

**ВПЛИВ ФІЗИЧНИХ ТА «ГЕОМЕТРИЧНИХ» ФАКТОРІВ
НА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

У роботі розглянуто шляхи поліпшення термоелектричних параметрів, засновані на використанні як фізичних, так і «геометричних» факторів. Проаналізовано експериментальні результати з впливу тиску та магнітного поля на термоелектричні властивості багатьох матеріалів. Експериментальні дані, отримані в діапазоні тисків 0-30 ГПа з використанням автоматизованої установки з ковадлами із синтетичних алмазів, вимірювання термомагнітного ефекту Нернста-Еттингсгаузена отримано з використанням автономної версії камери з алмазними ковадлами. Розроблено метод розрахунків величин цих ефектів для неоднорідних матеріалів. Результати розрахунків узгоджуються з експериментальними даними, отриманими в околі точки фазового переходу напівпровідник-метал. Показано, що фізичні і «геометричні» фактори здатні вплинути на збільшення параметра потужності матеріалів.

Ключові слова: ефект Нернста-Еттингсгаузена, ефект Зеебека, високий тиск, мультифазні матеріали.

In the present work, the ways to improvement of thermoelectric parameters are considered based on exploring both physical and "geometrical" factors. The experimental results on the influence of pressure and magnetic field on thermoelectric properties for a wide range of materials are analyzed. Experimental data are obtained in the pressure range of 0-30 GPa using an automated setup with the sintered diamond anvils, and the measurements of the thermo-magnetic Nernst-Ettingshausen effect are carried out using an autonomous version of the diamond anvils cell. The approach has been developed for the calculations of the above mentioned effects for inhomogeneous thermoelectric materials. The results of calculations are found to be in good agreement with the experimental data obtained in the vicinity of semiconductor-metal phase transition. It is shown that both physical and "geometrical" factors can improve the power factor of materials.

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

Вступ

Основним параметрами, що характеризують продуктивність термоелектричних (ТЕ) перетворювачів, є параметр потужності та добротність:

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

залежні від термоЕРС S , питомого електричного опору ρ і теплопровідності $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$, що включає електронну (λ_e) і фононну (λ_{ph}) складові. Усі ці параметри залежать від ширини

забороненої зони E_g . Шляхи поліпшення вищевказаних термоелектричних параметрів розглянуто на прикладі використання фізичних факторів, таких як високий тиск і магнітне поле, а також «геометричних» факторів, таких як конфігурація і концентрація дискретних елементів мультифазних термоелектричних матеріалів.

Деталі експерименту та результати

Експериментальні термоелектричні дані було отримано з використанням двох автоматизованих установок високого тиску з алмазними і твердосплавними ковадлами [1]. Така автоматизована установка високого тиску дає можливість одночасно вимірювати зусилля, що прикладається, товщину зразка, температуру ковадл, температурний градієнт ΔT , а також електричний сигнал від зразка [2-3]. Температурний розподіл усередині ковадл для зразків з різними розмірами та теплопровідністю [2-3] використаний для оцінки похибки у визначенні ΔT уздовж зразка. Вимірювання термомагнітного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена (Н-Е) здійснено з використанням мініатюрного варіанта камери високого тиску із синтетичними алмазами в стаціонарному магнітному полі до $B \sim 2T$. Розглянуто нові результати нарівні з раніше опублікованими в діапазоні тисків до ~ 40 ГПа.

Вплив фізичних факторів на термоелектричні параметри матеріалів: високий тиск.

Типова зміна електричного опору ρ , теплопровідності λ і термоЕРС S залежно від зміни ширини забороненої зони E_g зображена на рис. 1. Залежності відображають складний характер поведінки зазначених величин при зміні E_g , що обумовлене в основному зміною концентрації та рухливості носіїв заряду. У результаті цього ТЕ параметри α та Z мають оптимальні значення в конкретному діапазоні значень E_g (рис. 1). Даний рисунок пояснює високі ТЕ характеристики вузькозонних напівпровідників, таких як Bi_2Te_3 , $PbTe$ та ін., а також служить показником у пошуку нових матеріалів для ТЕ застосувань. У той же час рис. 1 показує, що зміна E_g від більших значень (або від нуля) під впливом якоїсь дії може привести матеріал у діапазон оптимальних для термоелектрики значень E_g . Високий тиск представляється однією з таких дій через сильний вплив на E_g як у діапазоні структурної стабільності [4], так і в околі фазового переходу, що призводить до відкриття E_g або її різкої зміни.

Залежність термоЕРС S від тиску може бути описана рівнянням, справедливим для «майже власного» напівпровідника [1, 5]:

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

де $\sigma = \Sigma(\sigma_{ni} + \sigma_{pi})$ – загальна провідність, $m_p^*(m_n^*)$ – ефективні маси дірок (електронів), r – параметр розсіювання носіїв, ΔE_v – різниця енергій між верхньою і наступною зонами. Індекс “1” відповідає дірковій та електронній зоні, індекс “2” відповідає додатковій дірковій зоні, як, наприклад, у Bi_2Te_3 і $PbTe$ [5]. Зміна величин E_g і ΔE з тиском впливає на величину S .

Величина S відповідає середній енергії, перенесеній електронами (член $\sim E_g$), і залежить від позиції рівня Фермі (член $\sim \ln(m_p/m_n)$) і від внеску другої валентної зони (член $\sim \Delta E_v$).

На рис. 2 показано залежність $S(P)$ для халькогенідів ртуті та халькогенів у широкому діапазоні тисків, що відображує поведінку E_g . Для Te , Se , HgS зі структурою кіноварі, оксиду

ртуті HgO і сірки S спостерігалось різке зменшення величини S за високого тиску, що свідчить про звуження E_g (рис. 2). Було виявлено, що перші чотири речовини – Te , Se , HgS і HgO – переходять у металевий стан із закриттям E_g [2, 6]. Для безщілинних напівпровідників $HgTe$ і $HgSe$ різке відкриття E_g було виявлено при фазовому переході зі структури цинкової обманки в структуру кіноварі [2]. З подальшим збільшенням тиску відбувається звуження E_g і перехід у металевий стан [9]. На рис. 3 показано результати застосування високого тиску в діапазоні 0 – 22 ГПа до кристалів $Sn_2P_2S_{1-x}Se_x$. За нормальних умов сполуки на основі Sn_2P_2S є фероелектриками із широкою забороненою зоною $E_g \sim 2.3$ еВ [8]. Застосування тиску сильно зменшує E_g і, таким чином, сприяє падінню опору на ~ 8 порядків (рис. 3). У діапазоні тисків 15 – 22 ГПа сполуки стають вузькозонними напівпровідниками із прийнятними термоелектричними властивостями (рис. 3). Для базового кристала SnP_2S_6 закриття E_g і перехід у металевий стан підтверджується оптичними вимірюваннями [10] поблизу $P \sim 39.2$ ГПа. Для змішаних сполук $Sn_2P_2S_{6-x}S_x$ з невеликим вмістом Se очікується подібна поведінка під тиском.

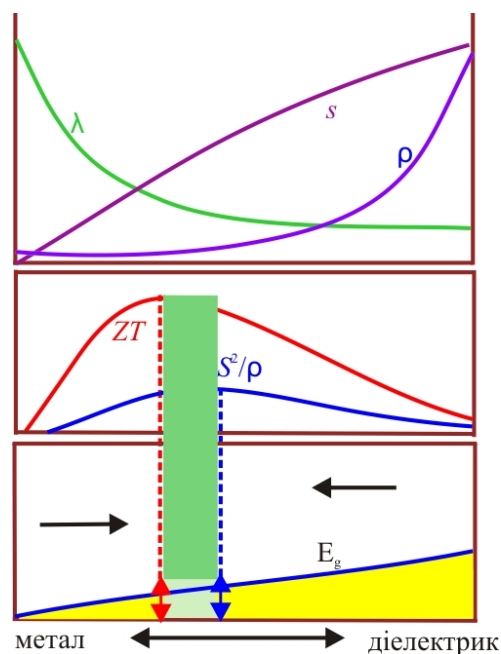


Рис. 1. Схематичне зображення залежностей термоЕРС (S), електричного опору (ρ), теплопровідності (λ), а також термоелектричного параметра потужності α і безрозмірної добротності (ZT) від енергетичної щільності. Максимальні значення α і ZT досягаються за деяких оптимальних значень ширини забороненої зони E_g (відзначене вертикальними стрілками та пунктирними лініями). Великі стрілки показують, що досягнення оптимального значення E_g можливе як внаслідок зменшення щільності (стрілка праворуч), так і внаслідок її відкриття (стрілка ліворуч) за рахунок застосування тиску.

Таким чином, можна відзначити, що зовнішній тиск реально здатний привести широкозонні матеріали в оптимальний для термоелектрики діапазон E_g . Обернений випадок відкриття E_g внаслідок фазового переходу під тиском у кристалів $HgTe$ (рис. 2), $PbTe$ і $PbSe$ [11] також демонструє поліпшення термоелектричних властивостей. Теоретичні розрахунки підтверджують, що фази високого тиску в $HgTe$ (понад ~ 2 ГПа), $PbTe$ і $PbSe$ (понад 5 – 6 ГПа) справді являють собою потенційно багатообіцяючі термоелектрики [12-14].

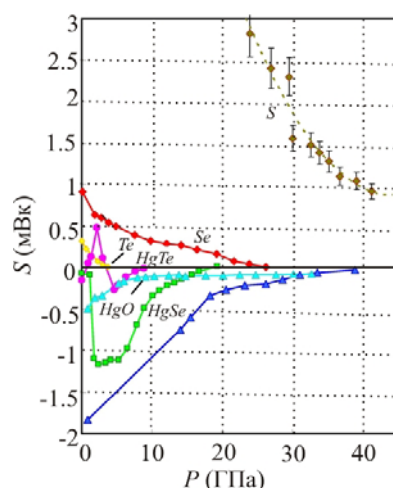


Рис. 2. ТермоЕРС халькогенідів ртуті та халькогенів за високих тисків. Криві фактично демонструють зміну ширини забороненої зони в широкому діапазоні тисків, оскільки величина S пропорційна E_g (р-ня (2)). Дані для $HgTe$, $HgSe$, HgS , Te , і S узяті з [2], дані для HgO - з [6], дані для сірки - з [7].

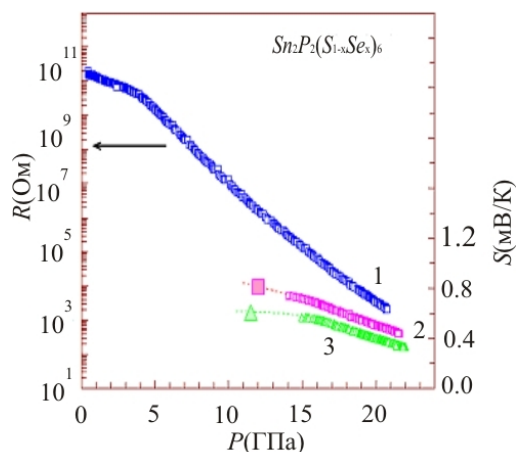


Рис. 3. Залежності від тиску електричного опору (1) і термоЕРС (2, 3) кристалів $Sn_2P_2(S_{1-x}Se_x)_6$ за кімнатної температури, зразки $x=0.082$ (1,3) і $x=0.092$ (2). Ряд електронних переходів, починаючи з переходу ферроелектрик–параелектрик поблизу ~ 1 ГПа, далі до широкозонного напівпровідника і далі до вузькозонного напівпровідника, виникає за тиску до ~ 22 ГПа. Понад ~ 30 ГПа очікується перехід у металевий стан [8].

Вплив фізичних факторів на термоелектричні параметри матеріалів: магнітне поле

Вплив магнітного поля на ТЕ параметри в основному здійснюється через поздовжній $\Delta S_{||}$ і поперечний Q ефекти Нернста-Еттінгсгаузена (Н-Е) – термічні аналоги ефектів магнітоопору та Холла відповідно [5]:

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

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

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

де e – заряд електрона, k – постійна Больцмана, $\mu = e \times \tau/m$ – рухливість носіїв заряду, m – ефективна маса, τ – час релаксації носіїв заряду, r – параметр розсіювання, що описує залежність τ від енергії електронів ϵ , $\tau(\epsilon) \approx \epsilon r$. Рівняння (4) відповідає одному типу носіїв заряду, тоді як рівняння (4a) – двом типам.

Поперечний Н-Е ефект Q пропорційний рухливості. Відповідно до рівнянь (3-4) найбільша величина ефекту Н-Е виникає в матеріалах з найбільшою рухливістю носіїв заряду. Комплексний ефект високого тиску та магнітного поля призводить до збільшення ТЕ параметрів у створених за допомогою високого тиску станів з невеликою прямою напівпровідниковою щілиною. Наявність таких станів доведено для Te і Se поблизу закриття напівпровідникової щілини (рис. 2), а також в $PbTe$ і $PbSe$ за високого тиску близько $P \sim 3$ ГПа внаслідок зменшення E_g з тиском [15]. Експериментальні дослідження дійсно вказують на великий поперечний ефект Н-Е в Te , Se (рис. 4) і $PbTe$ (рис. 5) поблизу безщілинного стану, створеного високим тиском, що призводить до додаткового збільшення параметра потужності (для $PbTe$ на $\sim 30\%$ у магнітному полі до ~ 2 Тл (рис. 5)). Цікаво було б випробувати прямозонні кристали $Sn_2P_2S_6$ і сполуки на їх основі поблизу закриття E_g за високого тиску для пошуку сильних ефектів Н-Е (рис. 3 і [10]).

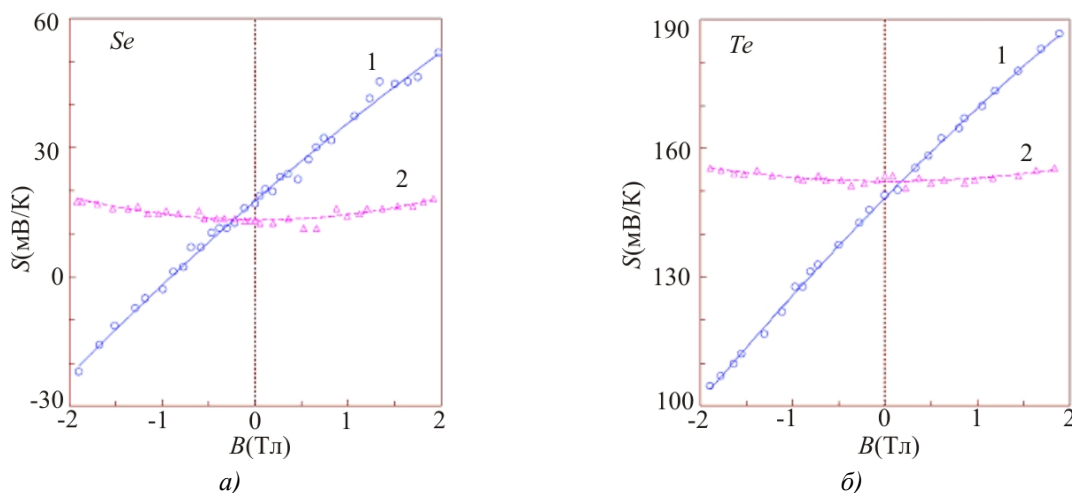


Рис. 4. Залежність термоЕРС від магнітного поля для зразків $Se(a)$ і $Te(b)$ у двох положеннях (1 і 2) камери високого тиску в магнітному полі за фіксованого тиску: (a) $P=13.6$ ГПа; (b) $P=1$ ГПа [16]. Положення 1 відповідає поперечному ефекту Н-Е (р-ня (4)), а положення 2 – поздовжньому (р-ня (3)).

Для зразків $PbTe$ подібні залежності отримані та використані при підрахунку параметра потужності (див. нижче рис. 5).

Таким чином, комплексне застосування тиску та магнітного поля перетворює нетермоелектричні матеріали, такі як Te і Se , у потенційні термоелектрики (термомагнетики). У відомого вузькозонного термоелектрика $PbTe$ магнітне поле разом із застосуванням тиску призводить до додаткового збільшення ТЕ параметрів (параметра потужності, рис. 5).

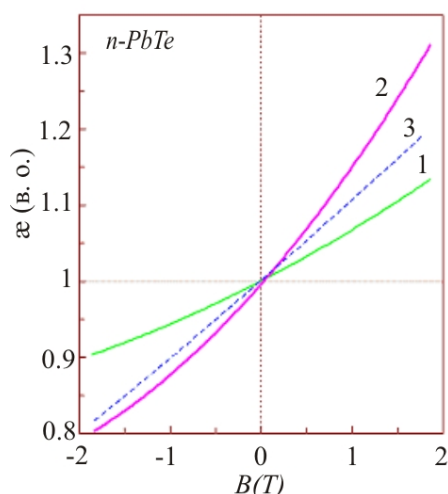


Рис. 5. Залежність відносної зміни термоелектричного параметра потужності α від магнітного поля B ($\alpha(P;B)/\alpha(P;B=0)$) для монокрystala $n\text{-PbTe}$ за фіксованих тисків P : 1- $P = 2.0$ ГПа, $S_0 = S(B=0) = -190$ мкВ/К; 2- $P = 3.2$ ГПа, $S_0 = -127$ мкВ/К; 3- $P = 4.5$ ГПа, $S_0 = -79$ мкВ/К [17].

Вплив «геометричних» факторів на термоелектричні параметри матеріалів

Звичайно, експериментально визначаються тільки узагальнені характеристики матеріалу (усереднені за загальним об'ємом вимірюваної речовини). Ці ефективні властивості містять «геометричні» параметри кожної фази: концентрація, форма та орієнтація включень [18]. Узагальнені властивості матеріалів (теплові, магнітні, механічні і т.д.) розраховуються, як правило, у двох основних підходах: у першому – локальні властивості системи представляються відомими функціями координат, а в другому – локальні властивості розглядаються статистично як випадкові поля [19].

У моделі авторів узагальнений питомий електричний опір ρ або електропровідність σ (і теплопровідність) розглядається як нормалізована сума фазових внесків у двох еквівалентних підходах «послідовного» і «паралельного» електричного (теплого) з'єднання фаз [20, 21]:

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

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

де сума концентрацій фаз c_i рівна 1 і конфігураційні параметри g_i уздовж електричних (теплових) струмів мають вигляд

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

Коли параметр A дорівнює 0.3 або 1, ρ -ня (5-6) узгоджуються з випадками паралельного та послідовного електричного з'єднання або з випадком сферичних включень, відповідно [20-23]. Проміжні значення A ($0 < A < 3$) відповідають інтерпольованій конфігурації включень з певних напрямків (наприклад, розтягнуті або сплюснені еліпсоїди).

На відміну від більшості попередніх моделей, де розглядалася фіксована форма включень [18, 22, 23], у даній моделі [20] конфігураційний параметр фазових включень може варіюватися між граничними випадками паралельного та послідовного (електричного, теплового) з'єднання.

Друга відмінна перевага даної моделі – одночасний розгляд не однієї, а декількох властивостей неоднорідного матеріалу.

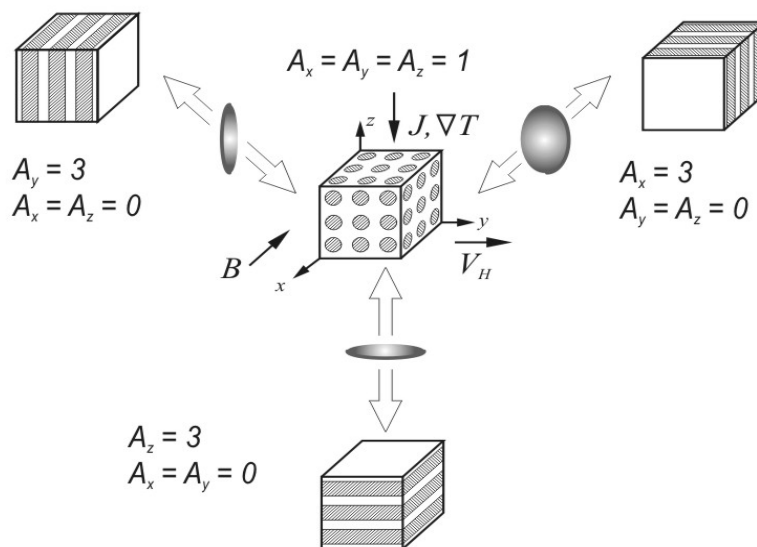


Рис. 6. Приклади матеріалів із граничними конфігураціями включень фаз (площини та сфери).

Чорні стрілки вказують напрямок електричного струму J (температурного градієнта ΔT), магнітного поля B і результуючої напруги V_H поперечного ефекту Нернста-Етінгсгаузена та ефекту Холла. Параметр A_i уздовж різних осей зазначений для фіксованих граничних випадків. Проміжні значення $A < 1$ відповідають розтягнутим еліпсоїдам, тоді як значення $A > 1$ – сплюсненим.

Як видно з рівнянь (5)-(7), для опису узагальнених властивостей суміші фаз із довільною конфігурацією включень, можна використовувати добре відомі формули для паралельного та послідовного з'єднання елементів

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

припускаючи, що напруги (у першому випадку) і струми (у другому випадку) для кожної фази містять додатковий множник G_i , що є функцією концентрації та конфігурації включень: $G_i(\rho) \equiv g_i$ і $G_i(\sigma)$

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

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

Такий підхід дає можливість одержувати алгебраїчні вирази для складних властивостей, що залежать від векторів електричних, теплових і магнітних полів, спрямованих уздовж різних осей [21]. Застосування даної моделі для розрахунків електричних, теплових і магнітних ефектів показано нижче. Інтерполяція формули для S , отриманої в [24, 25] для випадку сферичних включень до згаданих вище найпростіших граничних випадків, веде до наступного рівняння [20] для змінної конфігурації включень:

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

З рівнянь (5), (6) і (11) випливає просте співвідношення для електричних і теплових величин двофазної системи, отримане вперше в [20]:

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

Цікаво, що рівняння (12) дає можливість оцінити термоЕРС для будь-якої системи (включаючи сучасні наноструктури) без громіздких чисельних обчислень, що враховують конкретну конфігурацію та концентрацію включень. Лише, потрібні узагальнені питомий опір і теплопровідність системи, що визначаються з рівнянь (5) і (6), а також відповідні величини ρ , S і λ для вихідних фаз. На рис. 7 зображені розрахункові залежності електричного опору та термоЕРС від концентрації однієї фази (р-ня (5), (6)) і їх залежності одне від одного (р-ня (12)) для двофазної системи зі варіюючим конфігураційним параметром. Р-ня (12) добре узгоджується з експериментальними даними для матеріалів, у яких відбувається фазовий перехід напівпровідник-метал при зміні тиску або температури [20].

Пізніше в рамках моделі (рис. 6) було отримано більш закономірне рівняння для S [20], що корегує випадок сферичних включень [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 двофазних статистично неоднорідних матеріалів рівняння для S було отримано в [26], порівняно з його рівняннями, отриманими в [24, 25] для випадку сферичних включень. Для конкретних бінарних сумішей різниця між обчисленими значеннями S , отриманими за допомогою цих рівнянь (р-ня (11) при $A=1$), і рівнянням, виведеним в [26], вийшла досить істотною [26], тобто корегування р-ня (11) видається цілком закономірним.

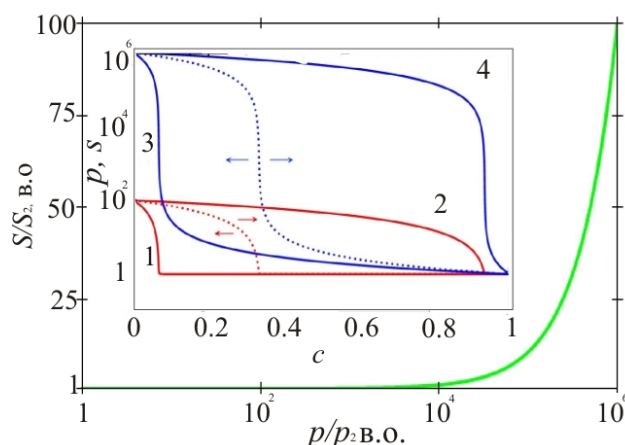


Рис. 7. Співвідношення між термоЕРС (S) і електричним опором (ρ) двокомпонентної системи відповідно до р-ня (12) (параметри фаз узяті такими: $S_1=10^2$, $S_2=1$, $\rho_1=10^6$, $\rho_2=1$ у.е.).

На вставці показані розрахункові залежності $S=S(z_1)$ (криві 1-2) і $\rho=\rho(z_1)$ (криві 3-4) від концентрації c_1 компонента I для двокомпонентної гетерофазної системи.

Криві 1 і 3 являють випадок $A=0.2$ ("майже паралельного" з'єднання), а криві 2 і 4 – $A=2.8$ ("майже послідовного" з'єднання). Пунктирні лінії показують залежності для випадку параметра $A=1$. Стрілки показують зміщення цих залежностей зі збільшенням або зменшення константи A .

Різке падіння термоЕРС і електричного опору виникає при значенні концентрації «металевої» компоненти приблизно $c=A/3$ відповідно до р-нь (5) і (11).

Використання р-ня (13) призводить до деяких відхилень від співвідношення (12), особливо в околі різкої зміни властивостей (в околиці точки фазового переходу), у тому випадку, коли теплопровідності фаз суттєво відрізняються. Однак для випадку подібних теплопровідностей у різних фаз (компонентів мульти-фазної системи) р-ня (12) досить коректним. У силу широкого використання неоднорідних матеріалів (орієнтовно-зернисті, текстуровані сплави, і т.д.) у термоелектриці [27] вираз (12) уявляється корисним для передбачення їх властивостей і, таким чином, для розробки складних термоелектричних матеріалів.

Розвиваючи дану модель для поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена Q і ефекту Холла R для гетерофазної системи можна одержати [21]

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

де g_i^T (g_i^J) і g_i^H конфігураційні параметри включень уздовж теплового потоку ΔT (струму J) і уздовж напрямку Холла V_H (перпендикулярно магнітному полю B) відповідно. Параметри A_i можуть варіювати між граничними випадками включень. Рівняння (14) узгоджуються з добре відомими формулами для граничного випадку шаруватих систем [28]. Також було отримано рівняння для модуля Юнга з використання даної моделі [21], яка продемонструвала добре узгодження з експериментальними даними, у тому числі для випадку твердих сплавів у широкому діапазоні концентрацій компонентів [29].

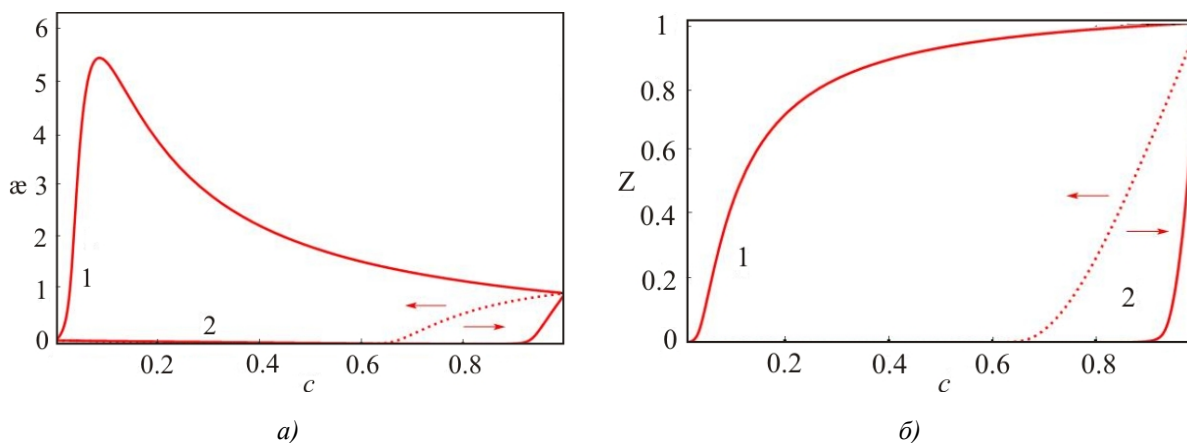


Рис. 8 Залежність нормалізованих термоелектричних параметрів добротності Z (праворуч) і потужності α (ліворуч) від концентрації c_1 фази I для двофазної системи, розраховані за формулами (5), (6) і (13) ($\lambda_1=1, \lambda_2=100, \rho_1=104, \rho_2=1, S_1=100, S_2=1$ у.е.). Параметр A узятий $A=2.9$ (криві 1) і $A=0.2$ (криві 2). Для пунктирних ліній $A=1$. Стрілки вказують напрямок зміщення залежностей при збільшенні/зменшенні параметра A .

Термоелектричний параметр потужності (α) і термоелектрична добротність (Z) гетерофазної системи також є функціями концентрації та геометричної конфігурації включень (рис. 8). Розрахунки, проведені за формулами (5), (6), і (13) для деяких двофазних систем (рис. 8) вказують на те, що термоелектричний параметр потужності α суттєво перевершує значення α кожного компонента. Втрачаючи небагато в термоелектричній добротності, можна суттєво збільшити термоелектричний параметр потужності для «майже шаруватой»

конфігурації компонентів (крива 1 на рис. 8). Слід зазначити, що високотемпературний і високобарний синтез або обробка в деяких випадках дійсно ведуть до одержання гетерогенних матеріалів (орієнтовно-зернисті, текстуровані сплави, і т.д.) з поліпшеним параметром потужності [27].

Магнітне поле може додатково збільшити термоелектричні параметри α , Z , що характеризують роботу приладів термоелектричного охолодження, оскільки відомо, що термомагнітне охолодження за допомогою ефекту Н-Е прийнятніше порівнянно із чистим ефектом Пельтьє [27]. Таким чином, розроблена модель дає можливість покращити робочі параметри термоелектричних генераторів, а також ураховувати паразитні сигнали, що виникають через ефекти Нернста-Еттінгсгаузена та Холла в процесі роботи електронних приладів.

Висновок

Розглянуті шляхи поліпшення термоелектричних параметрів за допомогою фізичних факторів, таких як високий тиск і магнітні поля, а також «геометричних» факторів, що включають конфігурацію та концентрацію дискретних елементів мультифазного термоелектричного матеріалу.

Показано, як високий тиск здатний покращити термоелектричні параметри у деяких речовин через зміну ширини забороненої зони E_g у широких межах і звуження або відкриття E_g . Деякі нетермоелектричні матеріали, а також фази високого тиску виявилися потенційними термоелектриками.

Комбінований ефект високого тиску та магнітного поля здатний підвищити ТЕ параметри у речовин у створених тиском вузькощілинному або безщілинному стані з дуже високою рухливістю носіїв заряду та сильними ефектами Н-Е.

Варіація концентрації та конфігурації дискретних елементів мультифазної системи, очевидно, не дозволяє збільшити добротність шляхом простого «змішування» фаз, однак параметр потужності може дуже зростати за рахунок оптимального підбору «геометричних факторів».

Подяка. Робота виконана за фінансової підтримки Програми РАН (проект № 01.2.006 13394), УрВ РАН у рамках програми "Речовина при високих густинах енергії" Президії РАН (проект 2-1004), і Міністерства освіти та науки Росії (контракт 14.518.11.7020).

Література

1. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Manakov A.Y., Measurement of Seebeck effect (thermoelectric power) at high pressure up to 40 GPa, *J. Phys. Chem. Solids*, 71, 2010, 1168-1174.
2. Цидильковский И.М. ТермоЭДС халькогенидов ртути при сверхвысоком давлении, / И.М. Цидильковский, В.В. Щеников, Н.Г. Глузман // ФТП, 17, 1983, 958-960.
3. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., 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, 2009, 514–519.
4. Paul W., Warshawer D.M., *Solids under pressure*, New York, McGraw-Hill, 1963, 524.
5. Askerov B.M., *Electron transport phenomena in semiconductors*, Singapore, World Scientific,

1994, 416.

6. Цидильковский И.М. Влияние сверхвысокого давления на электрические свойства окси ртути, / И.М. Цидильковский, В.В. Щеников, Н.Г. Глузман // ФТП, 19, 1985, 1464-1467.
7. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Thermoelectric power of Sulphur at high pressure up to 40 GPa, Phys. Status Solidi (b), 239, 2003, 399-404.
8. Shchennikov V.V., Morozova N.V., Tyagur I., Tyagur Y., Ovsyannikov S.V., Colossal tuning of an energy gap in $Sn_2P_2S_6$ under pressure, Appl. Phys. Lett., 99, 2011, 212104.
9. Цидильковский И.М. Металлизация халькогенидов ртути в условиях сверхвысокого давления, / И.М. Цидильковский, В.В. Щеников, Н.Г. Глузман // ФТТ, 24, 1982, 2658-2662.
10. Ovsyannikov S.V., Gou H., Morozova N.V., Tyagur I., Tyagur Y., Shchennikov V.V., Raman spectroscopy of ferroelectric $Sn_2P_2S_6$ under high pressure up to 40 GPa: Phase transitions and metallization, J. Appl. Phys., 113, 2013, 013511.
11. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Ponosov Y.S., Gudina S.V., Guk V.G., Skipetrov E.P., Mogilenskikh V.E., Application of the high-pressure thermoelectric technique for characterization of semiconductor micro-samples: PbX-based compounds, J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 2004, 1151-1157.
12. Streltsov S.V., Manakov A.Yu, Vokhmyanin A.P., Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Crystal lattice and band structure of intermediate high-pressure phase of PbSe, J. Phys.: Condens. Matter, 21, 2009, 385501.
13. Wang Y., Chen X., Cui T., Niu Y., Wang Y., Wang M., Ma Y., Zou G., Enhanced thermoelectric performance of PbTe within the orthorhombic Pnma phase, Phys. Rev. B, 76, 2007, 155127.
14. Chen X., Wang Y., Cui T., Ma Y., Zou G., Iitaka T., HgTe: A potential thermoelectric material in the cinnabar phase, J. Chem. Phys., 128, 2008, 194713.
15. Щенников В.В. Термоэдс халькогенидов свинца при высоком давлении, / В.В. Щеников, С.В. Овсянников, А.Ю. Деревсков // ФТТ, 44, 2002, 1762–1765.
16. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Thermoelectric and galvanomagnetic investigations of VI Group semiconductors Se and Te at high pressure up to 30 GPa, Solid State Commun., 121, 2002, 323-327.
17. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Bazhenov A.V., 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, 2008, 2315-2324.
18. Махов В.Е. Влияние типа структуры на свойства гетерогенных материалов, / В.Е. Махов, Б.З. Певзнер // Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 21, 1985, 1599-1607.
19. Sandetski J., Mechanics of composite materials, New York and London, Academic Press, 1974.
20. Shchennikov V.V., Thermal E.M.F. and electrical conductivity of materials in the region of the semiconductor – metal phase transition point, Phys. Met. Metall., 67, 1989, 92-96.
21. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Vorontsov G.V., Shchennikov Jr. V.V., Investigations of multiphase states in vicinity of pressure-induced phase transitions, Phys. Status Solidi (b), 241, 2004, 3203-3209.
22. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем, / В.И. Оделевский // ЖТФ, 21, 1951, 667-685.
23. Landauer R., The electrical resistance of binary metallic mixtures., J. Appl. Phys., 23, 1952, 779-784.
24. Айрапетянц С.В. Термоэлектродвижущая сила и добавочная теплопроводность

- статистической смеси / С.В. Айрапетянц // ЖТФ, 27, 1957, 478-483.
25. Halpern V., The thermopower of binary mixtures, J. Phys. C: Solid State Phys., 16, 1983, L217-L220.
26. Herring C., Effect of random inhomogeneties on electrical and galvanomagnetic measurements, J. Appl. Phys., 31, 1960, 1939-1953.
27. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics, Chem. Mater., 22, 2010, 635-647.
28. Дульнев Г.Н. Процессы переноса в неоднородных средах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков // Ленинград, Энергоатомиздат, 1991, 248.
29. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Komarovskii I.A., Vorontsov G.V., Korobeynikov I.V., Shchennikov Jr. V.V., Electrical and mechanical properties of multi-phase systems under external impacts, Proc. SPIE, 7978, 2011, 79781W.

Надійшла до редакції 4.06.2013