

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 72.15.Jf, 72.80.Tm, 73.40.Cg, 73.40.Jn, 73.50.Lw, 73.61.At, 81.40.Rs

Термоэлектрический размерный эффект многослойной композиции Al–Cu

В. С. Копань, Н. В. Хуторянская, И. А. Селезнева, Ю. В. Копань

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
физический факультет,
просп. Акад. Глушкова, 4^а,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Измерена зависимость термоэлектродвижущей силы $S(h_{\text{Cu}})$ многослойных композиций Al–Cu от толщины медного слоя h_{Cu} в диапазоне $h_{\text{Cu}} = (20–1200)$ нм. Градиент температуры был перпендикулярным к плоскостям слоёв. Когда $1200 \text{ нм} > h_{\text{Cu}} \gg l_{\text{Cu}}$ ($l_{\text{Cu}} \leq (30–42)$ нм — длина свободного пробега электрона в меди), тогда $|S| \cong 4 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ сравнима с $|S|$ биметаллов. Когда $h_{\text{Cu}} < 100$ нм, слои препятствуют движению электронов как сверхрешётка.

Ключевые слова: многослойные композиции, термоэлектродвижущая сила, размерный эффект.

Виміряна залежність термоелектрорушійної сили $S(h_{\text{Cu}})$ багатошарових композицій Al–Cu від товщини мідного шару h_{Cu} у діапазоні $h_{\text{Cu}} = (20–1200)$ нм. Градієнт температури був перпендикулярним до площин шарів. Коли $1200 \text{ нм} > h_{\text{Cu}} \gg l_{\text{Cu}}$ нм ($l_{\text{Cu}} \leq (30–42)$ — довжина вільного пробігу електрона в міді), тоді $|S| \cong 4 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ є порівнянною із $|S|$ біметалів. Коли $h_{\text{Cu}} < 100$ нм, шари перешкоджають рухові електронів як надґратниця.

Ключові слова: багатошарові композиції, термоелектрорушійна сила, розмірний ефект.

The dependence of the thermoelectric power $S(h_{\text{Cu}})$ of multilayer composition

Corresponding author: Nina Volodymyrivna Hutoryanska
E-mail: hutor@univ.kiev.ua

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics,
4^a Academician Glushkov Ave., 03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. S. Kopan', N. V. Hutoryanska, I. A. Seleznyova, and Yu. V. Kopan', Thermoelectric Size Effect of a Multilayer Composition Al–Cu, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 277–284 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.02.0277.

Al–Cu on the Cu-layer thickness, h_{Cu} , is measured in range $h_{\text{Cu}} = (20\text{--}1200)$ nm. The temperature gradient is normal to plains of layers. When $1200 \text{ nm} > h_{\text{Cu}} \gg l_{\text{Cu}}$ ($l_{\text{Cu}} \leq (30\text{--}42)$ nm—electron free pass in Cu), the $|S| \cong 4 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ is comparable with $|S|$ of bimetals. When $h_{\text{Cu}} < 100$ nm, the layers impede to electron motion as superlattice.

Key words: multilayer composite material, thermoelectric power, size effect.

(Получено 16 октября 2014 г.; окончат. вариант — 21 декабря 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Влияние толщины слоёв на генерирование продольной термо-э.д.с. S (градиент температуры ∇T параллелен плоскостям слоёв) многослойных композиций (МСК) изучалось в работах [1–5], а на генерирование поперечной S (∇T перпендикулярен слоям) никем не изучалась. Ветви термопары отличаются по химическому составу одна от другой. При использовании термопары в атомном реакторе или в космосе (термопарные приёмники инфракрасного света) в ветвях термопары осуществляются неодинаковые ядерные реакции, вследствие чего неодинаково изменяется во времени химический состав ветвей, неконтролируемо изменяются параметры термопары. Если каждая ветвь термопары составлена из химически одинаковых слоёв А и В, имеющих различные толщины, то она генерирует термо-э.д.с. за счёт масштабного эффекта разнотолщинности слоёв. При облучении толщина слоёв А и В в каждой ветви практически не изменяется. Поэтому термопара более стабильна во времени.

Интегральные схемы представляют собой многослойные системы, работающие в условиях значительных градиентов температуры, когда генерируются шумовые термоэлектротокки, усложняющие работу схем.

Цель работы — исследовать влияние толщины слоёв и границ между слоями МСК на генерирование поперечной термо-э.д.с. Такие знания необходимы для разработки новых термопар для работы в условиях радиоактивного облучения и лучшего понимания возникновения шумов в микроэлементах интегральных схем, работающих в условиях, когда $\nabla T \neq 0$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучались цилиндрические образцы толщиной 5–6 мм и диаметром 10 мм. Они были вырезаны из слоистых листов, изготовленных следующим образом. Сначала складывали пакет из алюминиевых фольг толщиной $h_{\text{Al}} = 12$ мкм и медных с $h_{\text{Cu}} = 17$ мкм. Чистота металлов 99,96–99,98. Пакет прессовали при комнатной температуре

до уменьшения его толщины приблизительно в два раза. При таком обжатии осуществлялась холодная сварка фольг. Затем пакет прокатывали. Во сколько раз уменьшалась толщина пакета, во столько раз утончался каждый слой пакета. Толщина h_{Cu} определялась по формуле (1):

$$h_{\text{Cu}} = \frac{2H}{N(1 + \nu)}, \quad (1)$$

где H — толщина прокатанного образца МСК, N — количество фольг в исходном пакете, $\nu = h_{\text{Al}}/h_{\text{Cu}} = 12/17$. Пригодность формулы (1) для определения толщины слоя проверена при изучении более 20 МСК [1, 2].

При $h_{\text{Cu}} < 40\text{--}80$ нм слои фрагментировали на островки [1], пластическая деформация осуществлялась по механизму скольжения островков по границам между ними, утонение слоёв уменьшалось. Листы толщиной 5–6 мм, из которых вырезали образцы-диски, получали повторным прессованием МСК-листов меньшей толщины. Раньше [1] было доказано методом измерения остаточного электросопротивления композиции и использования правила Матиссена, что при такой технологии средняя концентрация атомов, которые продиффундировали в соседний слой при холодной сварке фольг, не превышает 0,2 ат.%. Причём при удалении от границы между слоями на 0,7 нм–1,4 нм–10 нм концентрация примесей уменьшается по ряду: 0,4 ат.%–0,3 ат.%–0,002 ат.% соответственно.

Схема измерения поперечной термо-э.д.с. показана на рис. 1 на примере биметаллического диска Cu–Al, сжатого между горячей пластиной $\Pi_{\text{Г}}$ и холодной $\Pi_{\text{Х}}$ силами $F \cong 50$ Н. В эти медные пластины были впаяны трубки, через которые пропускали от двух термостатов горячее трансформаторное масло и холодную воду. Поперечную термо-э.д.с. измеряли на концах медных проволок 1 и 4, температуры T_1 и T_3 — с помощью константановых проволок 2 и 3 (их концы, соприкасающиеся с пластинами, были раскатаны до толщины 3–4 мкм) и медных проволок 1 и 4. Плоскопараллельность поверхностей пластин обеспечивалась их закреплением с возможностью свободного наклона на 2–3° и плоскопараллельностью поверхностей образцов.

Термо-э.д.с. измерялась потенциометром марки Р363-1 (кл. 0,001) с входным сопротивлением 20 Ом и ценой деления шкалы 10^{-8} В. Результаты показаны на рис. 2 и 3.

Предположим, что образец двухслойный (рис. 1) с толщиной $h_{\text{Cu}} + h_{\text{Al}} = 17$ мкм + 12 мкм = 29 мкм. Тогда количество тепла, переносимого через образец сечением 1 см² будет:

$$Q = \lambda_{\text{Al}}(T_3 - T_2)/h_{\text{Al}} \approx \lambda_{\text{Cu}}(T_2 - T_1)/h_{\text{Cu}}, \quad (2)$$

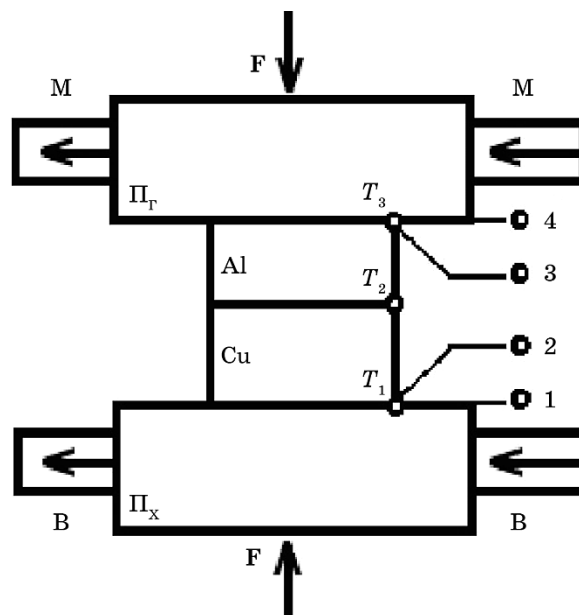


Рис. 1. Схема измерения термо-э.д.с: МСК в нормальном к слоям направлении, $\Pi_{Г}$ и $\Pi_{Х}$ — сжатые силами F медные горячая и холодная пластины, M и B — потоки масла и воды соответственно.

Fig. 1. The scheme of measurement of thermoelectric power in perpendicular direction to plains of layers of multilayer composite material; $\Pi_{Г}$ and $\Pi_{Х}$ are hot and cold copper plates, F —forces, M and B —floods of oil and of water.

где коэффициенты теплопроводности ($\text{Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) алюминия и меди $\lambda_{\text{Al}} = 211$ и $\lambda_{\text{Cu}} = 385$, а $T_1 = 293$ К и $T_3 = 343$ К. Тогда

$$T_2 = \frac{\lambda_{\text{Al}} T_3 h_{\text{Cu}} + \lambda_{\text{Cu}} T_1 h_{\text{Al}}}{\lambda_{\text{Cu}} h_{\text{Al}} + \lambda_{\text{Al}} h_{\text{Cu}}}. \quad (3)$$

В слое $h_{\text{Al}} = 12$ мкм температура падает на $\Delta T = T_3 - T_2 = 28,15$ К. В дифференциальной термопаре Cu–Al–Cu (проволока 1–плита $\Pi_{Х}$ –слой Cu–слой Al–плита $\Pi_{Г}$ –проволока 4) генерируется поперечная термо-э.д.с. $V_1 = (S_{\text{Cu}} - S_{\text{Al}})\Delta T = (3,2 + 0,4) \cdot 28,15 = 101,34$ мкВ, где S_{Cu} и S_{Al} — абсолютные (относительно свинца) термо-э.д.с.

Предположим, что образец состоит из четырёх слоёв Cu–Al–Cu–Al. Тогда на каждой паре слоёв Cu–Al перепад температуры будет составлять не 50 К, а 25 К, а на каждом алюминиевом слое $\Delta T = 0,5 \cdot 28,15 = 14,08$ К. Каждая из двух пар слоёв генерирует термо-э.д.с. $V_2 = 0,5 \cdot 101,34 = 50,67$ мкВ. Суммарная термо-э.д.с. четырёх слоёв будет равна $V = 2V_2 = 101,34$ мкВ. Приходим к выводу, что при любом количестве пар слоёв Cu–Al и постоянном перепаде $\Delta T = T_3 - T_1$

будет неизменной V_1 , а, следовательно, и поперечная термо-э.д.с. S не зависит от толщины h_{Cu} (при неизменном $h_{Al}/h_{Cu} = 12/17$). Поэтому на рис. 2 линия 1 проведена на уровне $S = 3,6 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$.

Эксперимент (кривая 2 на рис. 2 и кривая на рис. 3) указывает на значительное отличие зависимости $S(h_{Cu})$ от расчётного уровня 1. В алюминии и меди термо-э.д.с. определяется концентрацией и подвижностью носителей тока, увлечением их фононами [6]. Их концентрация в этих металлах изменяется прокаткой менее чем на 0,4%: в алюминии уменьшается от значения $6,02 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ в отожжённом состоянии до $6,00 \cdot 10^{22}$ в прокатанном, а в меди — от $7,83 \cdot 10^{22}$ до $7,8 \cdot 10^{22}$ [7].

Препятствием для движения носителей тока и фононов в МСК являются дефекты кристаллической структуры в объёме слоя и границы между слоями. Чем меньше h_{Cu} , тем больше концентрация границ, меньше подвижность электронов в алюминии ($S < 0$) и дырок в меди ($S > 0$). С уменьшением h_{Cu} в слоях возрастает концентрация дефектов кристаллической структуры. На границах между

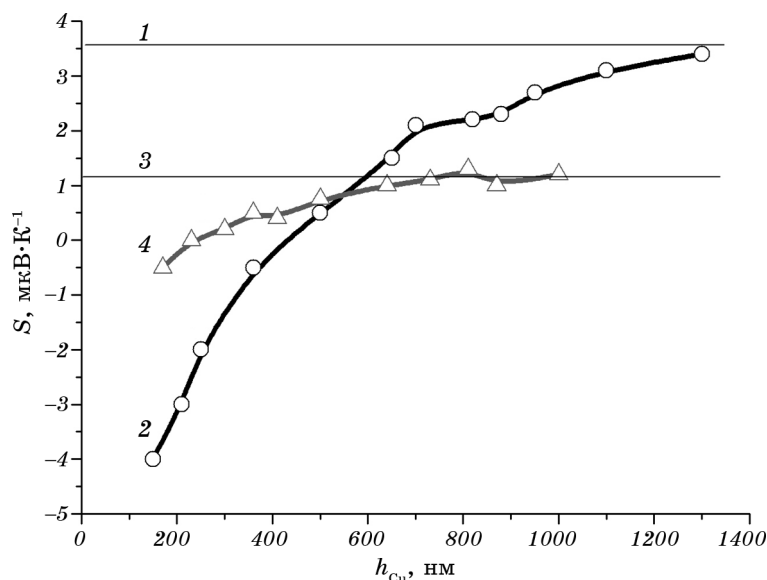


Рис. 2. Зависимость термо-э.д.с. $S(h_{Cu})$ композиции Cu–Al от толщины медного слоя в диапазоне $h_{Cu} = 160\text{--}1200$ нм: 1, 2 — градиент температуры ∇T перпендикулярен слоям; 3, 4 — параллелен слоям; 1, 3 — расчётные уровни $S(h_{Cu})$.

Fig. 2. The dependence of thermoelectric power $S(h_{Cu})$ of composite material Cu–Al on the Cu-layer thickness in the range $h_{Cu} = 160\text{--}1200$ nm: 1, 2—gradient of temperature, ∇T , is normal to layers' plains; 3, 4— ∇T is parallel; 1, 3—calculated levels of $S(h_{Cu})$.

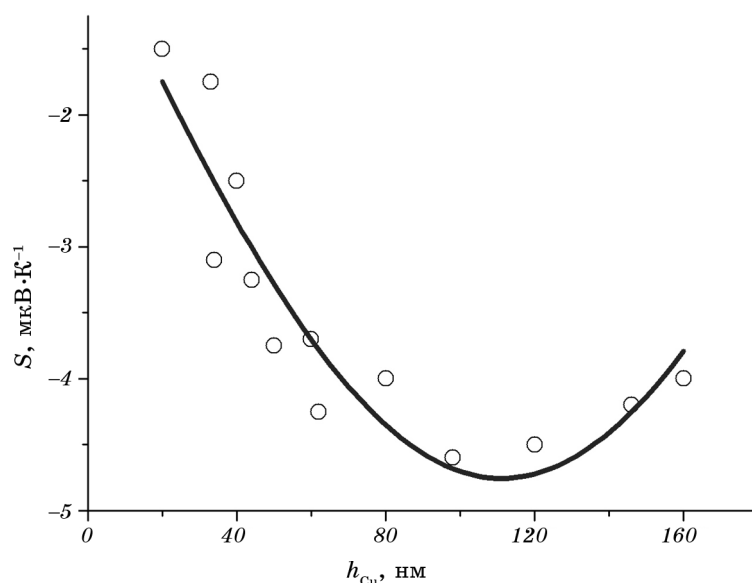


Рис. 3. Зависимость $S(h_{Cu})$ композиции Cu–Al от h_{Cu} при ∇T , перпендикулярном слоям.

Fig. 3. The dependence of $S(h_{Cu})$ of Cu–Al composition on the h_{Cu} at ∇T perpendicular to the layers.

слоями существуют дислокации несоответствия кристаллических структур алюминия и меди и тончайшие слои сплавов Cu–Al. Когда границы параллельны ∇T , то не все носители тока неупруго рассеиваются на границах. Поэтому кривая 4 (рис. 2) не столь сильно удаляется от уровня 3, рассчитанного согласно [4] по формуле

$$S = \frac{S_{12}}{1 + \frac{\rho_1}{\rho_2} \left(\frac{100}{c} - 1 \right)}, \quad (4)$$

где $S_{12} = 3,6$ мкВ·К⁻¹ — термо-э.д.с. дифференциальной термопары из отожжённых алюминиевого и медного проводников, $\rho_1 = 2,891 \cdot 10^{-6}$ Ом·см и $\rho_2 = 1,828 \cdot 10^{-6}$ Ом·см (для 313 К) — удельные электросопротивления алюминия и меди соответственно, $c = 100h_{Al}(h_{Cu} + h_{Al})^{-1} = 41,4\%$ об. Неупругое рассеяние зарядов на поверхности образца или границе между слоями можно усилить, уменьшая толщину слоёв в МСК (или толщину образца) и увеличивая длину свободного пробега зарядов уменьшением температуры. Так, согласно [8] термо-э.д.с. золотой фольги толщиной 1,5 мкм $S = -8$ мкВ·К⁻¹ относительно золотой проволоки диаметром 0,254 мм (абсолютная $S = 2,9$ мкВ·К⁻¹) при измерении с охлаждением спая термопары жидким

азотом.

Наличие минимума на кривой рис. 3 можно объяснить следующим образом.

1. Длина свободного пробега электрона в алюминиевом слое $l \leq (14-16)$ нм, а в медном $l \leq (30-42)$ нм. Слои сравнимой с l толщиной совокупно образуют сверхрешётку. Поэтому изменяется скорость прохождения зарядов через слои.

2. На границах могут существовать тончайшие слои сплавов Al–Cu, которые имеют $S > 0$.

3. При $h_{Cu} < (80-100)$ нм в МСК Al–Cu наступает фрагментация алюминиевых слоёв на островки. Островок генерирует термо-э.д.с., которая электрически закорачивается медным окружением.

Выяснить какой вклад даёт каждый из трёх факторов в появление минимума на рис. 3 не представляется возможным.

В заключение следует обратить внимание на возможность применения термопары из МСК в ядерных реакторах [9]. Если изготовить обе ветки термопары из МСК одинакового химического состава, например, одну — со слоями $h > 100$ мкм, другую — со слоями $h < 1$ мкм, то она будет длительное время работоспособной, так как химический состав обеих ветвей будет изменяться при облучении одинаково. Необходимо искать композиции с наибольшей термоэлектрической добротностью.

3. ВЫВОДЫ

1. Показано, что в слоистой композиции Cu–Al при перпендикулярном к слоям градиенте температуры ∇T с уменьшением толщины медного слоя от $h_{Cu} \cong 1300$ нм до $h_{Cu} \cong 200$ нм термо-э.д.с. достигает значений $S \cong -4$ мкВ·К⁻¹, сравнимых по модулю с $S \cong 3,5$ мкВ·К⁻¹ ($T \cong 673$ К) термопары платина–платинородий и значительно превышает $S \cong -0,5$ мкВ·К⁻¹ композиции, когда ∇T параллелен слоям. Большие абсолютные значения S объясняются значительным рассеянием носителей заряда на границах между слоями. Слои с толщиной, сравнимой с l , совокупно образуют препятствующую движению электронов сверхрешётку.

2. При $h_{Cu} < 20-120$ нм $|S|$ уменьшается за счёт фрагментации сплошных слоёв на островки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Копань, *Микрослоистые композиционные материалы на основе алюминия, меди и железа* (Автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук) (Киев: Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко: 1988).
2. В. С. Копань, *Композиційні матеріали* (Київ: Пульсари: 2004).
3. А. П. Шпак, В. П. Майборода, Ю. А. Куницкий, С. Л. Рево, *Нанослоистые*

- композиционные материалы и покрытия* (Киев: Академперіодика: 2004).
4. В. С. Копань, Н. В. Хуторянська, Ю. В. Копань, *Вісник КУ. Серія: фіз.-мат. науки*, № 1: 339 (2005).
 5. В. С. Копань, Н. В. Хуторянська, Ю. В. Копань, *Вісник КУ. Серія: фіз.-мат. науки*, № 3: 498 (2005).
 6. Ф. Дж. Блатт, *Теория подвижности электронов в твёрдых телах* (Москва–Ленинград: Физматгиз: 1963) (пер. с англ.).
 7. А. А. Беженар, Дун Занмин, В. С. Копань, С. Л. Рево, Н. В. Хуторянская, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 5: 595 (2013).
 8. R. P. Huebener, *Phys. Rev.*, **136**: A1740 (1964).
 9. Г. К. Котырло, Ю. Н. Лобунец, *Расчёт и конструирование термоэлектрических генераторов и тепловых насосов* (Киев: Наукова думка: 1980).

REFERENCES

1. V. S. Kopan', *Mikrosloistye Kompozitsionnye Materialy na Osnove Alyuminiya, Medi i Zheleza* [Microlayered Composite Materials Based on Aluminium, Copper and Iron] (Thesis of Diss. for ... Dr. of Phys.-Math. Sci.) (Kiev: T. G. Shevchenko Kiev State University: 1988) (in Russian).
2. V. S. Kopan', *Kompozytsiyni Materialy* [Composite Materials] (Kyiv: Pul'sary: 2004) (in Ukrainian).
3. A. P. Shpak, V. P. Mayboroda, Yu. A. Kunitskiy, and S. L. Revo, *Nanosloistye Kompozitsionnye Materialy i Pokrytiya* [Nanolayer Composite Materials and Coatings] (Kiev: Akadempriodika: 2004) (in Russian).
4. V. S. Kopan', N. V. Khutoryans'ka, and Yu. V. Kopan', *Visnyk KU. Seriya: Fiz.-Mat. Nauky*, No. 1: 339 (2005) (in Ukrainian).
5. V. S. Kopan', N. V. Khutoryans'ka, and Yu. V. Kopan', *Visnyk KU. Seriya: Fiz.-Mat. Nauky*, No. 3: 498 (2005) (in Ukrainian).
6. F. J. Blatt, *Teoriya Podvizhnosti Elektronov v Tverdykh Telakh* [Theory of Mobility of Electrons in Solids] (Moscow–Leningrad: Fizmatgiz: 1963) (Russian translation).
7. A. A. Bezhenar, Dong Zhanmin, V. S. Kopan', S. L. Revo, and N. V. Hutoryanska, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 5: 595 (2013) (in Russian).
8. R. P. Huebener, *Phys. Rev.*, **136**: A1740 (1964).
9. G. K. Kotyrlo and Yu. N. Lobunets, *Raschet i Konstruirovanie Termoelektricheskikh Generatorov i Teplovykh Nasosov* [The Calculation and Design of Thermoelectric Generators and Heat Pumps] (Kiev: Naukova Dumka: 1980) (in Russian).