессельхауса о возрастании термоэлектрической добротности в системах с квантовыми ямами оказываются верны. Физическая причина этого заключается в том, что вероятность рассеяния носителей при РО-рассеянии уменьшается при увеличении переданного рассеивателю импульса, который растёт при уменьшении толщины слоя.

Имеются и другие возможности улучшения термоэлектрических характеристик систем с квантовыми ямами по сравнению с массивными образцами. Так, важным обстоятельством оказалось изменение характера DA-рассеяния при уменьшении толщины квантовых ям, изученное в работе [44]. Дело в том, что возрастание средней величины электронного импульса при уменьшении толщины слоёв, о котором шла речь выше в связи с работами [39–41], приводит не только к увеличению фазового объёма фононов, с которыми могут взаимодействовать носители заряда, и к соответствующему усилению рассеяния, но и к возрастанию энергии этих фононов. В результате для описания акустического рассеяния в узкой яме упругое приближение, использованное в более ранних работах, может оказаться недостаточным. Поэтому проводимость вдоль слоёв была рассчитана в работе [44] с учётом неупругости рассеяния двумерных электронов на акустических фононах, которые считались трёхмерными — такими же, как в однородном материале.

Оказалось, что отношение проводимостей системы квантовых ям с толщиной ямы L и однородного материала того же состава зависит от единственного параметра $t = TL/\pi\hbar s_1$, где s_1 — скорость продольного звука. Рассчитанное отношение проводимостей практически равно единице при $t > 1$, т.е. для относительно широких ям, и возрастает, когда t становится меньше единицы. Эта вторая область для квантовых ям толщиной 2 нм соответствует температуре, меньшей 50 К, так что увеличение термоэлектрической добротности за счёт данного механизма может происходить лишь при низких температурах.

4.2. Фононные свойства

До сих пор речь шла только об электронных свойствах систем с квантовыми ямами, однако наноструктура образца отражается не только на его электронных, но и на фононных, решёточных свойствах. Неоднородности нанометровых размеров могут эффективно рассеивать тепловые фононы, длины волн которых лежат также в нанометровом диапазоне, что приводит к уменьшению теплопроводности. Влияние наноструктуры материала на теплопроводность решётки изучалось во многих работах, поскольку уменьшение теплопроводности очень важно для повышения термоэлектрической добротности.

Возможность уменьшения решёточной теплопроводности сверхрешётки по сравнению с однородным материалом была отмечена ещё в работе [45], в которой

наблюдалось селективное пропускание сверхрешёткой высокочастотных фононов. Это уменьшение теплопроводности было прямо обнаружено в работе [46] при измерении поперечной теплопроводности сверхрешёток Si/Ge, а также тонких плёнок сплава $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$. В разных образцах сверхрешёток толщина слоёв Si составляла от 13 до 146 моноатомных слоёв, а Ge — от 5 до 54 слоёв; периоды структур лежали в диапазоне от 30 до 300 Å, а температура измерений менялась от 80 до 400 К. Теплопроводность сверхрешёток с периодами 130–300 Å имела величину около 2 Вт (м К)^{-1} , т.е. примерно вдвое ниже, чем у сплава $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$, плёнки которого обладали теплопроводностью $4\text{--}5 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ — такой же, как у массивных образцов этого сплава. Теплопроводность же сверхрешёток с периодами 30–65 Å оказалась заметно выше, чем у длиннопериодических, и составляла $3\text{--}4 \text{ Вт (м К)}^{-1}$.

Такое же, примерно двукратное, уменьшение эффективной теплопроводности в направлении, перпендикулярном слоям, было обнаружено и у сверхрешёток $\text{V}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ с периодами 40–120 Å [47]. Для исследованных сверхрешёток зависимость теплопроводности от периода сверхрешётки оказалась слабой — в пределах погрешности эксперимента.

Из общих соображений можно ожидать, что при толщинах слоёв, существенно превосходящих длину свободного пробега фононов, величина теплопроводности должна приближаться к взвешенному среднему от теплопроводностей материалов слоёв. Если же слои очень тонкие (в пределе моноатомные), то теплопроводность должна быть близка к теплопроводности сплава соответствующего состава. При промежуточных толщинах слоёв, сравнимых с длиной волны переносящих тепло фононов, возможно уменьшение теплопроводности за счёт брэгговских отражений фононов от границ слоёв.

Именно такая картина наблюдалась при детальном исследовании зависимости решёточной теплопроводности сверхрешёток от их периода на структурах $\text{V}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ в широком интервале периодов 20–180 Å [48]. Наименьшая теплопроводность в направлении, перпендикулярном слоям, — менее $0,4 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при комнатной температуре — наблюдалась в сверхрешётках с периодом 60 Å. Решёточная часть теплопроводности, рассчитанная с помощью закона Видемана–Франца, оказалась при этом значительно меньше, чем в однородных твёрдых растворах (сплавах), а её минимальное значение $0,25 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ отвечало периоду сверхрешётки около 50 Å. При меньших периодах решёточная теплопроводность увеличивалась и при периоде 20 Å достигала величины $0,4\text{--}0,5 \text{ Вт (м К)}^{-1}$, характерной для сплавов BiSbTe_3 . При больших же периодах решёточная теплопроводность сверхрешёток делалась заметно большей, чем у сплава, и приближалась к величине, типичной для однородных V_2Te_3 и Sb_2Te_3 ($\kappa_L = 1,05$ и $0,96 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ соответственно).

Наблюдавшееся уменьшение поперечной фононной теплопроводности в сверхрешётках, по-видимому, ещё не предел. Теоретические расчёты [49] показывают, что дальнейшее уменьшение теплопроводности может быть достигнуто в сверхрешётках со сложной элементарной ячейкой, каждый период которых содержит не два, а три, четыре или большее число слоёв [50].

Возможность столь значительного уменьшения поперечной теплопроводности сверхрешёток, естественно,

вызвала интерес к тому, как изменятся в результате их термоэлектрические свойства. Ответ был дан в работе [51], в которой наблюдалось рекордное увеличение термоэлектрической добротности в сверхрешётках $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ с р-типом проводимости до величины $ZT = 2,4$ при 300 К. Толщина слоёв теллурида висмута в этих сверхрешётках составляла 10 Å, а теллурида сурьмы 50 Å. Основная часть возрастания добротности была связана именно со значительным понижением решёточной части теплопроводности — до $0,22 \text{ Вт (м К)}^{-1}$. Важно, что, существенно изменяя свойства фононов, сверхрешётчатая структура в то же время практически не влияла на подвижность дырок, величина которой, $380 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$, была одинакова вдоль и поперёк слоёв. Дырочная подвижность в сверхрешётке оказалась в несколько раз большей, чем подвижность в сплаве BiSbTe_3 , меньшая $100 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$, и была сопоставима с подвижностью в однородном Sb_2Te_3 [51, 52].

Отметим, что исследованные в той же работе сверхрешётки $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_{2,83}\text{Se}_{0,17}$ с проводимостью n-типа при таких же толщинах слоёв обладали значительно худшими показателями. У них оказалась более высокая теплопроводность решётки $\kappa_L = 0,58 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ и меньшая подвижность электронов, характерная для сплава, так что их термоэлектрическая добротность была существенно ниже: $ZT = 1,4$ при 300 К. Авторы предполагают, что качество поверхностей раздела в структурах n-типа, в состав которых входил твёрдый раствор, было недостаточно высоким для того, чтобы зеркально отражать фононы. Тем не менее и здесь был достигнут выигрыш в добротности почти в 1,5 раза по сравнению с однородными образцами того же материала. Основной причиной этого также была меньшая теплопроводность решётки в поперечном к слоям направлении.

Устройства на основе теллурида висмута могут работать при температурах вблизи комнатной и поэтому находят основные применения в разнообразных холодильных устройствах. Для использования в термоэлектрических генераторах требуются материалы, которые способны работать при более высоких температурах; к числу таких материалов относится теллурид свинца. Термоэлектрические свойства сверхрешёток $\text{PbTe}/\text{PbTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ n-типа с концентрацией электронов $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ исследовались в работе [53]. В оптимизированных образцах, имевших совершенную сверхрешётчатую структуру, экспериментально наблюдалось значительное уменьшение теплопроводности решётки до $0,5 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при периоде сверхрешётки около 70 Å, т.е. примерно двукратное уменьшение по сравнению с плёнками сплава $\text{PbTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ и трёхкратное по сравнению с плёнками PbTe . Подвижность электронов вдоль слоёв в этих сверхрешётках составляла около $700 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$ независимо от периода структуры. Эта величина мало отличается от подвижности электронов в сплаве $\text{PbTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$, но она почти вдвое меньше, чем в плёнках PbTe . Оценки термоэлектрической добротности для такой сверхрешётки на основании измерений её электронных характеристик дали значения $ZT = 0,63$ при 300 К в направлении, перпендикулярном слоям, и $ZT = 1,75$ при 425 К параллельно слоям, тогда как значения ZT для объёмного PbTe при этих температурах составляют 0,40 и 0,70 соответственно.

Следует отметить, что обычно измеряется полная теплопроводность сверхрешётки, а для выделения решё-

точной компоненты из неё вычитается электронный вклад, рассчитанный по закону Видемана–Франца. Как известно, этот закон справедлив при упругом рассеянии носителей заряда [5]. Поскольку в теллуриде свинца при комнатной температуре большую роль играет неупругое рассеяние на продольных оптических фононах, к результатам, полученным с помощью этого закона для сверхрешёток на основе PbTe , следует относиться с осторожностью. Кроме того, недавно было показано, что в сверхрешётках постоянная Лоренца может существенно изменяться по сравнению с её величиной в однородном и изотропном материале и даже осциллировать при изменении толщины слоёв [54]. Это обстоятельство, разумеется, не учитывалось в описанных выше более ранних экспериментальных работах при выделении решёточной составляющей теплопроводности. Данное замечание, однако, не сказывается на расчётах термоэлектрической добротности, так как в последнюю входит только полная величина теплопроводности.

5. Квантовые проволоки

Ещё один объект, который в последнее время привлекает внимание с точки зрения его возможных термоэлектрических применений, — это квантовые проволоки и их массивы. Как и у сверхрешётки, наличие гетерограниц меняет как электронные, так и фононные свойства систем с квантовыми проволоками. Рассмотрим сначала их электронные свойства.

В квантовых проволоках фактор мощности может заметно увеличиваться по сравнению как с объёмными материалами, так и с квазидвумерными слоями. Причиной этого служит большая степень квантового ограничения движения носителей в них, приводящая к более резким особенностям электронной плотности состояний на краю разрешённой зоны. В работе [29] было теоретически показано, что термоэлектрическая добротность квантовой проволоки сильно зависит от её толщины. Существенное увеличение добротности происходило при толщинах, меньших тепловой де-Бройлевской длины волны электрона. Для проволок из Bi_2Te_3 толщиной 5 Å добротность ZT достигала значений около 14 при комнатной температуре, тогда как в массивных образцах этого материала ZT составляет в таких условиях примерно 0,7 (как и для квантовых ям, расчёты были проведены в приближении постоянного времени релаксации).

Этот вывод был подтверждён и в более поздней работе [55]. В ней была построена упрощённая теоретическая модель электронной структуры Bi , модифицированная для одномерной системы, и на её основе рассчитаны изменения зонной структуры и термоэлектрических свойств висмутовых нанопроволок в зависимости от их толщины. Была рассмотрена нанопроволока квадратного сечения, выращенная вдоль тригональной оси. При надлежащем выборе толщины проволоки и электронной концентрации расчёт (по-прежнему в приближении постоянного времени релаксации) предсказывал значительный рост термоэлектрической добротности для малых толщин.

Аналогичные результаты были получены и в работе [32], где была развита теоретическая модель электронного транспорта в квантовых висмутовых проволоках цилиндрической формы. Исходя из зонной структуры Bi

и по-прежнему пользуясь квазиклассической теорией транспорта в приближении постоянного времени релаксации, авторы рассчитали ZT для проволок разных диаметров и кристаллических ориентаций. Результаты показали, что для термоэлектрических применений наиболее благоприятно тригональное направление проволоки и что при диаметре меньше 10 нм получается $ZT > 1$. Была также исследована роль тяжёлых дырок в T -экстремуме, и оказалось, что ZT можно было бы значительно увеличить, особенно в материале p -типа, если бы удалось уменьшить их концентрацию.

Последнее заключение естественным образом приводит к идее использования нанопроволок из сплава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ вместо выращенных из чистого Bi , так как в определённой области составов такой сплав представляет собой прямозонный полупроводник, в котором носители находятся только в L -экстремумах. В работе [56] были выполнены расчёты электронного транспорта при температуре 77 К для нанопроволок из сплава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с $0 < x < 0,30$, имеющих диаметр от 10 до 100 нм. Была построена зонная диаграмма для таких проволок, показывающая зависимость положения краёв энергетических зон в проволоке от её диаметра и состава сплава. По расчётам, проведённым тем же методом и в тех же приближениях, что и в указанных выше работах [32, 55], оказалось, что термоэлектрическая добротность нанопроволок из $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ должна быть больше, чем у висмутовых, и больше, чем у объёмного Bi . Наиболее высокое значение $ZT = 1,2$ при 77 К соответствовало проволокам p -типа с диаметрами 35–45 нм при $x \approx 0,13–0,14$. Это было объяснено совпадением энергий примерно десяти краёв подзон валентной зоны, что приводит к значительной величине плотности состояний вблизи энергии Ферми. Таким образом, монотонного роста величины ZT при уменьшении диаметра проволоки не происходило.

Следует отметить, что к выводам, полученным в этих работах в приближении постоянного времени релаксации, надо относиться с определённой осторожностью. Как уже говорилось выше в разделе, посвящённом сверхрешёткам, расчёты, проведённые в тех же приближениях для квантовых ям, оказались верны, только если в материале преобладает рассеяние на оптических фононах [42, 43]. Более аккуратные вычисления для квантовых проволок были проведены в более поздних работах [57, 58], к результатам которых мы обратимся после рассмотрения фононных свойств проволок.

В описанных выше в этом разделе статьях внимание авторов было сосредоточено в основном на электронных свойствах нанопроволок. Ясно, однако, что, как и в сверхрешётках, наличие границ может приводить к повышенному рассеянию фононов, снижению теплопроводности проволок и увеличению их термоэлектрической добротности.

Существенное уменьшение теплопроводности проволок по сравнению с объёмным материалом было теоретически предсказано в работе [59]. В ней с помощью решения уравнения Больцмана была рассчитана решётчатая теплопроводность свободной проволоки. Диффузное и зеркальное отражение фононов от поверхности проволоки учитывались с помощью соответствующих граничных условий на функцию распределения фононов. В качестве примера была рассмотрена свободная проволока из GaAs при комнатной температуре. Было

показано, что эффект уменьшения теплопроводности при уменьшении толщины выражен в проволоках сильнее, чем в плоских слоях. Это объясняется большим отношением поверхности к объёму у проволоки по сравнению со слоем, что ведёт к возрастанию поверхностного рассеяния фононов и понижению теплопроводности.

Экспериментальное подтверждение этих выводов было получено в работе [60], где была измерена продольная теплопроводность свободных нанопроволок из Si . Хотя исследованные проволоки имели отчётливую кристаллическую структуру, их теплопроводность оказалась гораздо ниже, чем у массивных образцов, — более чем на два порядка. При уменьшении диаметра проволоки наблюдалось сильное уменьшение их теплопроводности и изменение её температурной зависимости. Это было объяснено сокращением длины свободного пробега фононов за счёт поверхностного рассеяния, а также, возможно, и изменением фононного спектра в наиболее тонких проволоках за счёт квантового ограничения движения фононов.

На последний фактор указывают следующие обстоятельства. При низких температурах температурная зависимость теплопроводности проволок диаметром 115 и 56 нм хорошо ложится на кубический закон, следующий из формулы кинетической теории [61]

$$\kappa_L = \frac{1}{3} c \rho \langle v_{\text{ph}} \rangle l_{\text{ph}},$$

в которой c — теплоёмкость вещества, ρ — его плотность, $\langle v_{\text{ph}} \rangle$ — средняя скорость фононов, l_{ph} — их длина свободного пробега. Если l_{ph} постоянна и определяется толщиной проволоки, то из этой формулы следует $\kappa_L \sim c \sim T^3$. Однако в проволоках диаметром 37 и 22 нм теплопроводность растёт при увеличении температуры медленнее, что трудно объяснить одним лишь рассеянием на границах. Вероятно, это указывает на изменение фононного спектра проволок из-за квантовых размерных эффектов.

Решётчатая теплопроводность кристаллических кремниевых нанопроволок, подобных исследованным в [60], была рассчитана в работе [62]. Эти расчёты основывались на полном реалистическом фононном спектре проволок и не требовали каких-либо обрезаний его по частоте, как, например, в модели Дебая. При вычислениях не были взяты экспериментальные данные, полученные на нанопроволоках, использовались только характеристики массивного материала. Результаты расчётов хорошо согласуются с экспериментальными данными [60] для проволок толще 35 нм, в которых размерное квантование фононов несущественно. В то же время оказалось, что и с помощью более простой формулы Каллавея [63], основанной на представлении о бездисперсионном фононном спектре, тоже можно хорошо объяснить эти экспериментальные данные, если верхнюю границу фононных частот взять значительно меньшей, чем дебаевская частота в кремнии. Это связано с тем, что реальная спектральная плотность высокочастотных фононов в этом материале гораздо ниже, чем даёт модель Дебая.

Существенного падения теплопроводности можно ожидать и в нанопроволоках из других материалов, если их толщина становится меньшей длины свободного пробега фононов в однородном материале. Это подтвер-

диди расчёты решёточной теплопроводности нанопроволок, выращенных из полупроводников типа III–V и II–VI [64]. С помощью метода, развитого в работе [62], авторы показали, что теплопроводность всех десяти изученных ими материалов (CaAs, InSb, InP, InAs, AlSb, GaSb, CdTe, ZnS, ZnTe, ZnSe) в 30-нанометровой проволоке уменьшается примерно на порядок по сравнению с массивными образцами. Величина этого уменьшения в том или ином бинарном соединении зависит, как было показано авторами, от отношения масс атомов его компонентов и может быть описана приближённой формулой

$$\frac{\kappa_{\text{wire}}}{\kappa_{\text{bulk}}} \sim \left(1 + \frac{M_{\text{lighter}}}{M_{\text{heavier}}}\right)^{3/2},$$

в которой κ_{wire} и κ_{bulk} — теплопроводности проволоки и однородного материала соответственно, а M_{lighter} и M_{heavier} — массы атомов более лёгкого и более тяжёлого компонентов.

Накопление данных об электронных и фононных свойствах нанопроволок позволило обратиться к изучению их термоэлектрических характеристик. Детальные теоретические исследования термоэлектрических свойств полупроводниковых нанопроволок состава III–V [57, 58] показали, что их фактор мощности возрастает при уменьшении толщины, но рост этот имеет ограниченный характер, аналогичный тому, который был получен в [40] для структур пониженной размерности на основе PbTe (см. выше, раздел 4.1). Были рассчитаны тепловые и электронные свойства нанопроволок, причём основой расчёта служило кинетическое уравнение Больцмана, а приближение постоянного времени релаксации не использовалось. Из рисунка 7 видно, что фактор мощности быстро возрастает в определённом интервале уменьшения толщины проволоки, после чего он выходит на конечное предельное значение. Быстрый рост начинается, когда все носители оказываются сосредоточены в единственной подзоне размерного квантования,

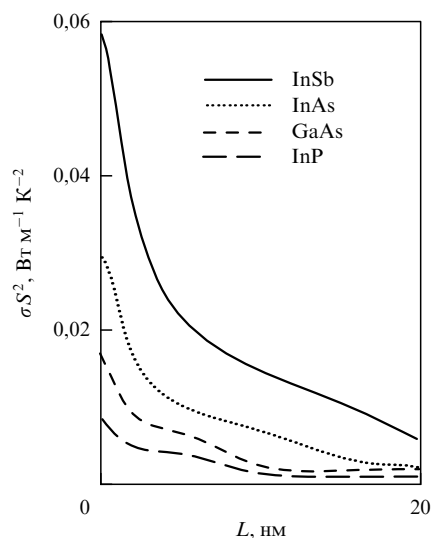


Рис. 7. Зависимость фактора мощности нанопроволоки от её толщины при оптимальном легировании для четырёх материалов A^{III}–B^V при комнатной температуре [58]. Видно, что при малых толщинах фактор мощности увеличивается.

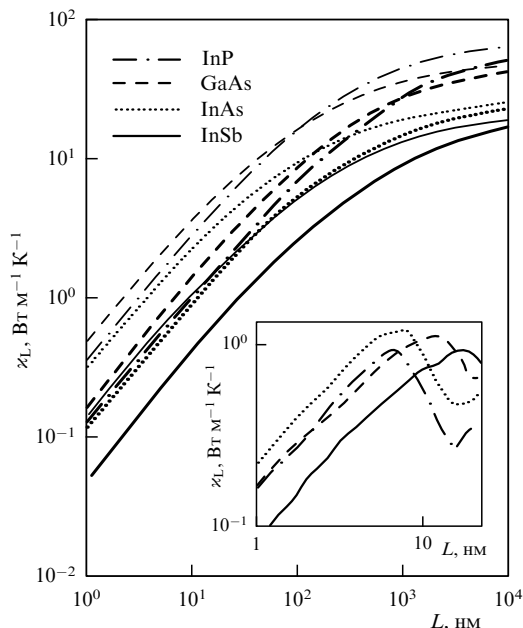


Рис. 8. Решёточная теплопроводность как функция толщины для нанопроволок из InSb, InAs, GaAs и InP [58]. Жирные линии соответствуют диффузному рассеянию фононов на границах проволоки, тонкие — частично зеркальному. На вставке показан электронный вклад в теплопроводность.

поэтому соответствующая началу быстрого роста толщина проволоки оказывается примерно пропорциональна обратной эффективной массе электронов в материале. По этой причине рост фактора мощности при уменьшении толщины проволоки начинается сначала у InSb, потом у InAs и, наконец, уже в самых тонких проволоках, у GaAs и InP. Прекращение роста фактора мощности в пределе малых толщин происходит потому, что интенсивность рассеяния электронов на деформационных акустических фононах быстро растёт при уменьшении толщины проволоки. Для InSb в пределе малых толщин расчёт фактора мощности привёл к величине в 20 раз большей, чем в массивном образце.

На рисунке 8 показаны зависимости решёточной теплопроводности κ_L от толщины для нанопроволок из четырёх разных материалов, рассчитанные в работе [58]. Фононное рассеяние на границах проволоки считалось диффузным. Как показано на рисунке тонкими линиями, возрастание зеркальности рассеяния приводит к увеличению теплопроводности. Найденная величина теплопроводности κ_L линейно зависит от толщины, пока последняя мала, что связано с преобладанием фононного рассеяния на границах; при больших толщинах она совпадает с теплопроводностью однородного материала.

На основе вычисленной теплопроводности и электронных термоэлектрических величин, найденных из решения уравнения Больцмана, в работах [57, 58] были построены кривые зависимости ZT от толщины проволоки, показанные на рис. 9. Из них видно, что потенциальным кандидатом для термоэлектрических применений может быть только InSb, проволоки из которого при толщине 5–10 нм могут обеспечивать достаточно высокую термоэлектрическую добротность. Увеличение фактора мощности при уменьшении толщины проволоки оказывается (10–20)-кратным, а остальная часть рассчи-

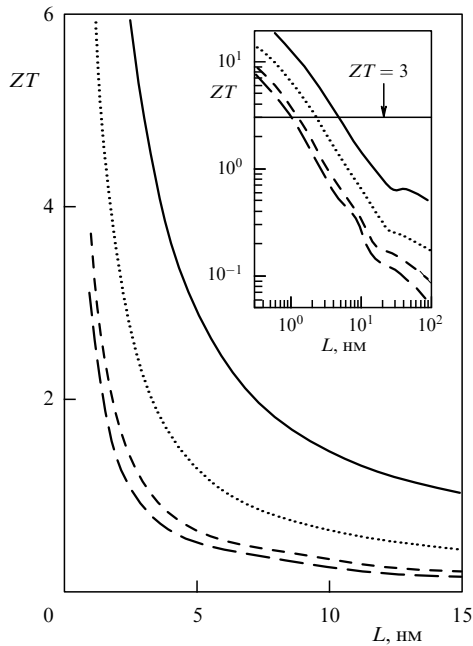


Рис. 9. Зависимость рассчитанной добротности ZT от толщины квантовой проволоки при диффузном рассеянии фононов на её границах для проволок из InSb, InAs, GaAs и InP [58]. На вставке рост ZT показан в логарифмическом масштабе. Обозначения такие же, как на рис. 8.

танного возрастания термоэлектрической добротности происходит за счёт уменьшения теплопроводности.

В связи с изложенным возникает вопрос, не может ли рассеяние на границах нанопроволок влиять не только на фононный, но и на электронный транспорт в них? Однако при комнатной температуре тепловая длина волны электронов порядка десятков нанометров, тогда как для фононов она меньше 1 нм. В результате поверхность с шероховатостями субнанометрового размера будет неровной для фононов и практически гладкой для электронов. Следует отметить, что, как видно из вставки на рис. 8, при малых толщинах проволок электронный вклад в теплопроводность оказывается не мал.

Свободные нанопроволоки, однако, неудобны для практических применений. Вероятно, поэтому в работах [65, 66] был предложен способ увеличения термоэлектрической добротности с помощью композита, в котором матрица из термоэлектрического материала, InSb или PbTe, содержит упорядоченный массив параллельных друг другу слабо проводящих нанопроволок, образующих в матрице прямоугольную решётку. Оказалось, что за счёт квантового размерного эффекта для электронов матрицы можно получить увеличение фактора мощности, если надлежащим образом выбрать параметры структуры, период сверхрешётки и толщину проволок. Расчётное увеличение фактора мощности по сравнению с материалом матрицы достигает 2,5 раз в композите на основе PbTe и 3,5 раз в композите на базе InSb при периоде структуры 5–10 нм и комнатной температуре.

Экспериментальных работ, касающихся термоэлектрических свойств нанопроволок, пока меньше, чем теоретических. Первое экспериментальное наблюдение значительного увеличения термоэдс в композитах, содержащих нанопроволоки висмута диаметром 9 и 15 нм в пористой окиси алюминия или в силикагеле, было осу-

ществлено в работе [67]. Температурная зависимость электросопротивления показала, что образцы были полупроводниками с запрещённой зоной 0,17–0,4 эВ. Для образцов с 15-нм проволоками Bi в SiO₂ термоэдс была отрицательна, и при температуре 100 К её абсолютная величина составляла около 1×10^4 мкВ К⁻¹, уменьшаясь до 50 мкВ К⁻¹ при 300 К (последнее значение соответствует объёмному висмуту). В образцах с 9-нм проволоками Bi в Al₂O₃ термоэдс была положительна и превосходила 2×10^4 мкВ К⁻¹ при температурах 100–300 К; в одном из образцов наблюдалось значение около 2×10^5 мкВ К⁻¹.

В работе [68] измерения были проведены на нанотрубках из Bi₂Te₃ в форме порошка, приготовленного с помощью гидротермического синтеза. Наличие в трубках внутреннего канала может дополнительно усложнять распространение в них фононов и уменьшать их теплопроводность по сравнению с нанопроволоками. Проведённые измерения показали, что термоэлектрическая добротность ZT прессованного порошка из нанотрубок Bi₂Te₃ при 450–500 К близка к единице, превосходя на 20 % значение этого показателя у лучшего промышленно производимого Bi₂Te₃.

В последнее время были экспериментально исследованы и наиболее удобные для производства кремниевые нанопроволоки. В работе [69] были приготовлены монокристаллические нанопроволоки n- и p-типа с диаметрами 20–300 нм. Электронные свойства нанопроволок были почти такими же, как у массивных образцов кремния, так что фактор мощности изменился мало, но теплопроводность проволок оказалась на два порядка меньше. В результате термоэлектрическая добротность 50-нм нанопроволоки возросла до 0,6 при комнатной температуре.

При уменьшении диаметра термоэлектрическая добротность проволоки становится ещё выше: так, на 20-нм кремниевых нанопроволоках, оптимизированных по уровню легирования ($p = 3 \times 10^{19}$ см⁻³), было достигнуто значение $ZT \approx 1$ при 200 К [70]. Дальнейший рост добротности при уменьшении диаметра кремниевой нанопроволоки был предсказан в [71]: рассчитанное её значение увеличивалось вплоть до величины $ZT = 3$ при 300 К для 2-нм проволок.

6. Нанокompозиты

Как ясно из изложенного выше, одно из важнейших изменений физических свойств гетероструктур и систем пониженной размерности, приводящее к увеличению термоэлектрической добротности, — это понижение их теплопроводности за счёт рассеяния фононов на поверхностях и гетерограницах. Однако задача уменьшения решёточной теплопроводности вещества может быть решена и другими путями, не связанными с дорогим и сложным процессом роста сверхрешётки или структуры с квантовыми ямами или проволоками. Выше уже упоминалось, что атомы замещения в сплавах эффективно рассеивают фононы, уменьшая тем самым теплопроводность кристаллических веществ до так называемого предельного значения в сплаве [72]. Аналогичную роль, и ещё более эффективно, могут выполнять и неоднородности нанометровых размеров.

Разумеется, в нанокompозитах, содержащих такие неоднородности, могут изменяться не только фонон-

ные, но и электронные свойства, и изменения последних тоже отражаются на термоэлектрических характеристиках композитов. Начнём, однако, с теплопроводности.

Уже из формулы Рэлея для сечения рассеяния $\sigma \sim a^2/\lambda^4$, где a — размер рассеивателя, а λ — длина волны, видно, что если точечные дефекты в сплавах эффективно рассеивают коротковолновые фононы, то наночастицы будут дополнительно рассеивать фононы со средними и большими длинами волн, в результате чего может значительно уменьшиться теплопроводность. Это подтвердила и более подробная теоретическая модель, построенная в работе [73]. В ней же для $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, содержащего включения частиц ErAs размером 1–4 нм, было экспериментально обнаружено почти двукратное уменьшение теплопроводности по сравнению с предельным значением в сплаве и двукратное увеличение термоэлектрической добротности этого материала.

При этом оказывается, что для уменьшения решёточной теплопроводности вовсе не нужно упорядоченного расположения нановключений. На рисунке 10, взятом из работы [74], представлены результаты расчётов теплопроводности наноструктур Ge/Si с включениями различных размеров и формы. Из рисунка видно, что теплопроводность практически не зависит от конкретной структуры нанокompозита и типа упорядочения включений, а только от площади границ раздела, содержащейся в единице объёма, которая определяется концентрацией и размерами включений. Из рисунка видно также, что теплопроводность нанокompозита может оказаться значительно меньше минимальной теплопроводности сплава, состоящего из тех же компонентов. Это показывает, что использование нанокompозитов с целью увеличения термоэлектрической добротности имеет хорошие перспективы.

Действительно, измерения термоэлектрических свойств нанокompозитов $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ с частицами ZrO_2 диаметром около 20 нм, проведённые в температурном интервале 300–900 К [75], показали, что их теплопроводность существенно уменьшалась при увеличении содержания частиц ZrO_2 : с $3,6 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ в

их отсутствие до $2,5 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при их объёмном содержании 9%. Эти значения теплопроводности относятся к температуре 700 К, при которой теплопроводность проходит через минимум при всех концентрациях наночастиц. Уменьшение теплопроводности в значительной степени обусловлено решёточной составляющей и объясняется, по-видимому, тем, что нановключения эффективно рассеивают тепловые фононы, которые переносят основную часть тепла в сплавах на основе ZrNiSn . Оценка решёточной части теплопроводности с помощью закона Видемана–Франца приводит к величине $\kappa_L \approx 0,7 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при 800–900 К.

Уменьшение теплопроводности и соответствующее возрастание термоэлектрической добротности наблюдались и в наноструктурированных образцах Si и $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ с размером гранул 10–30 нм. Теплопроводность наноструктурированных образцов Si уменьшалась на порядок по сравнению с массивным кристаллическим кремнием, а введение 5% атомов Ge приводило к дополнительному рассеянию коротковолновых фононов и уменьшению теплопроводности ещё вдвое, вплоть до величины $5–6 \text{ Вт (м К)}^{-1}$. В результате термоэлектрическая добротность наноструктурированного $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ доходила до 0,95 при 900 К [76].

Однако уменьшение теплопроводности решётки — не единственное следствие введения нановключений в термоэлектрический материал: как отмечалось выше, в нанокompозитах могут изменяться процессы распространения и рассеяния не только фононов, но и электронов. Действительно, в описанных нанокompозитах с частицами ZrO_2 [75] при увеличении их содержания возрастала абсолютная величина термоэдс. Сама термоэдс изменялась при этом от -155 до -170 мкВ К^{-1} , что было объяснено рассеянием носителей заряда на границах нановключений. В результате уменьшения теплопроводности и увеличения термоэдс термоэлектрическая добротность ZT композита при 800 К увеличивалась от значения 0,55 в отсутствие нановключений до 0,75 в образцах, содержащих 9% частиц ZrO_2 . Заметим, что возрастание термоэдс за счёт рассеяния электронов на гетерограницах — важный механизм, подробное обсуждение которого будет проведено ниже на примере композитов на основе PbTe , в которых он проявляется особенно ярко.

Как уже отмечалось в разделе 2.3, PbTe , легированный Ag и Sb , образует четверные соединения $\text{AgPb}_{2n}\text{SbTe}_{2n+2}$, и выпадающие из них включения нанометрового размера, состоящие из второй фазы, обогащённой Ag и Sb , приводят к повышению ZT такого композита до величины 2,2 при 800 К [19]. Влияние микро- и наноеднородностей на термоэлектрические свойства наблюдалось и в других нанокompозитах на основе теллурида свинца.

Почти двукратное увеличение термоэдс было отмечено в спечённых поликристаллических образцах PbTe n -типа при уменьшении размера зёрен от 4 до 0,7 мкм [77]. При этом проводимость и теплопроводность уменьшались, а термоэлектрическая добротность увеличивалась. Её максимальное значение в мелкозернистых образцах оказалось примерно на 15% выше, чем у крупнозернистых образцов с той же концентрацией носителей заряда (порядка $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Этот положительный результат связывался в основном с возрастанием термоэдс благодаря рассеянию электронов на потенциальных барьерах у границ зёрен в спечённых образцах. Такие

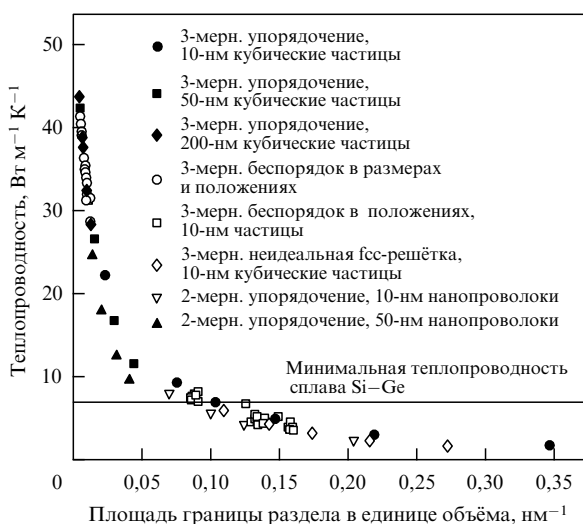


Рис. 10. Расчётная величина теплопроводности наноструктурированных материалов с неоднородностями различного размера и формы, описанными во вставке [74].

барьеры, по-видимому, образуются локализованными состояниями, связанными с точечными дефектами и дислокациями на границах зёрен [78].

Увеличение термоэдс при этом механизме рассеяния может быть качественно объяснено с использованием представления об "энергетическом фильтре" [77, 79]. Когда носители заряда налетают на потенциальные барьеры на границах между зёрнами, энергетическое распределение прошедших над барьерами носителей заряда существенно отличается от равновесного: в нём возрастает доля частиц с повышенной энергией, что приводит к увеличению термоэдс [79]. Однако это возрастание имеет локальный характер. Когда носители с повышенной энергией попадают в другое зерно, их неравновесное распределение постепенно релаксирует к равновесному за счёт рассеяния на фонах на длине свободного пробега электронов по энергии l_E . Термоэдс при этом возвращается к своему обычному значению.

Соответственно, для описания гранулированного материала с размером зерна d , большим l_E , можно представить себе его как разделённый на последовательно включённые области, соответствующие зёрнам и межзёрненным областям, причём зёрна имеют такое же значение термоэдс S_g , что и материал без межзёрненных границ, тогда как термоэдс S_b межзёрненных областей с толщиной порядка l_E повышена за счёт неравновесности электронного распределения в этой области пространства. Рассматривая материал как эффективную среду, термоэдс гранулированного материала можно оценить с помощью выражения [77]

$$S = S_g + (S_b - S_g) \frac{l_E}{d},$$

где $S_b > S_g$. Из этого соотношения видно, что термоэдс гранулированного материала возрастает при уменьшении размера зерна d .

Фильтрация электронов по энергии может происходить не только при взаимодействии с барьерами. К аналогичному результату могут приводить механизмы рассеяния, которые действуют в основном на частицы с малой энергией и сравнительно слабо влияют на высокоэнергичные. Действительно, для квазиупругих механизмов рассеяния частота столкновений пропорциональна плотности конечных состояний $g(E)$ и квадрату модуля матричного элемента перехода $W(E)$, который для квадратичного закона дисперсии обычно зависит от энергии по закону

$$|W(E)|^2 \sim E^{-\lambda}$$

с показателем λ , называемым параметром рассеяния. При рассеянии носителей на фонах имеем $\lambda = 0$, а при рассеянии на заряженных примесях $\lambda = 2$. Для параболического закона дисперсии электронов в зоне $g(E) \sim \sqrt{E}$, что ведёт к известному выражению

$$\tau = \tau_0 E^{\lambda-1/2},$$

где τ_0 — не зависящий от энергии множитель. Из формулы (1) для термоэдс вырожденного газа носителей заряда ясно, что увеличение параметра рассеяния приводит к возрастанию термоэдс.

Экспериментально возрастание термоэдс по сравнению с однородным материалом наблюдалось в наногранулированных образцах PbTe с размером зёрен 30–50 нм

[78, 80]. Размеры гранул были сравнимы с длиной свободного пробега электронов, но заметно превосходили их длину волны, так что квантовые размерные эффекты ещё не должны были наблюдаться; они могли бы стать заметны только при существенно меньших масштабах неоднородностей, порядка 10 нм.

Для объяснения этого возрастания привлекался механизм энергетической фильтрации. Так, в работе [80] было установлено, что параметр рассеяния в наногранулированных образцах значительно возрастает по сравнению с однородным материалом, имеющим сопоставимые концентрации дырок ($10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$): в то время как в массивных образцах PbTe параметр рассеяния принимал значения в диапазоне 0,2–0,7, в наногранулированных образцах он увеличивался до 0,7–1,1. Увеличение термоэдс по сравнению с массивными образцами теллурида свинца наблюдалось и в поликристаллическом PbTe с нановключениями Pb [81]. Для образцов, содержащих нанометровые включения Pb и имеющих высокую термоэдс, оценки параметра рассеяния дали значения 3–4, т.е. гораздо большие, чем для любого стандартного механизма рассеяния.

Идею энергетического фильтра в принципе можно реализовать, например, при рассеянии на ионизированной примеси. Однако оценки показывают, что кулоновское рассеяние в PbTe существенно подавлено, прежде всего вследствие высокой диэлектрической проницаемости — около 400; при этом предсказываемые значения подвижности при кулоновском рассеянии должны были бы быть намного большими, чем наблюдаемые экспериментально.

Прямое рассмотрение рассеяния на преципитатах, моделируемых сферической потенциальной ямой, на основе подхода к вычислению транспортногo сечения рассеяния, изложенного в [82], показывает, что величина параметра рассеяния может быть при этом довольно большой: $\lambda = 5/2$, однако интенсивность рассеяния в стандартных условиях оказывается мала и не объясняет наблюдаемых значений подвижности и термоэдс. Вклады других механизмов рассеяния — на акустических и оптических фонах и на нейтральных примесях — также недостаточны для объяснения наблюдаемых низких значений подвижности. Кроме того, для таких механизмов отсутствует эффект "энергетического фильтра", который мог бы привести к более высоким значениям термоэдс и фактора мощности. Это указывает на то, что для материалов, обнаруживающих более высокие значения фактора мощности, следует принимать во внимание какие-то другие механизмы рассеяния.

На основе измерений термоэдс, удельной проводимости и коэффициента Нернста–Эттингсгаузена для плёнок PbTe в работе [78] было предположено, что одним из таких нетрадиционных механизмов могло служить асимметричное рассеяние потенциальными барьерами, высота которых зависит от положения уровня Ферми, определяющего заряд некоторых неизвестных приграничных состояний. Микроскопическая модель этого типа рассеяния ещё не развита.

В работе [83] в качестве рассеивателей в PbTe были рассмотрены сферические металлические включения диаметром в несколько нанометров. Исходя из разницы работ выхода полупроводника и металла численно рассчитывалось распределение потенциала вокруг наночастиц, сечение рассеяния на них и соответствующее

время свободного пробега электронов. Определённый таким путём параметр рассеяния оказался $\lambda \approx 1,9$. Однако рассчитанный выигрыш в термоэдс за счёт рассеяния на металлических частицах получился незначительным, а проводимость при этом уменьшилась, так что фактор мощности практически не изменился по сравнению с PbTe без нановключений.

Отметим, что термоэдс не всегда возрастает при введении нановключений. Например, в работе [84] были исследованы аморфные композиты Ge–Te с нанокристаллическими включениями, выращенные методом частичной кристаллизации аморфной фазы. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что в процессе отжига при температуре между температурой стеклования и кристаллизации в аморфной матрице происходит фазовое расслоение на нанометровых масштабах, при котором образуются нанокристаллы размером 4–8 нм. Их возникновение, однако, не приводит к увеличению термоэдс, но проводимость и фактор мощности у аморфно-нанокристаллического композита, отожжённого в течение 2 часов при 443 К, становятся примерно на три порядка выше, чем у исходного аморфного материала. По сравнению с кристаллическим сплавом GeTe аморфно-кристаллический нанокompозит характеризуется в семь раз меньшей теплопроводностью при 300 К: $0,6 \text{ Вт (м К)}^{-1}$, и вчетверо большей термоэлектрической добротностью, которая, правда, остаётся невысокой: $ZT = 0,02$. Таким образом, влияние нановключений на свойства матрицы не всегда одинаково.

Некоторые изменения, вызываемые нановключениями, могут быть неблагоприятными для эффективности термоэлектрического преобразования. Например, введение нановключений в бинарное соединение PbTe уменьшает подвижность носителей заряда, что отрицательно влияет на термоэлектрическую добротность. Правда, реально применяемые термоэлектрические материалы обычно представляют собой тройные или четверные сплавы типа $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ или иные подобные соединения элементов IV и VI группы, так как у них меньше решёточная теплопроводность. В сплавах, естественно, снижается и подвижность, так что можно ожидать, что её дополнительное уменьшение за счёт нановключений будет не так заметно, как в PbTe.

Заканчивая обсуждение свойств нанокompозитов на основе теллурида свинца, отметим, что типичное для систем с нановключениями уменьшение теплопроводности решётки характерно и для них. Например, у поликристаллического $\text{Pb}_{1,17}\text{Te}$, полученного в работе [85] с помощью механического перемалывания и плазменного спекания, величина теплопроводности решётки оказалась сравнительно низкой: $1,11 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ при 450 К; ей отвечало увеличение термоэлектрической добротности до величины $ZT = 0,64$ при той же температуре. Просвечивающая электронная микроскопия показала присутствие в материале случайно распределённых нановключений, с которыми, по-видимому, и связаны эти изменения.

6.1. Материалы с низкой теплопроводностью

Если включения и иные неоднородности материала приводят к существенному уменьшению теплопроводности решётки, но в то же время практически не влияют на электронные свойства, то мы приходим к идее так

называемого "электронного кристалла — фононного стекла" ("electron crystal — phonon glass", ECPG), т.е. вещества, имеющего электронные свойства кристалла, а фононные — стекла. В таком материале решёточная теплопроводность сильно уменьшается без существенного падения фактора мощности [24]. С попытками реализации этой идеи связан один из важных путей поиска новых термоэлектрических материалов: на этом пути внимание концентрируется на обнаружении или направленном синтезе материалов с низкой теплопроводностью.

К ним относятся клатраты, например, $\text{Sr}_4\text{Eu}_4\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ с $\kappa_L = 0,6 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ [86], наполненные скуттерудиты, такие как $\text{La}_{0,75}\text{Th}_{0,2}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ с $\kappa_L = 1,2 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ [87], и сложные материалы на основе теллурида висмута, например CsBi_4Te_6 с $\kappa_L = 0,8 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ [22]; удельная теплопроводность всех этих веществ приводится здесь при 300 К. Из материалов, пригодных для работы при высоких температурах, отметим теллурид лантана $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ с высокой концентрацией вакансий лантана, которые эффективно рассеивают фононы. При содержании вакансий $x = 0,25–0,30$ материал имеет теплопроводность $0,5–0,9 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ в интервале температур 400–1400 К и отличается высокой термоэлектрической добротностью $ZT = 1,13$ при 1273 К [88]. Характеристики ряда других веществ с пониженной теплопроводностью приведены в [89].

Усилению рассеяния фононов и дальнейшему уменьшению решёточной теплопроводности скуттерудитов и клатратов, кроме нановключений, могут способствовать слабо связанные с остальной кристаллической матрицей атомы, молекулы или кластеры (так называемые "болтающиеся частицы", "rattlers"). Так, в наполненном скуттерудите $\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ n-типа двухвалентный Ba легко заполняет полости в структуре скуттерудита и весьма эффективно уменьшает его теплопроводность. Введение в такой скуттерудит небольшой доли Ni увеличивает концентрацию носителей и фактор мощности и ещё сильнее уменьшает теплопроводность, что приводит к существенному увеличению термоэлектрической добротности в образующемся материале типа $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ с $0 < x < 0,2$ [90]. Холловские измерения показали, что добавление Ni приводит также к увеличению роли рассеяния на заряженных примесях по сравнению с рассеянием на акустических фононах. Термоэлектрическая добротность увеличивается от 0,8 при 800 К для $\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ до 1,2 в образце с содержанием никеля $x = 0,05$.

В работе [91] в качестве болтающихся частиц были использованы молекулы фуллерена, введённые в образцы скуттерудита CoSb_3 в количестве до 6,54 % по весу. Они влияли как на электронные характеристики, так и на теплопроводность этого материала. Фуллерены, 60-атомные молекулы углерода, почти сферические по форме, образовывали нанокластеры между границами зёрен CoSb_3 . Было обнаружено, что при введении в материал 5–6 % фуллерена доминирующий механизм рассеяния электронов изменялся с примесного рассеяния на рассеяние на границах зёрен. Теплопроводность уменьшалась с увеличением содержания C_{60} . Электронный транспорт при высоких температурах в основном был связан с тепловой активацией через межзёренные барьеры, а при низких — с неупругим туннелированием. В материале, содержащем фуллерены, было достигнуто

существенное увеличение термоэлектрической добротности по сравнению с чистым CoSb_3 : при 6,54 % C_{60} и при 350 К оно было примерно двукратным, монотонно уменьшалось с ростом температуры и становилось пренебрежимо малым при температурах около 700 К.

По-другому вели себя композиты на основе того же скуттерудита CoSb_3 , но с наночастицами ZrO_2 [92]. Состав образцов соответствовал формуле $(\text{CoSb}_3)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x$ с $x = 0,00 - 0,30$, а размер включений ZrO_2 составлял 25 нм. Термоэдс всех исследованных образцов была максимальна при 700 К; при той же температуре теплопроводность (как решёточная, так и полная) проходила через минимум, а термоэлектрическая добротность оказывалась максимальной. При 700 К в полученных образцах без нановключений величина ZT равнялась 0,18. По сравнению с ней наибольший рост термоэлектрической добротности — на 11 % — происходил в композите с относительно небольшим содержанием включений $x = 0,05$. Дело в том, что при небольшом их содержании уменьшалась в основном теплопроводность, а при значительной их доле существенно падала проводимость, тогда как термоэдс от концентрации включений зависела слабо. Интересно, что зависимость теплопроводности от доли включений была в этом материале немонотонной.

Низкая величина теплопроводности характерна и для ряда органических соединений, некоторые из которых представляются многообещающими термоэлектрическими материалами (см. [93]). Так, в полифталоцианине меди наблюдалось довольно высокое значение термоэлектрической добротности: $ZT = 0,15$ при комнатной температуре [94]. Типичные параметры этого материала таковы: электрическая проводимость $\sigma = 0,3$ (Ом см) $^{-1}$, термоэдс $S = 3100$ мкВ К $^{-1}$, а теплопроводность $\kappa = 0,55$ Вт (м К) $^{-1}$. Таким образом, его термоэдс в 15 раз выше, а теплопроводность в 3 раза ниже, чем у теллурида висмута, но, с другой стороны, его электропроводность очень мала. Легирование позволяет увеличить электропроводность, однако при этом сильно падает термоэдс. К сожалению, термоэлектрические свойства органических материалов пока ещё изучены слабо, и способы повышения их термоэлектрической добротности разработаны недостаточно.

7. Сверхрешётки квантовых точек

Постоянное совершенствование методов роста массивов полупроводниковых квантовых точек привело к существенному углублению понимания физических процессов в квазинульмерных структурах и к расширению их приложений. До сравнительно недавнего времени большинство предполагавшихся применений массивов квантовых точек были связаны с оптоэлектроникой [95]. Положение изменилось после высказанных не так давно предложений использовать массивы квантовых точек для термоэлектрических приложений [34, 96].

С одной стороны, сверхрешётки с квантовыми точками представляют собой пример структуры, задерживающей фононы, но пропускающей электроны. Квантовые точки, случайно распределённые в плоских слоях внутри матрицы из другого вещества, сильно рассеивают фононы, но не оказывают существенного отрицательного влияния на электронный транспорт. С другой стороны, квантовые размерные эффекты, определяющие

свойства носителей в квантовых точках, могут привести к увеличению фактора мощности и термоэлектрической добротности.

Действительно, упорядоченный массив самоорганизующихся квантовых точек в структуре на основе PbTe , легированного Bi , продемонстрировал замечательные термоэлектрические свойства [96]. Структуры были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Типичный образец сверхрешётки $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$ *n*-типа проводимости состоял из 8005 периодов, каждый толщиной примерно 13 нм. Квантовые точки образовывались в слое с эквивалентным составом $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}$. Общая толщина плёнки составляла 0,104 мм, а её эквивалентный состав был $\text{PbSe}_{0,13}\text{Te}_{0,87}$. При использовании таких плёнок как *n*-плеча в термоэлектрическом холодильнике они показывали лучшие результаты, чем стандартный материал $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$. Оценки величины ZT для них дали значения 1,3–1,6 при 300 К. Сверхрешётки на основе четверных соединений обладали ещё лучшими характеристиками. Сверхрешётки с квантовыми точками системы PbSnSeTe имели термоэдс, сравнимую с термоэдс описанных выше структур $\text{PbSeTe}/\text{PbTe}$, но меньшую теплопроводность и, соответственно, большую термоэлектрическую добротность. Для таких материалов *n*-типа оценённые значения ZT достигали 2,0 при 300 К, в сверхрешётках же PbSnTe *p*-типа были получены значения $ZT = 0,8 - 0,9$.

Значительное возрастание термоэдс и термоэлектрической добротности в структурах как *n*-, так и *p*-типа по сравнению с PbTe при той же концентрации носителей было, по-видимому, обусловлено понижением теплопроводности решётки ниже значений, характерных для однородных сплавов $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$, из-за большой плотности гетерограниц, обусловленной присутствием в матрице PbTe многочисленных квантовых точек $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}$. К тому же наличие избыточного по сравнению со стехиометрическим составом Te может приводить к возникновению некоторого дополнительного механизма рассеяния электронов, благоприятного для увеличения термоэдс. Выше уже отмечалось, однако, что физическая природа такого механизма остаётся пока неизвестной.

Механизм возрастания термоэлектрической добротности в трёхмерных упорядоченных сверхрешётках квантовых точек был изучен с теоретической точки зрения в работе [97]. Вычисления были проведены для сверхрешётки квантовых точек Ge в Si , имеющей *p*-тип проводимости. Был рассчитан её электронный энергетический спектр и показано, что если условия образования мини-зон удовлетворяются, то электронный транспорт в подобных структурах может идти таким образом, что увеличиваются и подвижность носителей, и термоэдс, а следовательно, и термоэлектрическая добротность. Для максимального выигрыша параметры сверхрешётки должны быть выбраны таким образом, чтобы транспорт шёл по единственной отдалённой от других мини-зоне достаточной ширины (по крайней мере в несколько $k_B T$). Имеется довольно широкий диапазон положений уровня Ферми, в котором термоэлектрическая добротность такой сверхрешётки на один-два порядка больше, чем у однородного Si . Увеличение термоэлектрической добротности оказывается особенно велико, если допустить, что решёточная теплопроводность сверхрешётки с квантовыми точками уменьшается по сравнению с её величиной в однородном кремнии. Действительно, вы-

числения теплопроводности вдоль слоёв, проведённые для сверхрешёток с квантовыми точками Ge в Si, показали, что уменьшение κ_L может быть десятикратным [34]. В этом случае термоэлектрическая добротность сверхрешёток с квантовыми точками по сравнению с однородным кремнием выросла бы более чем на два порядка.

8. Заключение

Выше были рассмотрены перспективные подходы к улучшению характеристик термоэлектрических материалов и увеличению эффективности термоэлектрического преобразования. Основная из таких характеристик — термоэлектрическая добротность. Большинство подходов основано на попытках либо увеличить фактор мощности, либо уменьшить теплопроводность материала, либо, если возможно, обеспечить и то и другое.

За последние десятилетия исследование однородных термоэлектрических материалов традиционного состава практически не привело к сколько-нибудь существенному увеличению фактора мощности. Понятно поэтому, что внимание исследователей привлекают новые проводящие материалы с низкой теплопроводностью. В последнее время активно обсуждаются идеи использования пространственно-неоднородных материалов: композитов и размерно-квантовых структур на основе сверхрешёток, квантовых ям, квантовых проволок и квантовых точек. Было предсказано, что такие структуры могут обладать более высокими факторами мощности и термоэлектрическими добротностями, чем у традиционных однородных материалов. Однако эти ожидания оправдались только частично; к тому же на сегодняшний день многие аспекты влияния параметров материала: химического состава, легирования, микро- и наноструктуры — на термоэлектрические характеристики остаются неясными.

В этой области предстоит ещё большая работа, прежде чем удастся найти или создать материалы с высокой величиной термоэлектрической добротности, необходимой для широких применений, если такое вообще окажется возможным. Однако важность задачи оправдывает усилия, прикладываемые в этом направлении.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы" (контракт № П-2312) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-02-00561).

Список литературы

1. Иоффе А Ф *Полупроводниковые термоэлементы* (М.: Изд-во АН СССР, 1956) [Ioffe A F *Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch, 1957)]
2. Bell L E *Science* **321** 1457 (2008)
3. Ohita H *Mater. Today* **10** 44 (2007)
4. Tritt T M, Subramanian M A *MRS Bull.* **31** 188 (2006)
5. Ziman J M *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge: Univ. Press, 1964) [Займан Дж *Принципы теории твёрдого тела* (М.: Мир, 1966)]
6. Gelbstein Y, Dashevsky Z, Dariel M P *Physica B* **363** 196 (2005)
7. Zvyagin I P *Phys. Status Solidi B* **58** 443 (1973)
8. Mahan G D *J. Appl. Phys.* **65** 1578 (1989)
9. Sofo J O, Mahan G D *Phys. Rev. B* **49** 4565 (1994)
10. Bilc D, Mahanti S D, Kanatzidis M G *Phys. Rev. B* **74** 125202 (2006)
11. Wood C *Rep. Prog. Phys.* **51** 459 (1988)
12. Wrighte D A *Nature* **181** 834 (1958)
13. Akimov B A et al. *Phys. Status Solidi A* **137** 9 (1993)
14. Немов С А, Равич Ю И *УФН* **168** 817 (1998) [Nemov S A, Ravich Yu I *Phys. Usp.* **41** 735 (1998)]
15. Волков Б А, Рябова Л И, Хохлов Д Р *УФН* **172** 875 (2002) [Volkov B A, Ryabova L I, Khokhlov D R *Phys. Usp.* **45** 819 (2002)]
16. Mott N F, Jones H *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Oxford: The Clarendon Press, 1936)
17. Heremans J P et al. *Science* **321** 554 (2008)
18. Finch C M, García-Suárez V M, Lambert C J *Phys. Rev. B* **79** 033405 (2009)
19. Hsu K F et al. *Science* **303** 818 (2004)
20. Spitzer D P *J. Phys. Chem. Solids* **31** 19 (1970)
21. Bilc D et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 146403 (2004)
22. Chung D-Y et al. *Science* **287** 1024 (2000)
23. Lykke L, Iversen B B, Madsen G K H *Phys. Rev. B* **73** 195121 (2006)
24. Slack G A, in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* Vol. 34 (Eds H Ehrenreich, F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1979) p. 1
25. Pradel A et al. *Rev. Chim. Miner.* **19** 3 (1982)
26. Wölfling B et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 4350 (2001)
27. Zaitsev V K et al. *Phys. Rev. B* **74** 045207 (2006)
28. Saleh R, Thomas P, Zvyagin I P *Superlattices Microstruct.* **10** 59 (1991)
29. Hicks L D, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **47** 12727 (1993)
30. Hicks L D, Harman T C, Dresselhaus M S *Appl. Phys. Lett.* **63** 3230 (1993)
31. Hicks L D et al. *Phys. Rev. B* **53** R10493 (1996)
32. Lin Y-M, Sun X, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **62** 4610 (2000)
33. Lin Y-M, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **68** 075304 (2003)
34. Khitun A et al. *J. Appl. Phys.* **88** 696 (2000)
35. Harman T C, Spears D L, Manfra M J *J. Electron. Mater.* **25** 1121 (1996)
36. Sofo J O, Mahan G D *Appl. Phys. Lett.* **65** 2690 (1994)
37. Broido D A, Reinecke T L *Phys. Rev. B* **51** 13797 (1995)
38. Broido D A, Reinecke T L *Appl. Phys. Lett.* **67** 100 (1995)
39. Broido D A, Reinecke T L *Appl. Phys. Lett.* **70** 2834 (1997)
40. Broido D A, Reinecke T L *Phys. Rev. B* **64** 045324 (2001)
41. Ridley B K *J. Phys. C* **15** 5899 (1982)
42. Пшеннай-Северин Д А, Равич Ю И *ФТП* **36** 974 (2002) [Pshenai-Severin D A, Ravich Yu I *Semicond.* **36** 908 (2002)]
43. Пшеннай-Северин Д А, Равич Ю И *ФТП* **38** 1251 (2004) [Pshenai-Severin D A, Ravich Yu I *Semicond.* **38** 1212 (2004)]
44. Иванов Ю В, Ведерников М В, Равич Ю И *Письма в ЖЭТФ* **69** 290 (1999) [Ivanov Yu V, Vedernikov M V, Ravich Yu I *JETP Lett.* **69** 317 (1999)]
45. Narayanamurti V et al. *Phys. Rev. Lett.* **43** 2012 (1979)
46. Lee S-M, Cahill D G, Venkatasubramanian R *Appl. Phys. Lett.* **70** 2957 (1997)
47. Touzelbaev M N et al. *J. Appl. Phys.* **90** 763 (2001)
48. Venkatasubramanian R *Phys. Rev. B* **61** 3091 (2000)
49. Landry E S, Hussein M I, McGaughey A J H *Phys. Rev. B* **77** 184302 (2008)
50. Dmitriev A V, Keiper R, Makeev V V *Physica E* **11** 391 (2001)
51. Venkatasubramanian R et al. *Nature* **413** 597 (2001)
52. Venkatasubramanian R et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 1104 (1999)
53. Caylor J C et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 023105 (2005)
54. Bian Z et al. *Phys. Rev. B* **76** 205311 (2007)
55. Sun X, Zhang Z, Dresselhaus M S *Appl. Phys. Lett.* **74** 4005 (1999)
56. Rabin O, Lin Y-M, Dresselhaus M S *Appl. Phys. Lett.* **79** 81 (2001)
57. Mingo N *Appl. Phys. Lett.* **84** 2652 (2004)
58. Mingo N *Appl. Phys. Lett.* **88** 149902 (2006)
59. Walkauskas S G et al. *J. Appl. Phys.* **85** 2579 (1999)
60. Li D et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 2934 (2003)
61. Kittel C *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1976) [Киттель Ч *Введение в физику твёрдого тела* (М.: Наука, 1978)]
62. Mingo N *Phys. Rev. B* **68** 113308 (2003)
63. Callaway J *Phys. Rev.* **113** 1046 (1959)
64. Mingo N, Broido D A *Phys. Rev. Lett.* **93** 246106 (2004)
65. Broido D A, Mingo N *Phys. Rev. B* **74** 195325 (2006)
66. Mingo N, Broido D A *J. Appl. Phys.* **101** 014322 (2007)
67. Heremans J P et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 216801 (2002)

68. Zhao X B et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 062111 (2005)
 69. Hochbaum A I et al. *Nature* **451** 163 (2008)
 70. Boukai A I et al. *Nature* **451** 168 (2008)
 71. Markussen T, Jauho A-P, Brandbyge M *Phys. Rev. B* **79** 035415 (2009)
 72. Cahill D G, Watson S K, Pohl R O *Phys. Rev. B* **46** 6131 (1992)
 73. Kim W et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 045901 (2006)
 74. Dresselhaus M S et al. *Adv. Mater.* **19** 1 (2007)
 75. Chen L D et al. *J. Appl. Phys.* **99** 064305 (2006)
 76. Zhu G H et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 196803 (2009)
 77. Kishimoto K, Koyanagi T *J. Appl. Phys.* **92** 2544 (2002)
 78. Гудкин Т С и др. *ФТП* **8** 2233 (1974) [Gudkin T S et al. *Sov. Phys. Semicond.* **8** 1453 (1974)]
 79. Moizhes B Ya, Nemchinsky V, in *Proc. of the 11th Intern. Conf. on Thermoelectrics* (Ed. K R Rao) (Arlington, TX: Univ. of Texas Press, 1992) p. 232
 80. Heremans J P, Thrusch C M, Morelli D T *Phys. Rev. B* **70** 115334 (2004)
 81. Heremans J P, Thrusch C M, Morelli D T *J. Appl. Phys.* **98** 063703 (2005)
 82. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика: Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1974) [Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)]
 83. Faleev S V, Léonard F *Phys. Rev. B* **77** 214304 (2008)
 84. Zhu T J et al. *J. Phys. D* **40** 6094 (2007)
 85. Wang H, Li J-F, Kita T *J. Phys. D* **40** 6839 (2007)
 86. Cohn J L et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 779 (1999)
 87. Sales B C et al. *Phys. Rev. B* **56** 15081 (1997)
 88. May A F, Fleurial J-P, Snyder G J *Phys. Rev. B* **78** 125205 (2008)
 89. Snyder G J, Toberer E S *Nature Mater.* **7** 105 (2008)
 90. Dyck J S et al. *J. Appl. Phys.* **91** 3698 (2002)
 91. Shi X et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 2301 (2004)
 92. He Z et al. *Nanotechnology* **18** 235602 (2007)
 93. Casian A I, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Ed. D M Rowe) (Boca Raton: CRC/Taylor and Francis, 2006) Ch. 36
 94. Zabrowska M *High Temp. High Press.* **7** 215 (1985)
 95. Huffaker D L et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 2564 (1998)
 96. Harman T C et al. *Science* **297** 2229 (2002)
 97. Balandin A A, Lazarenkova O L *Appl. Phys. Lett.* **82** 415 (2003)

Current trends in the physics of thermoelectric materials

A.V. Dmitriev, I.P. Zvyagin

M.V. Lomonosov Moscow State University,

Vorob'evy gory, 119991 Moscow, Russian Federation

Tel. (7-495) 939-31 60

Fax (7-495) 932-88 76

E-mail: dmitriev@lt.phys.msu.su, zvyagin@phys.msu.ru

Basic physical ideas and methods that are used to improve the quality of current thermoelectric materials and to increase the thermoelectric figure-of-merit are reviewed with special emphasis on how nanostructure affects the thermoelectric properties of materials.

PACS numbers: 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 85.80.Fi

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201008b.0821

Bibliography — 97 references

Received 12 November 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (8) 821–838 (2010)

Physics – Uspekhi **53** (8) (2010)