

Кругляк Ю.А.



Кругляк Ю.А.

Факультет информационных технологий,
Одесский государственный экологический университет,
ул. Львовская, 15, Одесса, 65016, Украина

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНЦЕПЦИИ «СНИЗУ – ВВЕРХ»

Термоэлектрические явления Зеебека и Пельтье, показатели качества термоэлектрических устройств и материалов, баллистический и диффузионный транспорт фононов и их роль в теплопроводности обсуждаются на основе концепции «снизу – вверх» современной нанoeлектроники.

Ключевые слова: нанoeлектроника, микроэлектроника, моды проводимости электронов, моды проводимости фононов, эффект Зеебека, эффект Пельтье, показатель качества ZT , оптимизация термоэлектриков.

Thermoelectric phenomena of Seebeck and Peltier, quality indices of thermoelectric devices and materials and thermoelectric optimization, ballistic and diffusive transport of phonons and its role in the thermal conductivity are discussed in the frame of the «bottom – up» approach of modern nanoelectronics.

Key words: nanoelectronics, microelectronics, electron conductivity modes, phonon conductivity modes, Seebeck effect, Peltier effect, power factor, ZT product, thermoelectric optimization.

Введение

Преыдушие публикации [1, 2] посвящены современной модели Ландауэра-Датты-Лундстрoма (ЛДЛ) переноса электронов и тепла [3 – 7], эффективной как в нано, так и в макромасштабе для 1D, 2D и 3D резисторов в баллистическом, квази-баллистическом и диффузионном режиме линейного отклика при разности напряжения и температуры устройства. Успех транспортной модели ЛДЛ связан, прежде всего, с применением концепции «снизу – вверх» для обсуждения различных тем в электронике, в отличие от традиционной концепции «сверху – вниз» [8 – 11].

Сегодня мы стремимся открыть новые перспективы в университетской и инженерном образовании для решения задач современной нанотехнологии. Шестидесять лет назад с подобной проблемой столкнулась электроника в связи с появлением транзистора, которая была успешно решена: подготовлено поколение физиков и инженеров, готовых возглавить современную электронную промышленность.

Сегодня мы стоим перед необходимостью аналогичной революции в образовании и научных исследованиях. С момента рождения физики твердого тела для описания материалов применяются средние параметры материала, например, подвижность или коэффициент оптического поглощения, которые затем используются как вводные параметры для моделей макроскопических устройств.

Концепция «сверху – вниз» широко применяется даже для современных наноструктурных материалов, но мы полагаем, что она уже не может адекватно решать задачи и отвечать возможностям сегодняшнего дня. Необходим комплексный подход, который внедряет новые способы мышления, появляющиеся в результате современных исследований в области нанонауки, непосредственно в модели, используемые для неравновесных проблем, такие как нанотранзисторы, устройства преобразования энергии и биосенсоры. Такая новая концепция «снизу – вверх» электронных устройств и материалов весьма успешно демонстрируется Сетью вычислительных нанотехнологий в университете Пурдю, США [12].

В данной работе мы рассмотрим термоэлектрические явления на основе концепции «снизу – вверх» после прослушивания курса лекций «Основы наноэлектроники: базовые концепции», прочитанных профессором Supriyo Datta в 2012 [13].

Измерения проводимости сами по себе не несут никакой информации о природе проводимости в проводнике. В замкнутой цепи электроны всегда движутся от отрицательно заряженного контакта через проводник к положительно заряженному контакту, какая бы ни была физико-химическая природа проводника. Это верно для любых проводников и поэтому измерения проводимости ничего не говорят нам о самом проводнике.

С другой стороны, термоэлектрические явления, под которыми понимается генерация тока за счет разности температур на контактах проводника, предоставляют возможность судить о физической природе проводимости. Простейшим примером могут служить *n*- и *p*-проводники. В *n*-проводниках электроны движутся от горячего контакта через проводник к холодному, а в *p*-проводниках направление движения электронов обратное. Почему?

Часто объясняют таким образом, что в *p*-проводниках носители тока (так называемые «дырки») заряжены противоположно заряду электронов, которые движутся в *n*-проводниках. Однако подобное объяснение нельзя признать удовлетворительным, поскольку в реальности движутся только электроны с отрицательным зарядом. «Дырки» же являются, в лучшем случае, концептуальным понятием, а измеряемые на практике эффекты не должны зависеть от субъективных, хотя и очень удобных, договоренностей.

Различия между *n*- и *p*-проводниками лучше всего объясняет концепция «снизу-вверх» [13 – 17]. В *n*-проводниках плотность состояний $D(E)$ восходящая с ростом энергии E , а в *p*-проводниках – нисходящая с ростом E . В *n*-проводниках

электрохимический потенциал E_F находится вблизи дна энергетической зоны, а в p -проводниках – вблизи вершины зоны. В последнем случае электроны движутся вблизи вершины энергетической зоны, и отслеживать удобно пустые состояния выше E_F , а не занятые состояния ниже E_F . Эти пустые состояния называют дырками, и поскольку в этих состояниях нет электронов, ведут они себя как положительно заряженные объекты.

Объяснение различия между n - и p -проводниками не требует никаких новых принципов или допущений кроме тех, которые мы уже обсуждали [1, 2], а именно: электрический ток порождается различием между фермиевскими функциями на контактах проводника $f_1(E) - f_2(E)$.

Известно еще одно важное физическое явление, называемое эффектом Холла, которое изменяет знак n - и p -проводников. Эффектом Холла часто объясняют отрицательно заряженные электроны и положительно заряженные «дырки». Однако эффект Холла имеет совсем другое происхождение, связанное с отрицательной массой, обусловленной соотношением $E(p)$ в p -проводниках, которое направлено вниз [18]. Термоэлектрическим же явлениям не требуется проводник, чтобы иметь соотношение $E(p)$. Даже маленькие молекулы обнаруживают заметные термоэлектрические эффекты [19 – 21]. Молекулярные переходы весьма перспективны для эффективного термоэлектрического преобразования энергии с высоким выходом мощности.

Для объяснения различий между n - и p -проводниками в рамках концепции «снизу-вверх», напомним уже хорошо известное выражение для тока через упругий резистор (32) в [14]:

$$I = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) (f_1(E) - f_2(E)), \quad (1)$$

где $G(E)$ – проводимость. Если ранее [14] различие между фермиевскими функциями порождалось различием между электрохимическими потенциалами при одинаковой температуре контактов, то с таким же успехом это различие может порождаться различием в температуре контактов, поскольку фермиевские функции зависят как от E_F , так и от T , а именно:

$$f_1(E) = 1 / (e^{(E-E_{F1})/kT_1} + 1) \quad (2a)$$

и

$$f_2(E) = 1 / (e^{(E-E_{F2})/kT_2} + 1). \quad (2б)$$

Почему же при различии температур контактов движение тока противоположное в n - и p -проводниках? Причина кроется в поведении разности фермиевских функций горячего и холодного контактов (рис. 1).

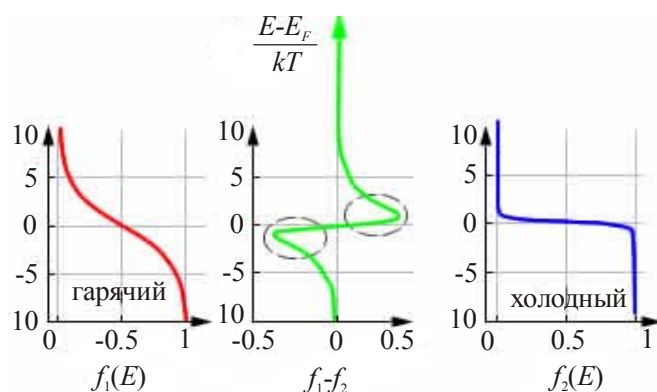


Рис. 1. Два контакта, горячий и холодный, с одним и тем же значением E_F : разность фермиевских функций положительна для $E > E_F$ и отрицательна для $E < E_F$.

В канале n -типа проводимость $G(E)$ – возрастающая функция энергии, так что в суммарном токе доминируют состояния с $E > E_F$, электроны движутся от левого контакта к правому, от горячего к холодному (рис. 2). В p -каналах ситуация противоположная. Проводимость $G(E)$ – убывающая функция энергии, так что в суммарном токе доминируют состояния с $E < E_F$, электроны движутся от правого контакта к левому, от холодного к горячему (рис. 2).

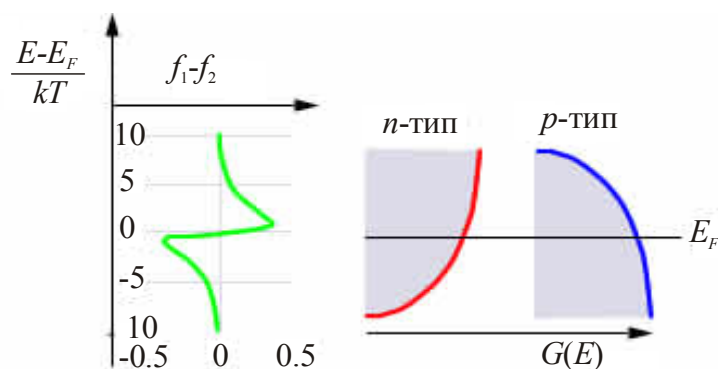


Рис. 2. Для n -проводников ток для $E > E_F$ доминирует над током для $E < E_F$, а для p -проводников наоборот – ток для $E < E_F$ доминирует над током для $E > E_F$.

Следовательно, электроны движутся от горячего к холодному в резисторе n -типа, но от холодного к горячему в канале p -типа. Именно это объяснение различного поведения материалов n - и p -типа в концепции «снизу – вверх» применяется в транспортной модели ЛДЛ [22, 23].

Коэффициент Зеебека

Для вычисления тока за счет различия в температуре контактов можно воспользоваться формулой (1) напрямую, не вводя никаких упрощений. Однако в случае небольших различий в температуре контактов, как это уже было продемонстрировано для случая небольшой разницы между электрохимическими потенциалами в [1, 7, 14, 15], что

соответствует низкому порогу или режиму линейного отклика, можно воспользоваться разложением разности фермиевских функций в (1) в ряд Тейлора и ограничиться линейным членом. Тогда можно записать

$$I = G(V_1 - V_2) + G_S(T_1 - T_2). \quad (3)$$

Отсюда видно, что электроны движутся от горячего контакта через *n*-проводник к холодному контакту, а в *p*-проводниках – наоборот. Перепишем (3) иначе

$$\Delta V = \frac{I}{G} + \left(-\frac{G_S}{G} \right) \Delta T, \quad (4)$$

где V_1 и V_2 определены как E_{F_1}/q и E_{F_2}/q , а проводимость G дается выражением [1]

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E_F} \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) G(E), \quad (5)$$

тогда как зеебековская проводимость

$$G_S = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_{F_0}}{qT} G(E). \quad (6)$$

Коэффициент Зеебека S определяется как отношение этих двух проводимостей:

$$S = -G_S/G. \quad (7)$$

Уравнение (6) математически выражает тот факт, что состояния с энергией большей и меньшей электрохимического потенциала, дают вклад с разными знаками в термоэлектрический коэффициент Зеебека S . Из этого же уравнения ясно, что при подборе материала с наилучшим коэффициентом Зеебека следует выбирать такой материал, в котором вся плотность состояний сосредоточена по одну сторону от электрохимического потенциала E_{F_0} , поскольку даже небольшая часть состояний по другую сторону от E_{F_0} лишь ухудшит коэффициент Зеебека.

Соотношения (3) и (4) можно проиллюстрировать двумя электрическими цепями (рис. 3): короткозамкнутой с током

$$I_{sc} = G_S(T_1 - T_2) \quad (8)$$

и незамкнутой, которая обычно используется в термоэлектрических измерениях и дает напряжение

$$V_{oc} = -\frac{I_{sc}}{G} = -\frac{G_S}{G}(T_1 - T_2). \quad (9)$$

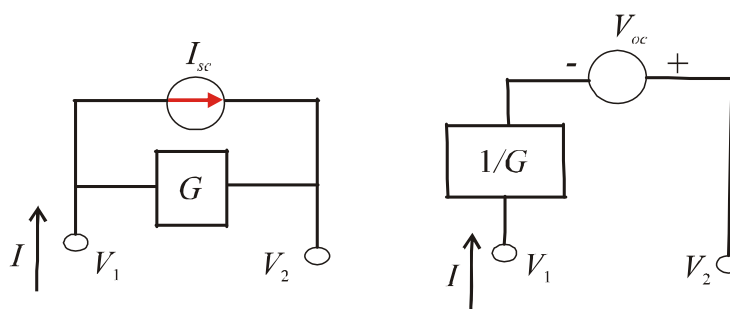


Рис. 3. Короткозамкнутая (sc) и незамкнутая (oc) цепи, иллюстрирующие уравнения (3) и (4). Для направления тока (потока электронов) и знака напряжения используются естественные условия, которые противоположны обычно принятым.

К примеру, для n -проводников зеебековская проводимость положительна, так что напряжение V_{oc} отрицательное, если $T_1 > T_2$. Это означает, что контакт с более высокой температурой заряжен отрицательно (положительно в общепринятом смысле). По договоренности, коэффициент Зеебека

$$S \equiv \frac{V_{oc}}{T_1 - T_2} = -\frac{G_s}{G}. \quad (10)$$

Показатели качества термоэлектрических устройств и материалов

Термоэлектрический эффект в прикладном отношении интересен тем, что избыточное тепло может быть конвертировано в электрический ток [24]. Максимальная мощность P генерируется тогда, когда нагрузочное сопротивление $R_L = 1/G$, а именно:

$$P_{max} = V_{oc}^2 G / 4 = S^2 G (T_1 - T_2)^2 / 4, \quad (11)$$

где $S^2 G$ известен как силовой коэффициент и является одним из стандартных показателей эффективности термоэлектрических материалов.

Отношение максимальной генерируемой мощности к мощности внешнего источника называют энергетической эффективностью устройства

$$\eta \equiv \frac{P_{max}}{G_K (T_1 - T_2)} = \frac{S^2 G T}{G_K} \frac{T_1 - T_2}{4T}, \quad (12)$$

где G_K – теплопроводность материала, а T – средняя температура $(T_1 + T_2)/2$. Стандартный показатель качества термоэлектрического материала ZT пропорционален отношению $S^2 G$ к G_K :

$$ZT \equiv \frac{S^2 G T}{G_K} = \frac{S^2 \sigma T}{k}, \quad (13)$$

где удельная теплопроводность k связана с теплопроводностью G_K материала проводника

$$G_K = k A / L \quad (14)$$

так же, как проводимость связана с удельной проводимостью через длину проводника L и площадь его поперечного сечения A . Закон Фурье для теплопроводности, аналог закона Ома для электропроводности, в случае применения к нанорезисторам, нуждается в такой же коррекции ($L \Rightarrow L + \lambda$), как и закон Ома [7, 14].

Электрическая проводимость определяется исключительно переносом электронов. Теплопроводность включает также существенную фононную составляющую, которая является доминирующей. Она будет рассмотрена несколько позже. Сейчас рассмотрим перенос тепла только электронами.

Перенос тепла

До сих пор при обсуждении термоэлектрических явлений проводимость материала могла быть произвольной $G(E)$. Модель упругого резистора [14, 15] привлекательна тем, что моды проводимости при разных энергиях проводят электроны в параллельном режиме, так что можно рассмотреть проводимость при некотором одном значении энергии, а затем просуммировать по всему спектру энергий. Рассмотрим небольшой промежуток энергии между значениями энергии E и $E + dE$, расположенный как выше значения электрохимического потенциала E_{F_0} (моды n -типа), так и ниже его (моды p -типа) (рис. 4). Как уже упоминалось выше, вклады этих двух разных типов мод в зеебековскую проводимость противоположны по знаку.

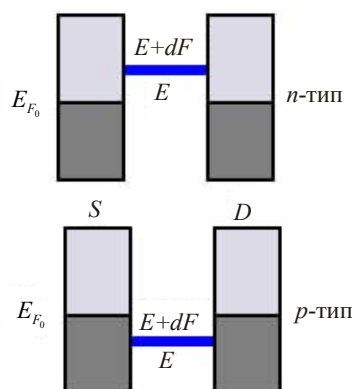


Рис. 4. Простейшая одномодовая проводимость $G(E)$ с каналом проводимости между энергиями E и $E + dE$ ($dE \ll kT$) выше (канал n -типа) и ниже (канал p -типа) значения электрохимического потенциала.

В упругом резисторе при прохождении тока джоулево тепло I^2R диссипирует на контактах проводника с истоком S и стоком D [14, 15]. В системах n - и p -типа на рис. 4 тепло на контактах не выделяется, поскольку тока в каналах нет (одинаковые электрохимические потенциалы на истоке и стоке). Рассмотрим ситуацию на рис. 5 с разными электрохимическими потенциалами на истоке и стоке, что соответствует, например, контакту двух разных металлов. Каждый раз, когда электрон переносится с

источка на сток по каналу n -типа, исток охлаждается, а сток нагревается, а по каналу p -типа наоборот – исток нагревается, а сток охлаждается (эффект Пельтье), однако, каждый раз суммарный эффект равен $E_{F_1} - E_{F_2} = qV$ с выделением джоулева тепла.

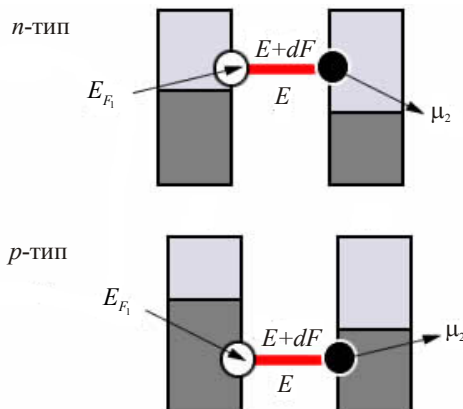


Рис. 5. Контакт двух металлов с разными значениями электрохимических потенциалов (эффект Пельтье).

Зарядовый ток I дается выражением (1). Помня о том, что в окне $E_{F_1} - E_{F_2}$ электрон теряет энергию $E - E_{F_1}$ на истоке и набирает энергию $E - E_{F_2}$ на стоке, выпишем термоэлектрические вклады термотокков отдельно для истока и стока:

$$I_{Q_1} = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{E - E_{F_1}}{q} G(E) (f_1(E) - f_2(E)) \quad (15)$$

и

$$I_{Q_2} = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{E_{F_2} - E}{q} G(E) (f_1(E) - f_2(E)). \quad (16)$$

Энергия, извлекаемая из внешнего источника напряжения

$$I_{ext} = \frac{E_{F_1} - E_{F_2}}{q} I = VI, \quad (17)$$

так что закон сохранения энергии соблюдается:

$$I_{Q_1} + I_{Q_2} + I_{ext} = 0. \quad (18)$$

Линейный отклик

Линеаризуем уравнения (15) и (16) точно так же, как было получено уравнение (3) из уравнения (1) и получим

$$I_Q = G_p(V_1 - V_2) + G_Q(T_1 - T_2), \quad (19)$$

где

$$G_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_{F_0}}{q} G(E) \quad (20)$$

и

$$G_Q = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{(E - E_{F_0})^2}{q^2 T} G(E) \quad (21)$$

представляют собой стандартные выражения для термоэлектрических коэффициентов, которые обычно получают путем применения таких изоциренных подходов как техника транспортного уравнения Больцмана [5] или формализма Кубо [6]. Речь пока идет об электронных вкладах в термоэлектрические коэффициенты.

Следует иметь в виду, что величина G_Q не является теплопроводностью G_K материала проводника, обычно используемой в стандартном показателе качества ZT (13). Одна из причин этого, как уже упоминалось, состоит в том, что в теплопроводности G_K есть фононный вклад, который пока что не учитывался нами. Но есть еще одна, совершенно другая причина.

Величина G_K определяется как теплопроводность резистора в условиях незамкнутой электрической цепи ($I = 0$)

$$G_K = \left(\frac{\partial I_Q}{\partial (T_1 - T_2)} \right)_{I=0}, \quad (22)$$

тогда как величина G_Q – это теплопроводность резистора в условиях короткозамкнутой цепи ($V = 0$; $V_1 = V_2$)

$$G_Q = \left(\frac{\partial I_Q}{\partial (T_1 - T_2)} \right)_{V_1=V_2}. \quad (23)$$

Можно, однако, переписать уравнения (3) и (19) таким образом, чтобы выделить коэффициенты, обычно измеряемые в условиях разомкнутой цепи, а именно:

$$(V_1 - V_2) = \frac{1}{G} I - \frac{G_S}{G} (T_1 - T_2), \quad (24)$$

$$I_Q = \frac{G_P}{G} I + \left(G_Q - \frac{G_P G_S}{G} \right) (T_1 - T_2) \quad (25)$$

имея, конечно, в виду, что V и I – это напряжение E_F/q и ток, отличающиеся по знаку от общепринятых значений, где G_S/G – коэффициент Зеебека (10), коэффициент Пельтье

$$\Pi = -G_P/G \quad (26)$$

и теплопроводность

$$G_K = G_Q - G_P G_S / G. \quad (27)$$

Если обратиться к уравнениям (6) и (20), коэффициенты Зеебека и Пельтье в уравнениях (24) и (25) оказываются связанными соотношением Кельвина

$$\Pi = TS, \quad (28)$$

которое является частным случаем фундаментальных соотношений Онзагера [27].

Дельта-термоэлектрик

Полезно рассмотреть так называемый дельта-термоэлектрик, который считается гипотетическим материалом с узким каналом проводимости при энергии ε шириной $\Delta\varepsilon \ll kT$, и рассчитать его термоэлектрические коэффициенты (рис. 6).

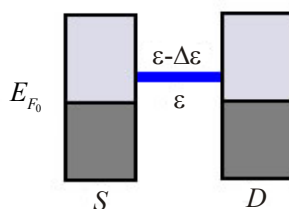


Рис. 6. Модель дельта-термоэлектрика.

Выпишем ранее уже полученные термоэлектрические коэффициенты:

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) G(E), \quad G_S = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_{F_0}}{qT} G(E),$$

$$G_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_{F_0}}{q} G(E), \quad G_Q = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{(E - E_{F_0})^2}{q^2 T} G(E).$$

Проводимость $G(E)$ в подынтегральном выражении отлична от нуля в очень узкой области энергии, а множители $(E - E_{F_0})$ практически постоянны и могут быть вынесены из-под знака интеграла, что дает

$$G = G(\varepsilon) \Delta\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)_{E=\varepsilon}, \quad (29)$$

$$G_S = \frac{\varepsilon - E_{F_0}}{qT} G, \quad (30)$$

$$G_P = \frac{\varepsilon - E_{F_0}}{q} G, \quad (31)$$

$$G_Q = \frac{(\varepsilon - E_{F_0})^2}{q^2 T} G. \quad (32)$$

Из уравнений (24) и (25) легко получаются термоэлектрические коэффициенты для дельта-термоэлектрика:

$$S = -\frac{G_S}{G} = -\frac{\varepsilon - E_{F_0}}{qT}, \quad (33)$$

$$\Pi = -\frac{G_P}{G} = -\frac{\varepsilon - E_{F_0}}{q}, \quad (34)$$

$$G_K = G_0 - \frac{G_P G_S}{G} = 0. \quad (35)$$

Нулевая теплопроводность G_K для дельта-термоэлектрика заслуживает обсуждения. Однако сначала обсудим физический смысл коэффициентов Зеебека (33) и Пельтье (34) для дельта-термоэлектрика. Коэффициент Зеебека (33) – это напряжение в незамкнутой цепи, обеспечивающее нулевой ток. Дельта-термоэлектрик проводит только при энергии $E = \varepsilon$. Чтобы тока не было, фермиевские функции при этой энергии должны быть одинаковы: $f_1(\varepsilon) = f_2(\varepsilon)$, что в свою очередь дает

$$\frac{\varepsilon - E_{F_1}}{kT_1} = \frac{\varepsilon - E_{F_2}}{kT_2} = \frac{(\varepsilon - E_{F_1}) - (\varepsilon - E_{F_2})}{k(T_1 - T_2)} = -\frac{E_{F_1} - E_{F_2}}{k(T_1 - T_2)}. \quad (36)$$

Поскольку коэффициент Зеебека при нулевом токе

$$S = \frac{(E_{F_1} - E_{F_2})/q}{T_1 - T_2}, \quad (I = 0) \quad (37)$$

окончательно получаем

$$S = -\frac{\varepsilon - E_{F_1}}{qT_1} = -\frac{\varepsilon - E_{F_2}}{qT_2} = -\frac{\varepsilon - E_{F_0}}{qT}, \quad (38)$$

что согласуется с ранее полученным выражением (33).

Выражение (34) для коэффициента Пельтье дельта-термоэлектрика также легко понять, если помнить, что каждый электрон в дельта-термоэлектрике переносит тепло $\varepsilon - E_{F_0}$, так что отношение перенесенного тепла к заряду электрона ($-q$) должно быть $(\varepsilon - E_{F_0})/(-q)$.

В итоге имеет место нулевая теплопроводность (35), что свидетельствует о том, что в дельта-термоэлектрике в условиях незамкнутой цепи (нет транспорта электронов) перенос тепла не происходит. Вроде бы так. Однако все же если нет электрического тока, может ли иметь место перенос тепла? Если бы модель дельта-термоэлектрика была достаточной для описания реального термоэлектрика, то не должен был бы наблюдаться перенос тепла в любом термоэлектрике.

Чтобы разобраться в этой ситуации, усложним модель и рассмотрим двухуровневый термоэлектрик с перепадом температур (рис. 7). В этом случае между двумя контактами с возникает разность потенциалов. Хотя суммарный ток нулевой, но индивидуальные токи отличны от нуля на разных уровнях. Они одинаковы по величине, но противоположны по направлению, так что суммарный ток равен нулю.

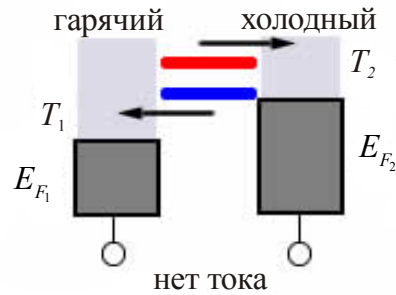


Рис. 7. Двухуровневый термоэлектрический материал с температурными перепадами в условиях разомкнутой цепи.

Однако потоки тепла на двух уровнях не компенсируют друг друга, поскольку по уровню с большей энергией переносится больше тепла, чем по уровню с меньшей энергией. Таким образом, нулевой электрический ток не означает нулевой перенос тепла в реальных термоэлектриках, разве что это имеет место лишь в дельта-термоэлектрике.

Поскольку дельта-термоэлектрик имеет нулевую теплопроводность, его показатель качества термоэлектрического материала ZT (13) должен быть очень большим с претензией на идеальный термоэлектрик. Как уже упоминалось выше, даже при нулевом переносе тепла электронами имеет место перенос тепла фононами, что не позволяет показателю качества термоэлектрика ZT принимать слишком большие значения. Роль фононов мы подробно рассмотрим позже.

Оптимизация силового коэффициента

Обсудим факторы, которые могли бы максимизировать силовой коэффициент S^2G в выражении (11) для максимальной мощности P_{max} . Если стремиться к максимально возможному коэффициенту Зеебека, то энергию ε в (33) нужно выбирать как можно дальше от химического потенциала E_{F_0} . Это, однако, приводит к неприемлемо низкому значению проводимости G (29), поскольку множитель $(-\partial f_0 / \partial E)$ затухает очень быстро при удалении энергии E от E_{F_0} [1, 7, 14].

Из уравнений (33) и (29) имеем

$$S^2G = G(\varepsilon) \Delta\varepsilon \left(\frac{\varepsilon - E_{F_0}}{qT} \right)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)_{E=\varepsilon} = G(\varepsilon) \frac{\Delta\varepsilon}{kT} \left(\frac{k}{q} \right)^2 x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}, \quad (39)$$

где $x \equiv (\varepsilon - E_{F_0})/kT$, а зависимость силового коэффициента от x дается функцией $F(x) = x^2 e^x / (e^x + 1)^2$, график которой представлен на рис. 8.

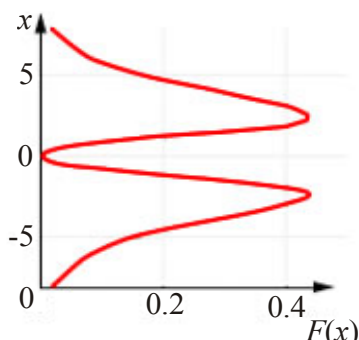


Рис. 8. График функции $F(x) = x^2 e^x / (e^x + 1)^2$.

Максимум функции $F(x)$ лежит при $x \sim \pm 2$, что указывает на то, что в идеальном случае энергия моды должна лежать выше или ниже значения электрохимического потенциала E_{F_0} на величину, равную примерно $2kT$. Соответствующие значения коэффициента Зеебека и силового коэффициента приблизительно равны

$$S \approx 2 \frac{k}{q}, \quad (40)$$

$$S^2 G \approx 0.5 \left(\frac{k}{q} \right)^2 G(\varepsilon) \frac{\Delta\varepsilon}{kT}. \quad (41)$$

Наилучшие термоэлектрики характеризуются коэффициентом Зеебека, не очень отличающимся от значения $2(k/q) = 170$ мкВ/К, ожидаемого из уравнения (40). Они обычно проектируются таким образом, чтобы электрохимический потенциал E_{F_0} находился чуть ниже зоны проводимости, так что произведение $G(E)$ и $(-\partial f_0/\partial E)$ выглядит как дельта-функция, центрированная при $E = \varepsilon$ и лежащая чуть выше дна зоны проводимости, как показано на рис. 9.

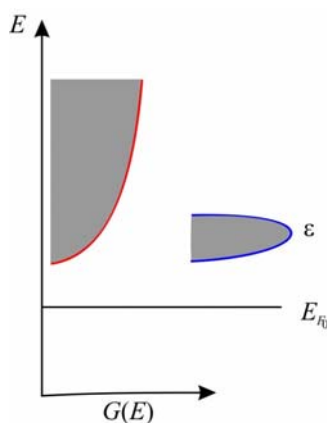


Рис. 9. К проектированию наилучших термоэлектриков.

Проблема, однако, в том, что при таком проектировании проводимость недостаточно высока, каковой она могла бы быть, если бы электрохимический потенциал E_{F_0} располагался повыше, что характерно для металлов. Однако металлы являются плохими термоэлектриками, потому что их коэффициенты Зеебека намного меньше k/q , поскольку их электрохимические потенциалы ближе к середине зоны, так что выше E_{F_0} находится приблизительно так же много состояний, как и ниже. По этой причине среди хороших термоэлектриков доминируют полупроводники, которые характеризуются самыми высокими значениями силовых коэффициентов. Вместе с тем силовой коэффициент определяет только числитель показателя качества термоэлектрика ZT (13). Как уже упоминалось, теплопроводность в знаменателе уравнения (13) существенно зависит от транспорта тепла фононами, физика которого весьма отличается от электронного транспорта.

Транспорт тепла фононами

Фононная составляющая, как хорошо известно, наряду с электронной составляющей, играет исключительно важную роль в формировании термических свойств материалов [24]. Не входя сколько-нибудь подробно в физику фононов [8 – 10, 28], покажем лишь, как легко модель упругого транспорта электронов [1, 14] может быть переписана применительно к фононам.

В отличие от электронов, которые подчиняются статистике Ферми, равновесное распределение фононов описывается функцией Бозе

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (42)$$

Полученное в [1, 14] выражение для электрического тока

$$I = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{el} (f_1(E) - f_2(E)), \quad (43)$$

где фермиевские функции (2) записаны для разности потенциалов на электродах $V = (E_{F_1} - E_{F_2})/q$ и для разных температур, M – число мод проводимости, L – длина резистора, λ – длина среднего свободного пробега, переписывается в фононный поток тепла

$$I_Q = \frac{1}{h} \int_0^{+\infty} d(\hbar\omega) \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{ph} \hbar\omega (n_1(\omega) - n_2(\omega)) \quad (44)$$

просто путем замены $q \rightarrow \hbar\omega$, фермиевских функций (2) на бозевские функции

$$n_1(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / kT_1) - 1}, \quad n_2(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / kT_2) - 1} \quad (45)$$

и нижнего предела интегрирования в (43) на нуль.

Стандартная линеаризация [1, 14] выраженная (44) дает

$$I_Q \approx G_K (T_1 - T_2), \quad (46)$$

где теплопроводность за счет фононов можно записать как

$$G_K = \frac{k^2 T}{h} \int_0^\infty dx \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x \equiv \frac{\hbar\omega}{kT}. \quad (47)$$

Отметим, что как модель упругого резистора для электронов не учитывает эффекты неупругого рассеяния мод проводимости, так и настоящая фононная модель не учитывает ангармоничность взаимодействия фононов, которая вынуждает фононы менять свою частоту [29]. В отличие от достаточно хорошо изученных устройств на баллистическом транспорте электронов, и поныне немного известно об устройствах на баллистическом транспорте фононов [30 – 32].

Баллистический транспорт фононов

Баллистическая фононная проводимость записывается обычно в форме, напоминающей уравнение Стефана-Больцмана для фотонов.

Из уравнения (47) для баллистической проводимости ($L \ll \lambda$), имеем

$$[G_K]_{bl} = \frac{k^2 T}{h} \int_0^\infty dx M_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (48)$$

Как для случая электронов [14], число мод для фононов:

$$M_{ph} = \frac{3\pi A}{\lambda_{ph}^2}, \quad (49)$$

где учтены три разрешенных направления поляризации фононов и

$$\lambda_{ph} = \frac{c_s}{\omega/2\pi}, \quad (50)$$

где c_s – скорость фононов, так что

$$M_{ph} = \frac{3\omega^2 A}{4\pi c_s^2} = \frac{3k^2 T^2 A}{4\pi \hbar^2 c_s^2} x^2, \quad (51)$$

и окончательно из (48) получаем

$$[G_k]_{bl} = \frac{3k^4 T^3}{8\pi^2 \hbar^3 c_s^2} \int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{\pi^2 k^4 T^3}{10\hbar^3 c_s^2}, \quad (52)$$

где интеграл слева равен $4\pi^4/15$. Теперь, из уравнения (46) для баллистического потока тепла имеем

$$[I_Q]_{bl} = \frac{\pi^2 k^4 T^3}{10\hbar^3 c_s^2} \Delta T, \quad (53)$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$, и поскольку $T^3 \Delta T = \Delta(T^4/4)$, окончательно

$$[I_Q]_{bl} = \frac{\pi^2 k^4}{40\hbar^3 c_s^2} (T_1^4 - T_2^4). \quad (54)$$

Аналогичный результат для фотонов известен как закон Стефана-Больцмана, отличающийся от баллистического потока фононов (54) коэффициентом $2/3$, поскольку в случае фотонов число разрешенных поляризаций давно двум.

Теперь вернемся к диффузионному транспорту фононов.

Теплопроводность

Фононная теплопроводность определяется уравнением (47) и связана обычным образом со своим удельным значением

$$G_k = \frac{\kappa A}{L + \lambda}, \quad (55)$$

Так что окончательно удельная фононная теплопроводность

$$\kappa = \frac{k^2 T}{h} \int_0^{+\infty} dx \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (56)$$

подобна удельной электронной проводимости [14]

$$\sigma = \frac{q^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{el} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}. \quad (57)$$

Функция уширения в электронных транспортных коэффициентах (формула (84) в [1])

$$F_T(x) \equiv \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (58)$$

отличается от аналогичной функции в фононных транспортных коэффициентах

$$F_T^{ph}(x) \equiv \frac{3}{\pi^2} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (59)$$

однако схожесть их налицо (рис. 2 в [1]). Так что, по крайней мере, качественно электропроводность и теплопроводность можно описывать схожим образом.

Так, если удельная электрическая проводимость для 3D-проводника дается выражением (уравнение (68) [14])

$$\sigma = \frac{q^2}{h} \left(\frac{M\lambda}{A} \right), \quad (60)$$

где коэффициент $q^2/h \approx 38$ мкСм – обратное значение фундаментальной константы Клитцинга (уравнение (106) [14]), то удельная теплопроводность имеет вид

$$\kappa_{ph} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{h} \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{ph}, \quad (61)$$

где коэффициент $(\pi^2/3)(k^2 T/h) \approx 325$ пВт/К с множителем $\pi^2/3$, обратным тому значению, которое необходимо для нормировки функции уширения для фононов, а число мод на единицу поперечного сечения проводника M/A и величина пробега λ оцениваются в зазоре частот $\hbar\omega$, равном приблизительно нескольким kT . Поляризационный g -фактор $g = 3$ предполагается включенным в значение числа мод M .

Для термоэлектрика с коэффициентом Зеебека $S \sim 2(k/q)$ и доминирующей фононной составляющей удельной теплопроводности (61) для показателя качества термоэлектрика ZT можно написать

$$ZT \approx 4 \frac{k^2 T}{q^2} \frac{\sigma}{k+k_{ph}} \approx 4 \frac{k^2 T}{q^2} \frac{\sigma}{k_{ph}} \quad (62)$$

или иначе, используя (60) и (61),

$$ZT \approx \frac{M\lambda / A}{(M\lambda / A)_{ph}}, \quad (63)$$

где опущен множитель $12/\pi^2 \sim 1$. Это полезное выражение свидетельствует о том, что как только термоэлектрик оптимизирован по коэффициенту Зеебека S , соответствующее ему значение ZT приближенно показывает отношение $M\lambda/A$ для электронов и фононов.

Выводы

В стремлении повысить коэффициент Зеебека S мы тем самым понижаем отношение M/A для электронов. С другой стороны, отношение M/A для фононов часто намного больше, а именно ~ 1 нм⁻², так что их отношение в уравнении (63) всего ~ 0.1 или даже меньше. Однако у электронов средняя длина пробега больше, благодаря чему в самых лучших термоэлектриках $ZT \sim 1$. В настоящее время представляется, что наиболее многообещающий путь по улучшению ZT заключается в подавлении средней длины

пробега для фононов, не затрагивая при этом поведение электронов (так называемые PGEC/Phonon Glass Electron Crystals) (материалы класса «фононное стекло-электронный кристалл») [33, 34]).

Уже длительное время не удается выйти на пределы $ZT \sim 1 - 3$. Эксперты утверждают, что термоэлектрики с $ZT \sim 4 - 10$ обеспечили бы существенный прогресс в решении прикладных задач. Перспективы, открывшиеся в связи с исследованиями графена, кратко рассмотрены в [35]. Надежды по-прежнему возлагают на наноструктурированные материалы. Так это или не так покажут только экспериментальные исследования.

Литература

1. Yu.A. Kruglyak. Electric current, thermocurrent, and heat flux in nano- and microelectronics: transport model // J. Thermoelectricity, N 6, p. 7 – 25, (2014).
2. Yu.A. Kruglyak Electric current, thermocurrent, and heat flux in nano- and microelectronics: selected topics // J. Thermoelectricity, N 6, p. 26 – 41, (2014).
3. R. Landauer, IBM J. Res. Dev. **1**, 223 (1957).
4. S. Datta, Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport (World Scientific, Singapore, 2012).
5. M. Lundstrom, J. Changwook, Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications (World Scientific, Singapore, 2013).
6. T.S. Fisher, Thermal Energy at the Nanoscale (World Scientific, Singapore, 2013).
7. Yuriy Kruglyak, J. Nanoscience, Vol. 2014, Art. ID 725420, 15 pp. (2014); DOI: 10.1155/2014/725420.
8. J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids (Cambridge University Press, Cambridge, 1964).
9. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (John Wiley and Sons, New York, 1971).
10. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia, 1976).
11. L.I. Anatyshuk, Thermoelectricity. V. 1. Physics of Thermoelectricity (Bookrek, Chernivtsi, 2009).
12. Network of Computational Nanotechnology: www.nanohub.org.
13. S. Datta, Fundamentals of Nanoelectronics – Basic Concepts: www.nanohub.org/courses/FoN1.
14. Yu.O. Kruglyak, N.Yu. Kruglyak, M.V. Strikha, Sensor Electronics Microsys. Techn. **9**: N 4, 5 (2012).
15. Yu.A. Kruglyak, P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, J. Nano- Electron. Phys. **5**: N 1, 01023 (2013).
16. Yu.A. Kruglyak, Physics in Higher Education, **19**: N 3, 99 (2013).
17. Yu.A. Kruglyak, N.E. Kruglyak, Visnyk Odessa State Environ. Univ. N 15, 213 (2013).
18. Yu.O. Kruglyak, M.V. Strikha, Sensor Electronics Microsys. Techn. **11**: N 1, 5 – 27 (2014).
19. K. Baheti, J.A. Malen, P. Doak et al, Nano Lett. **8**, 715 (2008).
20. J. Balachandran, P. Reddy, B.D. Dunietz et al, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 3825 (2013).

21. Y. Kim, W. Jeong, K. Kim et al, Nature Nanotech. **9**, 881 (2014).
22. Yu.A. Kruglyak. ScienceRise, **1**, N 2(6), 69 (2015).
23. Yu.A. Kruglyak. ScienceRise, **1**, N 2(6), 78 (2015).
24. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Анатычук Л.И. // Наукова думка, Киев, 1979.
25. F.W. Sears, G.L. Salinger, Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics (Addison-Wesley, Boston, 1975).
26. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957).
27. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
28. J.M. Ziman, Electrons and Phonons. The Theory of Transport Phenomena in Solids (Clarendon Press, Oxford, 1960).
29. P.E. Hopkins, J.C. Duda, P.M. Norris, J. Heat Transfer, **133**, 062401/1 – 11 (2011).
30. G. Chen, Phys. Rev. B, **57**, 14958 (1998).
31. H.-Y. Chiu, V.V. Deshpande, H.W. Postma et al, Phys. Rev. Lett. **95**, 226101 (2005).
32. N. Zuckerman, J.R. Lukes, Proc. ASME-JSME Thermal Eng. Summer Heat Transfer Conf. N 32674 (Vancouver, Canada, 2007).
33. G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt, Ann. Rev. Mater. Sci. **29**, 89 (1999).
34. Min Gao, D.M. Rowe, J. Mater. Sci. Lett. **18**, 1305 (1999).
35. Yu.O. Kruglyak, N.Yu. Kruglyak, M.V. Strikha, Sensor Electronics Microsys. Techn. **10**: N 4, 6 (2013).

Поступила в редакцию 25.09.2015.