

01;05

Зависимость эффективности ветви термоэлемента от распределения концентрации носителей

© О.И. Марков

Орловский государственный университет,
302015 Орел, Россия
e-mail: Markov@e-mail.ru

(Поступило в Редакцию 20 апреля 2004 г.)

Получено численное решение одномерной граничной задачи по определению стационарного температурного поля ветви термоэлемента в режиме максимального перепада температур. Рассчитано распределение химического потенциала вдоль ветви термоэлемента. В расчете использовалась квантовая статистика носителей. Рассмотрены однородные и неоднородные ветви термоэлемента.

Сравнительно низкий уровень эффективности термоэлектрических охладителей сдерживает их увеличивающееся производство, поэтому одной из важнейших задач полупроводникового материаловедения является повышение термоэлектрической добротности. Оценки теоретических пределов термоэлектрической эффективности [1] показывают, что достигнутые сегодня практические результаты еще очень далеки от возможных наивысших значений. Однако и полученные эффективности термоэлектриков используются не в полной мере. Возможности применения термоэлектриков в охлаждающих устройствах определяются теми интервалами температуры, в которых они эксплуатируются. Это приводит к необходимости подбора материалов, обладающих наибольшей эффективностью в данных температурных условиях. Поэтому возникает необходимость оптимизации свойств термоэлектрика, но подходы к вопросу оптимизации могут быть разными. Данная работа посвящена проблеме оптимизации свойств термоэлектрика в рабочем интервале температур термоэлемента.

Как известно, основным критерием эффективности термоэлектрика является коэффициент термоэлектрической добротности [2]

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}, \quad (1)$$

где α — дифференциальная термоэдс, σ — электропроводность, χ — коэффициент теплопроводности.

Расчет величины Z в зависимости от температуры и концентрации носителей обычно делается в пренебрежении либо решеточной составляющей, либо электронной составляющей теплопроводности. В последнем случае для невырожденных носителей выражения для кинетических эффектов приобретают сравнительно простой аналитический вид и поэтому расчеты коэффициента термоэлектрической добротности проводятся практически до конца [2]. Однако это скорее оценка величины, чем ее расчет. Кроме того, следует иметь в виду, что для важнейших термоэлектриков в области максимальной эффективности имеет место слабое вырождение [3].

Определим оптимальное значение уровня химического потенциала, при котором достигается максимальная величина Z , для чего рассчитаем коэффициент термоэлектрической добротности однозонного полупроводника для случая носителей с промежуточным вырождением и квадратичным законом дисперсии. При температуре жидкого азота и выше даже в сильно легированных полупроводниках преобладает рассеяние носителей заряда на колебаниях кристаллической решетки. Поэтому ограничимся рассмотрением рассеяния носителей только на акустических фононах. Подвижность носителей заряда, теплопроводность решетки и параметр рассеяния принимаем не зависящими от концентрации носителей тока.

В однозонном приближении по формулам, приведенным в [4], вычисляются дифференциальная термоэдс

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left(\frac{F_2(\eta)}{F_1(\eta)} - \eta \right), \quad (2)$$

подвижность носителей

$$u = \frac{e \cdot \tau_0(T)}{m^*} \frac{F_1(\eta)}{F_{3/2}(\eta)}, \quad (3)$$

удельная электропроводность

$$\sigma = e \cdot n \cdot u, \quad (4)$$

коэффициент теплопроводности

$$\chi = \chi_{ph} + L \cdot \sigma \cdot T, \quad (5)$$

число Лоренца

$$L = \left(\frac{k}{e} \right)^2 \left[\frac{F_3(\eta)}{F_1(\eta)} - \left(\frac{F_2(\eta)}{F_1(\eta)} \right)^2 \right], \quad (6)$$

где

$$F_i(\eta) = \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) x^i dx$$

— интегралы Ферми [4], $f_0 = [1 + \exp(x - \eta)]^{-1}$ — равновесная функция распределения; величина эффективной массы носителей была выбрана равной $0.5m_0$.

Учтем решеточную составляющую теплопроводности в виде температурной зависимости

$$\chi_{ph} = \text{const}/T. \quad (7)$$

Абсолютные значения подвижности и решеточной теплопроводности выбраны достаточно близкими к лучшим термоэлектрикам, имеющим при комнатной температуре коэффициент термоэлектрической добротности около $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. При рассеянии на акустических фоновых зависимость подвижности носителей от эффективной массы и температуры имеет вид [4]

$$u \sim m^{*-5/2} \cdot T^{-3/2}. \quad (8)$$

Результаты численного подсчета коэффициента термоэлектрической добротности в зависимости от приведенного химического потенциала при температурах от 100 до 300 К представлены на рис. 1. Видно, что приведенный химический потенциал с ростом температуры опускается, достигая величины -0.87 при комнатной температуре. Рассчитанная таким образом величина приведенного химического потенциала обычно и принимается за оптимальную.

Однако следует всегда помнить, что коэффициент термоэлектрической добротности вводится для случая не зависящих от температуры кинетических коэффициентов [2] и для переменных коэффициентов перестает быть надежной характеристикой термоэлектрической эффективности. Поэтому для расчета эффективности ветви термоэлемента воспользуемся иным подходом. Температурное поле одномерной адиабатической изолированной однородной ветви термоэлемента в установившемся режиме с учетом эффекта Томсона описывается стационарным уравнением теплопроводности

$$\frac{d}{dx} \left(\chi \frac{dT}{dx} \right) + \frac{y^2}{\sigma} - yT \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dx} = 0 \quad (9)$$

с граничными условиями

$$\chi \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = \alpha y T \Big|_{x=0}, \quad T \Big|_{x=1} = T_1, \quad (10)$$

где $y = J \cdot l/S$, l — длина ветви, S — сечение ветви, J — ток ветви; коэффициенты α , σ , χ вычислялись по формулам (2), (4) и (5) соответственно.

Поскольку граничная задача (9,10) нелинейная, она решалась численными методами. Одновременно проводилась численная оптимизация по току и по концентрации носителей заряда. Для нахождения положения приведенного химического потенциала использовалось выражение для концентрации носителей [4]

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} (2m^*kT)^{3/2} F_{3/2}(\eta). \quad (11)$$

Интервал вариации приведенного химического потенциала составлял $-4 \div 2.5$.

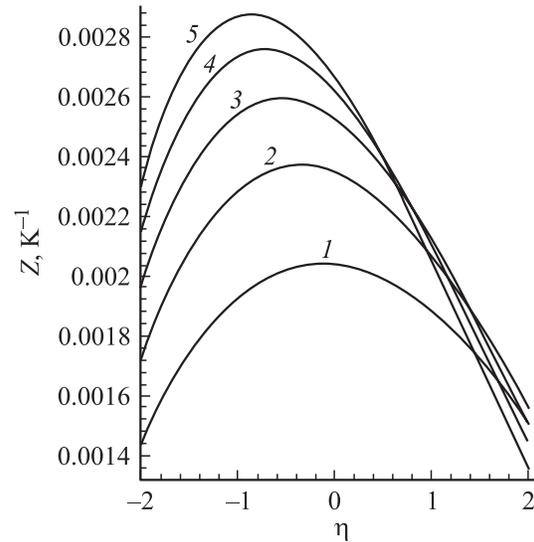


Рис. 1. Зависимость коэффициента термоэлектрической добротности от приведенного химического потенциала для различных температур (1 — 100, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250, 5 — 300 К).

Результаты расчета температурного поля и приведенного химического потенциала для ветви термоэлемента, работающей в режиме максимального перепада температуры, представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Представляет интерес сравнить оба подхода. Из сравнения рис. 1 и 3 легко видеть, что оптимальные величины приведенного химического потенциала, определяющие положение максимумов Z (рис. 1), даже не находятся в пределах интервала изменения приведенного химического потенциала вдоль ветви термоэлемента (рис. 3), хотя общая качественная тенденция роста приведенного химического потенциала с уменьшением температуры сохраняется той же. Отсюда можно заключить, что для оптимизации свойств ветви термоэлемента, предназначенного для работы в заданном температурном интервале, необходимо это сделать посредством оптимизации граничной задачи. Рис. 2 представляет графики распределения температуры вдоль ветви термоэлемента при оптимальных значениях приведенного тока в режиме максимального перепада температуры. Максимальное значение температуры достигается в этом режиме в точке, где находится горячий конец ветви. Поэтому тепловой поток в наиболее нагретой точке ветви равен нулю. Обращает на себя некоторое зеркальное подобие поведения температурных кривых (рис. 2) и приведенного химического потенциала (рис. 3). Очевидно, что такое поведение приведенного химического потенциала обусловлено тем, что концентрация носителей заряда в ветви фиксирована в рамках однозонной модели.

Поскольку кинетические коэффициенты реальных термоэлектриков являются функциями температуры, то, для того чтобы ветвь термоэлемента была оптимизирована во всем интервале перепада температур, она

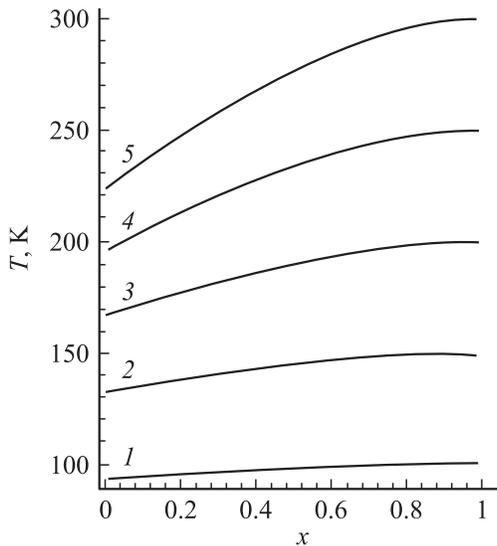


Рис. 2. Распределение температуры в ненагруженной ветви термоэлемента при разных температурах горячего конца ветви (1 — 100, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250, 5 — 300 К).

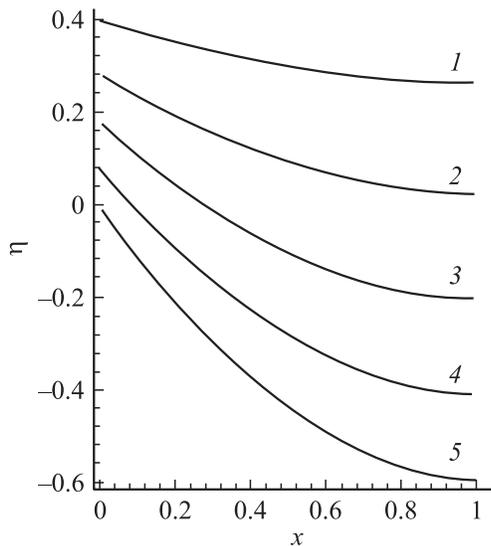


Рис. 3. Распределение приведенного химического потенциала в ненагруженной ветви при различных температурах горячего конца. 1–5 — то же, что и на рис. 2.

должна быть неоднородна. Использование неоднородных по длине ветвей термоэлементов является одним из направлений повышения термоэлектрической эффективности [5]. Установлено, что термоэффективность повышается, если удельная проводимость растет, а коэффициент термоэдс уменьшается от горячего конца к холодному. Такой вывод получен при рассмотрении термоэлементов с плавно меняющимися по длине свойствами как предельного случая составного термоэлемента [6]. Определена и функциональная зависимость распределения коэффициента электропроводности вдоль ветви термоэлемента. Она оказалась линейной.

Расчет термоэлектрической эффективности ветви термоэлемента, основанный на решении граничной задачи, продемонстрирован в работе [7]. Сформулированная авторами вариационная задача решалась с применением принципа максимума Понтрягина, что потребовало линеаризации исходных условий задачи. Также предполагалось, что коэффициенты термоэдс, теплопроводности и электропроводности, полученные из классической статистики, слабо зависят от температуры. В результате решения задачи установлено, что оптимальным окажется также линейное распределение концентрации носителей тока вдоль ветви термоэлемента.

В несколько иной постановке с учетом температурной зависимости кинетических коэффициентов и линейным распределением концентрации носителей тока эта задача решалась нами [8,9]. Рассматривались режимы максимального перепада температуры и максимальной холодопроизводительности. В результате показано, что линейное распределение концентрации носителей заряда позволяет увеличить перепад температур и холодопроизводительность ветви термоэлемента. Недостатком этих работ является использование классической статистики. Для термоэлектриков характерно же слабое вырождение носителей. Поэтому решать эту задачу следует для квантовой статистики. Температурное поле одномерной адиабатически изолированной неоднородной ветви термоэлемента в установившемся режиме с учетом эффекта Томсона и распределенного эффекта Пельтье описывается стационарным уравнением теплопроводности

$$\frac{d}{dx} \left(\chi \frac{dT}{dx} \right) + \frac{y^2}{\sigma} - yT \left(\frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dx} + \frac{d\alpha}{dx} \right) = 0 \quad (12)$$

с теми же граничными условиями (10), где $y = J \cdot l/S$; коэффициенты α , σ , χ вычислялись по формулам (2), (4) и (5) соответственно.

Граничная задача (10), (12) была решена численно, а также приведена численная оптимизация полученных решений по току. Поскольку для нелинейной задачи мы не можем найти оптимальное распределение концентрации носителей, рассмотрим конкретные функции распределения носителей вдоль ветви термоэлемента. Так как в работах [6,7] утверждалось, что оптимальным является линейное распределение, естественно начать с линейного закона распределения концентрации носителей

$$n = n_0(1 - gx), \quad (13)$$

где $g = 1 - 1/k$, $k = n_0/n_1$ — кратность перепада концентраций на холодном и горячем концах ветви; изменение отношения концентраций носителей на холодном и горячем концах $k = n_0/n_1$ выберем в пределах $1 \leq k \leq 5$.

Для неоднородной ветви распределение приведенного химического потенциала изменяет свой вид (рис. 4), при этом увеличивается перепад температуры. Однако с увеличением перепада концентраций перепад температуры ведет себя нелинейно и стремится к насыщению. Это связано с тем, что (как видно из рис. 5) на горячем

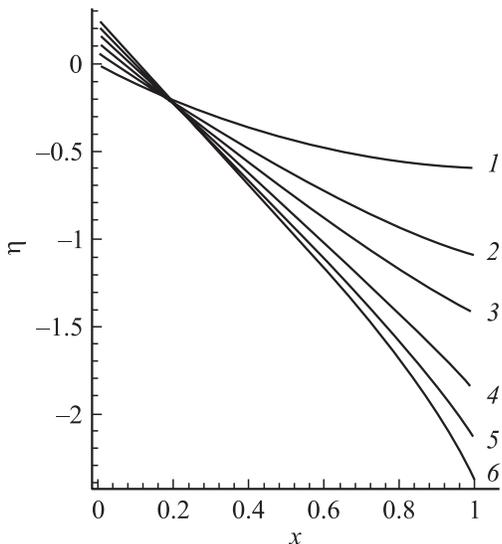


Рис. 4. Распределение приведенного химического потенциала вдоль ветви термоэлемента при $T_1 = 300$ К для линейного распределения концентрации носителей при разных отношениях n_0/n_1 (1 — 1, 2 — 1.5, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5).

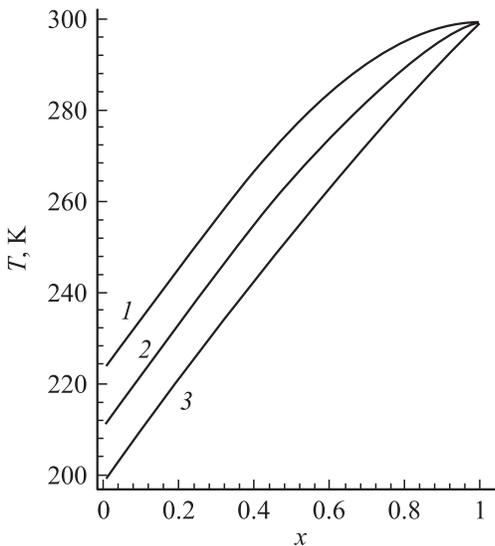


Рис. 5. Распределение температуры вдоль ветви термоэлемента при $T_1 = 300$ К для линейного распределения концентрации носителей при разных отношениях n_0/n_1 (1 — 1, 2 — 2, 3 — 5).

конце ветви максимум температуры уже не достигается (кривые 2 и 3) и, поскольку градиент температуры в этой точке не равен нулю, увеличивается тепловой поток с горячего конца ветви термоэлемента. Чтобы этого не происходило, область поглощения теплоты в распределенном эффекте Пельтье следует сместить к холодному концу ветви, для чего следует изменить закон распределения концентрации носителей. Концентрация носителей заряда вблизи горячего конца ветви практически не должна меняться, а область быстрого изменения концентрации должна быть смещена к холодному концу

ветви. Этого можно достичь, если выбрать экспоненциальное распределение концентрации носителей

$$n = n_0(b \exp(-ax) + c), \quad (14)$$

где n_0 — концентрация носителей на холодном конце ветви, $b = (k - 1)/k(1 - \exp(-a))$, $c = (1 - k \times \exp(-a))/k(1 - \exp(-a))$.

Зависимость приведенного химического потенциала от координаты ветви для неоднородности экспоненциального типа представлена на рис. 6. Наличие градиента

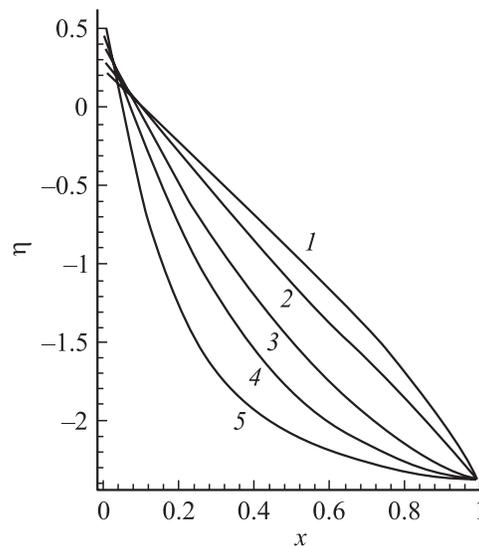


Рис. 6. Распределение приведенного химического потенциала вдоль ветви термоэлемента для случая $T_1 = 300$ К и отношения $n_0/n_1 = 5$ при разных распределениях концентрации носителей (по линейному закону (1), по экспоненте, $a = 1$ (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5)).

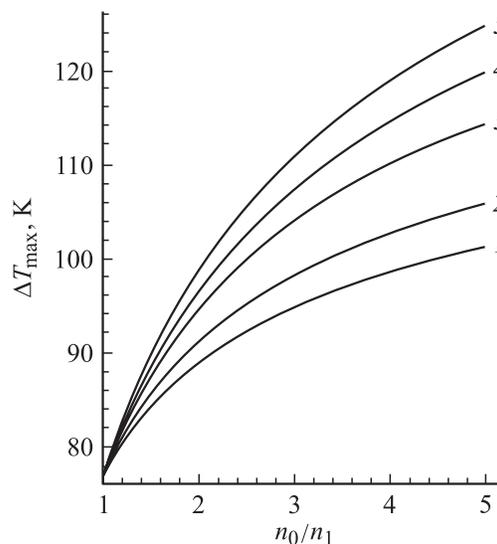


Рис. 7. Зависимость максимального перепада температур от отношения концентраций носителей на холодном и горячем концах ветви n_0/n_1 для случая $T_1 = 300$ К при разных распределениях носителей вдоль ветви (по линейному закону (1), по экспоненте, $a = 1$ (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5)).

концентрации носителей заряда приводит к понижению температуры холодного конца ветви за счет большей компенсации теплоты Джоуля в этой области. На рис. 7 показана зависимость перепада температуры от перепада концентрации при различных распределениях концентрации вдоль ветви термоэлемента. Кривая 1 — для линейного распределения, остальные кривые — для экспоненты при различных значениях константы a в показателе экспоненты. Видно, что максимальный перепад температуры при одинаковом перепаде концентрации определяется величиной коэффициента при показателе экспоненты.

Таким образом, в работе показано, что коэффициент термоэлектрической добротности можно использовать для оптимизации концентрации носителей только на начальной стадии подбора термоэлектрика, а окончательно оптимизацию по концентрации носителей тока в рабочем интервале температур термоэлемента даже для однородной ветви следует проводить с помощью решения оптимальной граничной задачи; линейное распределение концентрации носителей вдоль ветви термоэлемента не является оптимальным, поскольку использование ветвей термоэлементов с экспоненциальным распределением концентрации носителей увеличивает эффективность ветви по сравнению с линейным распределением.

Список литературы

- [1] *Rittner E.S.* // J. Appl. Phys. 1959. Vol. 30 (5). P. 702–707.
- [2] *Иоффе А.Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 188 с.
- [3] *Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
- [4] *Аскеров Б.М.* Кинетические эффекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1970. 303 с.
- [5] *Voerijk A.H.* // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32 (8). P. 1584–1589.
- [6] *Семенов В.А.* // Теплофизика и теплотехника. 1978. Вып. 35. С. 80–84.
- [7] *Иванова К.Ф., Ривкин Ф.С.* // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 7. С. 1406–1411.
- [8] *Марков О.И.* // ИФЖ. 2003. Т. 76. № 6. С. 185–188.
- [9] *Марков О.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 138–140.