

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

Термоэлектрические явления и устройства в концепции Ландауэра–Датты–Лундстрема

Ю. А. Кругляк

*Одесский государственный экологический университет,
ул. Львовская, 15,
65016 Одесса, Украина*

С позиций концепции «снизу–вверх» транспортной модели Ландауэра–Датты–Лундстрема 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, электронная теплопроводность). С тех же позиций на примере 3D-резистора в диффузионном режиме анализируется работа термоэлектрических охладителя и генератора энергии с учётом лишь электронов, как реальных носителей тока, так и в рамках умоглядной, но удобной «дырочной» модели, вводятся и определяются понятия эффективности работы (КПД, фактора мощности и добротности) термоэлектрических устройств и рассматривается, каким образом транспортные коэффициенты зависят от свойств термиком.

З позицій концепції «знизу–вгору» транспортної моделі Ландауэра–Датти–Лундстрема сучасної наноелектроніки розглядаються термоелектричні явища Зеебека і Пельтье і якісно обговорюються закон Відеманна–Франца, Лоренцові числа й основні рівняння термоелектрики з чотирма транспортними коефіцієнтами (питомий опір, коефіцієнти Зеебека і Пельтье, електронна теплопровідність). З тих же позицій на прикладі 3D-резистора в дифузійному режимі аналізується робота термоелектричних охолоджувача і генератора енергії з урахуванням лише електронів, як реальних носіїв струму, так і в межах умоглядної, але зручної «діркової» моделі, вводяться і визначаються поняття ефективності роботи (ККД, фактора потужності і добротності) термоелектричних пристроїв і розглядається, яким чином транспортні коефіцієнти залежать від властивостей терміків.

Based on the ‘bottom-to-top’ approach of the Landauer–Datta–Lundstrom transport model of state-of-the-art 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. From the same positions for 3D-resistor within the diffusion regime, thermoelectric cooler and energy power generator are analysed with accounting only electrons as real current carriers as well as within the scope of the artificial but useful ‘hole’ model. Conceptions of operating performances (coefficient of efficiency, power factor, and figure of merit) for thermoelectric devices are introduced and defined, and dependences of transport coefficients on the properties of termics are discussed.

Ключевые слова: нанофизика, наноэлектроника, молекулярная электроника, термоэлектрические явления, термоэлектрические устройства.

(Получено 17 февраля 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Обобщённая транспортная модель Ландауэра–Датты–Лундстрёма (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:

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

Перепишем это выражение через удельное сопротивление ρ :

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

а для однородных проводников

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

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 баллистиче-

ском и квазибаллистическом режимах.

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

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

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

где S — коэффициент Зеебека в [В/К].

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

$$J_{Q_x} = -\kappa \frac{dT}{dx} \text{ [Вт/м}^2\text{]}. \quad (6)$$

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

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

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

где коэффициент Пельтье —

$$\pi = TS \text{ [Вт/А]}, \quad (9)$$

а

$$\kappa = \kappa_0 - S^2 \sigma T \text{ [Вт/м·К]} \quad (10)$$

есть электронная теплопроводность в условиях незамкнутой электрической цепи, а κ_0 — в условиях короткозамкнутой цепи. И в том и в другом случае речь идёт 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).

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

Фермиевское окно проводимости составляет $\cong \pm 2kT$, охватываю-

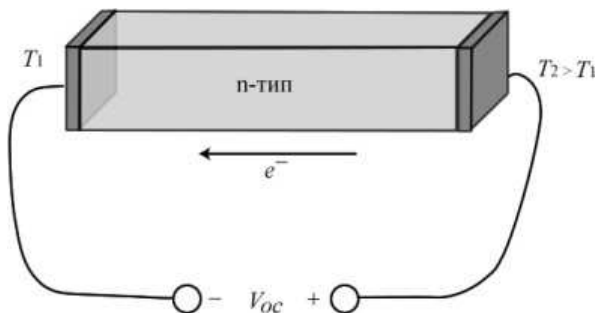


Рис. 1. При разной температуре контактов электроны движутся в направлении от более нагретого контакта к менее нагретому.

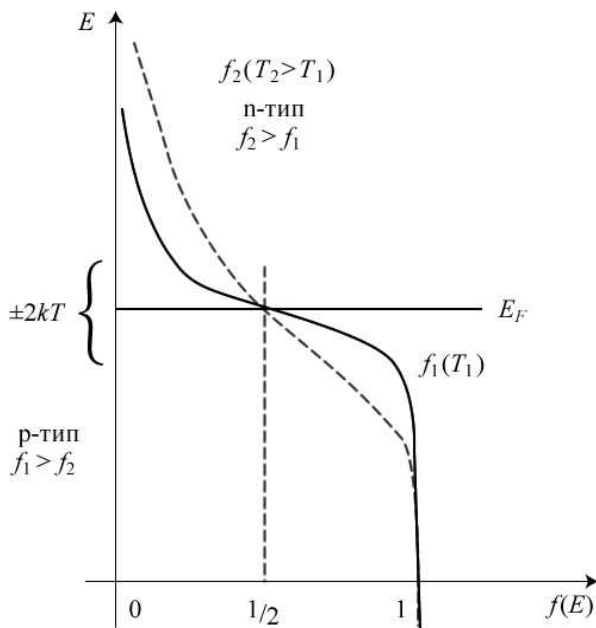


Рис. 2. Качественный ход двух фермиевских функций с разными температурами.

шее 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.

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 заселённым со стороны контакта 1 такая же, как и вероятность f_2 быть заселённым со стороны контакта 2: $f_1 = f_2$. Тока нет.

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

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

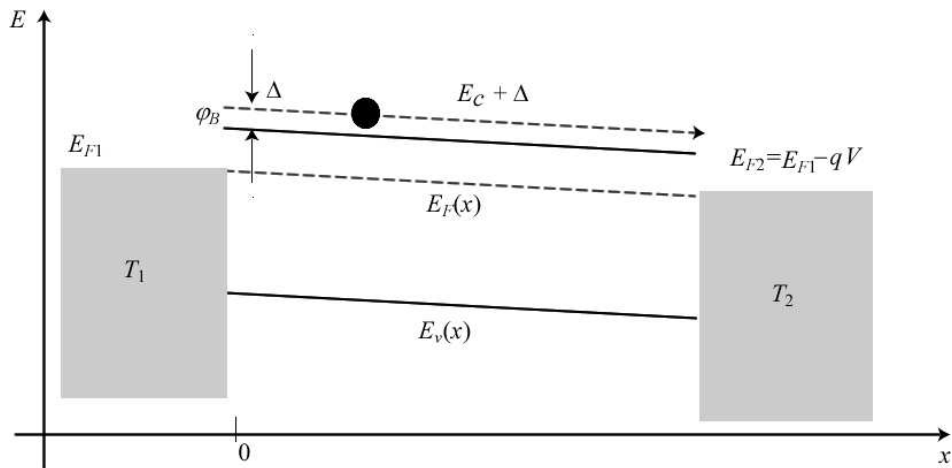


Рис. 3. Энергетическая диаграмма проводника n -типа при подаче разности потенциалов $V_2 > V_1$; разность температур контактов может или иметь место или быть равной нулю.

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 уравниваются 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 $\Delta \cong 2kT$. Ток через эту точку не идёт, поскольку состояние в этой промежуточной точке характеризуется равенством $f_1 = f_2$. В условиях незамкнутой цепи

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

или в развёрнутом виде

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

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

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

с $\delta T = T_1 - T_2$ и

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

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

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

где $\delta = \Delta / (kT)$, а фундаментальная константа $k/q = 86$ мкВ/К. Для невырожденных 3D-проводников безразмерный параметр $\delta \approx 2$, а

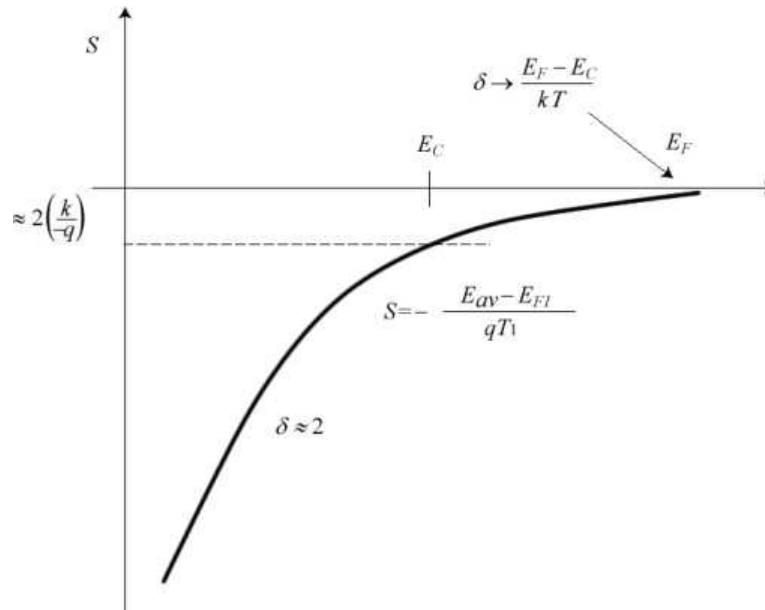


Рис. 4. Поведение коэффициента Зеебека в зависимости от положения уровня Ферми E_F относительно дна зоны проводимости E_C .

для сильно вырожденных

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

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

Коэффициент Зеебека (с учётом 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 $\approx 2,86$ мкВ/К. Чем выше поднимается уровень Ферми относительно дна зоны проводимости, тем меньше коэффициент Зеебека (низкие значения коэффициента Зеебека у металлов).

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

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

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

3. ЭФФЕКТ ПЕЛЬТЬЕ

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

В соответствии с выбранным направлением тока электроны

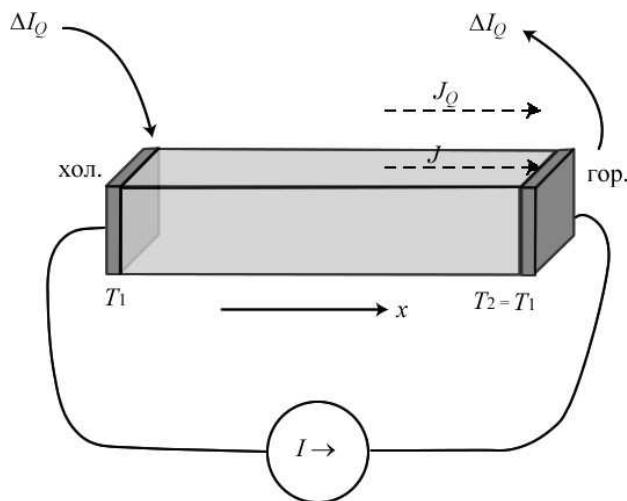


Рис. 5. Прохождение тока по проводнику в изотермических условиях сопровождается охлаждением одного контакта и нагреванием другого (эффект Пельтье).

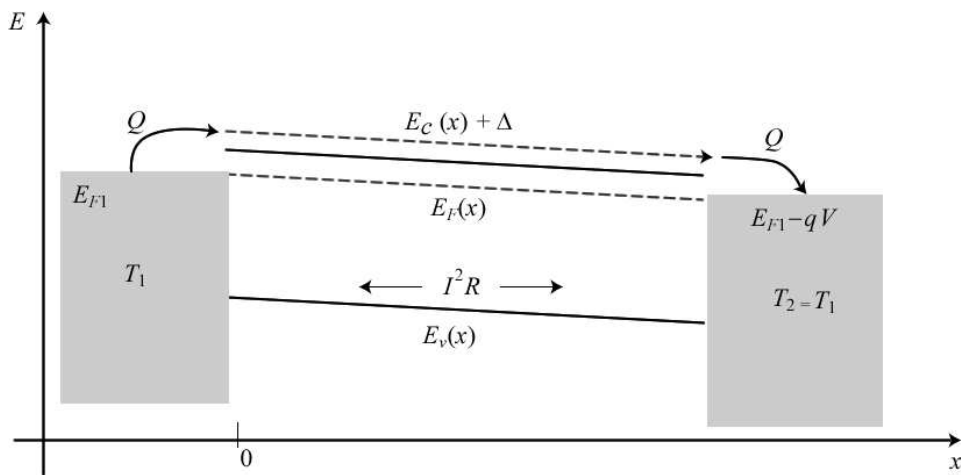


Рис. 6. Энергетическая диаграмма слабо допированного полупроводника n -типа.

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 отдаёт 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. Металлические контакты сильно вырождены, так что фермиевское окно проводимости $-\partial f_0/\partial E$ [1] представляет собой фактически δ -функцию при $E = E_F$. В металлических контактах ток течёт очень близко к энергии Ферми. В слабо допированном полупроводнике ток течёт чуть выше дна зоны проводимости при $E_{av} = E_C(0) + \Delta$. На границе металл-полупроводник энергия с уровня Ферми возрастает до этого среднего значения E_{av} с поглощением тепла $Q = E_C(0) + \Delta - E_{F1}$. Эта тепловая энергия берётся из решётки 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/нагрева контактов за счёт эффекта Пельтье, поскольку средняя энергия E_{av} за счёт меньшего потенциала барьера ϕ_B (рис. 3) лежит намного ближе к энергии Ферми по сравнению со слабо допированным полупроводником.

Рассмотрим подробно 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 распределение Ферми. Процесс перехода сопровождается электрон-фононным рассеянием с поглощением тепла проводником и охлаждением контакта. Энергия поглощается из решётки металлического контакта, поднимая энергию низкоэнергетических электронов выше и восстанавливая равновесное распределение Ферми. Этот процесс напоминает испарение жидкости, в котором роль жидкости играют электроны в металле.

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

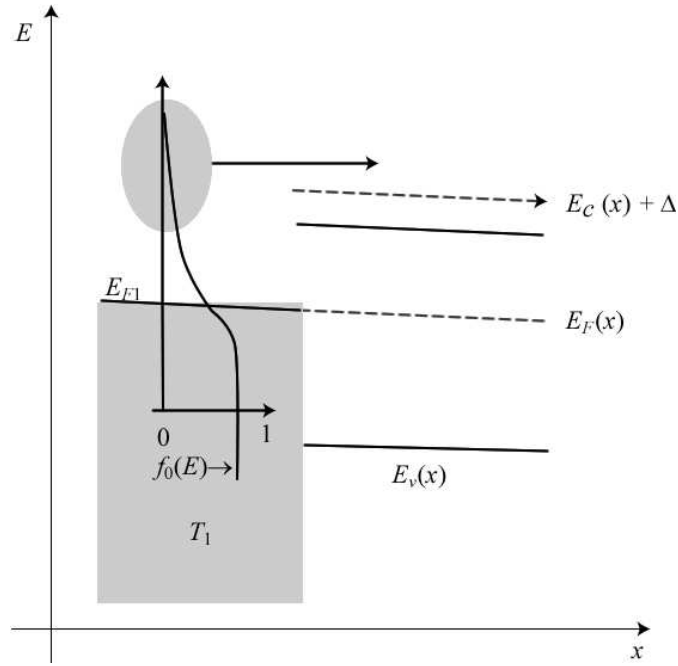


Рис. 7. К механизму поглощения тепла на левом контакте 1.

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

где коэффициент Пельтье

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

Коэффициент Пельтье отрицательный для n -проводников.

Сравнивая (19) и (14), получаем:

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

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 k . Выражение для неё получим позже. Сейчас же уместно предположить, что электронная теплопроводность k 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:

$$L \approx 2 \left(\frac{\hbar}{q} \right)^2 \quad (\text{невыврожденный проводник}), \quad (22)$$

$$L \approx \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\hbar}{q} \right)^2 \quad (\text{вырожденный проводник}). \quad (22')$$

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:

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

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

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

Коэффициент Зеебека дается уравнением (15) с безразмерным параметром:

$$\delta = \frac{E_{av} - E_c}{kT}, \quad (25)$$

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

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

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

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

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. Перекрёстные 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:

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

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 вернёмся в другой публикации.

4. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

Пионерские теоретические и прикладные исследования А. Ф. Иоффе в 1950–1960 годы в Ленинграде [3] сыграли решающую роль в развитии физики ТЭ-явлений. С конца 1960-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 её 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 термикозов возлагают на наноструктурированные материалы [14–16]. Так это или не так, покажут только экспериментальные исследования.

Принципиальная схема ТЭ-охладителя показана на рис. 8.

Ток подаётся 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 терми-

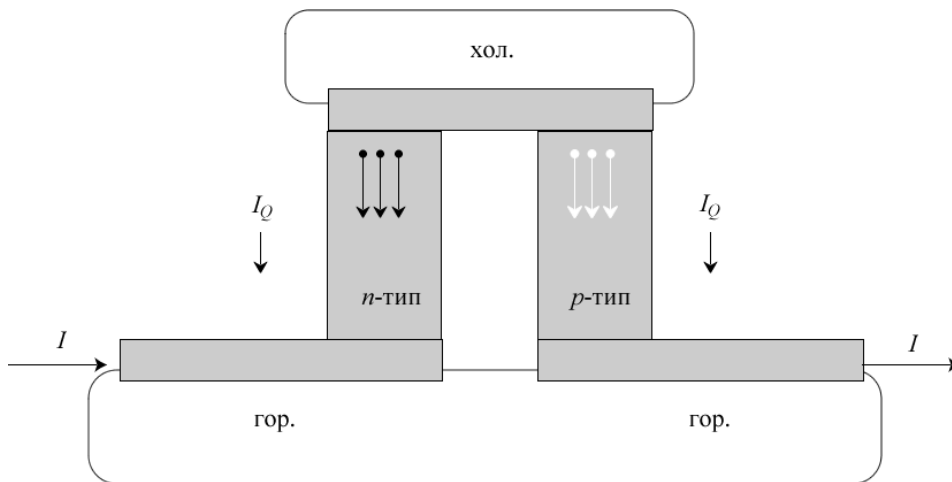


Рис. 8. Схема ТЭ-охладителя.

нах только электронных потоков, а не потоков электронов и «дырок», как это выполнялось 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, договорённостей. Не говоря уже о том, что вся развитая в [1, 2] транспортная модель ЛДЛ выписана для электронов, хотя и было показано, как трансформировать её для «дырок».

Электронные потоки в ТЭ-охладителе показаны на рис. 9.

По левой *n*-ветви электроны движутся сверху от охлаждаемой металлической перемычки вниз к нагреваемому контакту, через который ток подаётся 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

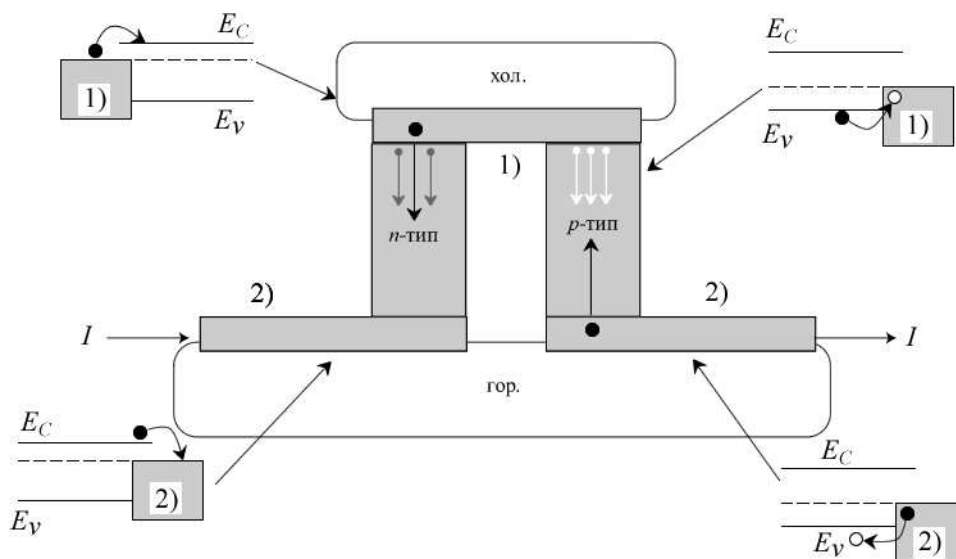


Рис. 9. Движение электронов в ТЭ охладителе (рис. 8) в n - и p -ветвях показано темными стрелками.

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 рисунке 10 показана схема ТЭ-преобразователя энергии.

Принципиальное отличие от охладителя Пельтье (рис. 8) состоит лишь в том, что теперь тепло подаётся 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 создаётся 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).

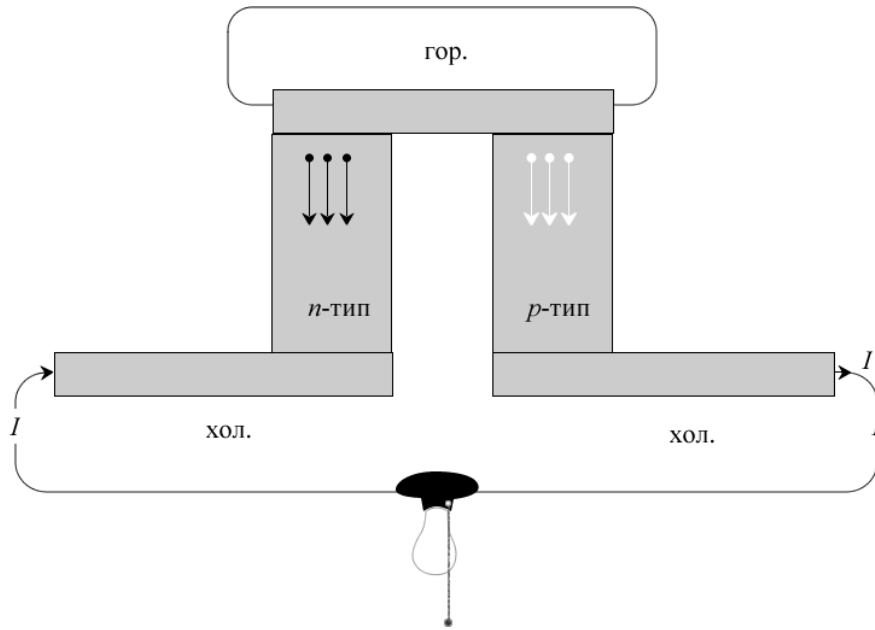


Рис. 10. Схема ТЭ-преобразователя энергии.

На основании уравнения (8) для удельного потока тепла баланс тепловых потоков такого охладителя Пельтье имеет вид:

$$Q_c = \pi \frac{I}{A} - \kappa \frac{\Delta T}{L} - \frac{I^2 R}{2A} \text{ [Вт/м}^2\text{]}, \quad (29)$$

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 ΔT^{\max} положим $Q_c^{\max} = 0$ и найдём, что

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

где

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

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

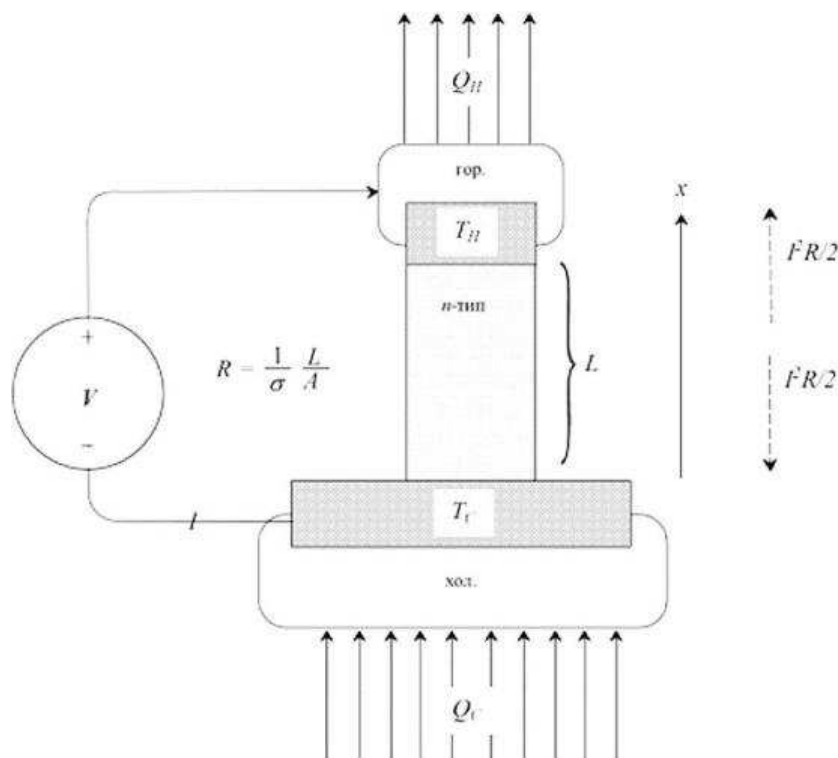


Рис. 11. Охладитель Пельтье с одной n -ветвью.

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

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

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} , обеспечивающим максимально возможную передачу тепла, и подставить его в (32), и таким образом найти КПД, соответствующий максимально возможному охлаждению [17–19]:

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

КПД охладителя Пельтье даётся 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 простым отношением полученной мощности к затраченной:

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

где R_L — сопротивление нагрузки. Ток определяется перепадом температур пластин. Максимально возможное значение КПД сводится к решению уравнения $d\eta / dR_L = 0$, которое даёт 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 ещё роль добротности ТЭ-устройства в обеспечении эффективности его работы. Добротность обычно записывают в безразмерном виде:

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

где κ_L — теплопроводность решётки проводника (фононы), к обсуждению которой мы вернёмся в другом сообщении. Длительное время не удаётся выйти за пределы $ZT \cong 1-2$. Для самых разнообразных применений ТЭ-устройств как для охлаждения, так и для нагревания и генерации тока крайне желательно достичь хотя бы $ZT \cong 3$. 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 всё-таки мало. Проводимость, согласно (23), определяется эффективным числом мод проводимости $\langle M \rangle$ и усреднённым значением средней длины свободного пробега $\langle \lambda \rangle$. Значение $\langle M \rangle$ тем больше, чем выше энергия Ферми в зоне проводимости. Для больших $\langle \lambda \rangle$ рассеяние должно быть слабым (большая подвижность). В знаменателе добротности (35) обычно $\kappa_L \cong \kappa$; теплопроводность решётки в транспортной модели ЛДЛ учтём в другом сообщении.

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

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 растёт за счёт появления все большего числа мод проводимости. Их произведение называют фактором мощности PF (power factor), который максимален в районе дна зоны проводимости. По-

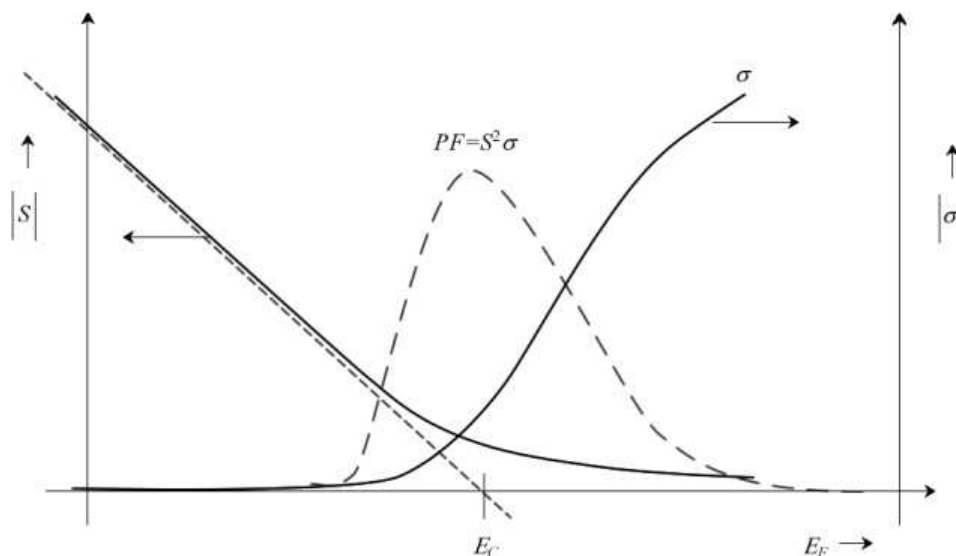


Рис. 12. Качественная зависимость коэффициента Зеебека (слева) и электронной проводимости (справа) от положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости. Показана также максимизация фактора мощности PF вблизи дна зоны проводимости.

ложение максимума для конкретного термика зависит от особенностей зонной структуры проводника и физики его рассеивающих центров. На практике стараются путём 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, потребуются строгий вывод соответствующих транспортных уравнений, чему будет посвящено следующее сообщение.

Благодарю проф. Марка Лундстрема за возможность прослушать его курс лекций, частично положенный в основу при написании настоящего обзора, на тему «Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications» [20], прочитанный в 2011 году в рамках инициативы Purdue University/nanoHUB-U [www.nanohub.org/u].

Я также благодарен Н. Е. Кругляк за помощь в работе по изготовлению рисунков.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Кругляк, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **11**, № 3: 519 (2013); Erratum, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **12**, № 2: 415 (2014).
2. Ю. А. Кругляк, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **11**, № 4: 655 (2013).
3. А. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch: 1957).
4. Л. И. Анатычук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Киев: Наукова думка: 1979).
5. Л. И. Анатычук, В. А. Семенюк, *Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов* (Черновцы: Изд-во «Прут»: 1992).
6. Л. И. Анатычук, Л. П. Булат, *Полупроводники в экстремальных температурных условиях* (Ленинград: Наука: 2001).
7. Л. И. Анатычук, *Термоэлектричество. Термоэлектрические преобразователи энергии* (Киев–Черновцы: Институт термоэлектричества, Тип. изд-ва «Букрек»: 2003), т. 2.
8. Л. И. Анатычук, *Термоэлектричество. Физика термоэлектричества* (Киев–Черновцы: Институт термоэлектричества, Тип. изд-ва «Букрек»: 2009), т. 1.
9. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела* (Москва: Мир: 1979)

- (пер. с англ.).
10. G. D. Mahan and M. Bartkowiak, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, No. 7: 953 (1999).
 11. A. C. Smith, J. Janak, and R. Adler, *Electronic Conduction in Solids* (New York: McGraw-Hill: 1965).
 12. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**, No. 4: 405 (1931).
 13. *Институт термоелектричества НАН України/МОН України*: www.inst.cv.ua.
 14. A. Majumdar, *Science*, **303**: 778 (2004).
 15. M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleureal, and P. Gogna, *Adv. Materials*, **19**, No. 8: 1043 (2007).
 16. A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, *Energy and Environmental Science*, **2**: 466 (2009).
 17. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **28**: 218 (2005).
 18. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **30**: 50 (2007).
 19. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **33**: 307 (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.

REFERENCES

1. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 3: 519 (2013); Erratum, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, No. 2: 415 (2014) (in Russian).
2. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 4: 655 (2013) (in Russian).
3. A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch: 1957).
4. L. I. Anatychuk, *Termoehlementy i Termoehlektricheskie Ustroystva* (Kiev: Naukova Dumka: 1979) (in Russian).
5. L. I. Anatychuk and V. A. Semenyuk, *Optimal'noe Upravlenie Svoystvami Termoehlektricheskikh Materialov i Priborov* (Chernovtsy: Izd-vo «Prut»: 1992) (in Russian).
6. L. I. Anatychuk and L. P. Bulat, *Poluprovodniki v Ekhstremal'nykh Temperaturnykh Usloviyakh* (Leningrad: Nauka: 2001) (in Russian).
7. L. I. Anatychuk, *Termoehlektrichestvo. Termoehlektricheskie Preobrazovateli Ehnergii* (Kiev–Chernovtsy: Institut Termoehlektrichestva, Tip. Izd-va «Bukrek»: 2003), vol. **2** (in Russian).
8. L. I. Anatychuk, *Termoehlektrichestvo. Fizika Termoehlektrichestva* (Kiev–Chernovtsy: Institut Termoehlektrichestva, Tip. Izd-va «Bukrek»: 2009), vol. **1** (in Russian).
9. N. Ashcroft and N. Mermin, *Fizika Tverdogo Tela* [Solid State Physics] (Moscow: Mir: 1979) (Russian translation).
10. G. D. Mahan and M. Bartkowiak, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, No. 7: 953 (1999).
11. A. C. Smith, J. Janak, and R. Adler, *Electronic Conduction in Solids* (New York: McGraw-Hill: 1965).
12. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**, No. 4: 405 (1931).
13. *Institut Termoehlektrichestva NAN Ukrainy/MON Ukrainy*: www.inst.cv.ua (in Russian).

14. A. Majumdar, *Science*, **303**: 778 (2004).
15. M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleureal, and P. Gogna, *Adv. Materials*, **19**, No. 8: 1043 (2007).
16. A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, *Energy and Environmental Science*, **2**: 466 (2009).
17. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **28**: 218 (2005).
18. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **30**: 50 (2007).
19. M. Hode, *IEEE Trans. Components Packaging Technologies*, **33**: 307 (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.