ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ

УДК 537.32
DOI: 10.15587/2313-8416.2015.35891

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И УСТРОЙСТВА В КОНЦЕПЦИИ ЛАНДАУЭРА-ДАТТЫ-ЛУНДСТРОМА

© Ю. А. Кругляк

С позиций концепции «снизу – вверх» транспортной модели Ландауэра-Датты-Лундстрома современной наноэлектроники рассматриваются термоэлектрические явления Зеебека и Пельтье и качественно обсуждаются закон Видемана-Франца, числа Лоренца и основные уравнения термоэлектричества с четырьмя транспортными коэффициентами – удельное сопротивление, коэффициенты Зеебека и Пельтье и электронная теплопроводность
Ключевые слова: *нанофизика, наноэлектроника, молекулярная электроника, термоэлектрические явления, термоэлектрические устройства, эффект Зеебека, эффект Пельтье, числа Лоренца, закон Видемана-Франца, термоэлектрические коэффициенты*

On the basis of the «bottom-up» approach of Landauer-Datta-Lundstrom transport model of modern nanoelectronics the thermoelectric Seebeck and Peltier phenomena are considered, the Wiedemann – Franz law and Lorenz numbers as well as the four transport coefficients – specific resistivity, Seebeck and Peltier coefficients, and electronic thermal conductivity are qualitatively discussed.
Keywords: *nanophysics, nanoelectronics, molecular electronics, thermoelectric effects, thermoelectric devices, Seebeck effect, Peltier effect, Lorentz numbers, Wiedemann-Franz law, thermoelectric coefficients*

1. Введение и литературный обзор

Обобщенная транспортная модель Ландауэра-Датты-Лундстрома (ЛДЛ) для задач наноэлектроники, впрочем, в равной мере пригодная также и для моделирования устройств микро- и макроэлектроники, изложена в [1, 2] для случая, когда температура контактов резистора одинакова. Теперь рассмотрим термоэлектрические (ТЭ) эффекты в модели ЛДЛ. Термоэлектрические устройства конвертируют тепло в электрический ток или же ток используется для нагревания/охлаждения [3–8].

При рассмотрении транспорта в массивных проводниках [1] для плотности тока вдоль длинной оси проводника x получено выражение через градиент электрохимического потенциала E_F с удельной проводимостью σ в роли коэффициента пропорциональности:

$$J_x = \sigma \frac{d\left(E_F / q\right)}{dx}, \; [A/м^2]. \tag{1}$$

Перепишем это выражение через удельное сопротивление ρ:

$$\frac{d\left(E_F / q\right)}{dx} = \rho J_x, \tag{2}$$

а для однородных проводников

$$\frac{d\left(E_F / q\right)}{dx} = \mathrm{E}_x, \tag{3}$$

где E_x – электрическое поле.

Далее будем рассматривать диффузионный транспорт в массивных 3D проводниках. Аналогичным образом можно рассматривать 1D и 2D проводники. Позже рассмотрим транспорт в баллистическом и квази-баллистическом режимах.

Как нужно изменить выписанные выше уравнения с учетом температурного градиента? Мы увидим ниже, что ответ на этот вопрос можно записать следующим образом:

$$J_x = \sigma \frac{d\left(E_F / q\right)}{dx} - S\sigma \frac{dT}{dx}, \tag{4}$$

$$\frac{d\left(E_F / q\right)}{dx} = \rho J_x + S \frac{dT}{dx}, \tag{5}$$

где S – коэффициент Зеебека в [B/K].

Термоэлектричество сочетает потоки электронов и тепла. Таким образом, в дополнение к уравнению для потока электронов нужно иметь уравнение для потока тепла. Поскольку тепло распространяется против градиента температуры, то для потока тепла можно ожидать пропорциональности вида

$$J_{Qx} = -\kappa \frac{dT}{dx}, \; [Bm/м^2]. \tag{6}$$

Как изменится это уравнение в присутствии электрического тока? Ответ таков:

$$J_{Qx} = TS\sigma \frac{d\left(E_F / q\right)}{dx} - \kappa_0 \frac{dT}{dx}, \tag{7}$$

$$J_{Qx} = \pi J_x - \kappa \frac{dT}{dx}, \qquad (8)$$

где коэффициент Пельтье

$$\pi = TS\ , [Bm/A] \qquad (9)$$

и

$$\kappa = \kappa_0 - S^2 \sigma T \ \ [Bm/м{\cdot}K] \qquad (10)$$

есть электронная теплопроводность в условиях незамкнутой электрической цепи, а κ_0 – в условиях короткозамкнутой цепи. И в том и в другом случае речь идет о переносе тепла только электронами.

Рассмотрим эффекты Зеебека и Пельтье подробнее.

2. Эффект Зеебека

Если температура контактов проводника разная, возникает поток электронов от более нагретого контакта к менее нагретому (эффект Зеебека) и генерируется напряжение Зеебека V_{oc}, измерить которое можно прилагая к концам незамкнутой ос (open circuit) цепи напряжение противоположной полярности до прекращения тока (рис. 1).

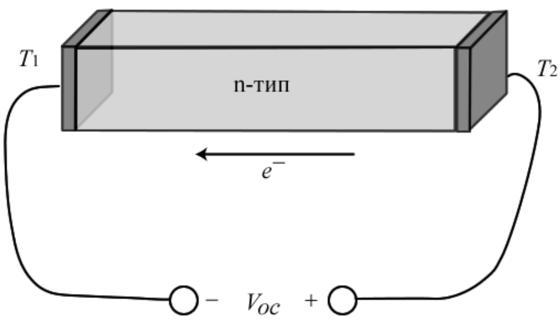

Рис. 1. При разной температуре контактов электроны движутся в направлении от более нагретого контакта к менее нагретому

Эффект Зеебека физически корректно рассматривать с учетом поведения фермиевских функций [1] при разных температурах (рис. 2).

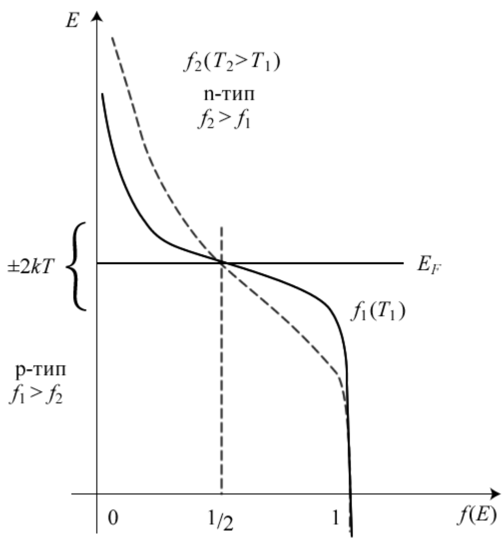

Рис. 2. Качественный ход двух фермиевских функций с разными температурами

Фермиевское окно проводимости составляет ~ ±2 kT, охватывающем значение $E=E_F$ [1]. Чем выше температура, тем доступнее окно проводимости. Ток зависит от разности фермиевских функций f_1–f_2 [1]. Если рассматривается проводник n-типа, то электронные состояния, обеспечивающие ток, находятся в зоне проводимости выше уровня Ферми, где $f_2>f_1$, а в проводнике p-типа ток обеспечивают «дырочные» состояния, лежащие ниже уровня Ферми в валентной зоне, где $f_1>f_2$ (рис. 2). В первом случае для прекращения тока ($f_1=f_2$) на контакт 2 нужно подать положительный потенциал, а во втором случае – отрицательный. В соответствии с этим напряжение Зеебека положительное для проводников n-типа и отрицательное для проводников p-типа. Этим пользуются для определения типа проводимости резистора.

Теперь рассмотрим что же контролирует саму величину напряжения Зеебека. Рассмотрим n-проводник в состоянии равновесия, когда $E_{F1}=E_{F2}$ и $T_1=T_2$. Для любого состояния проводника вероятность f_1 быть заселенным со стороны контакта 1 такая же как и вероятность f_2 быть заселенным со стороны контакта 2: $f_1=f_2$. Тока нет.

На рис. 3 показан проводник с подачей положительного потенциала на его контакт 2, что приводит к понижению электрохимического потенциала $E_{F2} = E_{F1} - qV$.

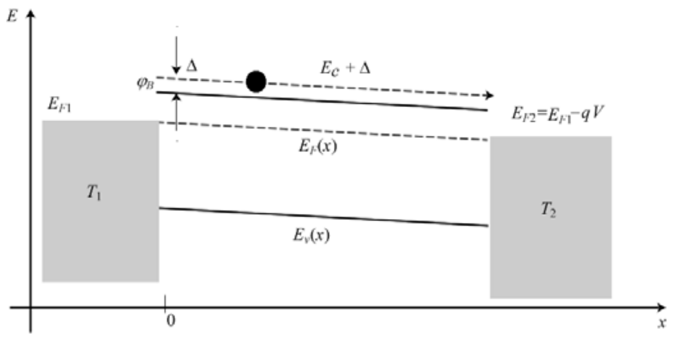

Рис. 3. Энергетическая диаграмма проводника n-типа при подаче разности потенциалов $V_2 > V_1$; разность температур контактов может или иметь место или быть равной нулю

Пусть вначале температура контактов одинакова ($T_1=T_2$). Теперь для любого состояния (E, x) проводника $f_1>f_2$ и электроны потекут слева направо, что соответствует току в направлении отрицательной полуоси x. Рассмотрим ситуацию когда и потенциал и температура контакта 2 больше чем для контакта 1: $V_2>V_1$, $T_2>T_1$. Тот факт, что $T_2>T_1$ вынуждает электроны перетекать с контакта 2 на контакт 1, а больший потенциал на контакте 2 по сравнению с контактом 1 вынуждает электроны двигаться в противоположном направлении. В условиях незамкнутой цепи обе тенденции уравновешивают друг друга и ток равен нулю.

Пусть $T_2>T_1$, а к контакту 2 приложен такой потенциал, что ток равен нулю (рис. 3). Электроны движутся с энергией, лежащей чуть выше (на величину Δ) дна зоны проводимости. В некоторой промежуточной точке проводника (на бесконечно малом отрезке dx) энергия есть $E_c(0)+\Delta$. Численное значение

Δ зависит от зонной структуры проводника и физики его рассеивающих центров, для невырожденных же проводников $\Delta \approx 2kT$. Ток через эту точку не идет, поскольку состояние в этой промежуточной точке характеризуется равенством $f_1=f_2$. В условиях незамкнутой цепи

$$f_1 [E_c(0)+\Delta]=f_2 [E_c(0)+\Delta] \tag{11}$$

или в развернутом виде

$$\frac{1}{\exp\left[\left(E_c(0)+\Delta-E_{F1}\right)/kT\right]+1}= \\ =\frac{1}{\exp\left[\left(E_c(0)+\Delta-E_{F1}+q\delta V\right)/kT\right]+1}, \tag{12}$$

где учтено то обстоятельство, что на бесконечно малом отрезке dx $E_{F2}=E_{F1}-q\delta V$ (рис. 3). Из равенства показателей экспонент непосредственно следует, что

$$\delta V=-S\delta T \tag{13}$$

с $\delta T=T_1-T_2$

и

$$S=-\frac{E_c(0)+\Delta-E_{F1}}{qT_1}\equiv-\frac{E_{av}-E_{F1}}{qT_1}, \tag{14}$$

где $E_c(0)+\Delta\equiv E_{av}$ есть среднее значение энергии, при которой движутся электроны. Коэффициент Зее-бека пропорционален разности между этой средней энергией и фермиевской энергией на левом контакте E_{F1}. По договоренности, для *n*-проводников коэффициент Зеебека отрицательный. Перепишем ур-е (14) следующим образом:

$$S(T)=-\frac{k}{q}\left(\frac{E_C-E_F}{kT}+\delta\right), \tag{15}$$

где $\delta=\Delta/kT$, а фундаментальная константа k/q=86 *мкВ/К*. Для невырожденных 3D проводников безразмерный параметр $\delta\approx 2$, а для сильно вырожденных

$$\delta\to\frac{E_F-E_C}{kT}, \tag{16}$$

что в пределе по мере удаления фермиевской энергии от дна зоны проводимости ведет к занулению коэффициента Зеебека (рис. 4).

Коэффициент Зеебека (с учетом знака) тем больше, чем глубже находится уровень Ферми относительно зоны проводимости (слабо легированные n-полупроводники). При нахождении уровня Ферми на дне зоны проводимости коэффициент Зеебека≈2·86 *мкВ/К*. Чем выше поднимается уровень Ферми относительно дна зоны проводимости, тем меньше коэффициент Зеебека (низкие значения коэффициента Зеебека у металлов).

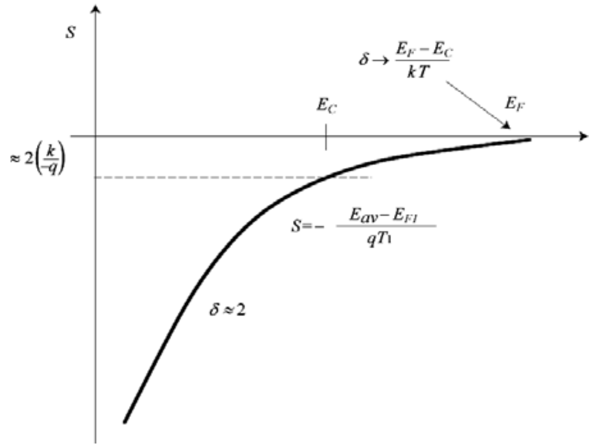

Рис. 4. Поведение коэффициента Зеебека в зависимости от положения уровня Ферми E_F относительно дна зоны проводимости E_C

Подставим (15) в (13) и просуммируем по всей длине проводника, в результате чего получим перепад напряжения на концах проводника

$$\Delta V=-\int_{T_1}^{T_2}S(T)dT,\ (J_x=0). \tag{17}$$

Приведенные рассуждения показывают происхождение второго слагаемого в уравнении (5).

3. Эффект Пельтье

Охлаждение и нагревание за счет эффекта Пельтье при прохождении тока по проводнику, поддерживаемому в изотермических условиях ($T_1=T_2$) иллюстрируется на рис. 5.

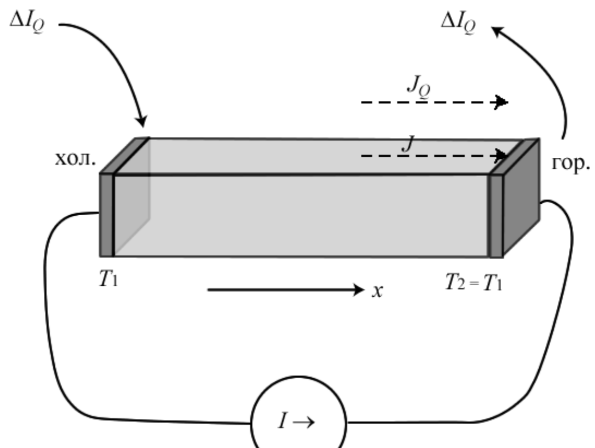

Рис. 5. Прохождение тока по проводнику в изотермических условиях сопровождается охлаждением одного контакта и нагреванием другого (эффект Пельтье)

В соответствии с выбранным направлением тока электроны начинают движение с небольшой дрейфовой скоростью слева направо. По ходу движения электроны рассеиваются на фононах, приобретая при этом намного большую тепловую скорость. В результате поток электронов сопровождается потоком тепла (эффект Пельтье): правый контакт отдает тепло, а левый контакт поглощает тепло. Если направление тока изменить на противоположное, то миссии контактов поменяются местами. Для оценки теплового потока обратимся к рис. 6.

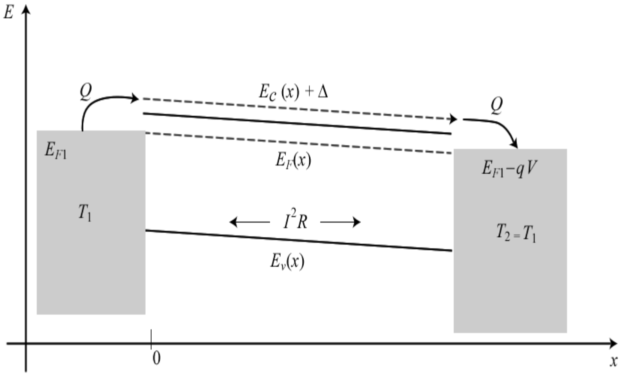

Рис. 6. Энергетическая диаграмма слабо допированного полупроводника n-типа

Металлические контакты сильно вырождены, так что фермиевское окно проводимости $-\left(\partial f_0 / \partial E\right)$ [1] представляет собой фактически δ-функцию при $E=E_F$. В металлических контактах ток течет очень близко к фермиевской энергии. В слабо допированном полупроводнике ток течет чуть выше дна зоны проводимости при $E_{av}=E_C(0)+\Delta$. На границе металл/полупроводник энергия с фермиевского уровня возрастает до этого среднего значения E_{av} с поглощением тепла $Q=E_C(0)+\Delta-E_{F1}$. Эта тепловая энергия берется из решетки металлического контакта 1 (фононы). На противоположном контакте происходит обратное: тепло $Q=E_C(L)+\Delta-E_{F2}$ диссипируется металлическим контактом 2, где L – длина проводника. Мы все это время рассматриваем массивный 3D проводник в диффузионном режиме. При прохождении тока по резистору выделяется также джоулево тепло I^2R, пропорциональное квадрату тока. Тепло Пельтье пропорционально первой степени тока. В случае сильно допированного полупроводника можно ожидать намного меньшего охлаждения/нагревания контактов за счет эффекта Пельтье, поскольку средняя энергия E_{av} за счет меньшего потенциала барьера φ_B (рис. 3) лежит намного ближе к фермиевской энергии по сравнению со слабо допированным полупроводником.

Рассмотрим подробнее область вблизи левого контакта 1 (рис. 7).

Электроны с энергией большей, чем высота барьера φ_B (рис. 3) термически эмитируются из металла в полупроводник. Металл покидают высокоэнергетические электроны (рис. 7: серый овал), нарушая при этом равновесное фермиевское распределение. Процесс перехода сопровождается электрон-фононным рассеянием с поглощением тепла проводником и охлаждением контакта. Энергия поглощается из решетки металлического контакта, поднимая энергию низкоэнергетических электронов выше и восстанавливая равновесное фермиевское распределение. Этот процесс напоминает испарение жидкости, в котором роль жидкости играют электроны в металле.

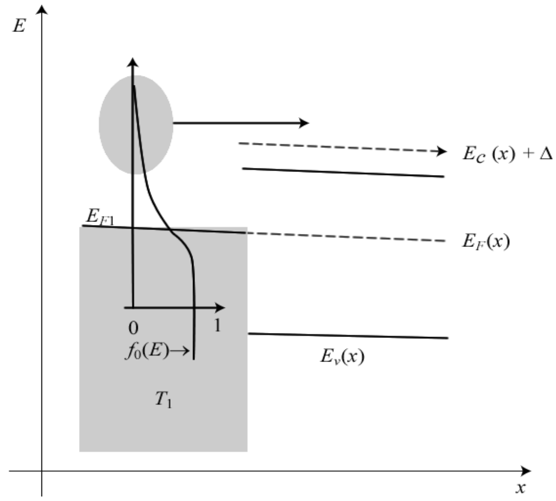

Рис. 7. К механизму поглощения тепла на левом контакте 1

Вычислим поток тепла, сопровождающий поток электронов. Поток электронов в направлении положительной полуоси x есть $J_x/(-q)>0$, поскольку $J_x<0$. Каждый электрон, переходящий из контакта 1 в проводник, переносит тепловую энергию в количестве $Q=E_C(0)+\Delta-E_{F1}$. Таким образом, поток тепла будет

$$J_{Q1}=[E_C(0)+\Delta-E_{F1}]\times J_x/(-q)=\pi J_x, \quad (18)$$

где коэффициент Пельтье

$$\pi=-[E_C(0)+\Delta-E_{F1}]/q. \quad (19)$$

Коэффициент Пельтье отрицательный для n-проводников. Сравнивая (19) и (14), получаем

$$\pi=T_1S. \quad (20)$$

Аналогичное выражение получается для контакта 2 с заменой T_1 на T_2. Эта связь двух тепловых коэффициентов – Зеебека и Пельтье (9) известна как соотношение Кельвина.

Мы получили первое слагаемое в уравнении (8). Во втором слагаемом фигурирует электронная теплопроводность в условиях незамкнутой электрической цепи κ. Выражение для нее получим позже. Сейчас же уместно предположить, что электронная теплопроводность κ и удельная электронная проводимость σ связаны между собой, поскольку поток электронов сопровождается потоком тепла. Мы позже получим следующее соотношение между ними:

$$\frac{\kappa}{\sigma}=LT, \quad (21)$$

где L называют числом Лоренца, а соотношение (21) – законом Видемана-Франца [9]. Они не столь фундаментальны как соотношение Кельвина (9), поскольку зависят от особенностей зонной структуры и характера рассеяния в конкретном проводнике [10]. Для типичного полупроводника с параболической дисперсией и с постоянным средним значением длины свободного пробега в случае невырожденного проводника и соответственно вырожденного

$$L \approx 2 \times \left(\frac{k}{q}\right)^2, \quad L \approx \frac{\pi^2}{3} \times \left(\frac{k}{q}\right)^2. \tag{22}$$

Термин «закон Видемана – Франца» обычно подразумевает формулу (21) с числами Лоренца (22). У проводников меньшей размерности числа Лоренца совсем не похожи на (22). Общее выражение для L получим позже.

Итак, основными уравнениями ТЭ служат уравнения (5), (8) и (9) с четырьмя транспортными коэффициентами:

1) удельное сопротивление $\rho=1/\sigma$;

2) коэффициент Зеебека S;

3) коэффициент Пельтье π;

4) электронная теплопроводность κ.

Электрическая проводимость σ подробно обсуждалась ранее [2]. Для 3D массивного проводника в диффузионном режиме для удельной и дифференциальной проводимости σ' имеем:

$$\sigma = \int \sigma'(E)dE = \frac{2q^2}{h}\langle M_{3D}\rangle \langle\langle \lambda \rangle\rangle, \tag{23}$$

$$\sigma'(E) = \frac{2q^2}{h} M_{3D}(E)\lambda(E)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right), \ [1/Ом{\cdot}м{\cdot}Дж], \tag{24}$$

где $M_{3D}(E)$ – число мод проводимости при энергии E на единицу площади поперечного сечения проводника.

Коэффициент Зеебека дается уравнением (15) с безразмерным параметром

$$\delta = \left(E_{av} - E_C\right)/kT, \tag{25}$$

определяющим среднюю энергию, с которой электрон движется по проводнику, относительно дна зоны проводимости. Поскольку дифференциальная проводимость определяет распределение тока по энергии, то

$$\delta = \frac{1}{kT}\left(\frac{\int (E - E_C)\sigma'(E)\,dE}{\int \sigma'(E)\,dE}\right). \tag{26}$$

Мы также знаем, что коэффициент Пельтье связан с коэффициентом Зеебека соотношением Кельвина

$$\pi(T) = TS(T). \tag{27}$$

Уравнения (5) и (8) являются частным случаем более общих уравнений связанных потоков [11]. В нашем случае температурный градиент порождает электрический ток, а он в свою очередь порождает поток тепла. Перекрестные коэффициенты S и π фундаментально связаны друг с другом соотношением Кельвина, которое является частным случаем более общих соотношений Онзагера [12].

Мы также имеем уравнение для электронной теплопроводности

$$\kappa = L\sigma T, \tag{28}$$

которое учитывает перенос тепла только электронами. В металлах большую часть тепла переносят электроны, а в полупроводниках – фононы, к рассмотрению которых в транспортной модели ЛДЛ мы вернемся в другой публикации.

4. Термоэлектрические устройства

Пионерские теоретические и прикладные исследования А.Ф.Иоффе в 50-60 годы в Ленинграде [3] сыграли решающую роль в развитии физики ТЭ явлений. С конца 60-х годов начала формироваться научная школа в области ТЭ в Черновицком университете, возглавляемая Л.И.Анатычуком [4–8, 13]. Последние 30 лет характеризуются неуклонным прогрессом в области физики ТЭ явлений и ее многочисленных приложений – от переносных холодильников для пикника до генераторов тока для дальних космических аппаратов. В последние годы надежды на улучшение показателей эффективности работы ТЭ устройств и показателей качества термиков возлагают на наноструктурированные материалы [14–16]. Так это или не так покажут только экспериментальные исследования.

Принципиальная схема ТЭ охладителя показана на рис. 8.

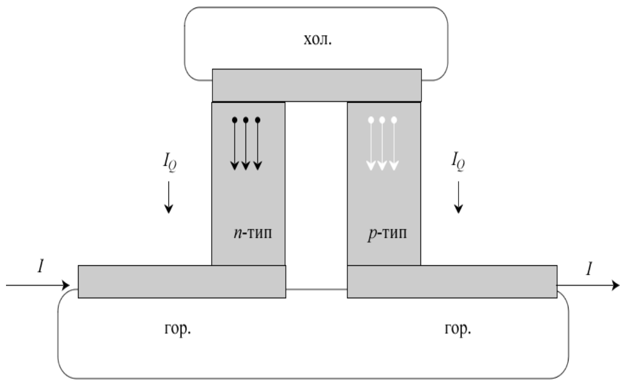

Рис. 8. Схема ТЭ охладителя

Ток подается на n- и p-ветви, которые соединены последовательно металлической перемычкой. Электроны и дырки движутся сверху вниз, унося с собой тепло из перемычки через переходы металл/полупроводник.

Каким образом следует обсуждать работу ТЭ устройства в терминах только электронных потоков, а не потоков электронов и «дырок», как это проводилось до сих пор. «Дырки» являются, в лучшем случае, концептуальным понятием, а измеряемые на практике эффекты вызваны движением электронов и не могут зависеть от субъективных, хотя и очень удобных, договоренностей. Не говоря уже о том, что вся развитая в [1, 2] транспортная модель ЛДЛ выписана для электронов, хотя и было показано как трансформировать ее для «дырок».

Электронные потоки в ТЭ охладителе показаны на рис. 9.

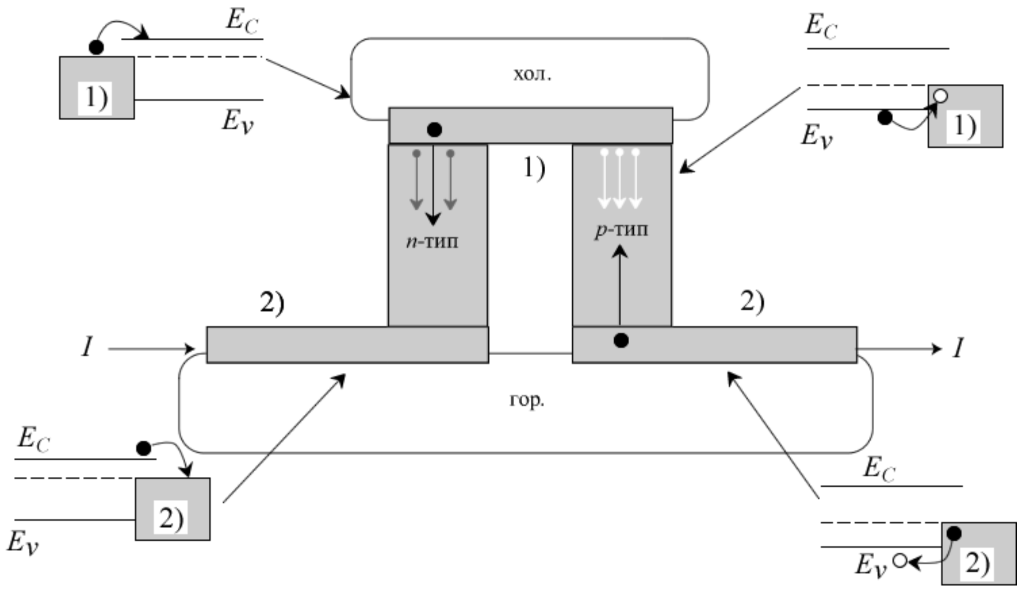

Рис. 9. Движение электронов в ТЭ охладителе (рис. 8) в *n*- и *p*-ветвях показано темными стрелками

По левой *n*-ветви электроны движутся сверху от охлаждаемой металлической перемычки вниз к нагреваемому контакту, через который ток подается в охладитель. В правой *p*-ветви электроны движутся снизу от правого контакта вверх к охлаждаемой металлической перемычке. Диаграммы зонной структуры иллюстрируют как именно нужно понимать эффект охлаждения по Пельтье через движение электронов. Например, наверху слева электрон, покидая металлическую перемычку чтобы перейти в зону проводимости *n*-полупроводника, поглощает тепло из перемычки. Наверху справа электрон движется вверх по валентной зоне *p*-полупроводника, поглощая при этом энергию, с тем, чтобы заполнить собой пустое состояние вблизи поверхности металлической перемычки. Внизу слева тепло, забранное электроном из металлической перемычки, выделяется в левый контакт при переходе в него электрона из зоны проводимости *n*-полупроводника. Внизу справа электрон при переходе из металлического контакта в *p*-полупроводник также выделяет тепло, понижая свою энергию чтобы заполнить пустое состояние в валентной зоне *p*-полупроводника. Эти переходы на границе *n*- и *p*-полупроводников с металлом можно обсуждать через потоки электронов, либо через потоки электронов и дырок, как это кому удобно.

Для конкретного устройства охлаждения надлежит ответить на следующие очевидные вопросы:

1) Какая максимальная разница температур может быть достигнута?

2) Какое количество тепла можно забрать?

3) Что является показателем эффективности охладителя Пельтье?

На рис. 10 показана схема ТЭ преобразователя энергии.

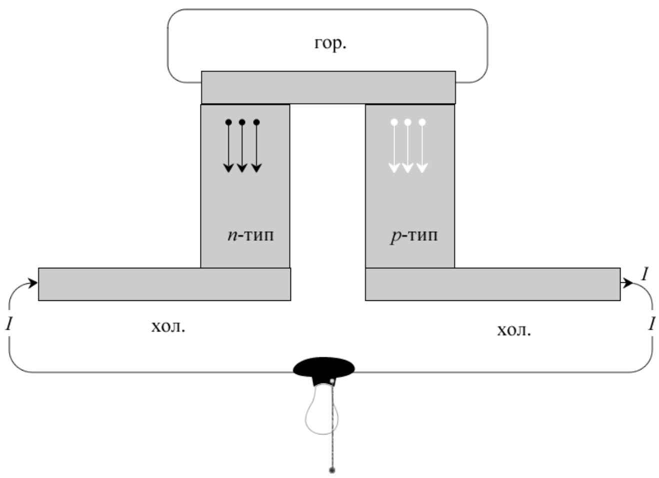

Рис. 10. Схема ТЭ преобразователя энергии

Принципиальное отличие от охладителя Пельтье (рис. 8) состоит лишь в том, что теперь тепло подается извне, а подложка охлаждается, в результате чего во внешней цепи (на рисунке с нагрузкой) возникает ток Зеебека. Направление движения носителей тока точно такое же, как и в охладителе Пельтье. Основной вопрос: что определяет эффективность конвертации тепла в электрический ток?

В обоих устройствах *n*- и *p*-ветви электрически соединены последовательно, а термически – параллельно. В реальных устройствах создается много таких термопар. Последовательное соединение ветвей увеличивает напряжение, что позволяет передать больший ток, а их термическая параллельность позволяет увеличить количество переносимого тепла.

Как оценить добротность ТЭ устройства покажем на примере охладителя Пельтье с одной *n*-ветвью (рис. 11).

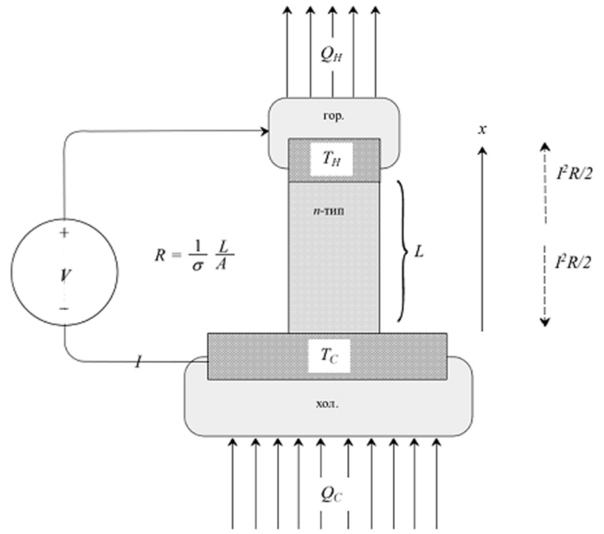

Рис. 11. Охладитель Пельтье с одной n-ветвью

Опираясь на ур-е (8) для удельного потока тепла баланс тепловых потоков такого охладителя Пельтье имеет вид:

$$Q_C = \pi\frac{I}{A} - \kappa\frac{\Delta T}{L} - \frac{I^2 R}{2A}, \; [Bт/м^2], \qquad (29)$$

где учтена половина джоулева тепла, противодействующая передаче тепла снизу вверх, а $\Delta T = T_H - T_C$. Максимальное количество передаваемого тепла $Q_C^{\max}$ находится из условия $dQ_C / dI = 0$, учитывая которое сначала находим $I^{\max}$, а после подстановки его в (29) находим $Q_C^{\max}$. Для определения максимально достижимой разности температур $\Delta T^{\max}$ положим $Q_C^{\max} = 0$ и найдем, что

$$\Delta T^{\max} = \frac{1}{2} Z T_C^2, \qquad (30)$$

где

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} [K^{-1}] \qquad (31)$$

есть добротность ТЭ устройства (thermoelectric figure of merit) – важнейший показатель эффективности работы ТЭ устройства. Максимальная разность температур достигается при токе $I^{\max}$ и $Q_C^{\max} = 0$.

Следующий вопрос заключается в определении эффективности охлаждения, определяемой коэффициентом полезного действия (кпд) устройства (coefficient of performance) как отношение закачанного тепла к затраченной электрической мощности:

$$\eta = \frac{Q_C}{P_{in}}. \qquad (32)$$

Кпд можно посчитать двумя способами. Из условия $d\eta / dI = 0$ сначала определяем ток, соответствующий максимальному кпд, а затем это значение тока подставляем в (32) и получаем максимально возможный кпд. По другому, можно воспользоваться значением $I^{\max}$, обеспечивающему максимально возможную передачу тепла, и подставить его в (32) и таким образом найти кпд, соответствующий максимально возможному охлаждению [17–19]:

$$\eta = \frac{Q_C}{P_{in}} = f_P(T_H, T_C, Z). \qquad (33)$$

КПД охладителя Пельтье дается функцией, зависящей от температуры холодной и горячей пластин и добротности ТЭ устройства. КПД определяется разностью температур и комбинацией термоэлектрических коэффициентов в том виде, как они входят в выражение для добротности (31): большая проводимость понижает потери джоулева тепла, больший коэффициент Зеебека увеличивает количество отобранного тепла, меньшая теплопроводность уменьшает возврат тепла от горячей пластины к охлаждаемой.

Аналогичные рассуждения можно провести для ТЭ преобразователя энергии (рис. 9). Опять, записывается тепловой баланс для горячей пластины: поток тепла, который мы хотим превратить в электрический ток, равен передаваемому теплу Пельтье плюс тепло, диффундирующее от горячей пластины к холодной, минус половина противодействующего джоулева тепла. Кпд ТЭ генератора энергии будет просто отношение полученной мощности к затраченной:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I^2 R_L}{A Q_{in}}, \qquad (34)$$

где R_L – сопротивление нагрузки.

Ток определяется перепадом температур пластин. Максимально возможное значение КПД сводится к решению уравнения $d\eta / dR_L = 0$, которое дает оптимальное значение сопротивления нагрузки, после подстановки которого в (34) получаем искомый кпд. Как и в случае с охладителем Пельтье, кпд генератора энергии определяется добротностью ТЭ устройства Z.

И в случае охладителя и в случае генератора энергии КПД определяется добротностью ТЭ устройства, которая существенно определяется свойствами термиков. На практике контакты и интерфейсные соединения, как электрические, так и термические, так или иначе понижают КПД ТЭ устройства, и решающую роль играют свойства используемых термиков.

Осталось обсудить еще роль добротности ТЭ устройства в обеспечении эффективности его работы. Добротность обычно записывают в безразмерном виде:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa + \kappa_L}, \qquad (35)$$

где κ_L – теплопроводность решетки проводника (фононы), к обсуждению которой мы вернемся в другом сообщении. Длительное время не удается выйти за пределы $ZT \sim 1$–2. Для самых разнообразных применений ТЭ устройств как для охлаждения, так и для нагревания и генерации тока крайне желательно достичь хотя бы ZT~3. Это пока несбыточная мечта в физике термиков. Обсудим два таких вопроса:

1) какие свойства термика являются определяющими для значения ZT?

2) Как оптимизировать ZT для выбранного термика?

Из выражения (15) следует, что коэффициент Зеебека определяется в основном разностью между фермиевской энергией и дном зоны проводимости. Параметр δ в (15) зависит от особенностей зонной структуры и от особенностей физики рассеяния, но влияние его все-таки мало. Проводимость, согласно (23), определяется эффективным числом мод проводимости $\langle M \rangle$ и усредненным значением средней длины свободного пробега $\langle\langle \lambda \rangle\rangle$. Значение $\langle \mathrm{M} \rangle$ тем больше, чем выше энергия Ферми в зоне проводимости. Для больших $\langle\langle \lambda \rangle\rangle$ рассеяние должно быть слабым (большая подвижность). В знаменателе добротности (35) обычно $\kappa_L \gg \kappa$; теплопроводность решетки в транспортной модели ЛДЛ учтем в другом сообщении.

Характер зависимости коэффициента Зеебека и электронной проводимости от положения уровня Ферми показано на рис. 12.

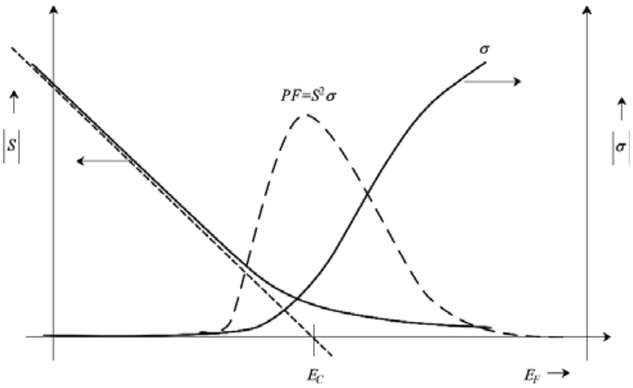

Рис. 12. Качественная зависимость коэффициента Зеебека (слева) и электронной проводимости (справа) от положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости. Показана также максимизация фактора мощности PF вблизи дна зоны проводимости

По мере того как уровень Ферми приближается к дну зоны проводимости снизу, а затем движется вверх по зоне проводимости, коэффициент Зеебека уменьшается. В то же время электронная проводимость растет за счет появления все большего числа мод проводимости. Их произведение называют фактором мощности PF (Power Factor), который максимален в районе дна зоны проводимости. Положение максимума для конкретного термика зависит от особенностей зонной структуры проводника и физики его рассеивающих центров. На практике стараются путем допирования полупроводника сместить уровень Ферми поближе к дну зоны проводимости.

Итак, на примере 3D резистора в диффузионном режиме мы обсудили физику эффектов Зеебека и Пельтье, качественно показали происхождение основных уравнений ТЭ, рассмотрели каким образом четыре ТЭ параметра зависят от свойств термиков и как работают ТЭ охладитель и генератор, ввели понятия добротности и кпд ТЭ устройств.

Для количественного описания ТЭ эффектов в резисторах любой размерности и любого масштаба, работающих в баллистическом, диффузионном или квазибаллистическом режиме, потребуется строгий вывод соответствующих транспортных уравнений, чему будет посвящено следующее сообщение.

В основу настоящего обзора положены лекции Марка Лундстрома «Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications» [20] и Суприе Датты «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts» [21], прочитанных в 2011–2012 годах в рамках инициативы Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u], а также статьи [22, 23].

Благодарности

Автор благодарен Н. Е. Кругляк за помощь в работе при подготовке рукописи к печати.

Литература

1. Кругляк, Ю. А. Обобщенная модель электронного транспорта Ландауэра-Датты-Лундстрома [Текст] / Ю. А. Кругляк // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2013. – Т. 11, № 3. – С. 519–549. Erratum: ibid. – 2014. – Т. 12, № 2. – С. 415.

2. Кругляк, Ю. А. От баллистической проводимости к диффузионной в транспортной модели Ландауэра-Датты-Лундстрома [Текст] / Ю. А. Кругляк // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2013. – Т. 11, № 4. – С. 655–677.

3. Ioffe, A. F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling [Text] / A. F. Ioffe. – London: Infosearch, 1957. – 184 p.

4. Анатычук, Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства [Текст] / Л. И. Анатычук. – Киев: Наукова думка, 1979. – 385 с.

5. Анатычук, Л. И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов [Текст] / Л. И. Анатычук, В. А. Семенюк. – Черновцы: Изд-во «Прут», 1992. – 264 с.

6. Анатычук, Л. И. Полупроводники в экстремальных температурных условиях [Текст] / Л. И. Анатычук, Л. П. Булат. – Ленинград: Наука, 2001. – 224 с.

7. Анатычук, Л. И. Термоэлектричество. Т. 2. Термоэлектрические преобразователи энергии [Текст] / Л. И. Анатычук. – Киев – Черновцы: Институт термоэлектричества, Тип. изд-ва "Букрек", 2003. – 376 с.

8. Анатычук, Л. И. Термоэлектричество. Т. 1. Физика термоэлектричества [Текст] / Л. И. Анатычук. – Киев – Черновцы: Институт термоэлектричества, Тип. изд-ва "Букрек", 2009. – 388 с.

9. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела [Текст] / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М: Мир, 1979. – 824 с.

10. Mahan, G. D. Wiedemann – Franz law at boundaries [Text] / G. D. Mahan, M. Bartkowiak // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 74, Issue 7. – P. 953–954. doi: 10.1063/1.123420

11. Smith, A. C. Electronic Conduction in Solids [Text] / A. C. Smith, J. Janak, R. Adler. – New York: McGraw-Hill, 1965.

12. Onsager, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. [Text] / L. Onsager // Physical Review. – 1931. – Vol. 37, Issue 4. – P. 405–426. doi: 10.1103/physrev.37.405

13. Институт термоэлектричества НАНУ/МОН Украины [Электронный ресурс] / Режим доступа:

www.inst.cv.ua
14. Majumdar, A. Thermoelectricity in semiconductor nanostructures [Text] / A. Majumdar // Science. – 2004. – Vol. 303, Issue 5659. – P. 778–779. doi: 10.1126/science.1093164
15. Dresselhaus, M. New directions for low dimensional thermoelectric materials [Text] / M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleureal, P. Gogna // Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19, Issue 8. – P. 1043–1053. doi: 10.1002/adma.200600527
16. Minnich, A. J. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects [Text] / A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // Energy and Environmental Science. – 2009. – Vol. 2, Issue 5. – P. 466–479. doi: 10.1039/b822664b
17. Hode, M. On one-Dimensional Analysis of Thermoelectric Modules (TEMs) [Text] / M. Hode // IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. – 2005. – Vol. 28, Issue 2. – P. 218–229. doi: 10.1109/tcapt.2005.848532
18. Hode, M. Optimal Pellet Geometries for Thermoelectric Refrigeration [Text] / M. Hode // IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. – 2007. – Vol. 30, Issue 1. – P. 50–58. doi: 10.1109/tcapt.2007.892068
19. Hode, M. Optimal Pellet Geometries for Thermoelectric Power Generation [Text] / M. Hode // IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. – 2010. – Vol. 33, Issue 2. – P. 307–318. doi: 10.1109/tcapt.2009.2039934
20. Lundstrom, M. Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications [Electronic resource] / M. Lundstrom, C. Jeong. – Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2013. – Available at: www.nanohub.org/resources/11763
21. Datta, S. Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport [Electronic resource] / S. Datta. – Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2012. – Available at: www.nanohub.org/courses/FoN1
22. Кругляк, Ю. О. Термоелектричні явища в концепції «знизу – вгору» [Текст] / Ю. О. Кругляк, Н. Ю. Кругляк, М. В.Стріха // Sensor Electronics Microsys. Tech. – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 6–21.
23. Кругляк, Ю. А. Уроки наноэлектроники. 4. Термоэлектрические явления в концепции «снизу – вверх» [Текст] / Ю. А. Кругляк // Физическое образование в вузах. – 2013. – Т. 19, № 4. – С. 70–85.

References

1. Kruglyak, Yu. A. (2013). The Generalized Landauer-Datta-Lunstrom Electron Transport Model. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 11 (3), 519–549.
2. Kruglyak, Yu. A. (2013). From Ballistic Conductivity to Diffusional in the Landauer-Datta-Lunstrom Transport Model. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 11 (4), 655–677.
3. Ioffe, A. F. (1957). Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. London: Infosearch, 184.
4. Anatychuk, L. I. (1979). Thermoelements and thermoelectric devices. Kiev: Naukova Dumka, 385.
5. Anatychuk, L. I., Semenyuk, V. A. (1992). Optimal control of properties of thermoelectric materials and devices. Chernovtsy: «Prut», 264.
6. Anatychuk, L. I., Bulat, L. P. (2001). Semiconductors in extremal temperature conditions. Leningrad: Nauka, 224.
7. Anatychuk, L. I. (2003). Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectrical Energy Converters. Kiev – Chernovtsy: Institute of Thermoelectricity, "Bukrek", 376.
8. Anatychuk, L. I. (2009). Thermoelectricity. Vol. 1. Physics of Thermoelectricity. Kiev – Chernovtsy: Institute of Thermoelectricity, "Bukrek", 388.
9. Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1979). Solid State Physics (Philadelphia: Suanders College, 824.
10. Mahan, G. D., Bartkowiak, M. (1999). Wiedemann – Franz law at boundaries, Applied Physics Letters, 74 (7), 953–954. doi: 10.1063/1.123420
11. Smith, A. C., Janak, J., Adler, R. (1965). Electronic Conduction in Solids. New York: McGraw-Hill.
12. Onsager, L. (1931). Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. Physical Review, 37 (4), 405–426 doi: 10.1103/physrev.37.405
13. Institute of Thermoelectricity, NASU/MEU. Available at: www.inst.cv.ua
14. Majumdar, A. (2004). Thermoelectricity in semiconductor nanostructures. Science, 303 (5659), 778–779 doi: 10.1126/science.1093164
15. Dresselhaus, M., Chen, G., Tang, M., Yang, R., Lee, H., Wang, D., Ren, Z., Fleureal, J.-P., Gogna, P. (2007). New directions for low dimensional thermoelectric materials. Advanced Materials, 19 (8), 1043–1053. doi: 10.1002/adma.200600527
16. Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F., Chen, G. (2009). Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. Energy and Environmental Science, 2, 466–479. doi: 10.1039/b822664b
17. Hode, M. (2005). On one-Dimensional Analysis of Thermoelectric Modules (TEMs). IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 28 (2), 218–229. doi: 10.1109/tcapt.2005.848532
18. Hode, M. (2007). Optimal Pellet Geometries for Thermoelectric Refrigeration. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 30 (1), 50–58. doi: 10.1109/tcapt.2007.892068
19. Hode, M. (2010). Optimal Pellet Geometries for Thermoelectric Power Generation. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 33 (2), 307–318. doi: 10.1109/tcapt.2009.2039934
20. Lundstrom, M., Jeong, C. (2013). Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications. Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company. Available at: www.nanohub.org/resources/11763
21. Datta, S. (2012). Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport. Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company. Available at: www.nanohub.org/courses/FoN1
22. Kruglyak, Yu. O., Kruglyak, N. Yu., Strikha, M. V. (2013). Thermoelectric phenomena by «bottom – up» approach, Sensor Electronics Microsys. Tech., 13 (1), 6–21.
24. Kruglyak, Yu. O. (2013). Lessons of nanoelectronics. 4. Thermoelectric phenomena by «bottom – up» approach. Physics in Higher Education, 19 (4), 70–85.

Рекомендовано до публікації д-р фіз.-мат. наук Глушков О. В.
Дата надходження рукопису 15.12.2014

Кругляк Юрій Олексійович, доктор хімічних наук, професор, кафедра інформаційних технологій, Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, м. Одеса, Україна, 65016
E-mail: quantumnet@yandex.ua