
ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

PACS: 63.22.-m, 65.80.-g, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.fg, 84.60.Rb, 85.80.Fi

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА ТА ПРИСТРОЇ З ПОЗИЦІЙ УЗАГАЛЬНЕНОЇ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

Одеський державний екологічний університет

вул. Львівська, 15, Одеса, Україна

тел. (067) 725 2209, E-mail: quantumnet@yandex.ua

* Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

пр. Науки, 41, Київ, Україна

тел. (044) 525 6033, E-mail: maksym_strikha@hotmail.com

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА ТА ПРИСТРОЇ З ПОЗИЦІЙ УЗАГАЛЬНЕНОЇ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ

Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха

Анотація. У методичній статті, розрахованій на науковців, викладачів та студентів вищої школи, з позицій транспортної моделі Ландауера – Датти – Лундстрома розглядаються термоелектричні явища Зеєбека і Пельт’є, якісно обговорюються закон Відемана – Франца і основні рівняння термоелектрики з чотирма транспортними коефіцієнтами (питомий опір, коефіцієнти Зеєбека і Пельт’є та електронна теплопровідність). На прикладі 3D резистора в дифузійному режимі аналізується робота термоелектричних охолоджувача і генератора енергії, вводяться і визначаються поняття ефективності роботи, ккд, фактора потужності і добротності термоелектричних пристроїв і розглядається, яким чином транспортні коефіцієнти залежать від властивостей термоелектриків.

Ключові слова: нанофізика, наноелектроніка, термоелектричні явища, термоелектричні пристрої

THERMOELECTRIC PHENOMENA AND DEVICES IN GENERALIZED ELECTRON TRANSPORT MODEL APPROACH

Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha

Abstract. On the basis of Landauer – Datta – Lundstrom transport model the thermoelectric Seebeck and Peltier phenomena are considered in the tutorial article for researchers, university teachers and students. The Wiedemann – Franz law, as well as the four transport coefficients (specific resistivity, Seebeck and Peltier coefficients, and electronic thermal conductivity) are qualitatively discussed. For a 3D resistor in the diffusion regime the thermoelectric cooler and energy power generator are analyzed. Coefficient of performance, power factor and figure of merit for thermoelectric devices are introduced and defined, the dependence of transport coefficients on the properties of termics is discussed.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, thermoelectric phenomena, thermoelectric devices

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И УСТРОЙСТВА С ПОЗИЦИЙ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОНОВ

Ю. А. Кругляк, М. В. Стриха

Аннотация. В методической статье, ориентированной на исследователей, преподавателей и студентов высшей школы, с позиций транспортной модели Ландауэра – Датты – Лундстрёма рассматриваются термоэлектрические явления Зеебека и Пельтье, качественно обсуждаются закон Видемана – Франца и основные уравнения термоэлектричества с четырьмя транспортными коэффициентами (удельное сопротивление, коэффициенты Зеебека и Пельтье и электронная теплопроводность). На примере 3D резистора в диффузионном режиме анализируется работа термоэлектрических охладителя и генератора энергии, вводятся и определяются понятия эффективности работы, КПД, фактора мощности и добротности термоэлектрических устройств и рассматривается, каким образом транспортные коэффициенты зависят от свойств термиков.

Ключевые слова: нанофизика, наноэлектроника, термоэлектрические явления, термоэлектрические устройства

1. Вступ

У серії навчально-оглядових статей, які друкувалися в журналі «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології», починаючи з №4 за 2012 рік, автори у рамках концепції «знизу – вгору» сучасної наноелектроніки розглядали фізичні основи виникнення струму в наносистемах [1] (№ 4, 2012), термоелектричні явища (№1, 2013), основи спінтроніки (№ 2, 2013) та застосування методу нерівноважних функцій Гріна (НРФГ) до транспортних задач (№№ 3, 4, 2013), класичний та квантовий ефекти Хол-

ла (№ 1, 2014), спіновий ефект Холла (№ 2, 2014), роль квантової інтерференції та дефазування (№ 3, 2014), роль електростатики і контактів (№ 4, 2014), рівноважну термодинаміку провідника зі струмом (№ 2, 2015).

Продовжуючи знайомити вітчизняних викладачів, аспірантів і студентів, які читають курси або навчаються на різних спеціалізаціях фізичного й інженерного профілю, із сучасною концепцією викладання фізики наносистем, автором якої є проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta), до певної міри альтернативною тради-

ційній, що відштовхується від розгляду аналогічних явищ у великих об'ємних провідниках, ми розглянули в [2] модель Ландауера – Датта – Лундстрома (ЛДЛ), яка вже знайшла широке застосування при аналізі як електронного, так і фононного транспорту не тільки в режимі лінійного відгуку, але й у високовольтовому режимі гарячих електронів, для нелокального і квантового транспорту, транспорту в неупорядкованих і наноструктурованих матеріалах, у резисторах як нанорозмірних, так і довгих чи об'ємних.

При цьому розгляд у [1, 2] здійснювався для випадку, коли температура контактів резистора однакова. У цій статті натомість ми розглянемо термоелектричні (ТЕ) ефекти в моделі ЛДЛ. Як відомо, ТЕ пристрої конвертують тепло в електричний струм, або ж цей струм використовується для нагрівання чи охолодження [3–8].

При розгляді транспорту в масивних провідниках [1, 2] для густини струму вздовж довгої осі провідника x отримано вираз через градієнт електростатичного потенціалу E_F , де коефіцієнтом пропорційності є питома провідність σ :

$$J_x = \sigma \frac{d(E_F / q)}{dx} [A/M^2], \quad (1)$$

де q – елементарний електричний заряд. Перепишемо цей вираз через питомий опір ρ :

$$\frac{d(E_F / q)}{dx} = \rho J_x. \quad (2)$$

Для однорідних провідників

$$\frac{d(E_F / q)}{dx} = E_x, \quad (3)$$

де E_x – електричне поле.

Надалі розглянемо дифузійний транспорт у масивних 3D провідниках. Але аналогічним чином можна розглядати й 1D та 2D провідники. Пізніше ми розглянемо транспорт у балістичному та квазі-балістичному режимах.

Як слід змінити виписані вище вирази з урахуванням температурного градієнту? Як ми далі побачимо, відповідь на поставлене запитання матиме вигляд:

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

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

де S – коефіцієнт Зеебека, який має розмірність $[B/K]$.

Термоелектрика пов'язує два потоки: електронів і тепла. Таким чином, на додачу до рівняння для потоку електронів слід мати й рівняння для потоку тепла. Оскільки тепло поширюється назустріч градієнтові температури, то для потоку тепла логічно очікувати пропорційності вигляду:

$$J_{Qx} = -\kappa \frac{dT}{dx} [Bm/M^2] \quad (6)$$

Як зміниться цей вираз у присутності електричного струму? Відповідь така:

$$J_{Qx} = T S \sigma \frac{d(E_F / q)}{dx} - \kappa_0 \frac{dT}{dx}, \quad (7)$$

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

де

$$\pi = T S, [Bm/A] \quad (9)$$

є коефіцієнт Пельть'є, а

$$\kappa = \kappa_0 - S^2 \sigma T [Bm/M \cdot K] \quad (10)$$

є електронна теплопровідність у режимі незамкнутого електричного кола (κ_0 – в режимі коротко замкнутого кола). І в першому, і в другому випадку йдеться про перенесення тепла тільки електронами.

Розглянемо ефекти Зеебека і Пельть'є докладніше.

2. Ефект Зеебека

Якщо температура контактів провідника різна, виникає потік електронів від більш нагрітого контакту до менш нагрітого (ефект Зеебека) й генерується напруга Зеебека V_{oc} , виміряти яку можна, прикладаючи до кінців незамкнутого (oc – від англ. open circuit) кола напругу протилежної полярності аж до припинення струму (рис. 1).

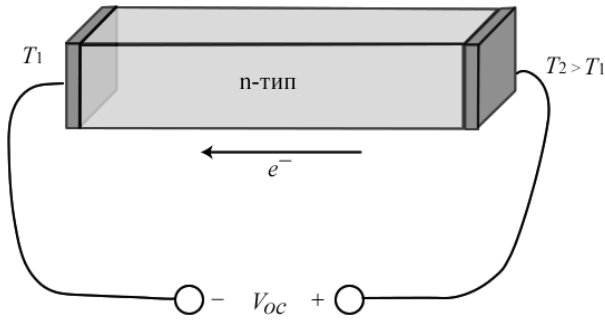


Рис. 1. За різної температури контактів електрони рухаються в напрямку від більш нагрітого контакту до менш нагрітого.

Ефект Зеебека слід описувати з урахуванням поведінки фермівських функцій при різних температурах (рис. 2).

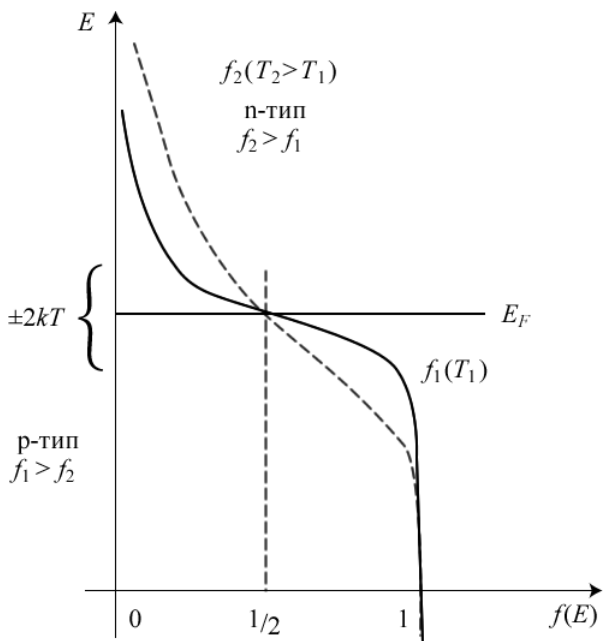


Рис. 2. Якісний хід двох фермівських функцій з різними температурами.

Як ми вже відзначали раніше [1, 2], фермівське вікно провідності за шириною складає $\sim \pm 2kT$ в околі енергії $E = E_F$. Чим вища температура, тим «доступніше» вікно провідності для електронів. Струм пропорційний різниці фермівських функцій $f_1 - f_2$ [1, 2]. Якщо розглядаємо провідник *n*-типу, то електронні стани, які забезпечують струм, знаходяться

в зоні провідності вище від рівня Фермі, де $f_2 > f_1$, а в провіднику *p*-типу струм забезпечують «діркові» стани, які лежать нижче від рівня Фермі в валентній зоні, де $f_1 > f_2$ (рис. 2). У першому випадку для припинення струму ($f_1 = f_2$) на контакт 2 потрібно подати позитивний потенціал, а в другому випадку – негативний. У відповідності з цим напруга Зеебека позитивна для провідників *n*-типу і негативна для провідників *p*-типу. Це використовують для визначення типу провідності резистора.

Тепер розглянемо, що саме визначає величину напруги Зеебека. Нехай *n*-провідник перебуває в стані рівноваги, коли $E_{F1} = E_{F2}$ і $T_1 = T_2$. Для будь-якого стану провідника ймовірність f_1 бути заселеним з боку контакту 1 така ж сама, як і ймовірність f_2 бути заселеним з боку контакту 2: $f_1 = f_2$. Відтак струму немає.

На рис. 3 зображено провідник, де до контакту 2 прикладено позитивну напругу, що призводить до зниження електрохімічного потенціалу $E_{F2} = E_{F1} - qV$.

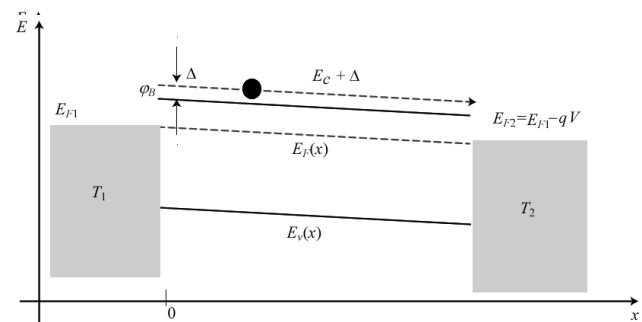


Рис. 3. Енергетична діаграма провідника *n*-типу при прикладенні різниці потенціалів $V_2 > V_1$; різниця температур контактів може або мати місце, або ж дорівнювати нулеві.

Нехай спочатку температура контактів однакова ($T_1 = T_2$). Тепер для будь-якого стану (E, x) провідника $f_1 > f_2$ й електрони потечуть від лівого контакту до правого, що згідно з введеним ще у 18 столітті, задовго до встановлення реальної фізичної природи носіїв струму визначенням, відповідає струмові в напрямку від'ємної напівосі x . Розглянемо тепер ситуацію, коли й потенціал, і темпера-

тура контакту 2 вищі, аніж для контакту 1: $V_2 > V_1$, $T_2 > T_1$. Той факт, що $T_2 > T_1$, змушує електрони перетікати з контакту 2 на контакт 1, а вищий потенціал на контакті 2 порівняно з контактом 1 спонукає електрони рухатися в протилежному напрямку. Коли коло незамкнене, обидві тенденції врівноважують одна одну і струм дорівнює нулеві.

Нехай $T_2 > T_1$, а до контакту 2 прикладено такий потенціал, що струм дорівнює нулеві (рис. 3). Електрони рухаються з енергією, яка на величину Δ перевищує енергію дна зони провідності, в околі лівого контакту ця енергія дорівнює $E_c(0) + \Delta$. Чисельне значення Δ залежить від зонної структури провідника й фізики його розсіювальних центрів, для не-вироджених напівпровідників $\Delta \approx 2kT$. Струм через точку, розташовану на відстані dx від лівого контакту, не йде, оскільки стан у цій точці характеризується рівністю $f_1 = f_2$. В умовах незамкнутого кола

$$f_1[E_c(0) + \Delta] = f_2[E_c(0) + \Delta], \quad (11)$$

або ж у розгорнутому вигляді

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

де враховано те, що в точці dx $E_{F2} = E_{F1} - q\delta V$ (рис. 3). З рівності показників експонент безпосередньо випливає, що

$$\delta V = -S\delta T, \quad (13)$$

де введено позначення $\delta T = T_1 - T_2$ та запроваджено коефіцієнт Зеебека

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

а $E_c(0) + \Delta \equiv E_{av}$ є середнє значення енергії, з якою рухаються електрони. Коефіцієнт Зеебека пропорційний різниці між цією середньою енергією та фермівською енергією на лівому контакті E_{F1} . За домовленістю, для n -провідників коефіцієнт Зеебека від'ємний. Перепишемо вираз (14) у вигляді:

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

де $\delta = \Delta/kT$, а фундаментальна константа $k/q = 86$ мкВ/К. Для невироджених 3D напівпровідників безрозмірний параметр $\delta \approx 2$, а для сильно вироджених

$$\delta \rightarrow \frac{E_F - E_c}{kT}, \quad (16)$$

що в граничному переході з віддаленням енергії Фермі від дна зони провідності веде до нульового значення коефіцієнта Зеебека (рис. 4).

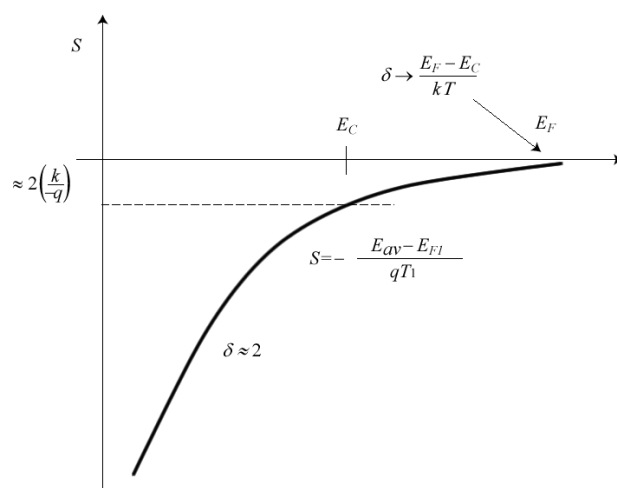


Рис. 4. Поведінка коефіцієнта Зеебека в залежності від розташування рівня Фермі E_F щодо дна зони провідності E_c .

Коефіцієнт Зеебека за модулем тим більший, чим глибше розташований рівень Фермі під дном зони провідності (слабко леговані n -напівпровідники). Коли рівень Фермі збігається з дном зони провідності, коефіцієнт Зеебека наближено дорівнює $2 \cdot 86$ мкВ/К. Чим вище розташований рівень Фермі щодо дна зони провідності, тим менше значення коефіцієнта Зеебека (у металів значення цього коефіцієнта дуже низькі).

Підставимо (15) до (13) й, проінтегрувавши по всій довжині провідника, в підсумку отримаємо перепад напруг на його кінцях:

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

Наведені міркування ілюструють походження другого доданку у виразі (5).

3. Ефект Пельть'є

Охолодження й нагрівання за рахунок ефекту Пельть'є при проходженні струму в провіднику, підтримуваному в ізотермічних умовах ($T_1 = T_2$), проілюстровано на рис. 5.

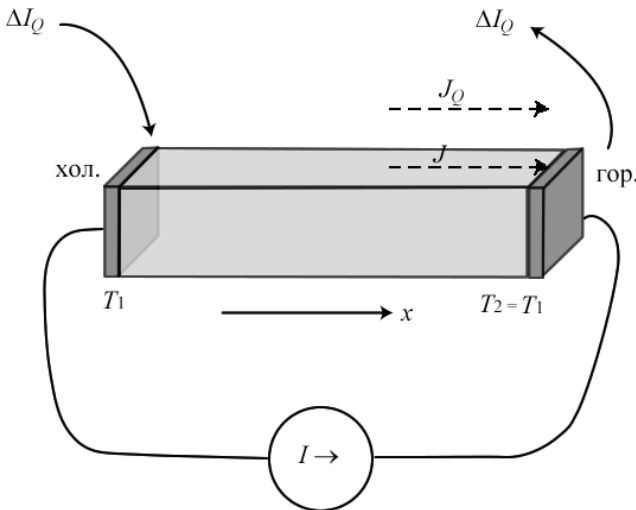


Рис. 5. Проходження струму в провіднику в ізотермічних умовах супроводжується охолодженням одного контакту й нагріванням другого (ефект Пельть'є).

У відповідності до зображеного на рис. 5 напрямку струму електрони починають рух від правого контакту до лівого з невеликою дрейфовою швидкістю. Під час руху електрони розсіюються на фонах, збільшуючи при цьому свою теплову швидкість. Як наслідок, потік електронів супроводжується потоком тепла (ефект Пельть'є): правий контакт віддає тепло, а лівий контакт його поглинає. Якщо напрям струму змінити на протилежний, то ролі контактів так само поміняються місцями.

Щоб оцінити тепловий потік, звернімося до рис. 6.

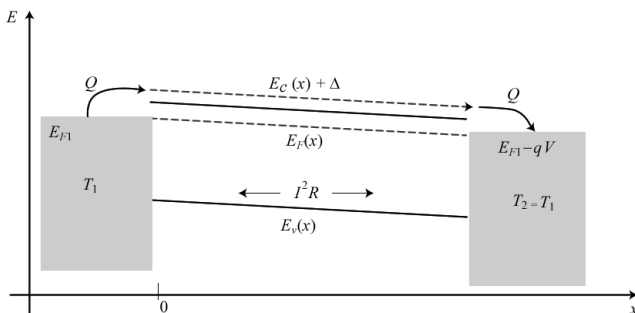


Рис. 6. Енергетична діаграма слабо легovanого напівпровідника n-типу.

Електрони в металічних контактах сильно вироджені, тож фермівське вікно провідності $-(\partial f_0 / \partial E)$ [1, 2] є фактично δ -функцією при $E = E_F$. В металічних контактах струм визначають носії в околі фермівської енергії. Натомість у слабо легovanому напівпровіднику струм визначають носії з енергією, трохи більшою від енергії дна зони провідності $E_{av} = E_C(0) + \Delta$. На межі метал/напівпровідник енергія носіїв з фермівського рівня зростає до цього середнього значення E_{av} з поглинанням тепла $Q = E_C(0) + \Delta - E_{F1}$. Ця теплова енергія береться від коливань ґратки металічного контакту 1 (фони). На протилежному контакті відбувається обернений процес: тепло $Q = E_C(L) + \Delta - E_{F2}$ відбирає металічний контакт 2 (L – довжина провідника). Ми зраз розглядаємо масивний 3D провідник у дифузійному режимі. При проходженні струму через цей провідник виділяється також тепло Джоуля $I^2 R$, пропорційне до квадрату струму. Тепло Пельть'є пропорційне першій степені струму. Тож у випадку сильно легovanого напівпровідника можна очікувати набагато меншого охолодження/нагрівання контактів за рахунок ефекту Пельть'є, бо середня енергія E_{av} за рахунок меншого потенціалу бар'єру ϕ_B (рис. 3) лежить набагато ближче до фермівської енергії порівняно з випадком слабо легovanого напівпровідника.

Розглянемо докладніше область поблизу лівого контакту 1 (рис. 7).

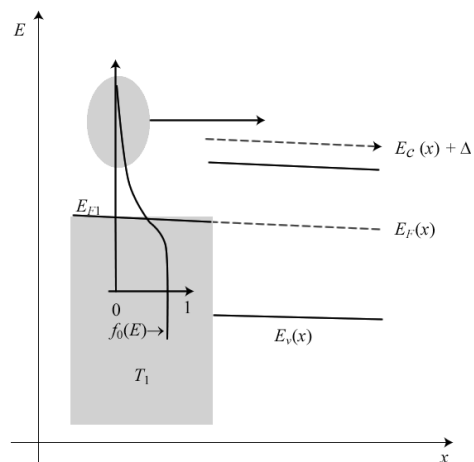


Рис. 7. Механізм поглинання тепла на лівому контакті 1.

Електрони з енергією, більшою, ніж висота бар'єру φ_B (рис. 3), термічно емітуються з металу в напівпровідник. Метал залишають високоенергетичні електрони (рис. 7: сірий овал), порушуючи при цьому рівноважний фермівський розподіл. Процес переходу супроводжується електрон-фононним розсіюванням з поглинанням тепла провідником і охолодженням контакту. Енергія поглинається з ґратки металічного контакту, піднімаючи енергію низькоенергетичних електронів до вищих значень і відновлюючи рівноважний фермівський розподіл. Цей процес нагадує випаровування рідини, в якому роль рідини відіграють електрони в металі.

Обчислимо потік тепла, який супроводжує потік електронів. Для потоку електронів у напрямку додатної напівосі x виконується співвідношення $J_x/(-q) > 0$, оскільки $J_x < 0$. Кожний електрон, переходячи з контакту 1 в провідник, переносить теплову енергію $Q = E_C(0) + \Delta - E_{F1}$. Таким чином, потік тепла становитиме

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

де коефіцієнт Пельт'є

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

Коефіцієнт Пельт'є від'ємний для n -провідників. Порівнюючи (19) і (14), одержуємо

$$\pi = T_1 S. \quad (20)$$

Аналогічний вираз можна отримати для контакту 2 заміною T_1 на T_2 . Цей зв'язок між двома тепловими коефіцієнтами – Зеєбека і Пельт'є (9) – відомий як співвідношення Кельвіна.

Ми отримали перший доданок в рівнянні (8). У другому доданку фігурує електронна теплопровідність в умовах незамкнутого електричного кола κ . Вираз для неї ми отримаємо пізніше, а зараз доречно припустити, що електронна теплопровідність κ і питома електронна провідність σ пов'язані між собою, оскільки потік електронів супроводжується потоком

тепла. Пізніше ми отримаємо таке співвідношення поміж ними:

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

де L називають числом Лоренца, а сам вираз (21) – законом Відемана – Франца [9]. Цей закон не такий фундаментальний, як отримане суто з термодинамічних міркувань співвідношення (9), оскільки його застосовність чи незастосовність залежить від особливостей зонної структури і характеру розсіювання в конкретному провіднику [10]. Для типового провідника з параболічним спектром і зі сталим значенням середньої довжини вільного пробігу, за умов, коли довжина вільного пробігу щодо процесу перенесення заряду дорівнює довжині вільного пробігу щодо перенесення тепла (що має місце за високих температур при домінуванні розсіювання електронів на фононах, або ж за низьких температур при домінуванні розсіювання електронів на домішках), виконується:

$$L \approx 2 \times \left(\frac{k}{q}\right)^2, \quad (\text{невироджений напівпровідник}) \quad (22)$$

$$L \approx \frac{\pi^2}{3} \times \left(\frac{k}{q}\right)^2. \quad (\text{вироджений провідник}) \quad (22')$$

Під терміном «закон Відемана – Франца» зазвичай розуміють формулу (21) з числом Лоренца (22) чи (22'). У провідників нижчої вимірності вирази для числа Лоренца цілком відмінні від (22). Загальні вирази для L ми отримаємо згодом.

Отже, основними рівняннями термоелектрики є рівняння (5), (8) і (9) з чотирма транспортними коефіцієнтами: 1) питомий опір $\rho = 1/\sigma$; 2) коефіцієнт Зеєбека S ; 3) коефіцієнт Пельт'є π ; 4) електронна теплопровідність κ .

Електрична провідність σ стала предметом докладного обговорення в [2]. Для 3D масивного провідника в дифузійному режимі для питомої провідності σ та диференціальної провідності σ' маємо:

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

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

де $M_{3D}(E)$ – число мод провідності при енергії E на одиницю площі перерізу провідника.

Коефіцієнт Зеєбека дається виразом (15) з безрозмірним параметром

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

який визначає середню енергію, з якою електрон рухається у провіднику, щодо дна зони провідності. Оскільки диференціальна провідність визначає розподіл струму за енергією, то

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

Ми також знаємо, що коефіцієнт Пельтьє пов'язаний з коефіцієнтом Зеєбека співвідношенням Кельвіна

$$\pi(T) = TS(T). \quad (27)$$

Рівняння (5) і (8) є частковим випадком загальніших рівнянь для пов'язаних потоків [11]. У нашому випадку температурний градієнт породжує електричний струм, а той, у свою чергу, породжує потік тепла. Перехресні коефіцієнти S і π фундаментально пов'язані один з одним співвідношенням Кельвіна, яке є частковим випадком більш загальних співвідношень Онзагера [12].

Ми також маємо вираз для електронної теплопровідності

$$\kappa = L\sigma T, \quad (28)$$

який враховує перенесення тепла тільки електронами. У металах більшу частину тепла переносять електрони, а в напівпровідниках – фонони, до розгляду яких у рамках моделі ЛДЛ ми повернемося в подальших статтях.

4. Термоелектричні пристрої

Піонерські теоретичні й експериментальні роботи А. Ф. Йоффе, виконані у 1950-ті роках у Ленінграді (тепер – С. Петербург) [3] відіграли вирішальну роль у розвитку фізики ТЕ явищ. Від кінця 1960-х років почала формуватися наукова школа з ТЕ явищ у Чернівецькому університеті, очолювана Л. І. Анатичуком [4-8, 13]. Протягом минулих десятиліть фізика ТЕ явищ інтенсивно розвивається, а її прикладні застосування охоплюють широкий спектр пристроїв – від портативних холодиль-

ників для пікніків і до генераторів електричного струму для далеких космічних апаратів. В останні роки надії на покращення показників роботи ТЕ пристроїв покладають на наноструктуровані матеріали [14-16].

Принципова схема ТЕ охолоджувача зображена на рис. 8.

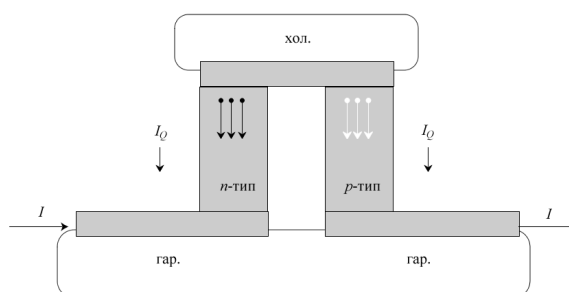


Рис. 8. Схема ТЕ охолоджувача.

Струм подається на n - і p -області напівпровідника, які з'єднано послідовно металеві перемичками. Електрони й дірки рухаються згори вниз, забираючи тепло з перемички через переходи метал-напівпровідник.

Але як описувати роботу ТЕ пристрою мовою тільки електронних потоків, не застосовуючи терміну «дірки»? Адже транспортну модель ЛДЛ було розвинуто саме для електронів [1, 2], хоч ми й показували, як трансформувати її для «дірок».

Електронні потоки в ТЕ охолоджувачі зображені на рис. 9.

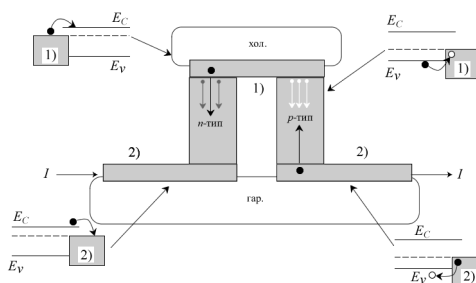


Рис. 9. Рух електронів у ТЕ охолоджувачі (рис. 8) в n - і p -областях напівпровідника зображено темними стрілками.

У n -області ліворуч електрони рухаються згори від охолоджуваної металеві перемички вниз до контакту, який нагрівається (і через який струм подається в охолоджувач). В

p-області праворуч електрони рухаються знизу від контакту вгору до охолоджуваної перемички. Діаграми зонної структури показують, як саме потрібно розуміти ефект охолодження за Пельт'є через рух електронів. Наприклад, згори ліворуч електрон, залишаючи металеву перемичку, щоб перейти в зону провідності *n*-напівпровідника, поглинає тепло з перемички. Згори ліворуч електрон рухається вгору у валентній зоні *p*-напівпровідника, поглинаючи при цьому енергію, щоб заповнити собою порожній стан поблизу поверхні металевої перемички. Внизу ліворуч тепло, забране електронном з металевої перемички, віддається в лівий контакт при переході в нього електрона з зони провідності *n*-напівпровідника. Внизу праворуч електрон при переході з металевого контакту в *p*-напівпровідник також віддає тепло, знижуючи свою енергію, щоб заповнити порожній стан у валентній зоні *p*-напівпровідника. Отже, ці переходи на межі *n*- і *p*-напівпровідників з металом, припускають два тотожні описи: або через потоки електронів, або через потоки електронів і дірок; усе залежить від міркувань зручності при розгляді конкретної задачі.

Для конкретного пристрою слід знайти відповіді на принципові запитання: 1) Якої максимальної різниці температур можна досягнути? 2) Яку кількість тепла можна забрати? 3) Що є показником ефективності охолоджувача Пельт'є?

На рис. 10 зображена схема ТЕ перетворювача енергії.

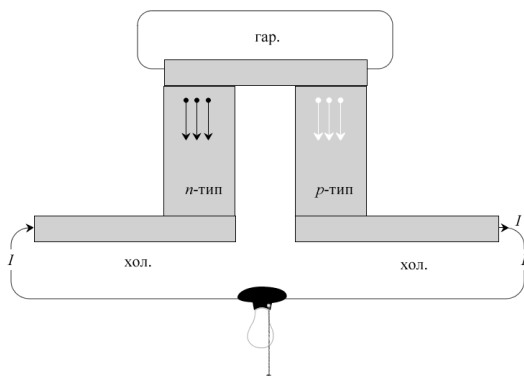


Рис. 10. Схема ТЕ перетворювача енергії.

Принципова відмінність від охолоджувача Пельт'є (рис. 8) полягає тільки в тому, що тепер тепло надходить ззовні, а підкладка охолоджується, внаслідок чого в зовнішньому

колі (на рисунку – з навантаженням) виникає струм Зеєбека. Напрямок руху носіїв струму при цьому точнісінько такий, як і в охолоджувачі Пельт'є. Основне питання, на яке слід відповісти щодо цього перетворювача, таке: що визначає ефективність конвертації тепла в електричний струм?

В обох пристроях *n*- і *p*-області електрично з'єднані послідовно, а термічно – паралельно. У реальних пристроях встановлюють багато таких термопар. Послідовне з'єднання електронних і діркових областей збільшує напругу, що дозволяє отримати більший струм, а їхня термічна паралельність дозволяє збільшити кількість тепла, яке переноситься.

Як оцінити добротність ТЕ пристрою, покажемо на прикладі охолоджувача Пельт'є з однією *n*-областю (рис. 11).

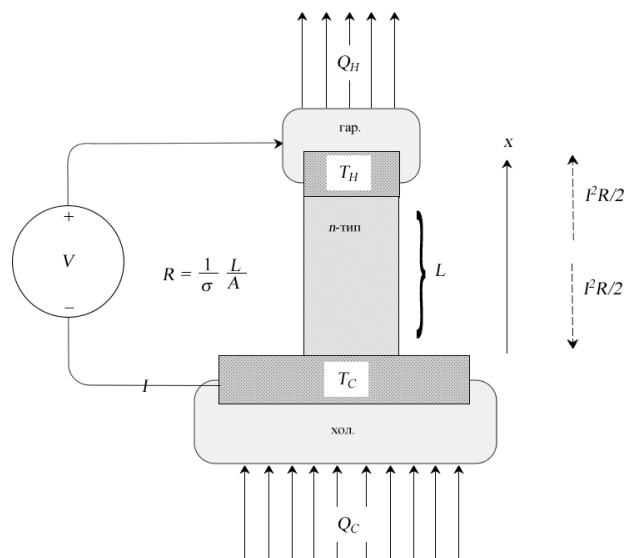


Рис. 11. Охолоджувач Пельт'є з однією *n*-областю.

Спираючись на рівняння (8) для питомого потоку тепла, запишемо баланс теплових потоків охолоджувача Пельт'є:

$$Q_C = \pi \frac{I}{A} - \kappa \frac{\Delta T}{L} - \frac{I^2 R}{2A}, \quad [Bm/m^2] \quad (29)$$

Тут врахована половина тепла Джоуля, яке протидіє передачі тепла знизу вгору, і введено позначення $\Delta T = T_H - T_C$. Максимальну кількість тепла, що передається, Q_C^{\max} знаходимо

з умови $dQ_C / dI = 0$. Враховуючи її, спершу знаходимо I^{\max} , а потім, підставляючи його в (29), знаходимо Q_C^{\max} . Для визначення максимально досяжної різниці температур ΔT^{\max} , покладемо $Q_C^{\max} = 0$ й отримаємо, що

$$\Delta T^{\max} = \frac{1}{2} ZT^2, \quad (30)$$

де

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

це добротність ТЕ пристрою (thermoelectric figure of merit) – найважливіший показник ефективності роботи ТЕ пристрою. Максимальної різниці температур можна досягнути при струмі I^{\max} та $Q_C^{\max} = 0$.

Наступне завдання полягає у визначенні ефективності охолодження, яка описується коефіцієнтом корисної дії (ккд) пристрою (coefficient of performance) як співвідношення екстрагованого тепла до витраченої для цього електричної потужності:

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

Ккд можна обрахувати на два способи. З умови $d\eta / dI = 0$ спершу визначаємо струм, який відповідає максимальному ккд, а потім значення цього струму підставляємо в (32) і отримуємо максимально можливий ккд. Або ж можна скористатися значенням I^{\max} , яке забезпечує максимально можливу передачу тепла, і підставити його в (32), знайшовши таким чином ккд, який відповідає максимально можливому охолодженню [17 – 19]:

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

Ккд охолоджувача Пельт'є визначається функцією, яка залежить від температури холодної і гарячої пластин і добротності ТЕ пристрою. Ккд визначається різницею температур і комбінацією термоелектричних коефіцієнтів у тому вигляді, в якому вони входять у вираз для добротності (31): більша провідність знижує втрати тепла Джоуля, більший коефіцієнт Зеєбека збільшує кількість екстрагованого тепла, менша теплопровідність зменшує по-

вернення тепла від гарячої пластини до охолоджуваної.

Аналогічні міркування можна навести й для ТЕ перетворювача енергії (рис. 9). Ми знову записуємо тепловий баланс для гарячої пластини: потік тепла, який ми хочемо перетворити на електричний струм, дорівнює теплу Пельт'є, яке передається, плюс тепло, яке дифундує від гарячої пластини до холодної, мінус половина тепла Джоуля, яке цьому перешкоджає. Ккд ТЕ генератора енергії дорівнюватиме просто співвідношенню отриманої потужності до витраченої:

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

де R_L – опір навантаження. Струм визначається перепадом температур між пластинами. Знаходження максимально можливого ккд зводиться до розв'язання рівняння $d\eta / dR_L = 0$, яке дає оптимальне значення опору навантаження, після підстановки котрого до (34) одержуємо шуканий ккд. Як і у випадку з охолоджувачем Пельт'є, ккд генератора енергії визначається добротністю ТЕ пристрою Z .

В обох випадках – охолоджувача і генератора енергії – ккд визначається добротністю ТЕ пристрою, яка суттєво залежить від властивостей термоелектриків-напівпровідників, які є каналами термопотоків. На практиці контакти й інтерфейсні з'єднання так або інакше знижують ккд ТЕ пристрою, і вирішальну роль відіграють властивості використовуваних термоелектриків.

Слід обговорити ще роль добротності ТЕ пристрою в забезпеченні ефективності його роботи. Добротність зазвичай записують у безрозмірному вигляді:

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

де κ_L – теплопровідність ґратки напівпровідника (зумовленої фононами), вигляд якої ми обговоримо в одній з подальших статей.

Вже довгий час не вдається вийти за межі значень $ZT \sim 1 - 3$. Водночас для ефективних ТЕ пристроїв як для охолодження, так і для нагрівання й генерації у край бажано досягнути

хоча б значення $ZT > 3$. Однак отримати його для реальних термоелектриків поки так і не вдалося. Тому обговоримо два питання: 1) які властивості термоелектрика є визначальними для значення ZT ? 2) Як оптимізувати ZT для обраного термоелектрика?

З виразу (15) випливає, що коефіцієнт Зеебека визначає в основному різниця між енергією Фермі й енергією дна зони провідності. Параметр δ у (15) залежить від особливостей зонної структури і від особливостей фізики розсіювання, але вплив його усе ж невеликий. Провідність, відповідно до (23), визначається ефективним числом мод провідності $\langle M \rangle$ й усередненим значенням середньої довжини вільного пробігу $\langle \lambda \rangle$. Значення $\langle M \rangle$ тим більше, чим вище розташовано рівень Фермі у зоні провідності. Для того, щоб отримати високі значення $\langle \lambda \rangle$, розсіювання носіїв повинне бути слабким (а їхня рухливість, відповідно, – високою). У знаменнику добротності (35) зазвичай $\kappa_L \gg \kappa$; фононну теплопровідність ґратки, як уже зазначалося, ми розглянемо в рамках моделі ЛДЛ в подальших статтях.

Характер залежності коефіцієнту Зеебека й електронної провідності від розташування рівня Фермі наведено на рис. 12.

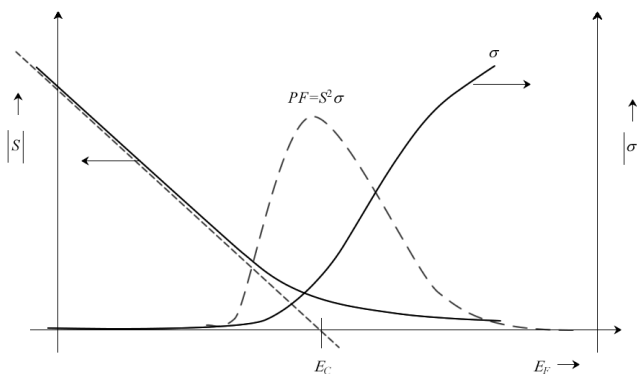


Рис. 12. Якісна залежність коефіцієнту Зеебека (ліворуч) і електронної провідності (праворуч) від розташування рівня Фермі щодо дна зони провідності E_c . Зображено також максимізацію фактора потужності PF поблизу дна зони провідності.

Мірою того, як рівень Фермі наближається до дна зони провідності знизу, а потім рухається вгору в зоні провідності, коефіцієнт Зеебека зменшується. В той самий час електро-

нна провідність зростає за рахунок появи щоразу нових мод провідності. Добуток квадрату коефіцієнта Зеебека на питому електропровідність називають фактором потужності PF (Power Factor), який максимальний поблизу дна зони провідності. Розташування максимуму для конкретного термоелектрика залежить від особливостей зонної структури провідника й фізики процесів розсіювання носіїв струму в ньому. На практиці для створення найбільш ефективних ТЕ пристроїв намагаються шляхом відповідного легування напівпровідника змістити рівень Фермі ближче до дна зони провідності.

Отже, на прикладі 3D резистора в дифузійному режимі ми обговорили фізику ефектів Зеебека і Пельть'є, якісно проілюстрували походження основних рівнянь ТЕ й розглянули, яким чином чотири ТЕ параметри залежать від властивостей термоелектриків і як працюють ТЕ охолоджувач і генератор, запровадили поняття добротності й ккд для ТЕ пристроїв.

Для кількісного опису ТЕ ефектів у резисторах будь-якої розмірності й масштабу, які працюють у балістичному, квазібалістичному чи дифузійному режимі, потрібне буде строге виведення відповідних транспортних рівнянь, чому буде присвячено подальшу статтю.

На завершення наголосимо: стаття є наслідком прослуховування одним з нас (ЮОК) курсів лекцій «Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications», прочитаних он-лайн в 2011 році проф. Марком Лундстромом (Mark Lundstrom), а також «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts», прочитаних он-лайн в 2012 і 2015 роках проф. Супрійо Датта (Supriyo Datta) в рамках ініціативи Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u]. В ній також використано напрацювання авторського курсу «Фізика конденсованого середовища», який інший автор (МВС) упродовж останніх років читає для магістрів радіофізичного факультету Київського національного університету імені Т. Г. Шевченка.

Авторі щиро вдячні Н. Ю. Кругляк за допомогу в роботі над статтею і в підготовці її до друку.

Список використаної літератури

1. Yu. O. Kruhlyak, N. Yu. Kruhlyak, M. V. Strikha, Uroky nanoelektroniky: Vynyknennya strumu, formulyuvannya zakonu Oma i mody providnosti v kontseptsiyi «znyzu – vhoru», Sensor. elektr. mikrosyst. tekhn. Vol. 9, No 4, 5 – 29 (2012).
2. Yu. O. Kruhlyak, M. V. Strikha, Uzahal'nena model' elektronnoho transportu v mikro- i nanoelektronitsi, Sensor. elektr. mikrosyst. tekhn., Vol. 12, No 3, 4-27 (2015).
3. A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch: 1957).
4. L. I. Anatyshchuk, Termoelementy i termoelektricheskie ustrojstva (Kiev: Naukova dumka: 1979).
5. L. I. Anatyshchuk, V. A. Semenyuk, Optimal'noe upravlenie svojstvami termoelektricheskikh materialov i priborov (Chernovcy: Izd-vo «Prut»: 1992).
6. L. I. Anatyshchuk, L. P. Bulat, Poluprovodniki vehkstreml'nyh temperaturnyh usloviyah (S.Peterburg: Nauka: 2001).
7. L.I.Anatyshchuk, Termoelektrichestvo. T. 2. Termoelektricheskie preobrazovateli ehnergii (Kiev – Chernovcy: Institut termoelektrichestva, Tip. izd-va “Bukrek”: 2003).
8. L. I. Anatyshchuk, Termoelektrichestvo. T. I. Fizika termoelektrichestva (Kiev – Chernovcy: Institut termoelektrichestva, Tip. izd-va “Bukrek”: 2009).
9. N. Ashcroft, N. Mermin, Fizika tverdogo tela (M: Mir:1979).
10. G. D. Mahan, M. Bartkowiak, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, № 7: 953-954 (1999).
11. A. C. Smith, J. Janak, R. Adler, *Electronic Conduction in Solids* (New York: McGraw-Hill: 1965).
12. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**, № 4: 405 – 426 (1931).
13. Instytut termoelektryki NAN Ukrayiny i MON Ukrayiny: www.inst.cv.ua.
14. A. Majumdar, *Science*, **303**: 778 – 779 (2004).
15. M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleureal, P. Gogna, *Adv. Materials*, **19**, № 8: 1043-1053 (2007).
16. A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy and Environmental Science*, **2**: 466-479 (2009).
17. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **28**: 218-229 (2005).
18. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **30**: 50-58 (2007).
19. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **33**: 307-318 (2010).
20. M. Lundstrom and C. Jeong, *Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications* (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2013; www.nanohub.org/resources/11763).

Стаття надійшла до редакції 13.10.2015 р.

UDC 537.1

PACS numbers: 63.22.-m, 65.80.-g, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.fg, 84.60.Rb, 85.80.Fi

THERMOELECTRIC PHENOMENA AND DEVICES IN GENERALIZED ELECTRON TRANSPORT MODEL APPROACH

*Yu. A. Kruglyak, M. V. Strikha**

Odessa State Environmental University

* V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine

Summary

In the tutorial review article intended for researchers, university lecturers and students the thermoelectric Seebeck and Peltier phenomena are considered in the framework of a generalized transport model due to R. Landauer, S. Datta, and M. Lundstrom of modern nanoelectronics within the “bottom – up” approach. 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 also qualitatively discussed. Referring to a 3D resistor in the diffusion regime the thermoelectric cooler and energy power generator are analyzed with an account of only electrons as real current carriers as well as with artificial but useful electron/hole conception. Coefficient of performance, power factor and figure of merit for thermoelectric devices are introduced and defined. How transport coefficients depend on the properties of electrotermics is also discussed. Qualitative dependence of the Seebeck coefficient and electronic conductivity on the position of the Fermi level relative to the bottom of the conduction band is demonstrated. Maximization of the power factor near the bottom of the conduction band is shown. As the Fermi level approaches to the bottom of the conduction band and then moves up, the Seebeck coefficient decreases. At the same time, the electronic conductivity increases due to the appearance of an increasing number of conductivity modes. Their product is the power factor, which is maximal in the vicinity of the bottom of the conduction band. The position of the maximum for a specific electrotermics is dependent on the band structure of the conductor and the physics of its scattering centers. It is shown why in practice we try by doping the semiconductor to shift the Fermi level closer to the bottom of the conduction band.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, thermoelectric phenomena, thermoelectric devices

УДК 537.1

PACS numbers: 63.22.-m, 65.80.-g, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.fg, 84.60.Rb, 85.80.Fi

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА ТА ПРИСТРОЇ З ПОЗИЦІЙ УЗАГАЛЬНЕНОЇ МОДЕЛІ ТРАНСПОРТУ ЕЛЕКТРОНІВ

*Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха**

Одеський державний екологічний університет

* Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Реферат

У навчально-методичній статті, орієнтованій на дослідників, викладачів та студентів вищої школи, з позицій узагальненої транспортної моделі Ландауера – Датти – Лундстрома в концепції «знизу – вгору» розглядаються термоелектричні явища Зеебека і Пельтьє і якісно обговорюються закон Відемана – Франца, числа Лоренца і основні рівняння термоелектрики з чотирма транспортними коефіцієнтами (питомий опір, коефіцієнти Зеебека і Пельтьє та електронна теплопровідність). З тих же позицій на прикладі 3D резистора в дифузійному режимі аналізується робота термоелектричних охолоджувача і генератора енергії як з урахуванням лише електронів як реальних носіїв струму, так і в рамках уможливленої, але зручної «діркової» моделі, вводяться і визначаються поняття ефективності роботи, коефіцієнта корисної дії, фактора потужності і добротності термоелектричних пристроїв і розглядається, яким чином транспортні коефіцієнти залежать від властивостей електротерміків. Продемонстрована якісна залежність коефіцієнта Зеебека та електронної провідності від положення рівня Фермі відносно дна зони провідності. Показана також максимізація фактора потужності поблизу дна зони провідності. По мірі того як рівень Фермі наближається до дна зони провідності знизу, а потім рухається вгору по зоні провідності, коефіцієнт Зеебека зменшується. У той же час електронна провідність зростає за рахунок появи все більшого числа мод провідності. Їх добуток є фактор потужності, який максимальний в районі дна зони провідності. Положення максимуму для конкретного електротерміка залежить від особливостей зонної структури провідника і фізики розсіювальних центрів. Показано, чому на практиці намагаються шляхом допущення напівпровідника змістити рівень Фермі ближче до дна зони провідності.

Ключові слова: нанофізика, наноелектроніка, термоелектричні явища, термоелектричні пристрої