

## Наноэлектроника: термоэлектрические явления в концепции «снизу-вверх»

Ю.А. Кругляк<sup>1</sup>, П.А. Кондратенко<sup>2</sup>, Ю.М. Лопаткин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Одесский государственный экологический университет, ул. Львовская, 15, 65016 Одесса, Украина

<sup>2</sup> Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03058 Киев, Украина

<sup>3</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

(Получено 07.01.2014; в отредактированной форме – 23.02.2014; опубликовано online 02.04.2014)

В рамках концепции «снизу – вверх» наноэлектроники рассматриваются термоэлектрические явления Зеебека и Пельтье, показатели качества и оптимизация термоэлектриков, баллистический и диффузионный транспорт фононов и его роль в теплопроводности.

**Ключевые слова:** Наноэлектроника, Молекулярная электроника, Снизу-вверх, Термоэлектрические явления, Транспорт фононов.

PACS numbers: 63.22. – m, 65.80. – g, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.fg, 84.60.Rb, 85.80.Fi

**Введение.** В продолжение предыдущей публикации [1] в рамках концепции «снизу-вверх» [2] рассмотрим термоэлектрические явления.

Измерения проводимости сами по себе не несут никакой информации о физической природе проводимости в том или ином 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.

Термоэлектрические же явления, под которыми понимается генерация тока за счет разности температур в замкнутой цепи, предоставляют возможность судить о физической природе проводимости в изучаемом проводнике. Простейшим примером могут служить проводники *n*- и *p*-типа. В проводниках *n*-типа электроны движутся от горячего контакта через проводник к холодному контакту, а в проводниках *p*-типа направление движения электронов обратное. Почему? Часто объясняют таким образом, мол, в проводниках *p*-типа носители тока (так называемые «дырки») заряжены противоположно заряду электрона и поэтому направление движения тока обратное. В [1] уже обращалось внимание на то, что в проводниках *p*-типа плотность состояний  $D(E)$  нисходящая с ростом энергии, а в *n*-типа – восходящая (рис. 1).

Для проводников *p*-типа электроны движутся с энергиями вблизи верхушки зоны, отслеживать удобно пустые состояния выше значения электрохимического потенциала  $\mu$ , а не занятые состояния ниже значения  $\mu$ . Эти пустые состояния называют «дырками», поскольку в этих состояниях нет электронов и ведут они себя как положительно заряженные «объекты». Подобное объяснение нельзя признать удовлетворительным, поскольку в реальности движутся только электроны. «Дырки» же являются, в лучшем случае, концептуальным понятием, а измеряемые на практике эффекты вызваны движением электронов и не могут зависеть от субъективных, хотя и очень удобных, договоренностей.



**Рис. 1** – В проводниках *n*-типа электрохимический потенциал  $\mu$  расположен ближе к дну зоны, а в *p*-типа – ближе к верхушке зоны. Плотность состояний для проводников *n*-типа растет с ростом энергии, а для *p*-типа – падает

Мы ниже убедимся в том, что объяснение различия между *n*- и *p*-проводниками не требует никаких новых концепций кроме очевидного утверждения, что ток порождается различием между фермиевскими функциями на контактах проводника [1]. Существенно лишь то, чем отличаются *n*- и *p*-проводники друг от друга: для первых плотность энергии растет с ростом энергии, а для вторых – падает. Для молекул в роли проводников вообще нет понятия дисперсии  $E(p)$ , а в этой роли молекулы обнаруживают весьма заметные термоэлектрические эффекты [3].

Начнем с выражения для тока [1]

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

Если ранее [1] различие между фермиевскими функциями порождалось различием между электрохимическими потенциалами при одинаковой температуре контактов, то с таким же успехом это различие может породиться и различием в температуре контактов, поскольку фермиевские функции зависят как от  $\mu$ , так и от  $T$

$$f_1(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_1}{kT_1}\right) + 1}$$

и

$$f_2(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_2}{kT_2}\right) + 1} \quad (2)$$

Почему же при различии температур контактов движение тока противоположное в проводниках *n*- и *p*-типа? Причина кроется в поведении разности фермиевских функций горячего и холодного контактов (рис. 2).

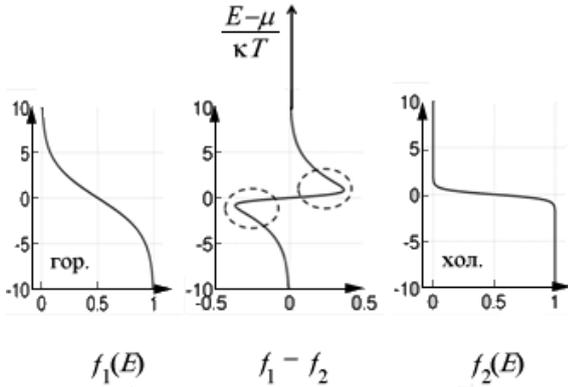


Рис. 2 – Два контакта, горячий и холодный, с одним и тем же значением  $\mu$ : разность фермиевских функций положительна для  $E > \mu$  и отрицательна для  $E < \mu$

В канале *n*-типа проводимость  $G(E)$  – возрастающая функция энергии, так что в суммарном токе доминируют состояния с  $E > \mu$ , электроны движутся от левого контакта к правому, от горячего к холодному (рис 3). В *p*-каналах ситуация противоположная. Проводимость  $G(E)$  – убывающая функция энергии, так что в суммарном токе доминируют состояния с  $E < \mu$ , электроны движутся от правого контакта к левому, от холодного к горячему (рис. 3).

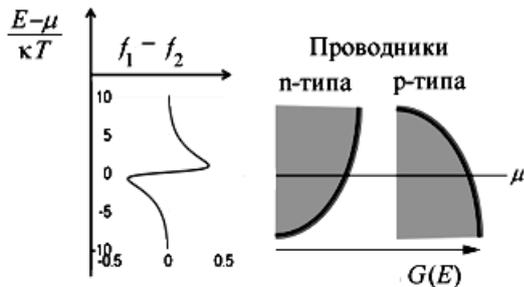


Рис. 3 – Для *n*-проводников ток для  $E > \mu$  доминирует над током для  $E < \mu$ , а для *p*-проводников наоборот – ток для  $E < \mu$  доминирует над током для  $E > \mu$

**Коэффициент Зеебека.** Для вычисления тока за счет различия в температуре контактов можно пользоваться 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], что соответствует участку линейного отклика вольт-амперной характеристики, 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

$$\Delta V = I/G + (-G_S/G)\Delta T, \quad (4)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  определены как  $\mu_1/q$  и  $\mu_2/q$ , а проводимость  $G$  дается выражением [1]

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

тогда как зеебековская проводимость

$$G_S = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \frac{E - \mu_0}{qT} G(E). \quad (6)$$

Коэффициентом Зеебека  $S$  в уравнении (4) называют отношение

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

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  $\mu_0$ , поскольку даже небольшая часть состояний по другую сторону от  $\mu_0$  лишь ухудшит коэффициент Зеебека.

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

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

и незамкнутой (справа на рисунке), которая обычно и используется в термоэлектрических измерениях и дающая напряжение

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

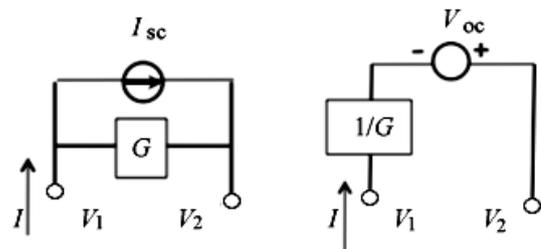


Рис. 4 – Короткозамкнутая *sc* (short circuit) и незамкнутая *oc* (open circuit) цепи, иллюстрирующие уравнения (3) и (4). Для направления тока (потока электронов) и знака напряжения используются естественные представления, которые противоположны обычно условно принятым

К примеру, для *n*-проводников зеебековская проводимость положительна, так что напряжение  $V_{oc}$  отрицательное, если  $T_1 > T_2$ . Это означает, что кон-

такт 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 [4]. Максимальная мощность  $P$  генерируется тогда, когда нагруженное сопротивление  $R_L = 1/G$  (рис. 5)

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

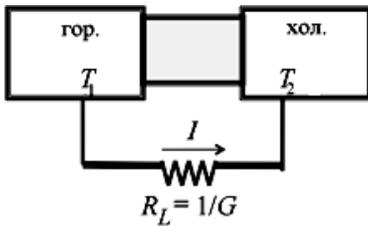


Рис. 5 – Термоэлектрический генератор создает ток за счет разности температур

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 проводника, а  $T$  есть 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 нанопроводникам нуждается в такой же коррекции ( $L \Rightarrow L + \lambda$ ) как и закон Ома [1].

Если электрическая проводимость определяется исключительно переносом электронов, то теплопроводность включает также существенную фононную составляющую. Сейчас же рассмотрим перенос тепла только электронами.

**Перенос тепла.** До сих пор при обсуждении термоэлектрических явлений проводимость материала могла быть произвольной  $G(E)$ . Модель упругого

резистора [1, 2] привлекательна тем, что моды проводимости при разных энергиях проводят электроны одновременно и 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  $\mu_0$  (моды  $n$ -типа), так и ниже его (моды  $p$ -типа) (рис. 6). Как уже обсуждалось выше, вклады этих двух разных типов мод в зеебековскую проводимость будут противоположны по знаку.

В упругом резисторе при прохождении тока джоулево тепло  $I^2 R$  диссипирует на контактах проводника с истоком  $S$  и стоком  $D$  [1]. В системах  $n$ - и  $p$ -типа на рис. 6 тепло на контактах не выделяется, поскольку тока в каналах нет (одинаковые электрохимические потенциалы на истоке и стоке). Рассмотрим, однако, ситуацию на рис. 7 с разными электрохимическими потенциалами на истоке и на стоке, что соответствует, например, контакту двух разных металлов.

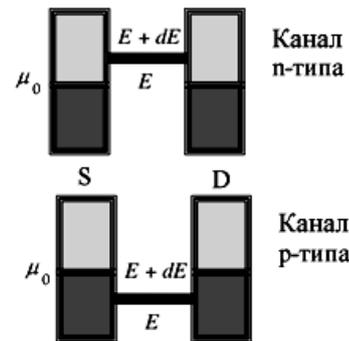


Рис. 6 – Простейшая одномодовая проводимость  $G(E)$  с каналом проводимости между энергиями  $E$  и  $E + dE$  ( $dE \ll kT$ ) выше (канал  $n$ -типа) и ниже (канал  $p$ -типа) значения электрохимического потенциала

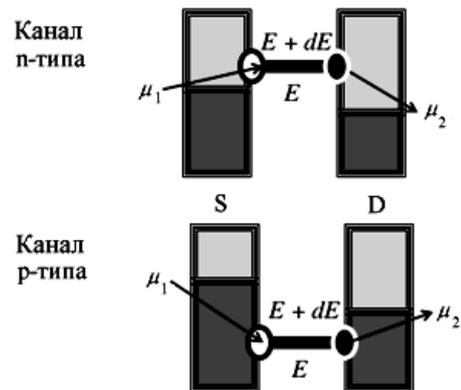


Рис. 7 – Контакт двух металлов с разными значениями электрохимических потенциалов (эффект Пельтье)

Каждый раз, когда электрон переносится с истока 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  $\mu_1 - \mu_2 = qV$  с выделением джоулева тепла. Зарядовый ток  $I$  дается выражением (1). Помня о том, что в окне

$\mu_1 - \mu_2$  электрон теряет энергию  $E - \mu_1$  на истоке и отдает энергию  $E - \mu_2$  на стоке, выпишем энергетические вклады термотоков отдельно для истока и стока

$$I_{Q1} = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{E - \mu_1}{q} G(E) (f_1(E) - f_2(E)) \quad (15)$$

и

$$I_{Q2} = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\mu_2 - E}{q} G(E) (f_1(E) - f_2(E)). \quad (16)$$

Энергия, извлекаемая из внешнего источника напряжения,

$$I_E = \frac{\mu_1 - \mu_2}{q} I = V \cdot I, \quad (17)$$

так что закон сохранения энергии соблюдается

$$I_{Q1} + I_{Q2} + I_E = 0. \quad (18)$$

**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

$$G_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - \mu_0}{q} G(E) \quad (20)$$

и

$$G_Q = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{(E - \mu_0)^2}{q^2 T} G(E) \quad (21)$$

представляют собой стандартные выражения для термоэлектрических коэффициентов, которые обычно получают путем применения таких изощренных 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 есть теплопроводность  $G_K$  материала проводника, обычно используемая в стандартном показателе качества (13) термоэлектрического материала  $ZT$ . 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 проводника 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  $G_Q$  есть теплопроводность проводника 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 в явном виде выделить коэффициенты, обычно экспериментально измеряемые в условиях незамкнутой электрической цепи

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

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

имея, конечно, в виду, что  $V$  и  $I$  есть напряжение  $\mu/q$  и ток, отличающийся по знаку от общепринятых значений [1], где  $-G_S/G$  есть коэффициент Зеебека (10), коэффициент Пельтье

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

а 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 [7].

**Дельта-термоэлектрик.** Иногда его называют одноуровневым или одномодовым термоэлектриком. Это гипотетическое вещество с узким каналом проводимости при энергии  $\varepsilon$  шириной  $\Delta\varepsilon \ll kT$  (рис. 8). Полезно рассмотреть термоэлектрические коэффициенты для такого гипотетического вещества.

Выпишем сводку ранее уже полученных термоэлектрических коэффициентов:

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

$$G_S = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - \mu_0}{qT} G(E),$$

$$G_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - \mu_0}{q} G(E),$$

$$G_Q = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{(E - \mu_0)^2}{q^2 T} G(E).$$

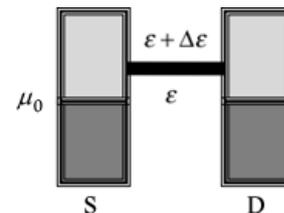


Рис. 8 – Модель дельта-термоэлектрика

Проводимость  $G(E)$  в подынтегральном выражении отлична от нуля в очень узкой области энергии, а множители  $(E - \mu_0)$  практически постоянны и могут быть вынесены из-под знака интеграла, что дает

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

$$G_S = \frac{\varepsilon - \mu_0}{qT} G, \quad (30)$$

$$G_P = \frac{\varepsilon - \mu_0}{q} G, \quad (31)$$

$$G_Q = \frac{(\varepsilon - \mu_0)^2}{q^2 T} G. \quad (32)$$

так что из уравнений (24) и (25) теперь легко получаются термоэлектрические коэффициенты для дельта-термоэлектрика:

$$S = -\frac{G_S}{G} = -\frac{\varepsilon - \mu_0}{qT}, \quad (33)$$

$$\Pi = -\frac{G_P}{G} = -\frac{\varepsilon - \mu_0}{q}, \quad (34)$$

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

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) есть 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

$$\frac{\varepsilon - \mu_1}{kT_1} = \frac{\varepsilon - \mu_2}{kT_2} = \frac{(\varepsilon - \mu_1) - (\varepsilon - \mu_2)}{k(T_1 - T_2)} = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{k(T_1 - T_2)}. \quad (36)$$

Поскольку же коэффициент Зеебека при нулевом токе

$$S = \frac{(\mu_1 - \mu_2)/q}{T_1 - T_2}, \quad (\text{при } I = 0) \quad (37)$$

окончательно получаем

$$S = -\frac{\varepsilon - \mu_1}{qT_1} = -\frac{\varepsilon - \mu_2}{qT_2} = -\frac{\varepsilon - \mu_0}{qT}, \quad (38)$$

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  $(\varepsilon - \mu_0)$ , так что отношение перенесенного тепла к заряду электрона  $(-q)$  должно быть  $(\varepsilon - \mu_0)/(-q)$ .

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. 9). В этом случае между двумя контактами с  $\mu_1 < \mu_2$  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.

Однако, потоки тепла на обоих 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.

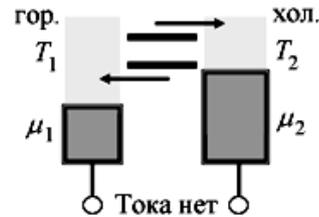


Рис. 9 – Двухуровневый термоэлектрик с перепадом температур в режиме незамкнутой цепи

Поскольку дельта-термоэлектрик имеет нулевую теплопроводность, то стандартный показатель качества термоэлектрического материала  $ZT$  (13) для дельта-термоэлектрика 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  $S^2 G$  в выражении (11) для максимальной мощности  $P_{max}$ . Если стремиться к максимально возможному коэффициенту Зеебека, то энергию  $\varepsilon$  в (33) нужно выбирать как можно дальше от химпотенциала  $\mu_0$ . Это, однако, приводит к неприемлемо низкому значению проводимости  $G$  (29), поскольку множитель  $(-\partial f_0/\partial E)$  затухает очень быстро при удалении  $E$  от  $\mu_0$ .

Из уравнений (33) и (29) имеем

$$S^2 G = G(\varepsilon) \Delta \varepsilon \left( \frac{\varepsilon - \mu_0}{qT} \right)^2 \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)_{E=\varepsilon} =$$

$$= G(\varepsilon) \frac{\Delta\varepsilon}{kT} \left(\frac{k}{q}\right)^2 x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (39)$$

где  $x \equiv (\varepsilon - \mu_0)/kT$ , а зависимость силового коэффициента от  $x$  дается функцией  $F(x) = x^2 e^x / (e^x + 1)^2$ , график которой показан на рис. 10. Максимум функции  $F(x)$  лежит при  $x \sim \pm 2$ , т.е. в идеальном случае энергия в канале проводника должна лежать выше или ниже значения химпотенциала на величину, равную приблизительно  $2kT$ . 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 коэффициентами Зеебека, не сильно отличающимися от значения  $2 \cdot (k/q) = 170 \mu V/K$ , ожидаемого согласно уравнению (40). Они обычно проектируются таким образом, чтобы химпотенциал  $\mu_0$  находился чуть ниже дна 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. 11.

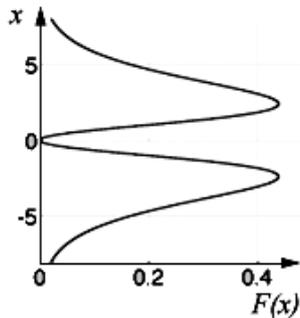


Рис. 10 – График функции  $F(x) = x^2 e^x / (e^x + 1)^2$

Проблема, однако, в том, что при таком проектировании (рис. 11) проводимость недостаточно велика, каковой она могла бы быть, если бы химпотенциал  $\mu_0$  располагался бы повыше (рис. 12), что характерно для металлов. Однако, металлы являются плохими термоэлектриками, потому что их коэффициенты Зеебека намного меньше  $k/q$ , поскольку их электрохимические потенциалы лежат ближе к середине зоны, так что выше  $\mu_0$  находится приблизительно так же много состояний, как и ниже. По этой причине среди хороших термоэлектриков доминируют полупроводники, которые характеризуются достаточно 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

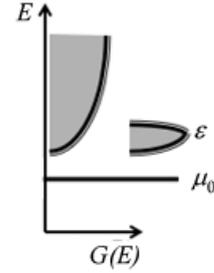


Рис. 11 – К проектированию наилучших термоэлектриков

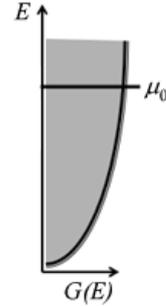


Рис. 12 – К увеличению проводимости термоэлектрика

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 веществ [4]. Не входя сколько-нибудь подробно в физику фононов [8], покажем лишь как легко модель упругого транспорта электронов [1] 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] 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  $V = (\mu_1 - \mu_2)/q$  и для разных температур,  $M$  – число мод проводника [1],  $L$  – его длина,  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега электронов, 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

$$n_1(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT_1) - 1}$$

и

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

и нижнего предела интегрирования в (43) на нулевой.

Стандартная линейаризация [1] выражения (44) дает

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

где теплопроводность, обязанная фононам,

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

Обратим внимание на то, что как и 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 [9]. В отличие от достаточно хорошо изученных устройств на баллистическом транспорте электронов, и поныне немного известно об устройствах на баллистическом транспорте фононов [10-12].

**Баллистический транспорт фононов.** Баллистическая фононная проводимость записывается обычно в форме, напоминающей закон Стефана-Больцмана для фотонов.

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

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

Как и для случая электронов [1], число мод для фононов

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

где учтены три разрешенных направления поляризации фононов, а

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

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) имеем

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

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  $\Delta T = T_1 - T_2$ , а 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 равно 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

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

подобна удельной электронной проводимости [1]

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

Функция уширения в электронных транспортных коэффициентах (формула (12) в [1])

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

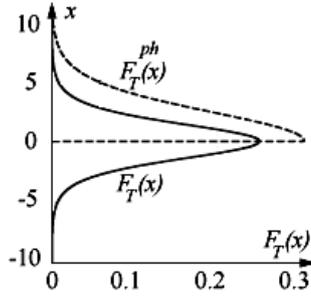
отличается от аналогичной функции в фононных транспортных коэффициентах

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

однако, схожесть их налицо (рис. 13). 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) [1])

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

где коэффициент  $q^2/h \approx 38$  мкС есть обратное значение фундаментальной константы Клитцинга (уравнение (106) [1]), то удельная теплопроводность дается выражением



**Рис. 13** – Сравнение функций уширения в электронных и фоновых транспортных коэффициентах (множитель  $3/\pi^2$  нужен для того, чтобы площади под кривыми были одинаковы и равны единице как в электронной функции  $F_T(x)$ )

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

где коэффициент  $(\pi^2/3)(k^2 T/h) \approx 325 \text{ nVm/K}$  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  $\lambda$  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 фоновой 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.

В стремлении повысить коэффициент Зеебека  $S$  мы тем самым понижаем отношение  $M\lambda/A$  для электронов. С другой стороны, отношение  $M\lambda/A$  для фононов часто намного больше, а именно,  $\sim 1 \text{ nm}^{-2}$ , так что их отношение в уравнении (63) всего  $\sim 0.1$  или даже меньше. Однако, у электронов средняя длина пробега больше, благодаря чему в наилучших 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 (т. наз. PGEC / Phonon-Glass-Electron Crystals [13, 14]).

Уже длительное время не удается выйти за пределы  $ZT \sim 1-3$ . Эксперты утверждают, что термоэлектрики с  $ZT \sim 4-10$  обеспечили бы существенный прогресс в решении прикладных задач. Надежды возлагают на наноструктурированные материалы. Так это или не так покажут только экспериментальные исследования.

Настоящая работа явилась результатом посещения проф. Кругляком Ю.А. курсов лекций «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts» и «Fundamentals of Nanoelectronics, Part II: Quantum Models», прочитанных он-лайн в январе – апреле 2012 года проф. С.Датта (Supriyo Datta) в рамках инициативы Purdue University / nanoHUB-U [[www.nanohub.org/u](http://www.nanohub.org/u)].

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность prof. Supriya Datta за проявленный интерес к работе и поддержку её публикации.

### Nanoelectronics: Thermoelectric Phenomena in «Bottom-Up» Approach

Yu.A. Kruglyak<sup>1</sup>, P.A. Kondratenko<sup>2</sup>, Yu.M. Lopatkin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Odessa State Environmental University, 15, Lviv Str., 15, 65016 Odessa, Ukraine

<sup>2</sup> National Aviation University, 1, Komarov ave., 03058 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup> Sumy State University, 2, Rimskiy-Korsakov str., 40007 Sumy, Ukraine

Thermoelectric phenomena of Seebeck and Peltier, quality indicators and thermoelectric optimization, ballistic and diffusive phonon heat current are discussed in the frame of the «bottom-up» approach of modern nanoelectronics.

**Keywords:** Nanoelectronics, Molecular electronics, Bottom-up, Thermoelectric phenomena, Phonon current.

**Нанoeлектроніка: термоелектричні явища в концепції «знизу-вгору»**Ю.О. Кругляк<sup>1</sup>, П.О. Кондратенко<sup>2</sup>, Ю.М. Лопаткін<sup>3</sup><sup>1</sup> *Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, 65016 Одеса, Україна*<sup>2</sup> *Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03058 Київ, Україна*<sup>3</sup> *Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна*

В рамках концепції «знизу-вгору» нанoeлектроніки розглядаються термоелектричні явища Зеебека і Пельтье, показники якості і оптимізація термоелектриків, балістичний та дифузійний транспорт фононів і його роль в теплопровідності.

**Ключові слова:** Нанoeлектроніка, Молекулярна електроніка, Знизу-вгору, Термоелектричні явища, Транспорт фононів.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ**

1. Ю.О. Кругляк, Н.Ю. Кругляк, М.В. Стріха, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 4(10) No1, 5 (2013).
2. Datta Supriyo, *Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport* (Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company: 2012).
3. K. Baheti, J.A. Malen, P. Doak, P. Reddy, Sung-Yeon Jang, T.D. Tilley, A. Majumdar, R.A. Segalman, *Nano Lett.* 8 No 2, 715 (2008).
4. Л.И. Анатычук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Київ: Наукова думка: 1979).
5. F.W. Sears, G.L. Salinger, *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics* (Boston: Addison-Wesley: 1975).
6. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 12, 570 (1957).
7. L. Onsager, *Phys. Rev.* 37 No 4, 405 (1931).
8. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела, Т. 1, 2* (М: Мир: 1979).
9. Patrick E. Hopkins, John C. Duda, Pamela M. Norris, *J. Heat Transfer* 133, 062401 (2011)
10. G. Chen, *Phys. Rev. B* 57, 14958 (1998).
11. H.-Y. Chiu, V.V. Deshpande, H.W. Ch. Postma, C.N. Lau, C. Mikó, L. Forró, M. Bockrath, *Phys. Rev. Lett.* 95, 226101 (2005).
12. Neil Zuckerman, Jennifer R. Lukes, *Proceedings of ASME-JSME Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conference, 825* (Vancouver: Canada: No32674: 2007).
13. G.S. Nolas, D.T. Morelli, Terry M. Tritt, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 29, 89 (1999).
14. Min Gao, D.M. Rowe, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 No 16, 1305 (1999).