

УДК 621.565.83

Булат Л.П., Нефьодова І.А.



Булат Л.П.

Санкт-Петербурзький національний
дослідницький університет ІТМО,
вул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург 191002,
Російська Федерація



Нефьодова І.А.

НЕЛОКАЛЬНІ ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ

Обговорюється зміст поняття «нелокальність» у теорії явищ переносу. Зіставляються нелінійні й нелокальні явища в термоелектриці. Методом кінцевих елементів виконано розрахунки характерної довжини зміни температури й довжини нелокальності для напівпровідникового контакту «конус-пластина». Показано, що, як правило, наявність нелінійних явищ викликає нелокальні явища й навпаки.

Ключові слова: нелокальні явища переносу, нелінійні явища переносу, термоелектричні явища, напівпровідники, тверді тіла, метод кінцевих елементів.

The content of “nonlocality” concept in theory of transport phenomena is discussed. Nonlinear and nonlocal phenomena in thermoelectricity are compared. Finite element method is used to calculate the characteristic length of change in temperature and nonlocality length for a semiconductor “cone-plate” contact. It is shown that the presence of nonlinear phenomena brings about the emergence of nonlocal phenomena and vice versa.

Keywords: nonlocal transport phenomena, nonlinear transport phenomena, thermoelectric phenomena, semiconductors, solids, finite element method.

Традиційна теорія явищ переносу у твердих тілах, рідинах і газах використовує відоме рівняння Больцмана, яке було отримано ще 1872 р. Практично завжди розглядаються локальні розв'язки цього рівняння. Строго кажучи, класичне рівняння Больцмана має свою область застосовності, і питання коректності локальних розв'язків у кожному випадку вимагає перевірки й обґрунтування [1-3]. У монографії [1] і циклі робіт (див., наприклад, [2,3]) розроблені фундаментальні принципи узагальненої больцмановської газокінетичної теорії як частини нелокальної фізики. Установлено, що теорія явищ переносу може бути розглянута в рамках об'єднаної теорії, заснованої на нелокальному описі [2]. Більше того, узагальнена нелокальна квантова кінетика й газогідродинаміка застосовна до математичного моделювання найширшого класу об'єктів – від галактик до атомів [2,3]. Значна кількість прикладних завдань може бути розглянута за допомогою узагальненої больцмановської нелокальної теорії переносу, починаючи від дослідження різних турбулентних течій, застосування узагальненої квантової механіки й квантової гідродинаміки до аналізу наноструктур до теорії темної енергії й еволюції матерії після Великого Вибуху [1-3].

У чому ж полягає нелокальність явищ переносу в напівпровідниках і взагалі у твердих тілах?

Нехай деяка функція $f(x)$ й похідна $\partial f(x) / \partial x$ зв'язані співвідношенням [4]

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x-x') \frac{\partial \phi(x')}{\partial x'} dx'. \quad (1)$$

Залежність (1) між $f(x)$ і $\partial \phi(x)/\partial x$ за визначенням є лінійною, але не локальною, тому що значення $f(x)$ в точці x залежить від значення похідної $d\phi(x)/dx$ в інших точках [4]. Ядро нелокального зв'язку $K(x-x')$ повинно мати властивість $K(x-x') \rightarrow 0$ за $x-x' \rightarrow \infty$.

Легко переконатися [4], що якщо ядро має детальний вигляд $K(x-x') = K_0 \delta(x-x')$, то формула (1) перетвориться в $f(x) = K_0 d\phi/dx$, тобто залежність здобуває локальний характер. Іншими словами, якщо деяка функція $f(x)$ залежить тільки від першої (перших) похідних за координатами від іншої функції, то функція $f(x)$ є локальною.

Як відомо, в умовах термодинамічної рівноваги температура T й електрохімічний потенціал $\mu = \mu_0 - e\phi$ у кожній точці зразка постійні (μ_0 і ϕ – відповідно хімічний і електричний потенціали, e – заряд електрона). Якщо ж ці умови не виконуються, то нижче подані просторові похідні від температури й електрохімічного потенціалу повинні бути відмінними від нуля [4]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z}, \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial z}, \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^3 T}{\partial x^3}, \frac{\partial^3 T}{\partial y^3}, \frac{\partial^3 T}{\partial z^3}, \\ & \frac{\partial^3 T}{\partial x^2 \partial y}, \frac{\partial^3 T}{\partial x^2 \partial z}, \frac{\partial^3 T}{\partial x \partial y^2}, \frac{\partial^3 T}{\partial x \partial z^2}, \frac{\partial^3 T}{\partial x \partial y \partial z}, \frac{\partial^3 T}{\partial y^2 \partial z}, \frac{\partial^3 T}{\partial y \partial z^2}, \dots \\ & \frac{\partial \mu}{\partial x}, \frac{\partial \mu}{\partial y}, \frac{\partial \mu}{\partial z}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial z}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x^3}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial y^3}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial z^3}, \\ & \frac{\partial^3 \mu}{\partial x^2 \partial y}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x^2 \partial z}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x \partial y^2}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x \partial z^2}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x \partial y \partial z}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial y^2 \partial z}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial y \partial z^2}, \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Звичайно, ненульовими можуть бути й похідні за координатами більш високих порядків. Вектори густини струму й потоку тепла

$$\vec{j} = \{j_x, j_y, j_z\}, \quad \vec{q} = \{q_x, q_y, q_z\}$$

повинні бути функціями похідних від температури й хімічного потенціалу за координатами [4]:

$$j_k = f_k^j(\dots), \quad q_k = f_k^q(\dots), \quad (3)$$

де три крапки в дужках означають сукупність просторових похідних (2).

У лекціях А.Г.Самойловича [4] зроблене припущення, що за малих відхилень від термодинамічної рівноваги вирази для густин струму й потоку тепла (3) будуть містити тільки лінійні доданки і не будуть включати квадратичних, кубічних й більш високих ступенів просторових похідних від температури й електрохімічного потенціалу. Таким чином, в (3) залишаться тільки лінійні доданки з квадратичними, кубічними і т.д. похідними по координатах вищих порядків.

Однак безпосередній розв'язок рівняння Больцмана й обчислення густин струму й потоку тепла для напівпровідників, що перебувають під впливом не дуже малих градієнтів температури [5-8], показало, що нелінійні й нелокальні члени в рівняннях для потоків мають однаковий порядок. Отже, принаймні, у прийнятій [5-8] моделі наявність нелінійних доданків автоматично викликає появу нелокальних членів і навпаки, наявність нелокальних доданків автоматично викликає появу нелінійних членів. В одновірній геометрії був отриманий розв'язок рівняння Больцмана за розсіювання електронів на акустичних фонах або іонізованих домішках двома методами: теорії збурювань і варіаційним [5-8]. Два методи дають можливість одержати вирази для щільності струму й щільності потоку тепла, які мають однакову структуру.

Якщо обмежитися звичайними лінійними й локальними складовими і першими нелінійними й нелокальними членами, то рівняння для густини струму для одномірної задачі можна представити у вигляді

$$j = -\sigma \frac{d\mu}{dx} - \sigma\alpha \frac{dT}{dx} + a_1 \left(\frac{dT}{dx}\right)^3 + a_2 \left(\frac{dT}{dx}\right)^2 \frac{d\mu}{dx} + a_3 \frac{dT}{dx} \left(\frac{d\mu}{dx}\right)^2 + a_4 \left(\frac{d\mu}{dx}\right)^3 + a_5 \frac{d^2T}{dx^2} \frac{dT}{dx} + a_6 \frac{d^2T}{dx^2} \frac{d\mu}{dx} + a_7 \frac{dT}{dx} \frac{d^2\mu}{dx^2} + a_8 \frac{d^2\mu}{dx^2} \frac{d\mu}{dx} + a_9 \frac{d^3T}{dx^3} + a_{10} \frac{d^3\mu}{dx^3}, \quad (4)$$

де σ й α – відомі коефіцієнти електропровідності й термоЕРС (в анізотропному випадку – тензори другого рангу), a_k – кінетичні коефіцієнти, що характеризують нелінійні й нелокальні явища. Аналітичні вирази для коефіцієнтів a_k для різних випадків наведено в [6, 7].

Перший рядок у рівнянні (4) відповідає звичайному узагальненому закону Ома, який у векторному вигляді має вигляд

$$\vec{j}^{(o)} = \hat{\sigma} \vec{E} - \hat{\sigma} \hat{\alpha} \vec{\nabla} T, \quad (5)$$

де $\vec{E} = \frac{1}{e} \nabla \mu$ - узагальнена напруженість електричного поля.

Відзначимо, що в рівняння (4) увійшли не квадратичні, а тільки кубічні комбінації похідних від температури й електрохімічного потенціалу, а також увійшли не другі, а треті похідні від температури й електрохімічного потенціалу по координаті. Це пов'язане з вимогами симетрії – заміна в одномірному або ізотропному випадку напрямку градієнта температури або напруженості електричного поля не повинні призводити до зміни величини густини струму або потоку тепла. Разом з тим, у випадку зразка, що не має центру інверсії, у рівняння типу (4) повинні ввійти й квадратичні члени. Ця обставина приводить до появи цілого ряду нових нелінійних і нелокальних явищ у зразках без центра інверсії. Навіть у кубічних кристалах можлива поява безлічі нових ефектів [9-11].

Рівняння (4) включає, крім лінійних і локальних, також нелінійні й нелокальні члени, тобто ми фактично маємо в (4) розкладання по малих параметрах. Фізично це означає, що кожна із двох довжин, а саме: характерна довжина зміни температури L_T й довжина нелокальності по температурі.

L_{Tloc}

$$L_T = T \left(\frac{dT}{dx}\right)^{-1}, \quad L_{Tloc} = T \left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)^{-1} \quad (6)$$

великі в порівнянні з довжиною остигання носіїв струму L_0 [6-8]

$$L_T \geq L_0, \quad L_{Tloc} \geq L_0. \quad (7)$$

Рівняння (4), записане для одномірної геометрії, у реальній тривимірній задачі у відповідне рівняння повинні ввійти також доданки, що містять усі, у тому числі перехресні похідні по різних координатах (2).

Отже, якщо характерні довжини (6) не дуже великі порівнянно з довжиною остигання носіїв заряду, то, як впливає з розв'язку рівняння Больцмана в одномірній моделі [5-8], у рівнянні (4) повинні міститися нелокальні члени. Для перевірки умов, за яких у реальній тривимірній моделі в напівпровідниках повинні почати проявлятися нелінійні (не нелокальні) явища, нами були виконані

розрахунки методом кінцевих елементів температурного поля для напівпровідникового контакту «конус-пластина» [12], які часто реалізуються в різних прикладних завданнях.

У даній роботі методом комп'ютерного моделювання досліджується можливість появи нелокальних термоелектричних явищ у реальній тривимірній геометрії. В якості геометричної моделі використовується структура «зрізаний конус – пластина» (рис.1). Така структура цікава з наступних причин: 1) вона добре моделює реальні контакти в об'ємних наноструктурних і композитних матеріалах [13]; 2) вона добре описує контакти часток у технології іскрового плазмового спікання (SPS-метод), перспективного для створення ефективних термоелектричних наноматеріалів [14]; 3) така структура використовується в термоелементах «з холодними контактами», що мають високу термоелектричну добротність [15].

Нехай нагрівання контакту «зрізаний конус – пластина» здійснюється за допомогою тепла Джоуля, а для створення електричного струму між основою конуса й нижньою частиною пластини (рис.1) прикладається електрична напруга.

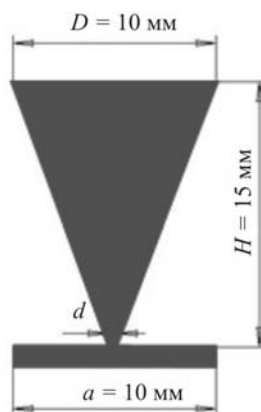


Рис. 1. Геометрія моделі.

Основні рівняння задачі – це рівняння балансу енергії

$$\operatorname{div}(-\kappa \vec{\nabla} T) = Q \quad (8)$$

і рівняння неперервності для струму

$$\operatorname{div}(\sigma \vec{E}) = 0, \quad (9)$$

де Q – потужність джерела тепла (тепло Джоуля).

Обрані наступні граничні умови: бічні поверхні конуса й пластини тепло- і електроізоляовані, температури основи конуса й зовнішнього торця пластини термостатовані за однакової температури T_0 і між ними підтримується постійна електрична напруга U_0 , в області контакту проводиться зшивка по температурі й тепловому потоку. Такий вид граничних умов відповідає, наприклад, ситуації, за якої виникає ефект Бенедикса [6-8].

За допомогою програмного пакета Comsol Multiphysics були розраховані й візуалізовані розподіли температурного поля й градієнта температур. Для визначеності розглядався зразок з n -Ge з параметрами $k = 60.2$ Вт/(м·К), $\sigma = 10$ См/м. Температура $T_0 = 300$ К, напруга U_0 приймалися значеннями: 50, 75, 100, 125 і 130 В. Були використані геометричні розміри $D = 10$ мм, $H = 15$ мм, $a = 10$ мм (рис.1).

Результати обчислень представлені на рис. 2 – 3.

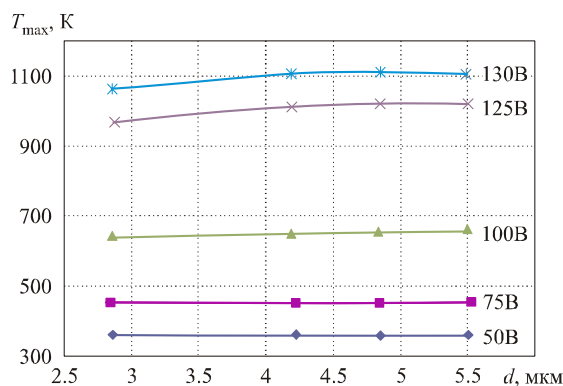


Рис. 2. Залежність максимальної температури в точці контакту від діаметра площини контакту.

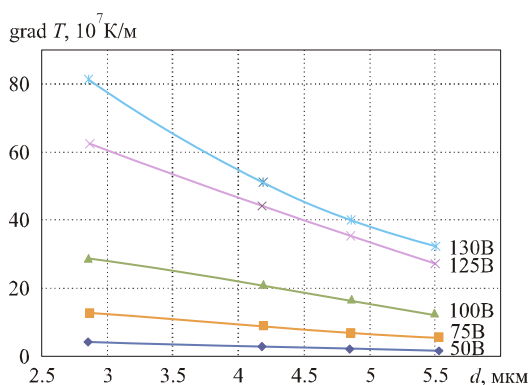


Рис. 3. Залежність градієнта температури в точці контакту від діаметра площини контакту.

Обчислення показали, що оскільки геометричні розміри D , H , і a великі в порівнянні з діаметром перешийка d (рис.1), ці розміри не впливають на температурне поле в області контакту.

З рис. 2 видно, що максимальна температура в області контакту практично не залежить від діаметра перешийка за фіксованої напруги. Зі збільшенням напруги вона збільшується, і в даній моделі за напруги 130 В максимальна температура контакту стає порівнянною з температурою плавлення германію ($T_{пл}=937^{\circ}\text{C}$). Градієнт температури, природно, зменшується зі збільшенням діаметра площини контакту й росте зі збільшенням прикладеної напруги (рис.3).

Знаючи градієнт температури, можна визначити характерну довжину її зміни L_T і довжину нелокальності температури L_{Tloc} ; ці результати представлені на рис. 4 – 5.

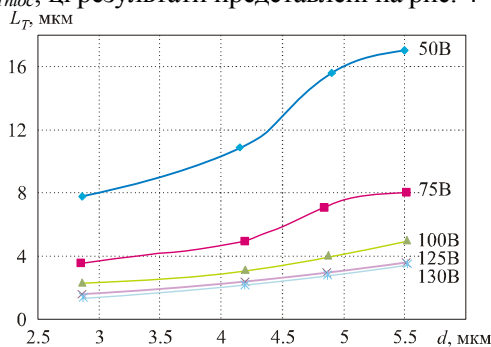


Рис. 4. Залежність характерної довжини зміни температури від діаметра площини контакту.

З рис. 4 видно, що найменше значення L_T у розглянутій моделі досягається за мінімального діаметра контакту $d=2,8$ мкм і змінюється від 1,3 мкм до 7,8 мкм, у той час як довжина остигання для $n\text{-Ge}$ $L_o=1,7$ мкм [8]. Це означає, що довжина остигання й характерна довжина зміни температури цілком порівнянні. Тобто в розглянутих умовах процеси переносу тепла й електричного заряду стають нелінійними. Тепер нерівність – $L_o \ll L_T$ не виконується, і ми не маємо право використовувати звичайні лінійні рівняння переносу, такі як узагальнені закони Ома й Фур'є [12].

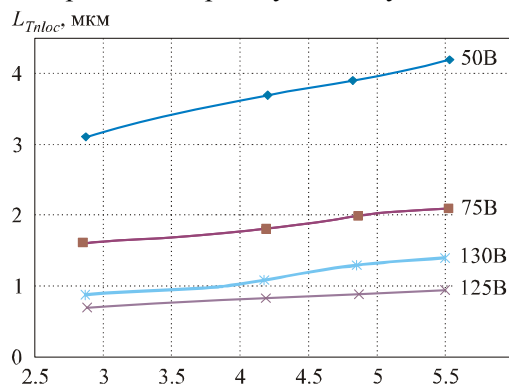


Рис. 5. Залежність довжини нелокальності температури від діаметра площини контакту.

Важливу роль нелокальності ілюструє рис. 5. Ми бачимо, що мінімальні значення довжини нелокальності L_{Tnloc} досягаються також при мінімальному діаметрі контакту $d=2.8$ мкм і становлять (0.7 – 0.9) мкм, тобто в 2 – 7 раз менше, чим довжина нелінійності L_T за тих самих умов. Таким чином, комп'ютерне моделювання підтверджує висновки теорії в одномірній моделі [5-8], що наявність нелінійних явищ переносу автоматично викликає появу нелокальних явищ і навпаки, наявність нелокальних доданків автоматично викликає появу нелінійних членів. Більше того, нелокальні явища можуть відіграти навіть важливішу роль, як у розглянутому випадку, коли виконується нерівність

$$L_{Tnloc} < L_T \quad (10)$$

Нерівність (10) означає, що можливі ситуації, коли ще можна зневажити нелінійними явищами ($L_o \ll L_T$), але вже треба брати до уваги нелокальні ефекти ($L_{Tnloc} \sim L_T$). Взагалі в кожному конкретному випадку необхідно перевіряти, яка відносна роль нелінійних і нелокальних явищ за допомогою, наприклад, комп'ютерного моделювання.

Відзначимо наступну обставину. У даній моделі ми обчислювали тільки температурне поле і не цікавилися електричним полем, що виникає у зразку. У термоелектричних задачах наявність температурного поля викликає появу відповідного електричного (термоелектричного) поля. І загалом кажучи, крім довжин нелінійності й нелокальності, пов'язаних з температурою (5), слід розглядати й аналогічні довжини нелінійності й нелокальності, пов'язані з електрохімічним потенціалом. Але якщо ми обмежуємося термоелектричними завданнями, то відповідно до формули Зеебека, характерні довжини нелінійності й нелокальності, пов'язані відповідно з температурою й з електрохімічним потенціалом, повинні бути одного порядку [7]. Тому для оцінок нам досить обмежитися наведеним підходом. Звичайно, для коректного обчислення кінетичних коефіцієнтів з врахуванням нелінійних і нелокальних явищ слід розв'язувати самоузгоджену систему рівнянь, що складається з рівняння балансу енергії й рівняння неперервності для струму з урахуванням ефектів Зеебека й Пельтьє.

Як відомо, мезоскопічні й наноструктури є перспективними термоелектричними матеріалами. У таких матеріалах розміри неоднорідностей (наприклад, нанозерен) можуть виявитися порівнянними не тільки з характерною довжиною зміни температури, але й з довжиною нелокальності. Вплив нелокальних явищ на тепло- і електроперенос у напівпровідникових наноструктурах дотепер не досліджувався.

Література

1. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann Physical Kinetics. / B.V. Alexeev // Elsevier. 2004, 368 p.
2. Alexeev B.V. Generalized Quantum Hydrodynamics and Principles of Non-Local Physics. B.V. Alexeev // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, V. 3, No.2, 2008, pp. 143-158.
3. Alexeev B.V. Solution of the Dark Matter Problem in the Frame of the Non-Local Physics. / B.V. Alexeev // arXiv:1007.2800, 2012
4. Самойлович А.Г. Термоелектрические и термомагнитные методы превращения энергии (конспект лекций). / А.Г. Самойлович. Черновцы, 2006. 227 с.
5. Булат Л.П. Влияние градиента температуры на функцию распределения электронов в полупроводниках. / Л.П. Булат // ФТП, Т.7, Вып. 11. – 1977. – С.2181-2186.
6. Bulat L.P. Thermoelectricity under Large Temperature Gradients. / L.P. Bulat // Journal of Thermoelectricity. 1997. No. 4. P.3-34.
7. Анатычук Л.И. Полупроводники в экстремальных температурных условиях. Л.И. Анатычук, Л.П. Булат. Санкт-Петербург: Наука, 2001 – 224 с.
8. Anatyshuk L.I. Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients. In “Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials”. / L.I. Anatyshuk, L.P. Bulat // Ed. by D. M. Rowe. CRC Press, 2006, Chapter 3.
9. Bulat L.P. Sasaki phenomenon thermoelectric analogue and its application to thin film sensors. / L.P. Bulat, E.I. Demchishim // Int. Journ. of Electronics. - 1992.- V.73.- No 5.- P.881-882.
10. Bulat L.P. New nonlinear thermomagnetic effects in films and sensors based on these effects / L.P. Bulat, E.I. Demchishim // Int. Journ. of Electronics.- 1994.— V.76.— No 5.- P.805-808.
11. Anatyshuk L.I. New Nonlinear Thermoelectric, Heat-Conducting and Thermomagnetic Effects and their Classification. / L.I. Anatyshuk, L.P. Bulat // Journal of Thermoelectricity. 1998. No.1.- P.41 - 55.
12. Булат Л.П. О нелинейных термоелектрических явлениях. / Л.П. Булат, И.А. Нефедова // Вестник МАХ, 2012, № 6, с. 54-56.
13. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоелектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов. / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 3. С.452-458.
14. Structure and transport properties of bulk nano-thermoelectrics based on $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ fabricated by SPS method. L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karataev [etc] // Journal of Electronic Materials, 2013 (in press).
15. Enhanced thermoelectric cooling at cold junction interfaces. / U. Ghoshal, S. Ghoshal [etc] // Appl. Phys. Letters. 2002, V.80. No. 16. p. 3006-3008.

Надійшла до редакції 05.03.2013