

УДК 537



Бхаттачария С.

Бхаттачария С.<sup>1</sup>, доктор,  
 ассистент-профессор,  
 Голдсמיד Х. Дж.<sup>2</sup> доктор



Голдсמיד Х. Дж.

<sup>1</sup>Факультет физики и астрономии,  
 Институт наноматериалов Клемсона, Университет  
 Клемсона, шт. Южная Каролина, США,  
 e-mail: arao@g.clemson.edu;

<sup>2</sup>Школа физики, Университет Нового Южного Уэльса,  
 Сидней, Австралия,  
 e-mail: hjgoldsmid@bigpond.com

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ ЧЕРЕЗ МАКСИМАЛЬНОЕ СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭФФЕКТА ОХЛАЖДЕНИЯ ПЕЛЬТЬЕ

*Хорошо известно, что максимальное снижение температуры, которое может быть получено с помощью эффекта Пельтье, связано простым соотношением с добротностью  $Z$  термопары. Однако для хороших термоэлектрических материалов, у которых  $ZT$  порядка единицы или выше, такое снижение температуры  $\Delta T$  может быть очень большим, и трудно отнести измеренное значение к конкретной температуре. Это не проблема, если термопара состоит из полупроводника и металла, поскольку  $ZT$  и  $\Delta T_{\max}$  в этом случае намного меньше. Мы покажем, что измерение  $\Delta T_{\max}$  для пары полупроводник-металл может дать значение безразмерной добротности  $zT$  полупроводника. Мы также покажем, что существуют особенности в измерении  $\Delta T_{\max}$  для пары, в которой соотношение форм-факторов для двух ветвей очень далеко от оптимизированного. Библ. 5, рис. 2.*

**Ключевые слова:** термоэлектричество, охлаждение Пельтье, добротность, измерение.

### Введение

Давно известно, что добротность  $Z$  термопары связана простым соотношением с максимальным снижением температуры  $\Delta T_{\max}$ , которое может быть достигнуто с помощью эффекта Пельтье [1]. Это соотношение:

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z T_c^2, \quad (1)$$

где  $T_c$  – температура холодного спая. Однако, если  $ZT$  порядка единицы или выше,  $\Delta T_{\max}$  может быть выше 100 К, и трудно отнести  $Z$  к какой-либо конкретной температуре. Более того, добротность в данном уравнении касается термопары, тогда как нас обычно больше интересует добротность  $z$  самого материала. Здесь мы рассмотрим ситуацию, когда термопара состоит из полупроводника с высоким положительным или отрицательным коэффициентом Зеебека, соединенного с металлом, у которого коэффициент Зеебека близок к нулю.

## Принцип метода

Одна из наших целей в настоящей работе состоит в том, чтобы показать, что необходимость во второй ветви на самом деле дает преимущество при определении  $z$  материала. Предполагается, что вторая ветвь сделана из металла, для которого свойства переноса точно установлены. Добротность пары с оптимизированным отношением длины к ширине ветвей имеет вид

$$z = \frac{(\alpha_S - \alpha_M)^2}{\left\{(\lambda_S/\sigma_S)^{1/2} + (\lambda_M/\sigma_M)^{1/2}\right\}^2}. \quad (2)$$

Здесь  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\lambda$  – коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность, соответственно, а нижние индексы S и M относятся к полупроводниковым и металлическим ветвям пары. Для металлической ветви коэффициент Зеебека  $\alpha_M$  обычно близок к нулю, а  $\lambda_M/\sigma_M$  будет иметь значение, данное законом Видемана-Франца-Лоренца,  $(\pi^2/3)(k/e)^2T$ . Для большинства термоэлектрических материалов  $\lambda_S/\sigma_S$  будет не намного выше, чем значение Видемана-Франца-Лоренца, а  $Z$  будет порядка  $z_S/4$ , где

$$z_S = \frac{\alpha_S^2 \sigma_S}{\lambda_S}, \quad (3)$$

$z_S$  – добротность материала. Это означает, что если  $z_S T$  близко к единице,  $\Delta T_{\max}$  для пары полупроводник-металл будет, вероятно, меньше, чем 30 К. Таким образом, значение  $Z$ , полученное при измерении, будет характерно для довольно узкого температурного диапазона. Этот диапазон может быть дополнительно сужен, если форм-фактор для металлической ветви отклоняется от своего оптимального значения. Как правило,

$$z = \frac{(\alpha_S - \alpha_M)^2}{KR}, \quad (4)$$

где  $K = (\lambda_S A_S / L_S + \lambda_M A_M / L_M)$  и  $R = (\rho_S L_S / A_S + \rho_M L_M / A_M)$ .  $L$  означает длину,  $A$  – площадь поперечного сечения, а  $\rho$  – удельное сопротивление.

Понятно, что определение  $ZT$  не позволяет получить значение для  $z_S$  немедленно. Тем не менее, явным преимуществом метода  $\Delta T_{\max}$  является однозначное подтверждение любого высокого значения  $zT$ , на что указывают другие измерения. Значение  $\Delta T_{\max}$  не может быть большим, кроме случаев, когда добротность является высокой. С другой стороны, альтернативные методы нахождения термоэлектрических свойств часто приводят к чрезмерно оптимистичной величине добротности.

Например, предположим, что используется метод Хармана [2]. Согласно этому методу, электрическое сопротивление определяется в адиабатических и изотермических условиях. Соотношение этих сопротивлений должно быть равно  $(zT + 1)$ . Это, конечно, верно, если материал однородный, но может быть и ошибочно, если испытывается неоднородный образец [3]. В крайнем случае, предположим, что образец состоит из более или менее равных частей материала  $p$ - и  $n$ -типа, так что общий коэффициент Зеебека равен нулю. Тогда истинная

добротность, конечно, также будет равняться нулю, хотя конечная разность между изотермическими и адиабатическими сопротивлениями предполагает иное.

Используя метод  $\Delta T_{\max}$  добротность  $z_S$  и соотношение  $\sigma_S/\lambda_S$  для полупроводника можно определить из  $ZT$ , если известен коэффициент Зеебека  $\alpha_S$ . Следует отметить, что коэффициент Зеебека, вероятно, является самым простым из трех термоэлектрических параметров для определения, поскольку он не зависит от размеров образца [4].

Произведение  $KR$  имеет вид

$$KR = \left( \lambda_S \frac{A_S}{L_S} + \lambda_M \frac{A_M}{L_M} \right) \left( \frac{L_S}{\sigma_S A_S} + \frac{L_M}{\sigma_M A_M} \right), \quad (5)$$

что можно переписать как

$$KR = \frac{\lambda_S}{\sigma_S} + \frac{\lambda_M}{\sigma_M} + \frac{\lambda_S}{\sigma_M} F + \frac{\lambda_M}{\sigma_S} \frac{1}{F} \quad (6)$$

где  $F = A_S L_M / A_M L_S$ . Можно предположить, что  $\lambda_M$  и  $\sigma_M$  известны, а  $\sigma_S$  определяется отдельно, поэтому уравнение (6) позволяет нам связать  $\lambda_S$  с  $KR$ .

В качестве примера рассмотрим пару, состоящую из сплава теллурида висмута n-типа и чистого никеля. Мы используем данные для сплава теллурида висмута (exf8h-SPS) исходя из данных, приведенных в статье Puneet и др.[5]. Выбранными параметрами являются:

$(\alpha_S - \alpha_M) = -123$  мкВ/К,  $\sigma_S = 0.16 \cdot 10^6$  С/м,  $\lambda_S = 1.6$  Вт/м · К,  $\sigma_M = 14.6 \cdot 10^6$  С/м и  $\lambda_M = 94.1$  Вт/м · К.

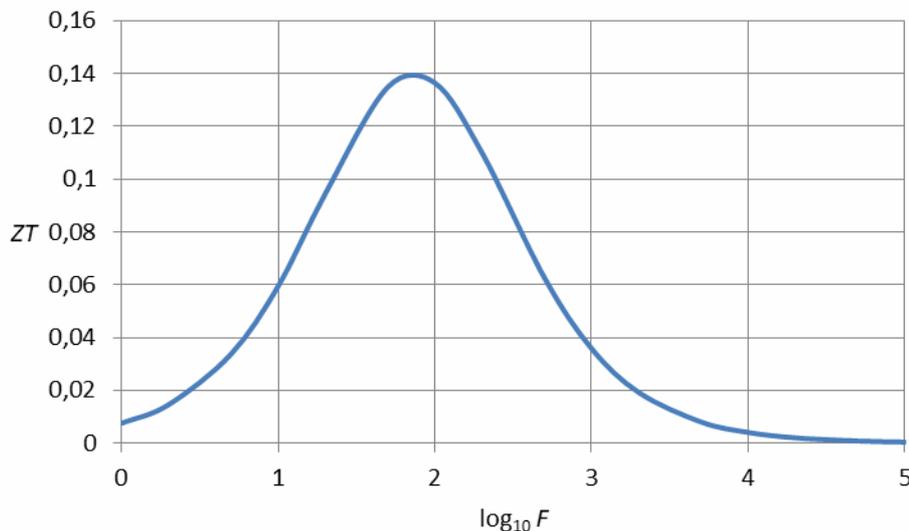


Рис. 1. График зависимости  $ZT$  от  $\log_{10} F$ , где  $F$ , соотношение форм-факторов, равно  $A_S L_M / A_M L_S$ . Полупроводниковая ветвь представляет собой сплав теллурида висмута n-типа, свойства которого близки к тем, которые описаны Puneet и др. [5]. Металлическая ветвь выполнена из никеля.

На рис. 1 показано изменение  $ZT$  в зависимости от  $F$  на протяжении 5 декад соотношения форм-фактора. Максимальное  $ZT$  около 0.14 имеет место при  $F$  около 70. При таком значении

$ZT$ ,  $\Delta T_{\max}$  при комнатной температуре равно около 21 К. Это все еще подразумевает некоторую неопределенность относительно температуры, для которой применимы результаты. При изменении  $F$  на порядок величины ниже или выше его оптимального значения,  $ZT$  снижается примерно до 0.04, а  $\Delta T_{\max}$  становится примерно 6°. Это достаточно много для точного измерения, но мало для четкого определения температуры измерения.

Как показано на рис. 1, термопара будет иметь самую высокую добротность, когда значение  $KR$  минимально, и это произойдет при  $F^2 = \lambda_M \sigma_M / \lambda_S \sigma_S$ . При этом значении  $F$

$$(KR)_{\min} = \left( \frac{\lambda_S^{1/2}}{\sigma_S^{1/2}} + \frac{\lambda_M^{1/2}}{\sigma_M^{1/2}} \right)^2, \quad (7)$$

Следует отметить, что оптимальное значение  $F$  можно рассчитать, если  $\Delta T_{\max}$  определяется с помощью как минимум трех разных соотношений форм-факторов.

### Неоптимизированное соотношение форм-факторов

Исследуем подробнее ситуацию, когда металлическая ветвь не оптимизирована и, в частности, рассмотрим эффект от изготовления либо очень короткой, либо очень длинной ветви. Это дает преимущество дополнительного снижения  $\Delta T_{\max}$  и, следовательно, данные можно отнести к еще более узкому температурному диапазону.

Предположим, что отношение длины к площади поперечного сечения для металлической ветви намного меньше, чем его оптимальное значение. Тогда  $K_M \gg K_S$  и  $R_S \gg R_M$ . Применяя это значение, получаем, что  $KR \approx K_M R_S$  и приближенное значение для  $ZT$  составляет  $\alpha^2 T / K_M R_S$ . Это позволяет оценить  $R_S$  и, следовательно, электропроводность полупроводника. Однако, вероятно, легче определить  $\sigma_S$  более непосредственно. В этой связи необходимо вспомнить, что падению напряжения на образце способствует термоЭДС, а также электрическое сопротивление. Вклад термоЭДС иногда устраняется за счет использования переменного тока, но мы полагаем, что лучшим методом может быть увеличение постоянного тока до тех пор, пока охлаждение Пельтье и нагрев Джоуля не уравновесят друг друга, а  $\Delta T$  станет равным нулю. Удивительно, но этот подход, похоже, широкого применения не нашел.

Если отношение длины к площади поперечного сечения для металлической ветви намного превышает оптимальное значение,  $ZT$  становится примерно равным  $\alpha^2 T / K_S R_M$ , позволяя нам оценить  $K_S$  и, следовательно, теплопроводность полупроводника.

Интересно рассмотреть выражение для  $KR$ , уравнение (6), когда  $F$  намного превышает оптимальное значение. Мы принимаем два разных приближения. В приближении #1 мы пренебрегаем всем, кроме наибольшего члена в выражении для  $KR$ , так что  $KR \approx \lambda_S A_S L_M / L_S \sigma_M A_M$ , позволяя оценить  $\lambda_S$ . Однако, как показано на рис. 2 (верхняя кривая), полученное значение  $ZT$  не особенно близко к истинному значению, если только  $F$  не будет хотя бы на два порядка больше величины оптимального значения. Когда  $F$  настолько велико,  $ZT$  слишком мало, чтобы его можно было точно определить.

В приближении #2 мы включаем два первых члена с правой стороны уравнения (6), но заменяем  $(\lambda_S / \sigma_S + \lambda_M / \sigma_M)$  на  $2 \lambda_M / \sigma_M$ , так что

$$KR = 2 \frac{\lambda_M}{\sigma_M} + \frac{\lambda_S}{\sigma_M} F \quad (8)$$

Нашей мотивацией будет то, что для хорошего термоэлектрического материала отношение теплопроводности к электропроводности вряд ли намного превышает значение Видемана-Франца. Кроме того, первые два члена в правой части уравнения (6) малы по сравнению с третьим членом. Нижняя кривая на рис. 2 показывает отношение  $ZT$  из данного приближения к его истинному значению. Это приближенное значение  $ZT$ , обозначенное  $Z_{\text{approx}}T$ , отличается не более чем на 3 % от истинного значения, когда  $F$  на порядок больше величины оптимального. Таким образом, уравнение (8) позволяет нам быстро определить теплопроводность полупроводника.

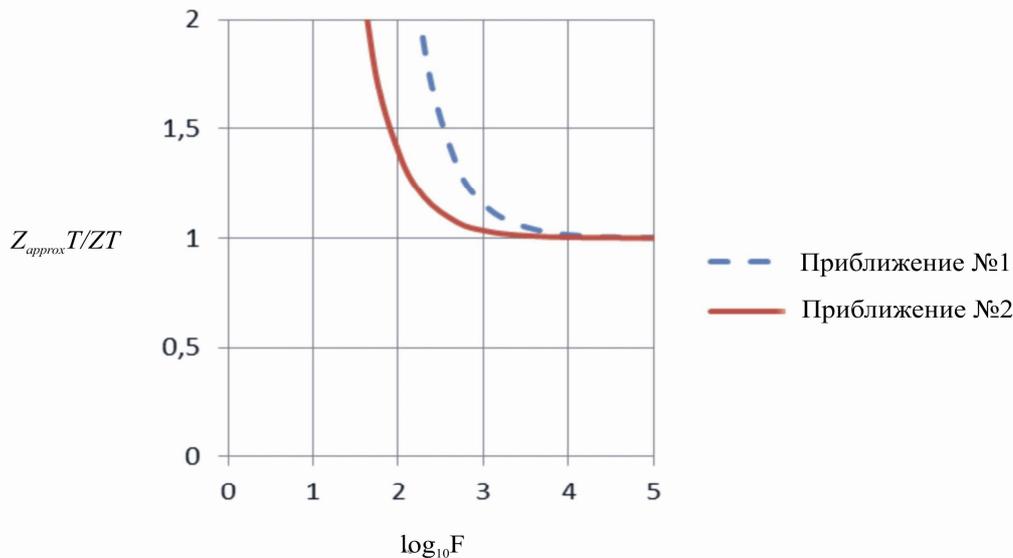


Рис. 2. График зависимости  $Z_{\text{approx}}T/ZT$  от  $\log_{10}F$ . В приближении #1,  $Z_{\text{approx}}T \approx \alpha^2 T/K_M R_S$ , а в приближении #2,  $Z_{\text{approx}}T \approx \alpha^2 T/K_M R_S + 2 \lambda_M/\sigma_M$ .

Наконец, необходимо отметить, что перенос тепла излучением или проводимостью вдоль электрических выводов не учитывался. Как и при других измерениях теплопроводности, величины потерь могут быть определены, если измерения проводятся на образцах различной длины и поперечного сечения.

## Выводы

Подводя итог, подчеркнем, что измерение максимального снижения температуры  $\Delta T_{\text{max}}$  есть неоспоримый способ подтверждения любой претензии на высокую добротность нового термоэлектрического материала. Значение  $\Delta T_{\text{max}}$  для пары на основе этого материала и металла существенно ниже, чем если бы отрицательная и положительные ветви были хорошими термоэлектрическими материалами. Следовательно, полученную добротность можно отнести к довольно узкому температурному диапазону. Кроме того, первые два члена в правой части уравнения (6) малы по сравнению с третьим членом. Показано, что при выборе трех различных форм-факторов для металлической ветви можно получить оптимальные размеры, позволяющие найти отношение электропроводности к теплопроводности в полупроводнике. Коэффициент Зеебека полупроводника определяется легко, поскольку он не зависит от размеров образца. Таким образом, можно получить добротность самого материала.

Мы показали, что целесообразно измерять максимальное снижение температуры  $\Delta T_{\max}$ , когда отношение длины к площади поперечного сечения для металлической ветви намного превышает оптимальное значение. Тогда  $\Delta T_{\max}$  можно снизить не более чем на несколько градусов, так что  $z_S T$  можно отнести к конкретной температуре.

Расчет  $z_S T$  требует знания электропроводности полупроводника. В принципе, ее можно найти из измерения  $\Delta T_{\max}$ , когда отношение длины к площади поперечного сечения для металлической ветви намного меньше, чем оптимальное значение. Однако, вероятно, удобнее определять электрическое сопротивление полупроводника непосредственно, используя ток, который достаточно велик, чтобы приравнять  $\Delta T$  к нулю.

## Литература

1. Ioffe, A. F. (1956). Semiconductor thermoelements and thermoelectric refrigeration. London: Infosearch.
2. Harman, T.C. (1958). Special techniques for measurement of thermoelectric properties. J. Appl. Phys., 29, 1373.
3. Goldsmid, H. J. (2006). Эксперименты по прямому измерению термоэлектрической фигуры достоинства. Термоэлектричество, 1, 5.
4. Goldsmid, H. J. (2016). Introduction to thermoelectricity. (2<sup>nd</sup> Ed.) Heidelberg: Springer.
5. Puneet, P., Podila, R., Karakaya, M., Zhu, S., He, J., Tritt, T. M., Dresselhaus, M. S., and Rao, A. M. (2013). Preferential scattering by interfacial charged defects for enhanced thermoelectric performance in few-layered n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. P. Sci. Reports, 3, 3212.

Поступила в редакцию 15.02.2018

**S. Bhattacharya**<sup>1</sup> *doctor,*  
*assistant professor,*  
**H. J. Goldsmid**<sup>2</sup>, *doctor*

<sup>1</sup> Department of Physics and Astronomy, Clemson Nanomaterials Institute, Clemson University, Clemson, SC, USA; e-mail: arao@g.clemson.edu;

<sup>2</sup> School of Physics, University of New South Wales, Sydney, Australia  
e-mail: hjgoldsmid@bigpond.com

## DETERMINATION OF THE THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT THROUGH THE MAXIMUM TEMPERATURE DEPRESSION USING THE PELTIER COOLING EFFECT

*It is well known that the maximum temperature depression that can be obtained by means of the Peltier effect is simply related to the figure of merit, Z, of a thermocouple. However, for good thermoelectric materials, with ZT of the order of unity or greater, this temperature depression, T, can be very large and it is difficult to assign the measurement to a particular temperature. This is less of a problem if the thermocouple consists of a semiconductor and a metal since ZT and T<sub>max</sub> are then much smaller. We show that the measurement of T<sub>max</sub> for a semiconductor-metal couple can yield a value for the*

*dimensionless figure of merit,  $T$ , of the semiconductor. We also show that there are attractive features in the measurement of  $T_{max}$  for a couple, in which the ratio of the form factors for the two branches is very far from optimised. Bibl. 5, Fig. 2.*

**Key words:** thermoelectricity; peltier cooling; figure of merit; measurement.

## References

1. Ioffe, A. F., *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Refrigeration*, London, Infosearch, (1956), p. 99.
2. Harman, T.C., “Special techniques for measurement of thermoelectric properties”, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1373 (1958).
3. Goldsmid, H. J., *J. Thermoelectricity*, “Experiments on the direct measurement of the thermoelectric figure of merit”, No. 1, 5 (2006).
4. Goldsmid, H. J., *Introduction to Thermoelectricity*, Second Edition, Heidelberg, Springer, (2016), p. 131.
5. Puneet, P., Podila, R., Karakaya, M., Zhu, S., He, J., Tritt, T. M., Dresselhaus, M. S., and Rao, A. M., “Preferential scattering by interfacial charged defects for enhanced thermoelectric performance in few-layered  $n$ -type  $Bi_2Te_3$ ”. *P. Sci. Reports*, **3**, 3212 (2013).

Submitted 15.02.2018