

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И “ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ” ФАКТОРОВ
НА СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

В данной работе рассмотрены пути улучшения термоэлектрических параметров, основанные на использовании как физических, так и “геометрических” факторов. Проанализированы экспериментальные результаты по влиянию давления и магнитного поля на термоэлектрические свойства широкого круга материалов. Экспериментальные данные получены в диапазоне давлений 0 – 30 ГПа с использованием автоматизированной установки с наковальнями из синтетических алмазов, измерения термомагнитного эффекта Нернста-Эттингсгаузена получены с использованием автономной версии камеры с алмазными наковальнями. Разработан метод расчета величин этих эффектов для неоднородных материалов. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными, полученными в окрестности точки фазового перехода полупроводник-металл. Показано, что физические и “геометрические” факторы способны повлиять на увеличение параметра мощности у материалов.

Ключевые слова: эффект Нернста-Эттингсгаузена, эффект Зеебека, высокое давление, мультифазные материалы.

In the present work the ways of the improvement of thermoelectric parameters are considered basing on the exploring of both physical as well as “geometrical” factors. The experimental results on the influence of pressure and magnetic field on thermoelectric properties for a wide circle of materials are analyzed. The data have been received at the pressure range 0 – 30 GPa using automated set up with the sintered diamond anvils, and the measurements of the thermo-magnetic Nernst-Ettingshausen effects have been carried out using the autonomous version of the diamond anvils cell. The approach has been developed for the calculations of the above mentioned effects for non-uniform thermoelectric materials. The results of calculations are found to be in well agreement with the experimental ones near the semiconductor-metal phase transitions. Thus, it is shown that both physical and “geometrical” factors are able to improve the power factor of materials.

Key words: Nernst-Ettingshausen effect, Seebeck effect, high-pressure, multi-phase materials.

Введение

Основными параметрами, характеризующими производительность термоэлектрических (ТЭ) преобразователей являются параметр мощности и добротность:

$$\alpha = \frac{S^2}{\rho}, \quad Z = \frac{S^2}{\rho \cdot \lambda}, \quad (1)$$

зависящие от термоЭДС S , удельного электрического сопротивления ρ , и теплопроводности $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$, включающей электронную (λ_e) и фононную (λ_{ph}) составляющие. Все эти параметры зависят от ширины запрещенной зоны E_g . Пути улучшения вышеуказанных термоэлектрических

параметров рассмотрены на примере использования физических факторов, таких как высокое давление и магнитное поле, а также “геометрических” факторов, таких как конфигурация и концентрация дискретных элементов мультифазных термоэлектрических материалов.

Детали эксперимента и результаты

Экспериментальные термоэлектрические данные были получены с использованием двух автоматизированных установок высокого давления с алмазными и твердосплавными наковальнями [1]. Такая автоматизированная установка высокого давления позволяет одновременно измерять прикладываемое усилие, толщину образца, температуру наковален, температурный градиент ΔT , а также электрический сигнал от образца [2-3]. Температурное распределение внутри наковален для образцов с различными размерами и теплопроводностью [2-3] использовано для оценки погрешности в определении ΔT вдоль образца. Измерения термомагнитного эффекта Нернста-Эттингсгаузена (Н-Э) проведены с использованием миниатюрного варианта камеры высокого давления с синтетическими алмазами в стационарном магнитном поле до $B \sim 2$ Тл. Рассмотрены новые результаты наравне с ранее опубликованными в диапазоне давлений до ~ 40 ГПа.

Влияние физических факторов на термоэлектрические параметры материалов: высокое давление

Типичное изменение электрического сопротивления ρ , теплопроводности λ , и термоЭДС S в зависимости от изменения ширины запрещенной зоны E_g изображено на рис. 1. Зависимости отображают сложный характер поведения указанных величин при изменении E_g , что обусловлено в основном изменением концентрации и подвижности носителей заряда. В результате этого ТЭ параметры α и Z имеют оптимальные значения в конкретном диапазоне значений E_g (рис. 1). Данный рисунок объясняет высокие ТЭ характеристики узкозонных полупроводников, таких как Bi_2Te_3 , $PbTe$ и пр., а также служит указателем в поиске новых материалов для ТЭ приложений. В то же время рис. 1 показывает, что изменение E_g от больших значений (или от нуля) под влиянием некоего воздействия может привести материал в диапазон оптимальных для термоэлектричества значений E_g . Высокое давление представляется одним из таких воздействий в силу сильного влияния на E_g как в диапазоне структурной стабильности [4], так и в окрестности фазового перехода, приводящего к открытию E_g или ее резкому изменению.

Зависимость термоЭДС S от давления может быть описана уравнением, справедливым для “почти собственного” полупроводника [1, 5]:

$$\frac{S}{k/|e|} = \left\{ \sum_i \frac{(\sigma_{pi} - \sigma_{ni})}{\sigma} \times (r + 2) + \sum_i \frac{(\sigma_{pi} - \sigma_{ni})}{\sigma} \times \frac{E_g}{2kT} + \frac{3}{4} \times \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} + \frac{\Delta E_v}{kT} \times \frac{\sigma_{p2}}{\sigma} \right\}, \quad (2)$$

где $\sigma = \Sigma(\sigma_{ni} + \sigma_{pi})$ – общая проводимость, m_p^* (m_n^*) – эффективные массы дырок (электронов), r – параметр рассеяния носителей, ΔE_v – разность энергий между верхней и последующей зонами. Индекс “ i ” соответствует дырочной и электронной зоне, индекс “2” соответствует дополнительной дырочной зоне, как например у Bi_2Te_3 и $PbTe$ [5]. Изменение величин E_g и ΔE с давлением влияет на величину S .

Величина S соответствует средней энергии перенесенной электронами (член $\sim E_g$) и зависит от позиции уровня Ферми (член $\sim \ln(m_p/m_n)$) и от вклада второй валентной зоны (член $\sim \Delta E_v$).

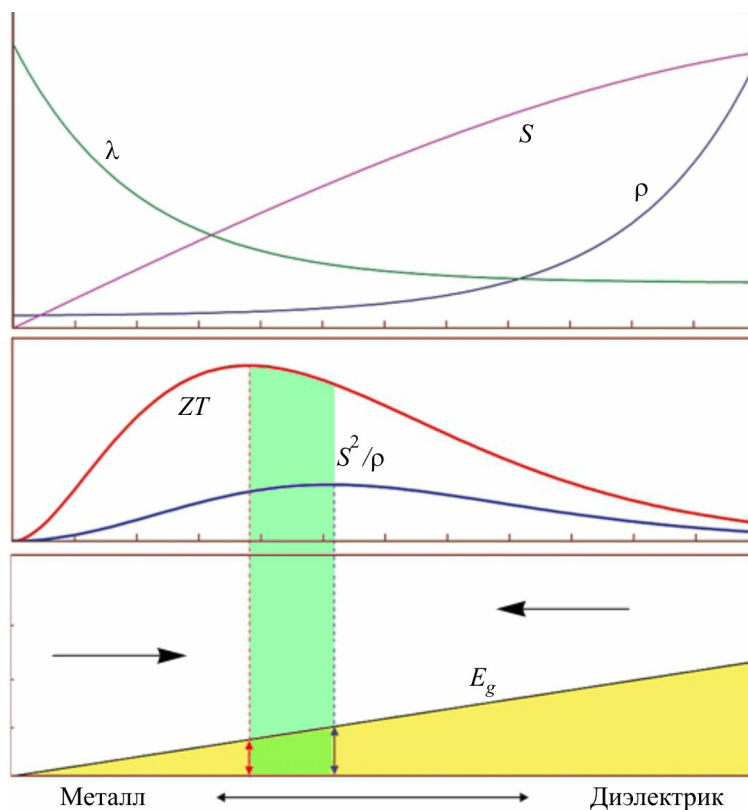


Рис. 1. Схематическое изображение зависимостей термоЭДС (S), электрического сопротивления (ρ), теплопроводности (λ), а также термоэлектрического параметра мощности α и безразмерной добротности (ZT) от энергетической щели. Максимальные значения α и ZT достигаются при некоторых оптимальных значениях ширины запрещенной зоны E_g (отмечено вертикальными стрелками и пунктирными линиями). Крупные стрелки показывают, что достижение оптимального значения E_g возможно как вследствие уменьшения щели (стрелка справа), так и вследствие ее открытия (стрелка слева) за счет приложения давления.

На рис. 2 показана зависимость $S(P)$ для халькогенидов ртути и халькогенов в широком диапазоне давлений, отражающая поведение E_g . Для Te , Se , HgS со структурой киновари, оксида ртути HgO и серы S наблюдалось резкое уменьшение величины S при высоком давлении, что говорит о сужении E_g (рис. 2). Было обнаружено, что первые четыре вещества: Te , Se , HgS и HgO – переходят в металлическое состояние с закрытием E_g [2, 6]. Для бесщелевых полупроводников $HgTe$ и $HgSe$ резкое открытие E_g было обнаружено при фазовом переходе из структуры цинковой обманки в структуру киновари [2]. При дальнейшем увеличении давления происходит сужение E_g и переход в металлическое состояние [9]. На рис. 3 представлены результаты приложения высокого давления в диапазоне 0 – 22 ГПа к кристаллам $Sn_2P_2S_{1-x}Se_x$. При нормальных условиях соединения на основе Sn_2P_2S являются ферроэлектриками с широкой запрещенной зоной $E_g \sim 2.3$ эВ [8]. Приложение давления сильно уменьшает E_g и, таким образом, способствует падению сопротивления на ~ 8 порядков (рис. 3). В диапазоне давлений 15 – 22 ГПа соединения становятся узкозонными полупроводниками с приемлемыми термоэлектрическими свойствами (рис. 3). Для базового кристалла SnP_2S_6 закрытие E_g и переход в металлическое состояние подтверждается оптическими измерениями [10] вблизи $P \sim 39.2$ ГПа. Для смешанных составов $Sn_2P_2S_{6-x}S_x$ с небольшим содержанием Se ожидается подобное поведение под давлением.

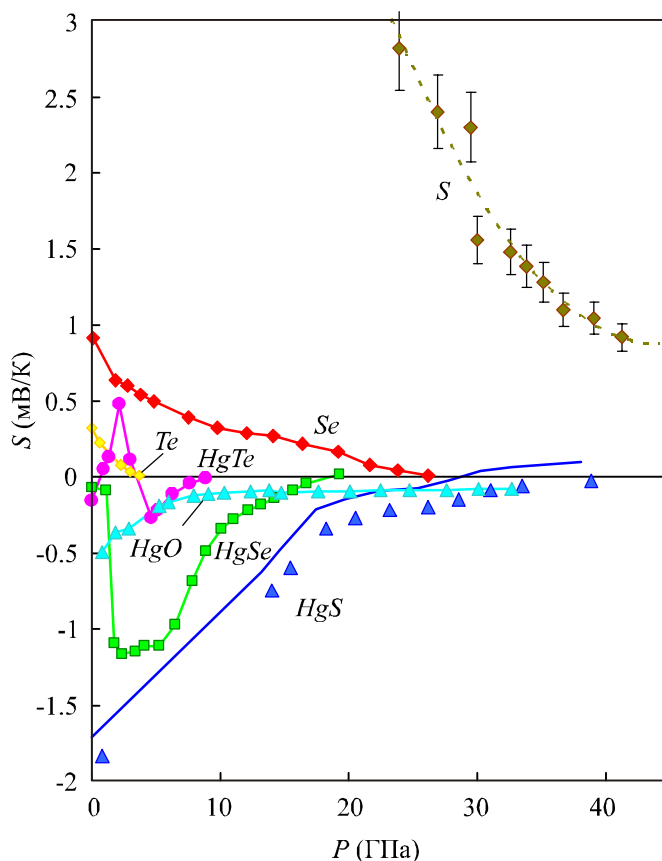


Рис. 2. ТермоЭДС халькогенидов ртути и халькогенов при высоких давлениях. Кривые фактически демонстрируют изменение ширины запрещенной зоны в широком диапазоне давлений, поскольку величина S пропорциональна E_g (уравнение (2)). Данные для HgTe, HgSe, HgS, Te, и Se взяты из [2], данные для HgO – из [6], данные для серы – из [7].

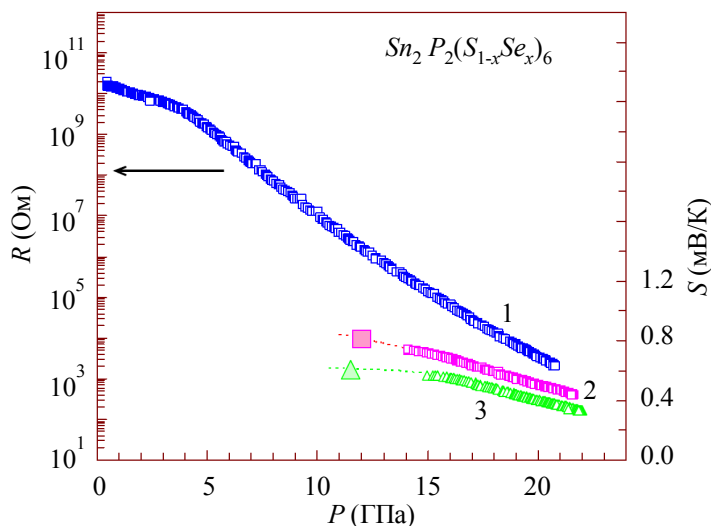


Рис. 3. Зависимости от давления электрического сопротивления (1) и термоЭДС (2, 3) кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ при комнатной температуре, образцы $x = 0.082$ (1, 3) и $x = 0.092$ (2). Ряд электронных переходов, начиная с перехода ферроэлектрик-параэлектрик вблизи ~ 1 ГПа, далее к широкозонному полупроводнику и далее к узкозонному полупроводнику, возникает при давлении до ~ 22 ГПа. Свыше ~ 30 ГПа ожидается переход в металлическое состояние [8].

Таким образом, можно отметить, что внешнее давление реально способно привести широкозонные материалы в оптимальный для термоэлектричества диапазон E_g . Противный случай открытия E_g вследствие фазового перехода под давлением у кристаллов $HgTe$ (рис. 2), $PbTe$ и $PbSe$ [11] также демонстрирует улучшение термоэлектрических свойств. Теоретические расчеты подтверждают, что фазы высокого давления у $HgTe$ (свыше ~ 2 ГПа), $PbTe$ и $PbSe$ (свыше 5 – 6 ГПа) действительно представляют собой потенциально многообещающие термоэлектрики [12-14].

Влияние физических факторов на термоэлектрические параметры материалов: магнитное поле

Влияние магнитного поля на ТЭ параметры в основном осуществляется через продольный $\Delta S_{||}$ и поперечный Q эффекты Н-Э – термические аналоги эффектов магнитосопротивления и Холла соответственно [5]:

$$\Delta S_{||}(B) = A_2 \times \left(\frac{k}{e}\right) \times (\mu \times B)^2, \quad (3)$$

$$Q = A_3 \times r \times \left(\frac{k}{e}\right) \times \mu, \quad (4)$$

$$Q = \left(\frac{k}{e}\right) a_r \times \left[r \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} \mu_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} \mu_p \right) + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} (\mu_n + \mu_p) \left(2r + 5 + \frac{E_g}{kT} \right) \right], \quad (4a)$$

где e – заряд электрона, k – константа Больцмана, $\mu = e\tau/m$ – подвижность носителей заряда, m – эффективная масса, τ – время релаксации носителей заряда, и r – параметр рассеяния, описывающий зависимость τ от энергии электронов ε , $\tau(\varepsilon) \approx \varepsilon^r$. Уравнение (4) соответствует одному типу носителей заряда, тогда как уравнение (4a) – двум типам.

Поперечный Н-Э эффект Q пропорционален подвижности. В соответствии с уравнениями (3-4) наибольшая величина эффекта Н-Э возникает в материалах с наибольшей подвижностью носителей заряда. Комплексный эффект высокого давления и магнитного поля приводит к увеличению ТЭ параметров у созданных с помощью высокого давления состояний с небольшой прямой полупроводниковой щелью. Существование таких состояний доказано для Te и Se вблизи закрытия полупроводниковой щели (рис. 2), а также у $PbTe$ и $PbSe$ при высоком давлении около $P \sim 3$ ГПа вследствие уменьшения E_g с давлением [15]. Экспериментальные исследования действительно указывают на большой поперечный эффект Н-Э в Te , Se (рис. 4) и $PbTe$ (рис. 5) вблизи бесщелевого состояния, созданного высоким давлением, что приводит к дополнительному увеличению параметра мощности (для $PbTe$ на $\sim 30\%$ в магнитном поле до ~ 2 Тл (рис. 5)). Интересно было бы испытать прямозонные кристаллы $Sn_2P_2S_6$ и составы на их основе вблизи закрытия E_g при высоком давлении для поиска сильных эффектов Н-Э (рис. 3 и [10]).

Таким образом, комплексное приложение давления и магнитного поля превращает нетермоэлектрические материалы, такие как Te и Se , в потенциальные термоэлектрики (термомагнетики). У известного узкозонного термоэлектрика $PbTe$ магнитное поле совместно с приложением давления ведет к дополнительному увеличению ТЭ параметров (параметра мощности, рис. 5)

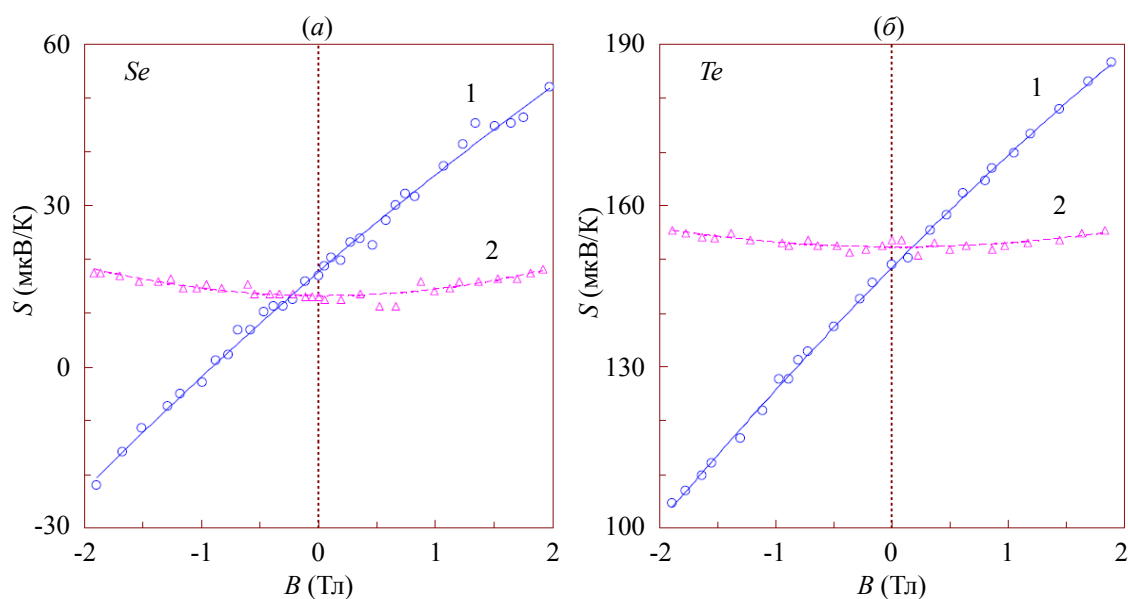


Рис. 4. Зависимость термоЭДС от магнитного поля для образцов Se (а) и Te (б) в двух положениях (1 и 2) камеры высокого давления в магнитном поле при фиксированном давлении: (а) $P = 13.6$ ГПа; (б) $P = 1$ ГПа [16]. Положение 1 соответствует поперечному эффекту Н-Э (уравнение (4)), а положение 2 – продольному (уравнение (3)). Для образцов PbTe подобные зависимости получены и использованы при подсчете параметра мощности (см. ниже рис. 5).

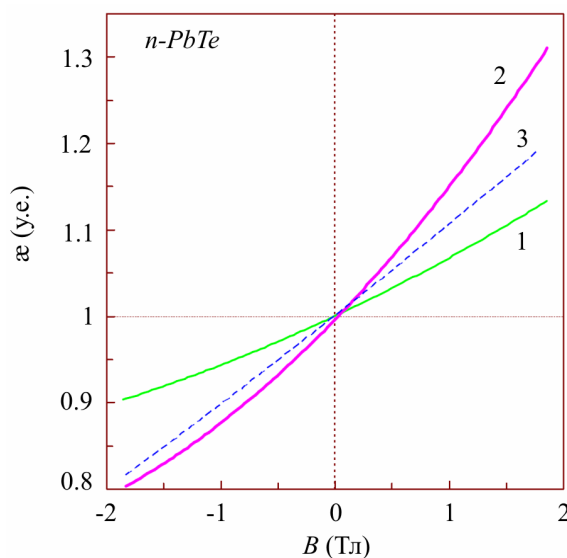


Рис. 5. Зависимость относительного изменения термоэлектрического параметра мощности α от магнитного поля B ($\alpha(P;B)/\alpha(P;B=0)$) для монокристалла n-PbTe при фиксированных давлениях P : 1 – $P = 2.0$ ГПа, $S_0 = S(B=0) = -190$ мкВ/К; 2 – $P = 3.2$ ГПа, $S_0 = -127$ мкВ/К; 3 – $P = 4.5$ ГПа, $S_0 = -79$ мкВ/К [17].

Влияние “геометрических” факторов на термоэлектрические параметры материалов

Обычно, экспериментально определяются только обобщенные характеристики материала (усредненные по общему объему измеряемого вещества). Эти эффективные свойства содержат “геометрические” параметры каждой фазы: концентрация, форма и ориентация включений [18]. Обобщенные свойства материалов (тепловые, магнитные, механические и т.д.) рассчитываются,

как правило, в двух основных подходах: в первом – локальные свойства системы представляются известными функциями координат, а во втором – локальные свойства рассматриваются статистически как случайные поля [19].

В модели авторов обобщенное удельное электрическое сопротивление ρ или электропроводность σ (и теплопроводность) рассматриваются как нормализованная сумма фазовых вкладов в двух эквивалентных подходах “последовательного” и “параллельного” электрического (теплового) соединения фаз [20, 21]:

$$\rho = \sum c_i \rho_i g_i(\rho) (\sum c_i g_i(\rho))^{-1}, \quad (5)$$

$$\sigma = \sum c_i \sigma_i g_i(\sigma) (\sum c_i g_i(\sigma))^{-1}, \quad (6)$$

где сумма концентраций фаз c_i равна 1 и конфигурационные параметры g_i вдоль электрических (тепловых) токов имеют вид:

$$g_i(\rho) = 3 / [A\rho + (3 - A)\rho_i], \quad g_i(\sigma) = 3 / [A\sigma_i + (3 - A\sigma)]. \quad (7)$$

Когда параметр A равен 0, 3 или 1, уравнения (5-6) согласуются со случаями параллельного и последовательного электрического соединения или со случаем сферических включений, соответственно [20-23]. Промежуточные значения A ($0 < A < 3$) соответствуют интерполированной конфигурации включений по определенным направлениям (например, растянутые или сплюснутые эллипсоиды).

В отличие от большинства предыдущих моделей, где рассматривалась фиксированная форма включений [18, 22, 23], в данной модели [20] конфигурационный параметр фазовых включений может варьироваться между предельными случаями параллельного и последовательного (электрического, теплового) соединений. Второе отличительное достоинство данной модели – одновременное рассмотрение не одного, а нескольких свойств неоднородного материала.

Как можно увидеть из уравнений (5)-(7), для описания обобщенных свойств смеси фаз с произвольной конфигурацией включений можно использовать хорошо известные формулы для параллельного и последовательного соединения элементов:

$$\sigma^{\parallel} = \sum_{i=1}^n \sigma_i c_i, \quad \sigma^{\perp} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i}{c_i} \right)^{-1}, \quad (8)$$

при предположении, что напряжения (в первом случае) и токи (во втором случае) для каждой фазы содержат дополнительный множитель G_i , являющийся функцией концентрации и конфигурации включений: $G_i(\rho) \equiv G_i$ и $G_i(\sigma)$

$$G_i = g_i (\sum c_i g_i)^{-1}, \quad (9)$$

$$G_i(\sigma) = g_i(\sigma) \cdot (\sum c_i g_i(\sigma))^{-1}. \quad (10)$$

Такой подход позволяет получать алгебраические выражения для сложных свойств, зависящих от векторов электрических, тепловых и магнитных полей, направленных вдоль различных осей [21]. Приложение данной модели для расчета электрических, тепловых и магнитных эффектов представлено ниже. Интерполяция формулы для S , полученной в [24, 25] для случая сферических включений к упомянутым выше простейшим предельным случаям, ведет к следующему уравнению [20] для варьируемой конфигурации включений:

$$S = (\sum S_i c_i g_i(\rho) g_i(\lambda)) / (\sum c_i g_i(\rho) g_i(\lambda)). \quad (11)$$

Из уравнений (5), (6), и (11) следует простое соотношение для электрических и тепловых величин двухфазной системы, полученное впервые в [20]:

$$\frac{S - S_2}{S_1 - S_2} = \frac{(\rho\lambda - \rho_2\lambda_2)}{(\rho_1\lambda_1 - \rho_2\lambda_2)}. \quad (12)$$

Интересно, что уравнение (12) позволяет оценить термоЭДС для любой системы (включая современные наноструктуры) без громоздких численных вычислений, учитывающих конкретную конфигурацию и концентрацию включений. Единственно, требуются обобщенные удельное сопротивление и теплопроводность системы, определяемые из уравнений (5) и (6), а также соответствующие величины ρ , S и λ для исходных фаз. На рис. 7 изображены расчетные зависимости электрического сопротивления и термоЭДС от концентрации одной фазы (уравнения (5), (6)) и их зависимости друг от друга (уравнение (12)) для двухфазной системы с варьируемым конфигурационным параметром. Уравнение (12) хорошо согласуется с экспериментальными данными для материалов, испытывающих фазовый переход полупроводник-металл при изменении давления или температуры [20].

Позже в рамках модели (рис. 6) было получено более закономерное уравнение для S [20], корректирующее случай сферических включений [24, 25]

$$S = \left(\sum_i S_i \cdot c_i \cdot f_i(\rho) \cdot \lambda_i^{-1} \cdot f_i(\lambda) \right) / \left(\sum_i c_i \cdot f_i(\rho) \cdot \sum_i c_i \cdot \lambda_i^{-1} \cdot f_i(\lambda) \right). \quad (13)$$

Для двухфазных статистически неоднородных материалов уравнение для S было получено в [26], проведено его сравнение с уравнениями, полученными в [24, 25] для случая сферических включений. Для конкретных бинарных смесей разница между вычисленными значениями S , полученных с помощью этих уравнений (уравнение (11) при $A = 1$), и уравнением, выведенным в [26], получилась довольно существенной [26], т.е. корректировка уравнения (11) представляется вполне закономерной.

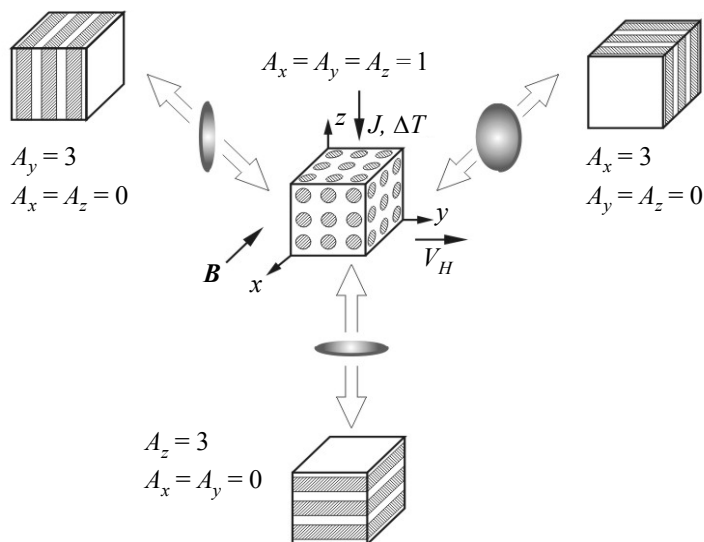


Рис. 6. Примеры материалов с граничными конфигурациями включений фаз (плоскости и сферы). Черные стрелки указывают направление электрического тока J (температурного градиента ΔT), магнитного поля B и результирующего напряжения V_H поперечного эффекта Нернста-Этингсгаузена и эффекта Холла. Параметр A_i вдоль различных осей указан для фиксированных предельных случаев. Промежуточные значения $A < 1$ соответствуют растянутым эллипсоидам, тогда как значения $A > 1$ – сплюснутым.

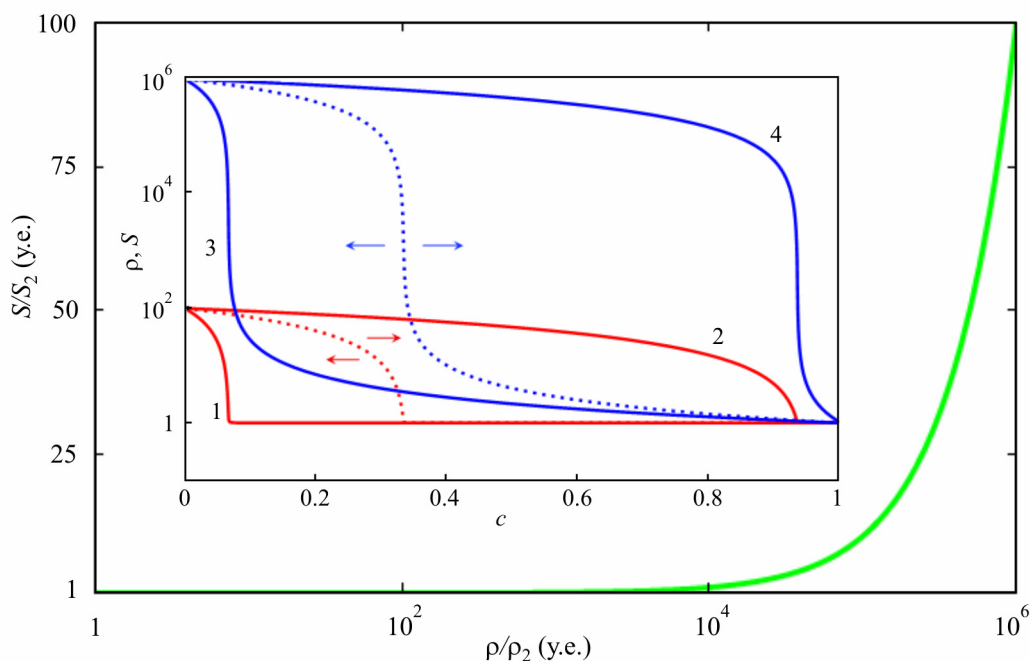


Рис. 7. Соотношение между термоЭДС (S) и электрическим сопротивлением (ρ) двухкомпонентной системы в соответствии с уравнением (12) (параметры фаз взяты следующими: $S_1 = 10^2$, $S_2 = 1$, $\rho_1 = 10^6$, $\rho_2 = 1$ у.е.). На вставке показаны расчетные зависимости $S = S(c_1)$ (кривые 1-2) и $\rho = \rho(c_1)$ (кривые 3-4) от концентрации c_1 компонента I для двухкомпонентной гетерофазной системы. Кривые 1 и 3 представляют случай $A = 0.2$ (“почти параллельного” соединения), а кривые 2 и 4 – $A = 2.8$ (“почти последовательного” соединения). Пунктирные линии указывают зависимости для случая параметра $A = 1$. Стрелки показывают сдвиг этих зависимостей при увеличении или уменьшении константы A . Резкое падение термоЭДС и электрического сопротивления возникает при значении концентрации “металлической” компоненты примерно $c = A/3$ в соответствии с уравнениями (5) и (11).

Использование уравнения (13) ведет к некоторым отклонениям от соотношения (12), особенно в окрестности резкого изменения свойств (в окрестности точки фазового перехода), в том случае, когда теплопроводности фаз существенно отличаются. Однако, для случая схожих теплопроводностей у различных фаз (компонентов мульти-фазной системы) уравнение (12) остается достаточно корректным. В силу широкого использования неоднородных материалов (ориентированно-зернистые, текстурированные сплавы, и т.д.) в термоэлектричестве [27] выражение (12) представляется полезным для предсказания их свойств и таким образом, для разработки сложных термоэлектрических материалов.

Развивая данную модель для поперечного эффекта Н-Э Q и эффекта Холла R для гетерофазной системы можно получить [21]:

$$R = \frac{\sum_i c_i \cdot R_i \cdot g_i^J(\sigma) \cdot g_i^H(\rho)}{\left(\sum_i c_i \cdot g_i^J(\sigma) \right) \cdot \left(\sum_i c_i \cdot g_i^H(\rho) \right)}, \quad Q = \frac{\sum_i c_i \cdot Q_i \cdot g_i^T(\lambda) \cdot g_i^H(\rho)}{\left(\sum_i c_i \cdot g_i^T(\lambda) \right) \cdot \left(\sum_i c_i \cdot g_i^H(\rho) \right)}, \quad (14)$$

где g_i^T (g_i^J) и g_i^H – конфигурационные параметры включений вдоль теплового потока ΔT (тока J) и вдоль направления Холла V_H (перпендикулярно магнитному полю B), соответственно. Параметры A_i могут варьироваться между предельными случаями включений. Уравнения (14) согласуются с хорошо известными формулами для предельного случая слоистых систем [28].

Попутно было также получено уравнение для модуля Юнга с использованием данной модели [21], которая продемонстрировала хорошее согласие с экспериментальными данными, в том числе для случая твердых сплавов в широком диапазоне концентраций компонентов [29].

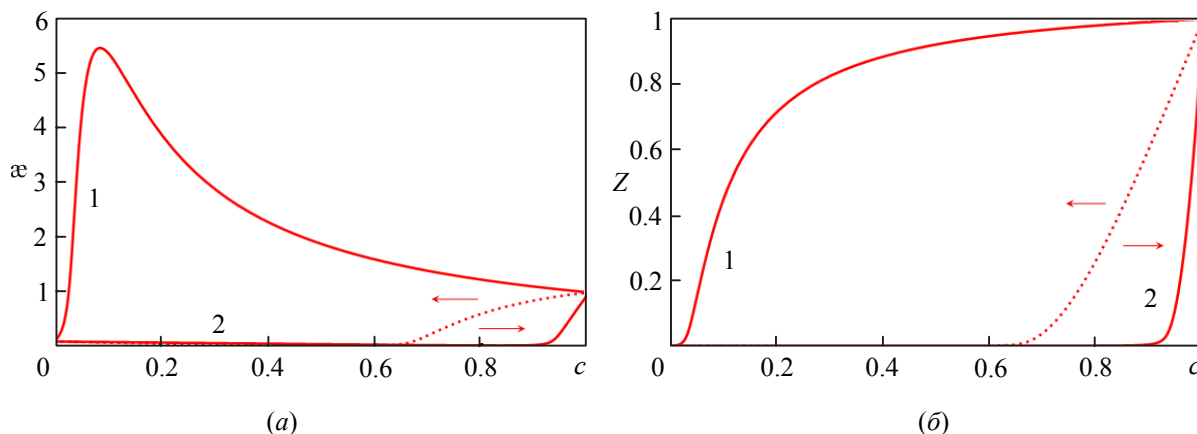


Рис. 8. Зависимость нормализованных термоэлектрических параметров добротности Z (справа) и мощности α (слева) от концентрации c_1 фазы I для двухфазной системы, рассчитанные по формулам (5), (6) и (13) ($\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 100$, $\rho_1 = 10^4$, $\rho_2 = 1$, $S_1 = 100$, $S_2 = 1$ у.е.). Параметр A взят $A = 2.9$ (кривые 1) и $A = 0.2$ (кривые 2). Для пунктирных линий $A = 1$. Стрелки указывают направление сдвига зависимостей при увеличении/уменьшении параметра A .

Термоэлектрический параметр мощности (α) и термоэлектрическая добротность (Z) гетерофазной системы также являются функциями концентрации и геометрической конфигурации включений (рис. 8). Расчеты, проведенные по формулам (5), (6), и (13) для некоторых двухфазных систем (рис. 8), указывают на то, что термоэлектрический параметр мощности α существенно превосходит значения α каждого компонента. Теряя немного в термоэлектрической добротности, можно существенно увеличить термоэлектрический параметр мощности для “почти слоистой” конфигурации компонентов (кривая 1 на рис. 8). Следует отметить, что высокотемпературный и высокобарный синтез или обработка в некоторых случаях действительно ведут к получению гетерогенных материалов (ориентированно-зернистые, текстурированные сплавы, и т. д.) с улучшенным параметром мощности [27].

Магнитное поле может дополнительно увеличить термоэлектрические параметры α , Z , характеризующие работу устройств термоэлектрического охлаждения, поскольку известно, что термомагнитное охлаждение с помощью эффекта Н-Э предпочтительней в сравнении с чистым эффектом Пельтье [27]. Таким образом, разработанная модель позволяет улучшить рабочие параметры термоэлектрических генераторов, а также учитывать паразитные сигналы, возникающие из-за эффектов Н-Э и Холла в процессе работы электронных устройств.

Заключение

Рассмотрены пути улучшения термоэлектрических параметров посредством физических факторов, таких как высокое давление и магнитные поля, а также “геометрических” факторов, включающих конфигурацию и концентрацию дискретных элементов мультифазного термоэлектрического материала.

Показано как высокое давление способно улучшить термоэлектрические параметры у некоторых веществ из-за изменения ширины запрещенной зоны E_g в широких пределах и

сужения или открытия E_g . Некоторые нетермоэлектрические материалы, а также фазы высокого давления оказались потенциальными термоэлектриками.

Комбинированный эффект высокого давления и магнитного поля способен увеличить ТЭ параметры у веществ в созданных давлением узкощелевом или бесщелевом состояниях с очень высокой подвижностью носителей заряда и сильными эффектами Н-Э.

Вариация концентрации и конфигурации дискретных элементов мультифазной системы, по-видимому, не позволяет увеличить добротность путем простого “смешивания” фаз, однако параметр мощности может сильно возрастать за счет оптимального подбора “геометрических факторов”.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН (проект № 01.2.006 13394), УрО РАН в рамках программы “Вещество при высоких плотностях энергии” Президиума РАН (проект 12-П-2-1004), и Министерства образования и науки России (контракт 14.518.11.7020).

Литература

1. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, and A.Y. Manakov, Measurement of the Seebeck Effect (Thermoelectric Power) at High Pressure up to 40 GPa, *J. Phys. Chem. Solids* 71, 1168 – 1174 (2010).
2. Цидильковский И.М. ТермоЭДС халькогенидов ртути при сверхвысоком давлении / И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман // ФТП. – 1983. – 17. – С. 958 – 960.
3. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, Phase Transitions from Mechanical Contraction: Direct Observation of Phase-Transition-Related Volumetric Effects in Crystals of ZnO, GaAs, CaCO₃, and CeNi under Compression up to 25 GPa, *High Pressure Res.* 29, 514 – 519 (2009).
4. W. Paul, D.M. Warshawer, *Solids under Pressure* (New York, McGraw-Hill, 1963), 524.
5. В.М. Аскеров, *Electron Transport Phenomena in Semiconductors* (Singapore, World Scientific, 1994), 416.
6. Цидильковский И.М. Влияние сверхвысокого давления на электрические свойства окиси ртути / И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман // ФТП. – 1985. – 19. – С. 1464 – 1467.
7. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, Thermoelectric Power of Sulphur at High Pressure up to 40 GPa, *Phys. Status Solidi (b)* 239, 399 – 404 (2003).
8. V.V. Shchennikov, N.V. Morozova, I. Tyagur, Y. Tyagur, and S.V. Ovsyannikov, Colossal Tuning of an Energy Gap in Sn₂P₂S₆ under Pressure, *Appl. Phys. Lett.* 99, 212104 (2011).
9. Цидильковский И.М. Металлизация халькогенидов ртути в условиях сверхвысокого давления / И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман // ФТП. – 1982. – 24. – С. 2658 – 2662.
10. S.V. Ovsyannikov, H. Gou, N.V. Morozova, I. Tyagur, Y. Tyagur, and V.V. Shchennikov, Raman Spectroscopy of Ferroelectric Sn₂P₂S₆ under High Pressure up to 40 GPa: Phase Transitions and Metallization, *J. Appl. Phys.* 113, 013511 (2013).
11. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, Y.S. Ponosov, S.V. Gudina, V.G. Guk, E.P. Skipetrov, and V.E. Mogilenskikh, Application of the High-Pressure Thermoelectric Technique for Characterization of Semiconductor Micro-Samples: PbX-Based Compounds, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 1151 – 1157 (2004).
12. S.V. Streltsov, A.Yu. Manakov, A.P. Vokhmyanin, S.V. Ovsyannikov, and V.V. Shchennikov, Crystal Lattice and Band Structure of Intermediate High-Pressure Phase of PbSe, *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 385501 (2009).

13. Y. Wang, X. Chen, T. Cui, Y. Niu, Y. Wang, M. Wang, Y. Ma, and G. Zou, Enhanced Thermoelectric Performance of *PbTe* within the Orthorhombic *Pnma* Phase, *Phys. Rev. B* 76, 155127 (2007).
14. X. Chen, Y. Wang, T. Cui, Y. Ma, G. Zou, and T. Iitaka, *HgTe*: A Potential Thermoelectric Material in the Cinnabar Phase, *J. Chem. Phys.* 128, 194713 (2008).
15. Щенников В.В. ТермоЭДС халькогенидов свинца при высоком давлении / В.В. Щенников, С.В. Овсянников, А.Ю. Деревсков // ФТТ. – 2002. – 44. – С. 1762 – 1765.
16. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, Thermoelectric and Galvanomagnetic Investigations of VI Group Semiconductors *Se* and *Te* at High Pressure up to 30 GPa, *Solid State Commun.* 121, 323 – 327 (2002).
17. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, and A.V. Bazhenov, A Composite High-Pressure Cell with Sintered Diamond Insets for Study of Thermoelectric and Thermomagnetic Properties in a Range up to 30 GPa: Application to *Pr* and *PbTe*, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2315 – 2324 (2008).
18. Махов В.Е. Влияние типа структуры на свойства гетерогенных материалов / В.Е. Махов, Б.З. Певзнер // Изв. АН СССР: Неорг. материалы. – 1985. – 21. – С. 1599 – 1607.
19. J. Sandetski, *Mechanics of Composite Materials* (New York and London, Academic Press, 1974).
20. V.V. Shchennikov, ThermalEMF and Electrical Conductivity of Materials in the Region of the Semiconductor – Metal Phase Transition Point, *Phys. Met. Metall.* 67, 92 – 96 (1989).
21. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, G.V. Vorontsov, and V.V. Shchennikov Jr., Investigations of Multiphase States in Vicinity of Pressure-Induced Phase Transitions, *Phys. Status Solidi (b)* 241, 3203 – 3209 (2004).
22. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем / В.И. Оделевский // ЖТФ. – 1951. – 21. – С. 667 – 685.
23. R. Landauer, The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures, *J. Appl. Phys.* 23, 779 – 784 (1952).
24. Айрапетянц С.В. Термоэлектродвижущая сила и добавочная теплопроводность статистической смеси / С.В. Айрапетянц // ЖТФ. – 1957. – 27. – С. 478 – 483.
25. V. Halpern, The Thermopower of Binary Mixtures, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 16, L217 – L220 (1983).
26. C. Herring, Effect of Random Inhomogeneties on Electrical and Galvanomagnetic Measurements, *J. Appl. Phys.* 31, 1939 – 1953 (1960).
27. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How one Can Improve a Performance of Thermoelectrics, *Chem. Mater.* 22, 635 – 647 (2010).
28. Дульнев Г.Н. Процессы переноса в неоднородных средах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков. – Ленинград, Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
29. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, I.A. Komarovskii, G.V. Vorontsov, I.V. Korobeynikov, and V.V. Shchennikov Jr., Electrical and Mechanical Properties of Multi-Phase Systems under External Impacts, *Proc. SPIE* 7978, 79781W (2011).

Поступила в редакцию 04.06.2013.