

Термоэлектрические материалы

Исаченко Григорий Николаевич

Предмет, задачи и области применения термоэлектриков. Общий план и информационное обеспечение курса.

- **Основная литература:**

- "Фото и термоэлектрическое преобразование энергии"; Учебное пособие ЛЭТУ, 2013
- Баранов Н.Н. Нетрадиционные источники питания. Учебное пособие. ИВТ АН. 2012
- Стельбанс Л.С. Физика полупроводников, Москва, «Советское радио», 1967
- Александров С. Е., Греков Ф. Ф. Технология полупроводниковых материалов
Издательство: Лань ISBN: 978-5-8114-1290-7; 2012г. Издание: 2-е изд., испр.
Объем: 240 стр. <http://e.lanbook.com.academicnt.ru/view/book/3554/>

- **Дополнительная литература:**

- Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics CRC press, 2 volumes.
- Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J., Thermoelectrics Basic principles and new material developments
- **Программное обеспечение, интернет-ресурсы, электронные библиотечные системы:**

- **Википедия: статья Термоэлектрические материалы**
http://ru.wikipedia.org/wiki/Термоэлектрические_материалы

Термоэлектрические генераторы в космосе.

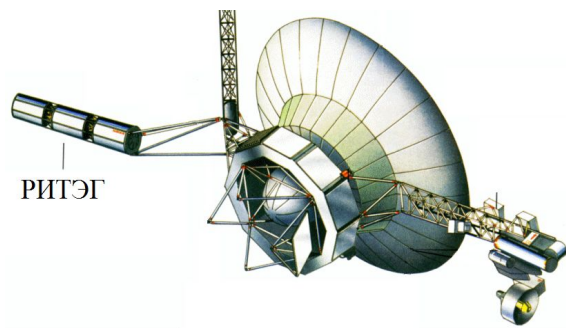


Рис. 2.1. Внешний вид аппарата Вояджер
Вояджер
(с сайта www.nasa.gov)

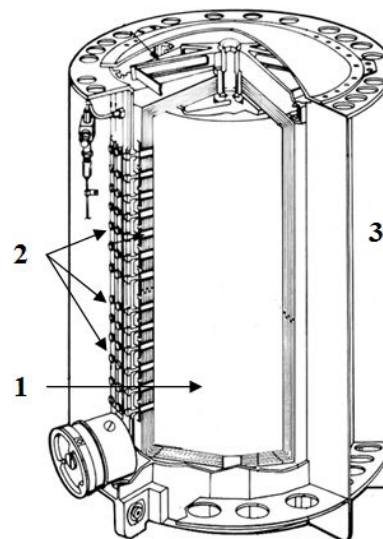


Рис. 2.2. Радиоизотопный ТЭГ (1 – радиоизотопный источник тепла, 2 – SiGe термоэлементы, 3 – радиатор охлаждения)

ТЭГи на земле

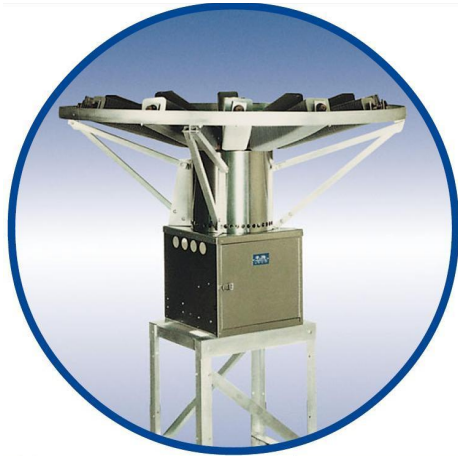


Рис. 2.3. Наземный ТЭГ "Global 8550", работающий на газе. Мощность 550 Вт, напряжение 24 В (с сайта www.global.com).

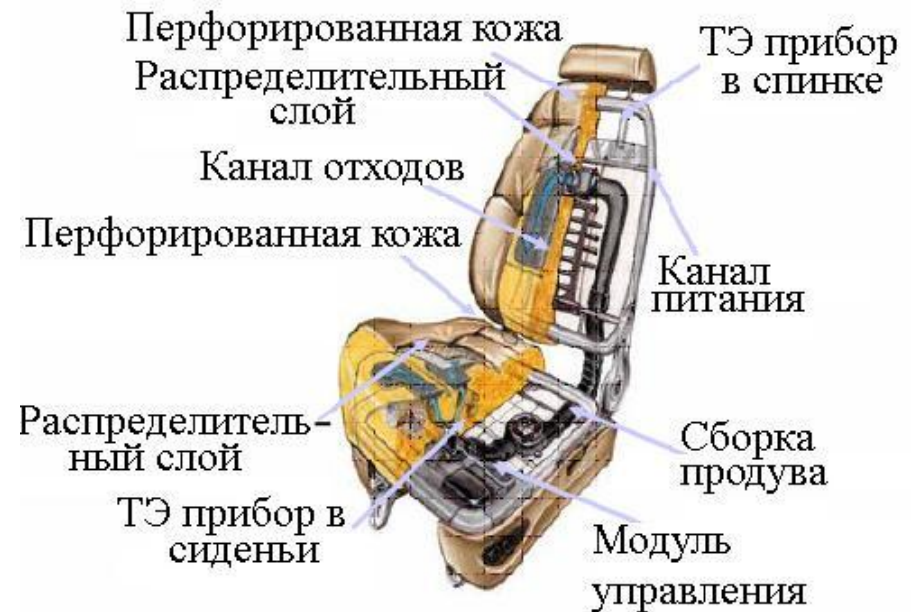


Рис. 2.4. Термоэлектрические часы Citizen Eco-Drive (Citizen, пресс-релиз, март 2001 г.)

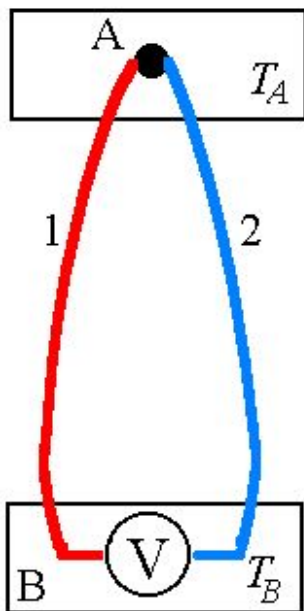


Термоэлектрическая охлаждающая сборка холодопроизводительностью 35 Вт (с сайта www.kryotherm.ru).

Охлаждение сиденья автомобиля



Эффект Зеебека



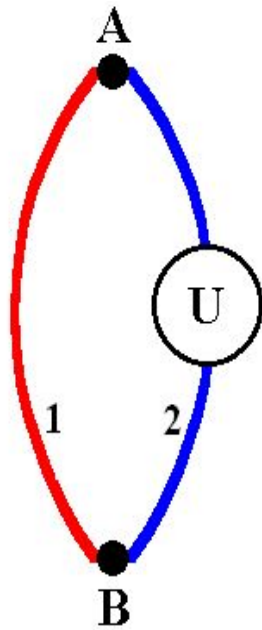
$$E = \alpha(T_A - T_B)$$

↑
Коэффициент термоэдс

$$E = S(T_A - T_B)$$

↑
Seebeck coefficient or thermopower

Эффект Пельтье



$$Q_{AB} = \Pi I t$$

$$\alpha = \frac{\Pi}{T}$$

Эффект Томсона



$$Q = \tau (I \cdot \nabla T) t$$

↑
коэффициент Томпсона

Причины возникновения термоэдс

- Различная зависимость средней энергии электронов от температуры в различных веществах (*объёмная ЭДС.*)
- Различная зависимость от температуры контактной разности потенциалов (*контактная ЭДС*)
- Фононное увлечение

Различная зависимость средней энергии электронов от температуры в различных веществах

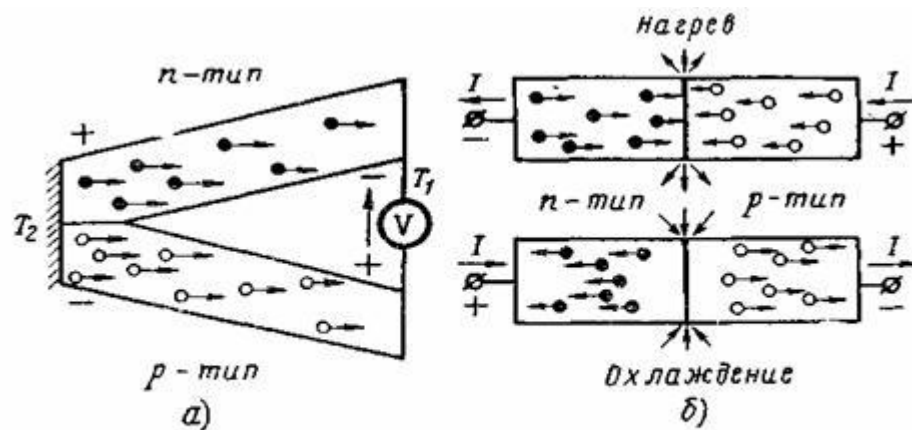
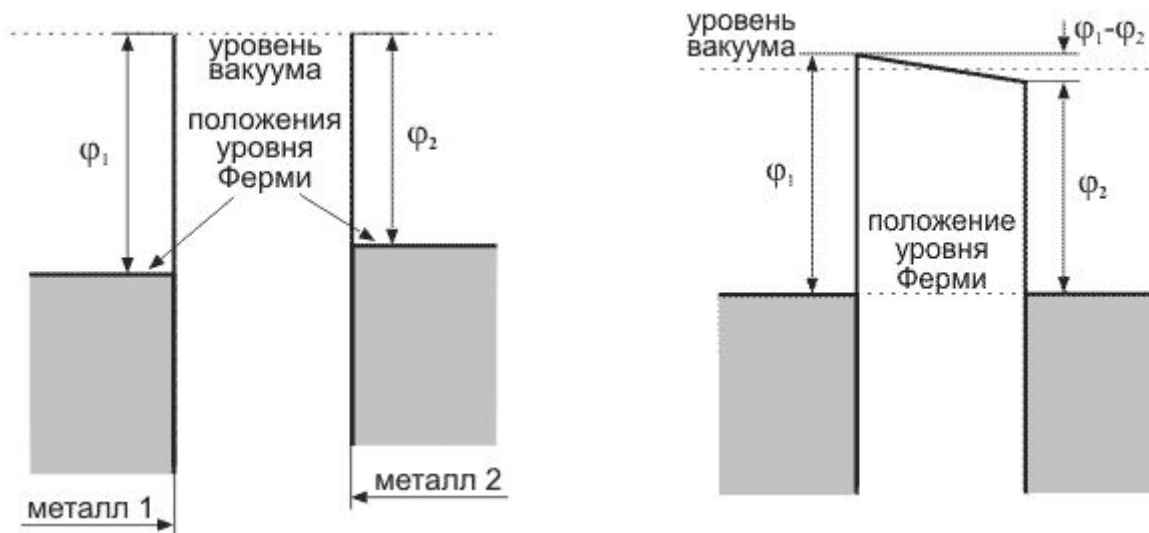


Схема появления термо-э. д. с. в термопаре из *n*- и *p*-полупроводников (а); схема проявления эффекта Пельтье (б)

Контактная разность потенциалов



Фононное увлечение

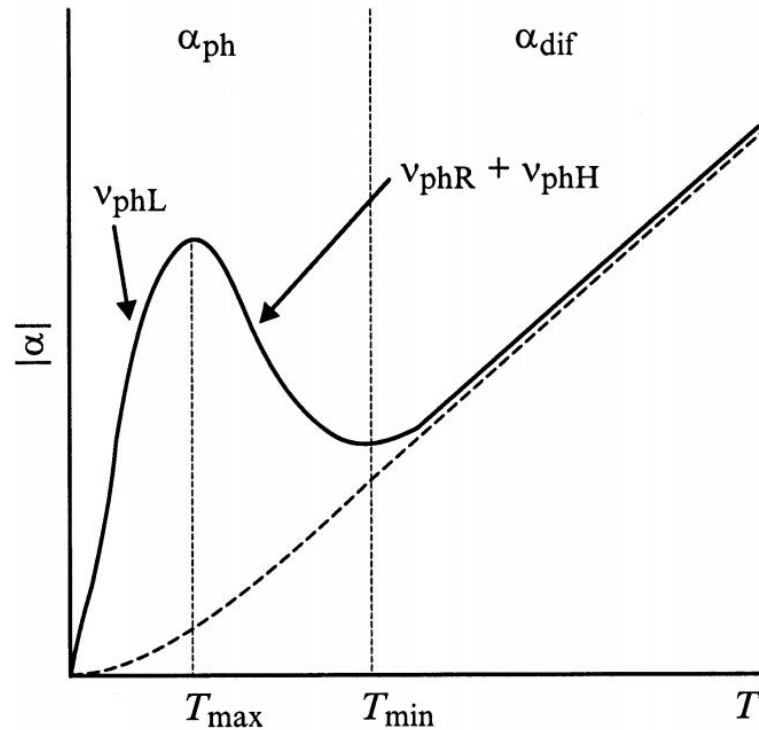


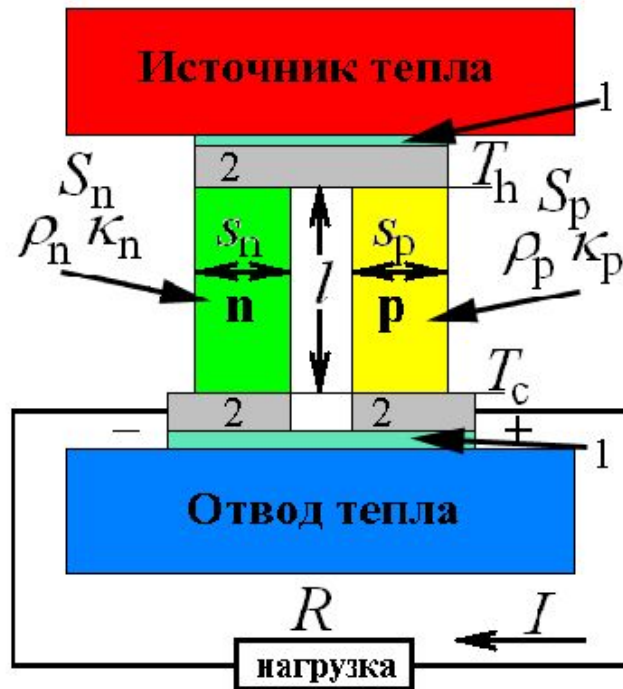
Рис. 3. Типичная зависимость термоэдс вырожденного полупроводника от температуры. Штриховая вертикальная линия разделяет области температур, где доминирует вклад фононного увлечения ($T < T_{min}$), и область ($T > T_{min}$), где доминирует диффузионный вклад.

КПД термоэлектрического генератора

Полезная мощность на нагрузке

$$W_L = R I^2$$

Через нагрузку потечет ток, который создаст эффект Зеебека с учетом сопротивления нагрузки и внутреннего сопротивления

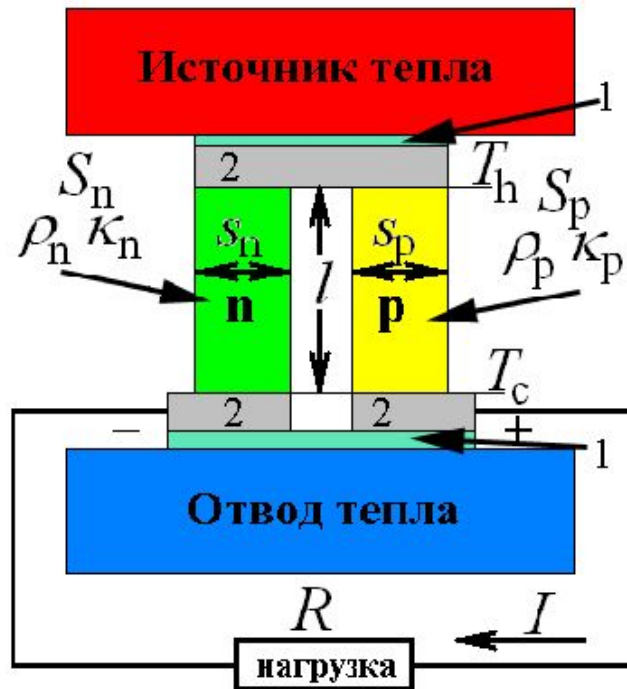


$$I = E_T / (R + R_0)$$

$$E_T = (\alpha_p - \alpha_n)(T_h - T_c)$$

$$R_0 = (\rho_n / s_n + \rho_p / s_p) l$$

КПД термоэлектрического генератора



Рассмотрим простейший случай.
Условие максимальной мощности
 $R=R_0$

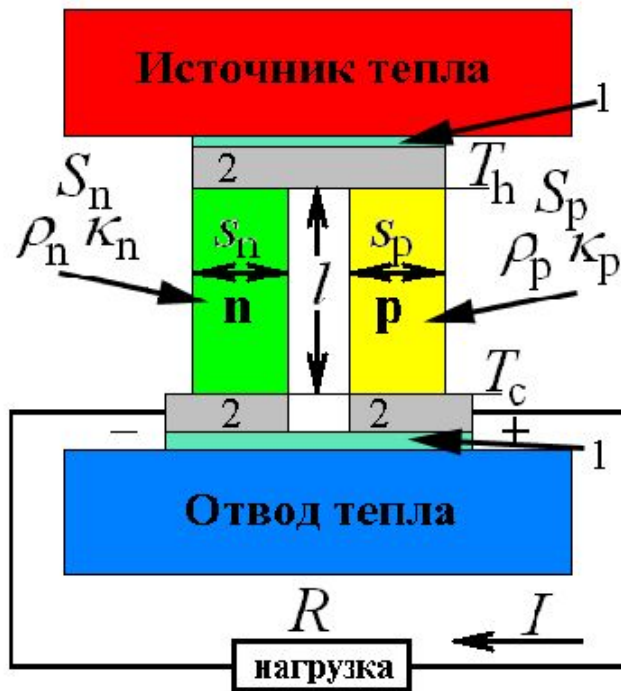
КПД $\eta = W_L / Q$

$$Q = (T_h - T_c)(\kappa_n s_n + \kappa_p s_p) / l$$

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 T_h}{(\rho_n / s_n + \rho_p / s_p)(\kappa_n s_n + \kappa_p s_p)}$$

$$\eta^* = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad ZT = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 T_h}{(\rho_n / s_n + \rho_p / s_p)(\kappa_n s_n + \kappa_p s_p)}$$

КПД термоэлектрического генератора



$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{I[(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T - IR_0]}{\kappa\Delta T + (\alpha_p - \alpha_n)IT_H - \frac{1}{2}I^2R_0}$$

$$\kappa = (\kappa_n s_n + \kappa_p s_p) / l$$

$$R_0 = (\rho_n / s_n + \rho_p / s_p) l$$

Режим максимальной мощности

$$\eta_N = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{1}{1 + \frac{T_h + T_c}{T_h} \frac{4 + \overline{ZT}}{2\overline{ZT}}}$$

Режим максимального КПД

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{\overline{ZT} + 1} - 1}{\sqrt{\overline{ZT} + 1} + T_c / T_h}$$

Основные соотношения для ТЭГ

К.П.Д. $\eta = \frac{T_r - T_x}{T_r} \frac{\sqrt{Z\bar{T} + 1} - 1}{\sqrt{Z\bar{T} + 1} + \frac{T_x}{T_r}}$

T_r - температура горячего спая;

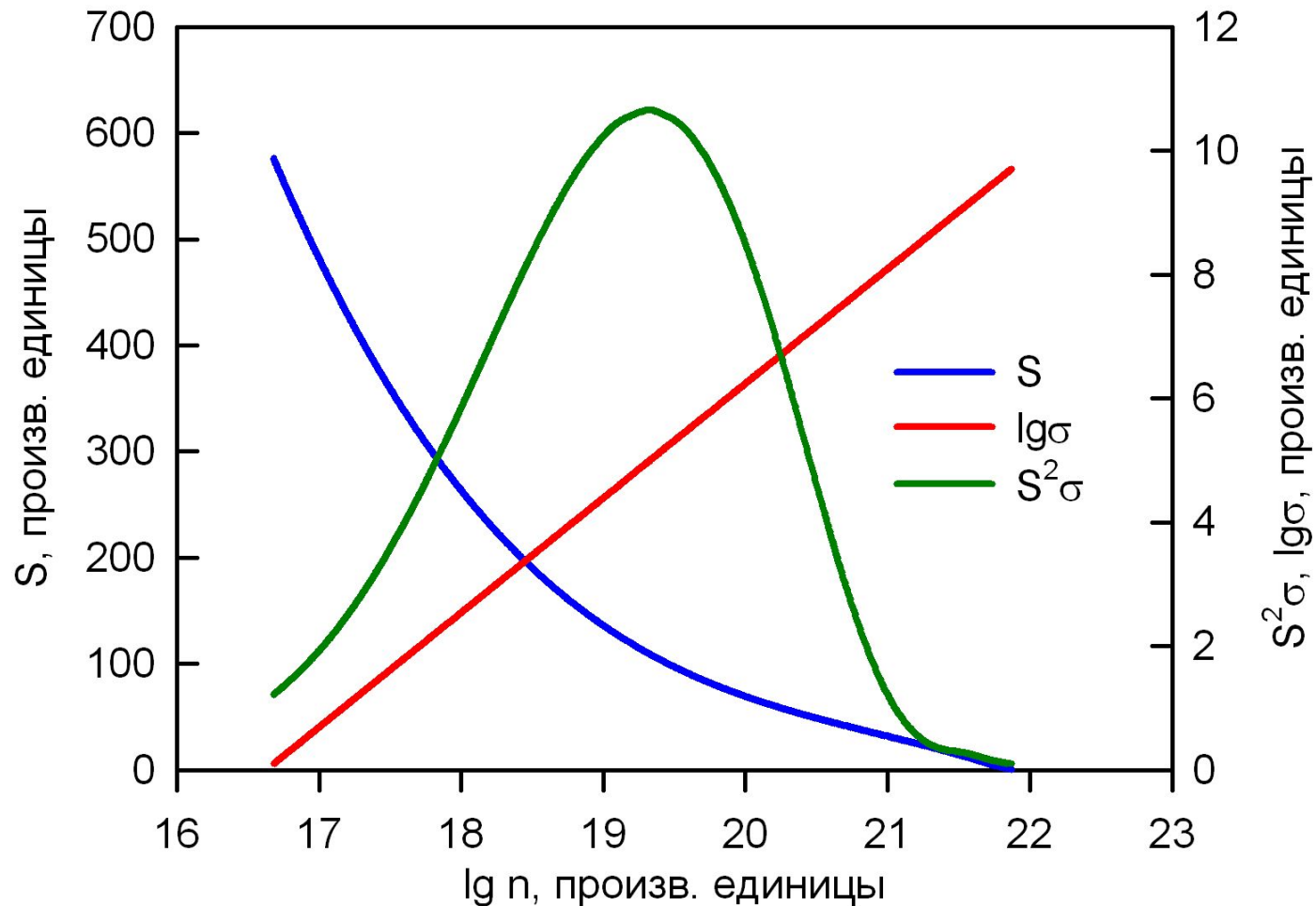
T_x - температура холодного спая;

\bar{Z} - средняя термоэлектрическая добротность в интервале температур $T_r - T_x$.

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

S - термоэдс; σ - электропроводность; κ - теплопроводность

Какие материалы – термоэлектрики?



Зависимости термоэдс, электропроводности и параметра термоэлектрической мощности от концентрации носителей тока.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА

Цепь, включающая проводник заряда и энергии и источники внешних полей, представляет собой неравновесную систему. Будучи изолированной от внешней среды, эта система со временем приходит к равновесию. Протекающие в ней процессы сопровождаются возрастанием энтропии, причем каждый процесс, происходящей в какой-либо ее части, вносит свой аддитивный вклад в скорость возрастания энтропии всей системы.

В термодинамической теории для описания каждого элементарного процесса, происходящего в неравновесной системе или в отдельной ее части (подсистеме), вводятся понятия **обобщенной силы X** и **обобщенного потока I** .

Скорость изменения энтропии системы за счет процессов, происходящих в подсистеме, определяется выражением

$$\dot{S} = \sum_m I_m X_m$$

В общем случае каждый поток зависит от всех обобщенных сил. В равновесии, когда все силы равны нулю, отсутствуют и потоки. При малом отклонении от равновесия, раскладывая величины I_m в ряд по степеням X_n и ограничиваясь линейными членами разложения, имеем

$$I_m = \sum_n L_{mn} X_n$$

Коэффициенты пропорциональности L_{mn} называются **обобщенными кинетическими коэффициентами**.

$$L_{mn}(\mathbf{B}) = L_{nm}(-\mathbf{B})$$

Теорема Онзагера. Основаны на принципе микроскопической обратимости, согласно которому любому решению уравнений движения частицы в заданных условиях соответствует при инверсии времени другое, совпадающее с первым решение, если направление магнитного поля \mathbf{B} также меняется на обратное.

Вклад единичного объема проводника 1-го рода, рассматриваемого как подсистема, в скорость генерации энтропии всей системы определяется выражением

$$\mathcal{S} = \sum_{i=1}^3 \left(j_i \frac{1}{T} E_i' - W_i \frac{1}{T^2} \nabla_i T \right)$$

Здесь j_i и W_i — компоненты векторов плотности электрического тока и потока тепла; E' — компонент обобщенного электрического поля:

$$E' = \nabla \left(\frac{\mu}{e} - \varphi \right) = \nabla \left(\frac{\bar{\mu}}{e} \right)$$

где μ и $\bar{\mu}$ — химический и электрохимический, потенциалы электронов; φ — электростатический потенциал; $\nabla_i T \equiv \frac{\partial}{\partial x_i} T$ — компонент градиента температуры.

В соответствии с термодинамикой необратимых процессов величины $j_x, j_y, j_z, W_x, W_y, W_z$ можно назвать обобщенными потоками.

Тогда

$\frac{1}{T} E_i'$ и $\frac{1}{T^2} \nabla_i T$ являются сопряженными им обобщенными силами.

При малых отклонений от равновесия, соответствует теории линейного приближения.

В этом приближении введенные выше обобщенные потоки и силы связаны соотношениями:

$$j_i = \sum_{k=1}^3 (\alpha_{ik} E_k' - b_{ik} \nabla_k T) \quad i, k = x, y, z$$

$$W_i = \sum_{k=1}^3 (c_{ik} E_k' - d_{ik} \nabla_k T) \quad i, k = x, y, z$$

Разобьем 36 обобщенных кинетических коэффициентов $L_{m,n}$ ($m, n = 1, 2, \dots, 6$) на четыре группы по 9 коэффициентов и введем для них новые обозначения

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} L_{14} & L_{15} & L_{16} \\ L_{24} & L_{25} & L_{26} \\ L_{34} & L_{35} & L_{36} \end{pmatrix} = T^2 \begin{pmatrix} b_{xx} & b_{xy} & b_{xz} \\ b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} L_{41} & L_{42} & L_{43} \\ L_{51} & L_{52} & L_{53} \\ L_{61} & L_{62} & L_{63} \end{pmatrix} = T^2 \begin{pmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} L_{44} & L_{45} & L_{46} \\ L_{54} & L_{55} & L_{56} \\ L_{64} & L_{65} & L_{66} \end{pmatrix} = T^2 \begin{pmatrix} b_{xx} & b_{xy} & b_{xz} \\ b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{pmatrix}$$

$\alpha_{ik}, b_{ik}, c_{ik}, d_{ik}$ - обобщенные кинетические коэффициенты, а образуемые ими тензоры - обобщенными тензорами переноса. Общее число обобщенных кинетических коэффициентов — 36, однако не все они являются независимыми. Соотношения Онзагера в данном случае

$$\alpha_{ik}(\mathbf{V}) = \alpha_{ki}(-\mathbf{V})$$

$$d_{ik}(\mathbf{V}) = d_{ki}(-\mathbf{V})$$

$$c_{ik}(\mathbf{V}) = T b_{ki}(-\mathbf{V})$$

сокращают число независимых обобщенных коэффициентов, до 21.

Дополнительные ограничения накладывает симметрия среды, в которой происходит перенос заряда и энергии (тепла). Симметрия физического свойства (или тензора, его описывающего) не может быть ниже симметрии кристаллической структуры. Это утверждение представляет собой **принцип Неймана** и более строго может быть сформулировано так: *если к системе декартовых осей применить преобразование из точечной группы симметрии кристалла, компоненты тензоров с одинаковыми индексами в старых и новых осях совпадут.*

Феноменологические уравнения переноса

$$j_i = \sum_{k=1}^3 (\alpha_{ik} E_k' - b_{ik} \nabla_k T)$$

и

$$W_i = \sum_{k=1}^3 (c_{ik} E_k' - d_{ik} \nabla_k T)$$

являются обобщением экспериментально установленных закономерностей. Запись их в такой форме позволяет определять входящие в них обобщенные коэффициенты непосредственно из решения кинетического уравнения

$$j = \sigma E' - (\sigma \alpha) \nabla T$$

$$E' = \rho j + \alpha \nabla T$$

$$W = \pi j - \kappa \nabla T$$

Коэффициент	Определяющее уравнение	Условия измерения	Связь с исходными коэффициентами
Удельная электропроводность	$\sigma_{ik} = \frac{j_i}{E_k'}$	$\begin{aligned} \nabla T &= 0 \\ E_{i \neq k} &= 0 \end{aligned}$	$\sigma = a$
Удельное сопротивление	$\rho_{ik} = \frac{E_i'}{j_k}$	$\begin{aligned} \nabla T &= 0 \\ j_{i \neq k} &= 0 \end{aligned}$	$\rho = a^{-1}$
Дифференциальное термоэдс (Коэффициент Зеебека)	$\alpha_{ik} = \frac{E_i'}{\nabla_k T}$	$\begin{aligned} j &= 0 \\ \nabla_{i \neq k} T &= 0 \end{aligned}$	$\alpha = a^{-1}b$
Абсолютный коэффициент Пельтье	$\pi_{ik} = \frac{W_i}{j_k}$	$\begin{aligned} \nabla T &= 0 \\ j_{i \neq k} &= 0 \end{aligned}$	$\pi = ca^{-1}$
Удельная теплопроводность	$\kappa_{ik} = -\frac{W_i}{\nabla_k T}$	$\begin{aligned} j &= 0 \\ \nabla_{i \neq k} T &= 0 \end{aligned}$	$\kappa = d - ca^{-1}b$

Система координат, в которой тензор диагонален, называется системой главных осей тензора, причем в соответствии с принципом Неймана, главные оси совпадают с осями симметрии кристалла.

Если среди элементов симметрии кристалла имеется ось высокого порядка: 3, 4, 6-го (пусть ей соответствует координата z), то компоненты тензора T_{xx} и T_{yy} равны друг другу, т. е. существуют всего две независимых компоненты тензора 2-го ранга.

$$W = \pi j - \kappa \nabla T$$

Чтобы обнаружить теплоперенос в направлении тока, необходимо составить электрическую цепь из разнородных проводников. Пусть эти проводники обладают кубической кристаллической структурой, т. е. тензор Пельтье вырождается в скаляр. Если по цепи течет ток I , то в проводнике **1** с ним связан поток тепла $\pi_1 j$ в проводнике **2** — поток $\pi_2 j$. Эти тепловые потоки не равны друг другу, и, следовательно, в области контакта в единицу времени выделяется тепло, равное их разности,

$$Q = (\pi_1 - \pi_2) I$$

Градиент температуры создает градиент электрохимического потенциала (эффект Зеебека).

$$E' = \rho j + \alpha \nabla T$$

Чтобы обнаружить обобщенное электрическое поле $E' = \nabla \left(\frac{\bar{\mu}}{e} \right)$ в направлении градиента температуры, необходима цепь составленная из разнородных проводников. Пусть оба материала обладают изотропными термо-, электрическими свойствами. Спаи **b** и **c** поддерживаются при разных температурах T_b и T_c . Свободные концы проводников с одинаковыми температурами ($T_d - T_a$) подсоединены к зажимам измерительной компенсационной схемы, позволяющей измерять разность электростатических потенциалов φ_a и φ_d в отсутствии тока. Поскольку химические потенциалы электронов в точках **a** и **d** относятся к одному материалу и совпадают, эдс в цепи равна

$$\varphi_a - \varphi_d = \frac{\bar{\mu}_d}{e} - \frac{\bar{\mu}_a}{e}$$

и может быть вычислена как линейный интеграл от

$$E_x' = \frac{1}{e} \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial x}$$

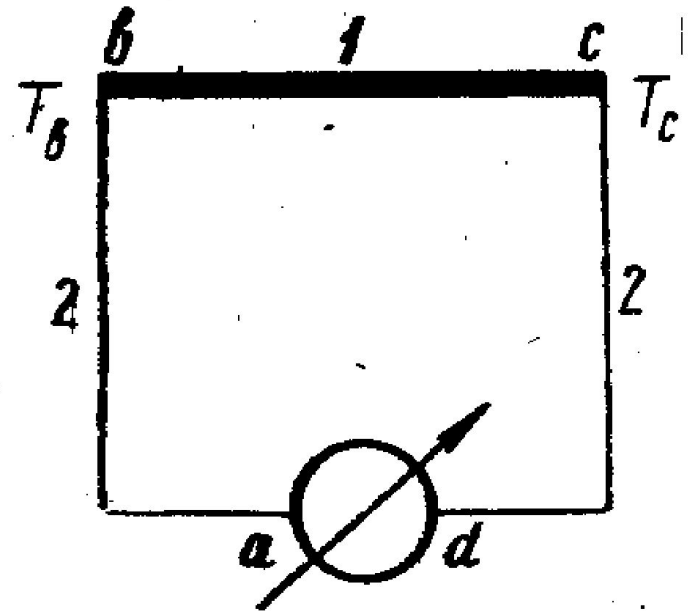
составляющей обобщенного электрического поля по оси проводников:

$$\frac{\bar{\mu}_d}{e} - \frac{\bar{\mu}_a}{e} = \int_a^d \frac{1}{e} \frac{d\bar{\mu}}{dx} dx = \int_a^d \alpha(x) \frac{dT}{dx} dx =$$

$$= \int_{T_a}^{T_b} \alpha_2(T) dT + \int_{T_b}^{T_c} \alpha_1(T) dT + \int_{T_c}^{T_d} \alpha_2(T) dT$$

$$U = \varphi_a - \varphi_d = \int_{T_b}^{T_c} (\alpha_1 - \alpha_2) dT$$

$$U = \alpha_{12} (T_c - T_d)$$



С протеканием тока в среде связаны эффекты объемного тепловыделения. Количество тепла, выделяющегося в единицу времени в единице объема, находят из уравнения непрерывности

$$q = -\operatorname{div}\left(\mathbf{W} - \frac{\bar{\mu}}{e} \mathbf{j}\right)$$

учитывающего полный поток энергии, переносимой электронами. а не только поток тепла.

используя

$$\begin{aligned} E' &= \rho j + \alpha \nabla T \\ W &= \pi j - \kappa \nabla T \end{aligned}$$

определим тепловыделение, связанное с током,

$$q = \sum_i \sum_k \rho_{ik} j_i j_k - \sum_i \sum_k \frac{d\alpha_{ik}}{dT} j_i \nabla_k T$$

$$q = \sum_i \sum_k \rho_{ik} j_i j_k - \sum_i \sum_k \frac{d\alpha_{ik}}{dT} j_i \nabla_k T$$

Первое слагаемое описывает эффект Джоуля, второе — эффект Томсона.

$$\tau_{ik} = T \frac{d\alpha_{ik}}{dT} \quad - \text{тензор коэффициента Томсона.}$$

В отличие от эффекта Джоуля, тепловой эффект Томсона может быть положительным или отрицательным. Знаком эффекта можно управлять, инвертируя направление тока или градиента температуры.