

УДК 621.565.83

Булат Л.П., Нефедова И.А.



Булат Л.П.

Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет ИТМО
ул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург 191002,
Российская Федерация



Нефедова И.А.

**НЕЛОКАЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Обсуждается содержание понятия «нелокальность» в теории явлений переноса. Сопоставляются нелинейные и нелокальные явления в термоэлектричестве. Методом конечных элементов выполнен расчет характерной длины изменения температуры и длины нелокальности для полупроводникового контакта «конус-пластина». Показано, что, как правило, наличие нелинейных явлений вызывает нелокальные явления и наоборот.

Ключевые слова: нелокальные явления переноса, нелинейные явления переноса, термоэлектрические явления, полупроводники, твердые тела, метод конечных элементов.

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.

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

Традиционная теория явлений переноса в твердых телах, жидкостях и газах использует известное уравнение Больцмана, которое было получено еще в 1872 г. Практически всегда рассматриваются локальные решения этого уравнения. Строго говоря, классическое уравнение Больцмана имеет свою область применимости, и вопрос корректности локальных решений в каждом случае требует проверки и обоснования [1-3]. В монографии [1] и цикле работ (см., например [2, 3]) разработаны фундаментальные принципы обобщенной больцмановской газокинетической теории как части нелокальной физики. Установлено, что теория явлений переноса может быть рассмотрена в рамках объединенной теории, основанной на нелокальном описании [2]. Более того, обобщенная нелокальная квантовая кинетика и газогидродинамика применима к математическому моделированию широчайшего класса объектов – от галактик до атомов [2, 3]. Значительное количество прикладных задач может быть рассмотрено с помощью обобщенной больцмановской нелокальной теории переноса, начиная с исследования различных турбулентных течений, применения обобщенной квантовой механики и квантовой гидродинамики к анализу наноструктур до теории темной энергии и эволюции материи после Большого Взрыва [1-3].

В чем же состоит нелокальность явлений переноса в полупроводниках и вообще в твердых телах?

Пусть некоторая функция $f(x)$ и производная $\partial\phi(x)/\partial x$ связаны соотношением [4]

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

Зависимость (1) между $f(x)$ и $\partial\phi(x)/\partial x$ по определению является линейной, но не локальной, так как значение $f(x)$ в точке x зависит от значения производной $\partial\phi(x)/\partial x$ в других точках [4]. Ядро нелокальной связи $K(x-x')$ должно обладать свойством $K(x-x') \rightarrow 0$ при $x-x' \rightarrow \infty$.

Легко убедиться [4], что если ядро имеет дельтаобразный вид $K(x-x') = K_0\delta(x-x')$, то формула (1) преобразуется в $f(x) = -K_0 d\phi/dx$, т.е. зависимость приобретает локальный характер. Иными словами, если некоторая функция $f(x)$ зависит только от первой (первых) производных по координатам от другой функции, то функция $f(x)$ является локальной.

Как известно, в условиях термодинамического равновесия температура T и электрохимический потенциал $\mu = \mu_0 - e\phi$ в каждой точке образца постоянны (μ_0 и ϕ – соответственно химический и электрический потенциалы, e – заряд электрона). Если же эти условия не выполняются, то нижеприведенные пространственные производные от температуры и электрохимического потенциала должны быть отличными от нуля [4]:

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

Конечно, ненулевыми могут быть и производные по координатам более высоких порядков. Векторы плотности тока и потока тепла

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

должны быть функциями производных от температуры и химического потенциала по координатам [4]:

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

где многоточия в скобках означают совокупность пространственных производных (2).

В лекциях А.Г. Самойловича [4] сделано предположение, что при малых отклонениях от термодинамического равновесия выражения для плотностей тока и потока тепла (3) будут содержать только линейные слагаемые и не будут включать квадратичные, кубические и более высокие степени пространственных производных от температуры и электрохимического потенциала. Таким образом, в (3) останутся только линейные слагаемые с квадратичными, кубическими и т.д. производными по координатам высших порядков.

Однако непосредственное решение уравнения Больцмана и вычисление плотностей тока и потока тепла для полупроводников, находящихся под воздействием не очень малых градиентов температуры [5-8], показало, что нелинейные и нелокальные члены в уравнениях для потоков имеют одинаковый порядок. Следовательно, по крайней мере, в принятой в [5-8] модели, наличие нелинейных слагаемых автоматически вызывает появление нелокальных

членов и наоборот – наличие нелокальных слагаемых автоматически вызывает появление нелинейных членов. В одномерной геометрии было получено решение уравнения Больцмана при рассеянии электронов на акустических фонах или ионизированных примесях двумя методами: теории возмущений и вариационным [5-8]. Оба метода позволяют получить выражения для плотности тока и плотности потока тепла, которое имеет одинаковую структуру. Если ограничиться обычными линейными и локальными слагаемыми и первыми нелинейными и нелокальными членами, то уравнение для плотности тока для одномерной задачи можно представить в виде

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

где σ и α – известные коэффициенты электропроводности и термоЭДС (в анизотропном случае – тензоры второго ранга), a_k – кинетические коэффициенты, характеризующие нелинейные и нелокальные явления. Аналитические выражения для коэффициентов a_k для различных случаев приведены в [6, 7].

Первая строка в уравнении (4) соответствует обычному обобщенному закону Ома, который в векторном виде имеет вид

$$\vec{j}^{(0)} = \hat{\sigma} \vec{E} - \hat{\sigma} \hat{\alpha} \nabla T, \quad (5)$$

где $\vec{E} = \frac{1}{e} \nabla \mu$ – обобщенная напряженность электрического поля.

Отметим, что в уравнение (4) вошли не квадратичные, а только кубические комбинации производных от температуры и электрохимического потенциала, а также вошли не вторые, а третьи производные от температуры и электрохимического потенциала по координате. Это связано с требованиями симметрии – замена в одномерном или изотропном случае направления градиента температуры или напряженности электрического поля не должны приводить к изменению величины плотности тока или потока тепла. Вместе с тем, в случае образца, не имеющего центра инверсии, в уравнение типа (4) должны войти и квадратичные члены. Это обстоятельство приводит к появлению целого ряда новых нелинейных и нелокальных явлений в образцах без центра инверсии. Даже в кубических кристаллах возможно появление множества новых эффектов [9-11].

Уравнение (4) включает кроме линейных и локальных, также нелинейные и нелокальные члены, т.е. мы фактически имеем в (4) разложение по малым параметрам. Физически это означает, что каждая из двух длин, а именно: характерная длина изменения температуры L_T и длина нелокальности по температуре L_{Tloc}

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

велики по сравнению с длиной остывания носителей тока L_0 [6-8]

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

Уравнение (4) записано для одномерной геометрии. В реальной трехмерной задаче в соответствующее уравнение должны войти также слагаемые, содержащие все, в том числе и перекрестные производные по разным координатам (2).

Итак, если характерные длины (6) не очень велики по сравнению с длиной остывания носителей заряда, то, как следует из решения уравнения Больцмана в одномерной модели [5-8], в уравнении (4) должны содержаться нелокальные члены. Для проверки условий, при которых в реальной трехмерной модели в полупроводниках должны начать проявляться нелинейные (не нелокальные) явления, нами был выполнен расчет методом конечных элементов температурного поля для полупроводникового контакта «конус-пластина» [12], который часто реализуется в различных прикладных задачах.

В настоящей работе методом компьютерного моделирования исследуется возможность появления нелокальных термоэлектрических явлений в реальной трехмерной геометрии. В качестве геометрической модели используется структура «усеченный конус – пластина» (рис. 1). Такая структура интересна по следующим причинам: 1) она хорошо моделирует реальные контакты в объемных наноструктурных и композитных материалах [13]; 2) она хорошо описывает контакты частиц в технологии искрового плазменного спекания (SPS-метод), перспективного для создания эффективных термоэлектрических наноматериалов [14]; 3) такая структура используется в термоэлементах «с холодными контактами», имеющими высокую термоэлектрическую добротность [15].

Пусть нагрев контакта «усеченный конус – пластина» осуществляется с помощью тепла Джоуля, а для создания электрического тока между основанием конуса и нижней частью пластины (рис. 1) прикладывается электрическое напряжение.

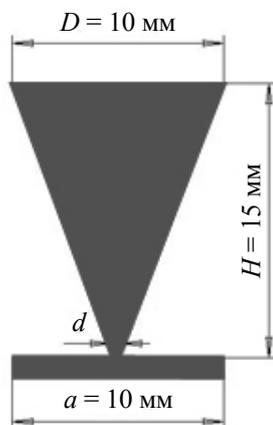


Рис. 1. Геометрия модели.

Основные уравнения задачи – это уравнение баланса энергии

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

и уравнение непрерывности для тока

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

где Q – мощность источника тепла (тепло Джоуля).

Выбраны следующие граничные условия: боковые поверхности конуса и пластины тепло- и электроизолированы, температуры основания конуса и внешнего торца пластины

термостатированы при одинаковой температуре T_0 и между ними поддерживается постоянное электрическое напряжение U_0 , в области контакта производится «сшивка» по температуре и тепловому потоку. Такой вид граничных условий соответствует, например, ситуации, при которой возникает эффект Бенедикса [6-8].

С помощью программного пакета Comsol Multiphysics были рассчитаны и визуализированы распределение температурного поля и градиента температур. Для определенности рассматривался образец из n -Ge с параметрами $k = 60.2$ Вт/(м·К), $\sigma = 10$ См/м. Температура $T_0 = 300$ К, напряжение U_0 задавалось значениями: 50, 75, 100, 125 и 130 В. Были использованы геометрические размеры $D = 10$ мм, $H = 15$ мм, $a = 10$ мм (рис. 1).

Результаты вычислений представлены на рис. 2 – 3.

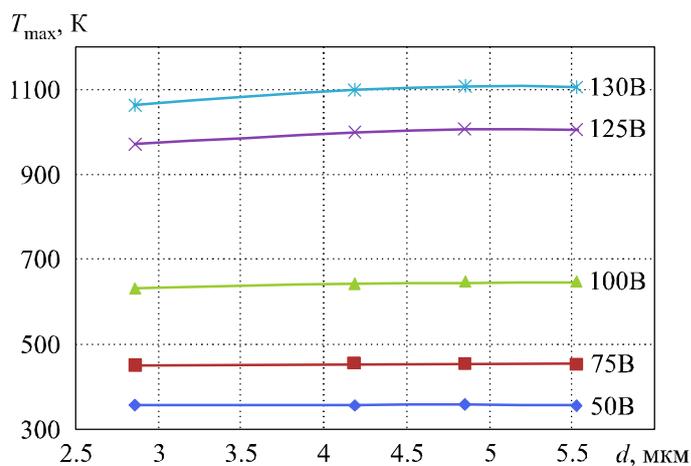


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры в точке контакта от диаметра плоскости контакта.

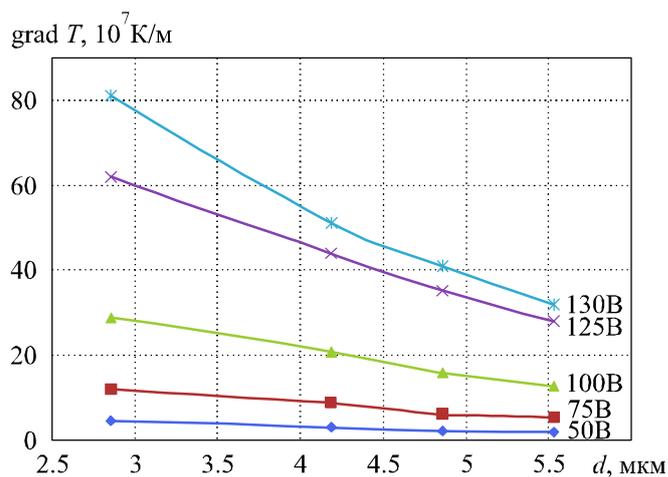


Рис. 3. Зависимость градиента температуры в точке контакта от диаметра плоскости контакта.

Вычисления показали, что поскольку геометрические размеры D , H и a велики по сравнению с диаметром перешейка d (рис. 1), эти размеры не оказывают влияния на температурное поле в области контакта.

Из рис. 2 видно, что максимальная температура в области контакта практически не зависит от диаметра перешейка при фиксированном напряжении. С увеличением напряжения она увеличивается, и в данной модели при напряжении 130 В максимальная температура

контакта становится соизмеримой с температурой плавления германия ($T_{пл} = 937 \text{ }^\circ\text{C}$). Градиент температуры, естественно, уменьшается с увеличением диаметра плоскости контакта и растет с увеличением приложенного напряжения (рис. 3).

Зная градиент температуры, можно определить характерную длину ее изменения L_T и длину нелокальности температуры L_{Tloc} ; эти результаты представлены на рис. 4 – 5.

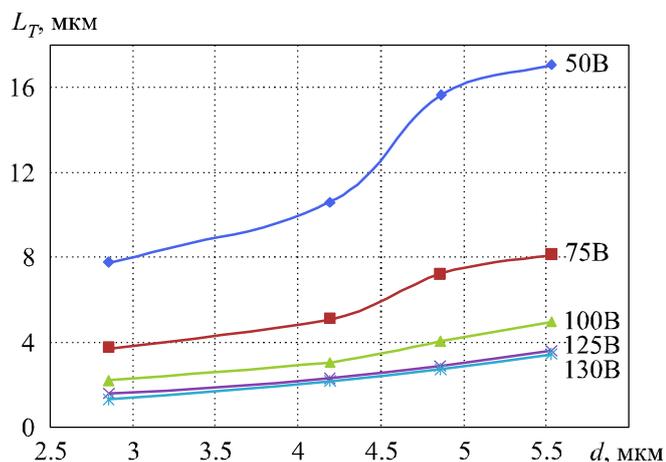


Рис. 4. Зависимость характерной длины изменения температуры от диаметра плоскости контакта.

Из рис. 4 видно, что наименьшее значение L_T в рассматриваемой модели достигается при минимальном диаметре контакта $d = 2.8 \text{ мкм}$ и изменяется от 1.3 мкм до 7.8 мкм, в то время как длина остывания для $n\text{-Ge}$ $L_o = 1.7 \text{ мкм}$ [8]. Это означает, что длина остывания и характерная длина изменения температуры вполне сопоставимы. То есть, в рассматриваемых условиях процессы переноса тепла и электрического заряда становятся нелинейными. Теперь неравенство $L_o \ll L_T$ не выполняется, и использование обычных линейных уравнений переноса, таких как обобщенные законы Ома и Фурье, неправомерно [12].

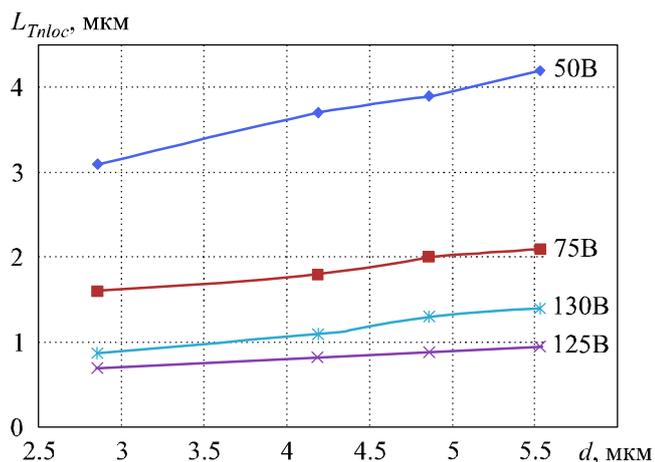


Рис. 5. Зависимость длины нелокальности температуры от диаметра плоскости контакта.

Важную роль нелокальности иллюстрирует рис. 5. Видно, что наименьшие значения длины нелокальности L_{Tloc} достигаются также при минимальном диаметре контакта $d = 2.8 \text{ мкм}$ и составляют 0.7 – 0.9 мкм, т.е. в 2 – 7 раз меньше, чем длина нелинейности L_T при тех же условиях. Таким образом, компьютерное моделирование подтверждает выводы теории в

одномерной модели [5-8], что наличие нелинейных явлений переноса автоматически вызывает появление нелокальных явлений и наоборот – наличие нелокальных слагаемых автоматически вызывает появление нелинейных членов. Более того, нелокальные явления могут играть даже более важную роль, как в рассматриваемом случае, когда выполняется неравенство

$$L_{Tloc} < L_T. \quad (10)$$

Неравенство (10) означает, что возможны ситуации, когда еще можно пренебречь нелинейными явлениями ($L_0 \ll L_T$), но уже надо принимать во внимание нелокальные эффекты ($L_{Tloc} \sim L_T$). Вообще в каждом конкретном случае необходимо проверять какова относительная роль нелинейных и нелокальных явлений с помощью, например, компьютерного моделирования.

Отметим следующее обстоятельство. В данной модели мы вычисляли только температурное поле, и не интересовались электрическим полем, возникающим в образце. В термоэлектрических задачах наличие температурного поля вызывает появление соответствующего электрического (термоэлектрического) поля. И вообще говоря, кроме длин нелинейности и нелокальности, связанных с температурой (5), следует рассматривать и аналогичные длины нелинейности и нелокальности, связанные с электрохимическим потенциалом. Но если мы ограничиваемся термоэлектрическими задачами, то, в соответствии с формулой Зеебека, характерные длины нелинейности и нелокальности, связанные соответственно с температурой и с электрохимическим потенциалом, должны быть одного порядка [7]. Поэтому для оценок нам достаточно ограничиться приведенным подходом. Конечно, для корректного вычисления кинетических коэффициентов с учетом нелинейных и нелокальных явлений следует решать самосогласованную систему уравнений, состоящую из уравнения баланса энергии и уравнения непрерывности для тока с учетом эффектов Зеебека и Пельтье.

Как известно, мезоскопические и наноструктуры являются перспективными термоэлектрическими материалами. В таких материалах размеры неоднородностей (например, нанозерен) могут оказаться соизмеримыми не только с характерной длиной изменения температуры, но и с длиной нелокальности. Влияние нелокальных явлений на тепло- и электроперенос в полупроводниковых наноструктурах до настоящего времени не исследовалось.

Литература

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. – 2008. – V. 3, No. 2. – 143 – 158 pp.
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. Термоэлектрические 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. – 1977. – Т. 7, Вып. 11. – С. 2181 – 2186.
6. Bulat L.P. Thermoelectricity under Large Temperature Gradients / L.P. Bulat // Journal of Thermoelectricity. – 1997. – No. 4. – 3 – 34 pp.
7. Анатычук Л.И. Полупроводники в экстремальных температурных условиях / Л.И. Анатычук, Л.П. Булат. – Санкт-Петербург: Наука, 2001. – 224 с.

8. Anatyчук L.I. Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients. In "Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials". Ed. by D.M. Rowe. / L.I. Anatyчук, L.P. Bulat. – 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. Demchishin // Int. Journ. of Electronics. – 1992. – V. 73, No 5. – 881 – 882 pp.
10. Bulat L.P. New nonlinear thermomagnetic effects in films and sensors based on these effects / L.P. Bulat, E.I. Demchishin // Int. Journ. of Electronics. – 1994. – V. 76, No 5. – 805 – 808 pp.
11. Anatyчук L.I. New Nonlinear Thermoelectric, Heat-Conducting and Thermomagnetic Effects and their Classification / L.I. Anatyчук, L.P. Bulat // Journal of Thermoelectricity. – 1998. – No. 1. – 41 – 55 pp.
12. Булат Л.П. О нелинейных термоэлектрических явлениях / Л.П. Булат, И.А. Нефедова // Вестник МАХ. – 2012. – № 6. – С. 54 – 56.
13. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин // ФТТ. – 2010. – Т. 52, Вып. 3. – С. 452 – 458.
14. Structure and transport properties of bulk nano-thermoelectrics based on $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ fabricated by SPS method / L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karatayev [et al] // Journal of Electronic Materials. – 2013 (in press).
15. Enhanced thermoelectric cooling at cold junction interfaces / U. Ghoshal, S. Ghoshal, C. McDowell [et al] // Appl. Phys. Letters. – 2002. – V. 80, No. 16. – 3006 – 3008 pp.

Поступила в редакцию 05.03.2013.