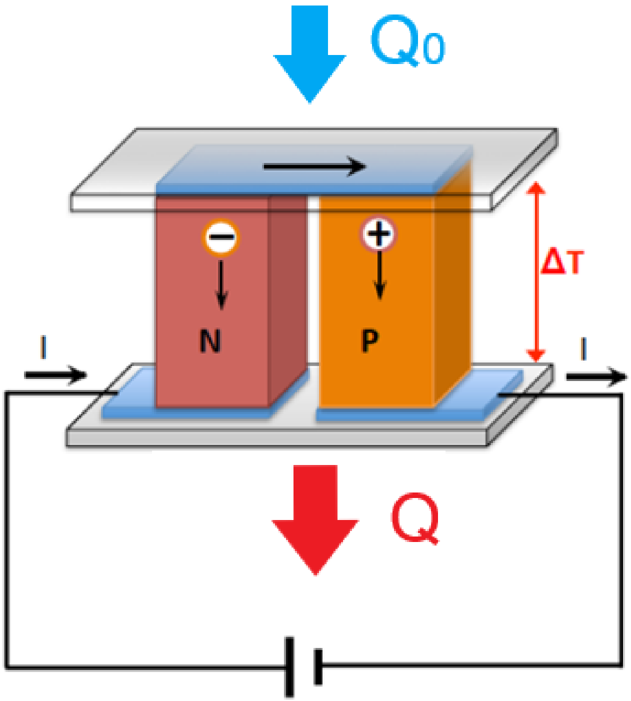
Фундаментальные свойства термоэлектрических материалов

Лаврентьев Михаил

Термоэлектрический охладитель



Уравнение теплового баланса:

$$Q_0 = \alpha T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)$$

$$Q = \alpha T_h I + \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)$$

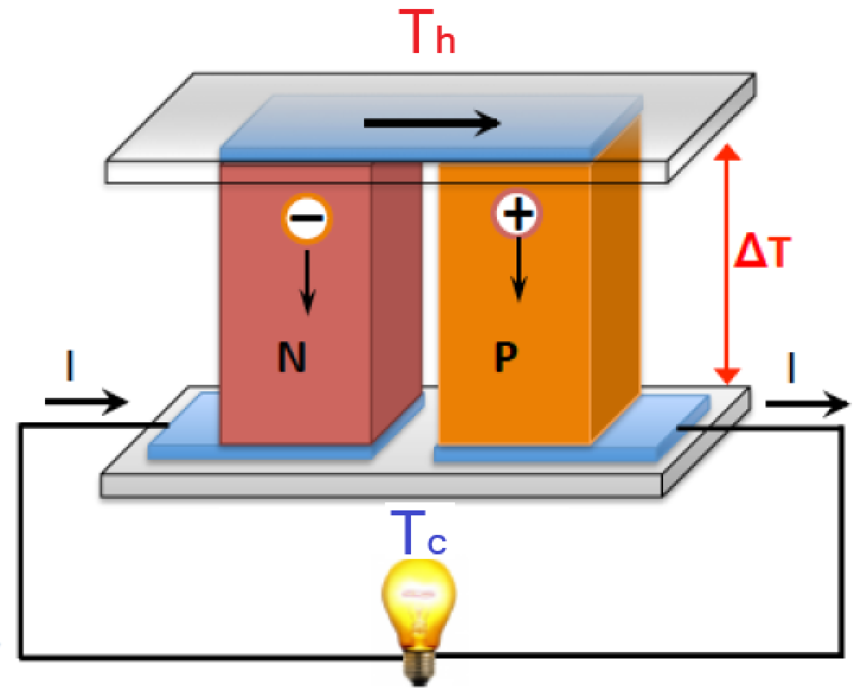
Холодильный коэффициент:

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{A} = \frac{\alpha T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)}{I^2 R + \alpha I (T_h - T_c)}$$

ε↑ при α↑, R↓ и K↓

$$\varepsilon_{max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h + T_c)} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h + T_c)} + 1}$$

Термоэлектрический генератор



Уравнение теплового баланса:

$$E_{\text{Зеебека}} = K(T_h - T_C) - Q_P - \frac{1}{2}Q_J,$$

где $E_{\text{Зеебека}} = (\alpha_n + \alpha_p)(T_h - T_C)$

Коэффициент полезного действия:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2}Z(T_h + T_c)} - 1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2}Z(T_h + T_c)} + \frac{T_h}{T_c}}$$

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{k}$$

α – коэффициент Зеебека;

σ – электропроводность;

k – теплопроводность.

Коэффициент Зеебека

$$\alpha = \frac{dV}{dT} \qquad [\alpha] = \text{мкВ/К}$$

В приближении одиночной параболической зоны коэффициент Зеебека:

$$\alpha(\eta) = \pm\frac{k}{e}\left(\frac{\left(r+\frac{5}{2}\right)F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{\left(r+\frac{3}{2}\right)F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} - \eta\right), F_i\,(\eta) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^i}{1+e^{\varepsilon-\eta}}d\varepsilon$$

где $\eta = \frac{E_C - E_F}{kT}$, $l = l_0 E^r$, r – параметр рассеяния.

При преимущественном рассеянии на акустических фононах (r=-1/2):

$$\alpha(\eta) = \pm\frac{k}{e}\left(2\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta\right)$$

Коэффициент Зеебека

$$\alpha(\eta) = \pm\frac{k}{e}\left(2\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta\right)$$

Вырожденный ТЭМ:

$$\alpha(\eta) = \pm\frac{\pi^2 k}{3e}\frac{1}{\eta}$$

Невырожденный ТЭМ:

$$\alpha(\eta) = \pm\frac{k}{e}(2-\eta)$$

$\alpha \uparrow$ ***при n*** $\downarrow$

$$\alpha = \pm\frac{8\pi^2 k^2 T}{3eh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$

$$\alpha = \pm\frac{k}{e}\left(2 + ln\left[\frac{2(2m_d^* k\frac{T}{h^2})}{n}\right]\right)$$

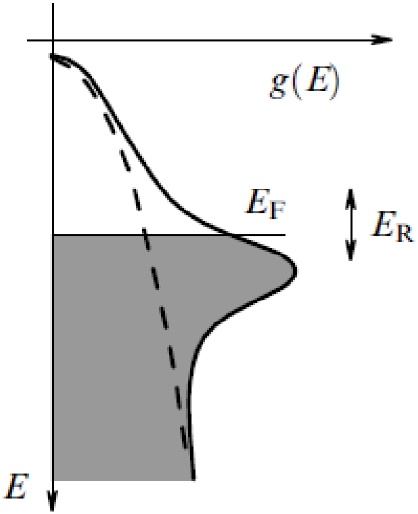
m_d^* - эффективная масса плотности состояний

Плотность состояний

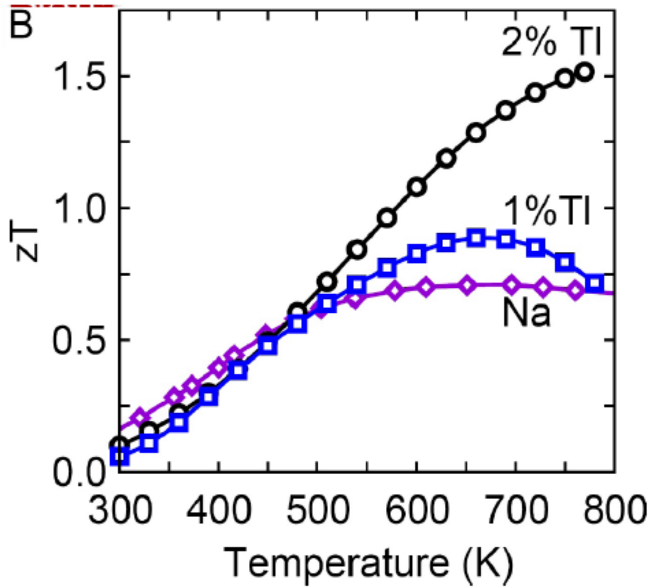
Плотность состояний:

$$g(E) = \frac{(m_d^*)^{3/2}\sqrt{2E}}{\hbar^3\pi^2}$$

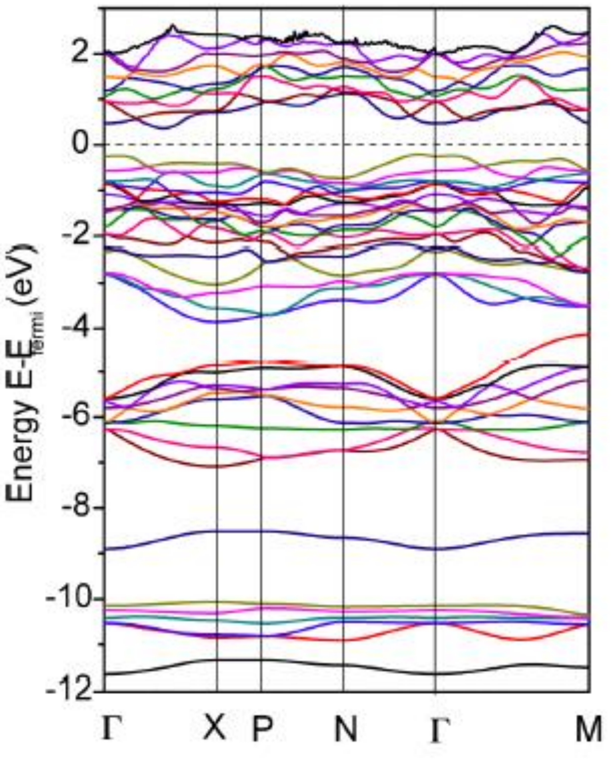
$$m_d^* = N_v^{2/3} m_b^* = N_v^{2/3} \sqrt[3]{m_x^* m_y^* m_z^*}$$

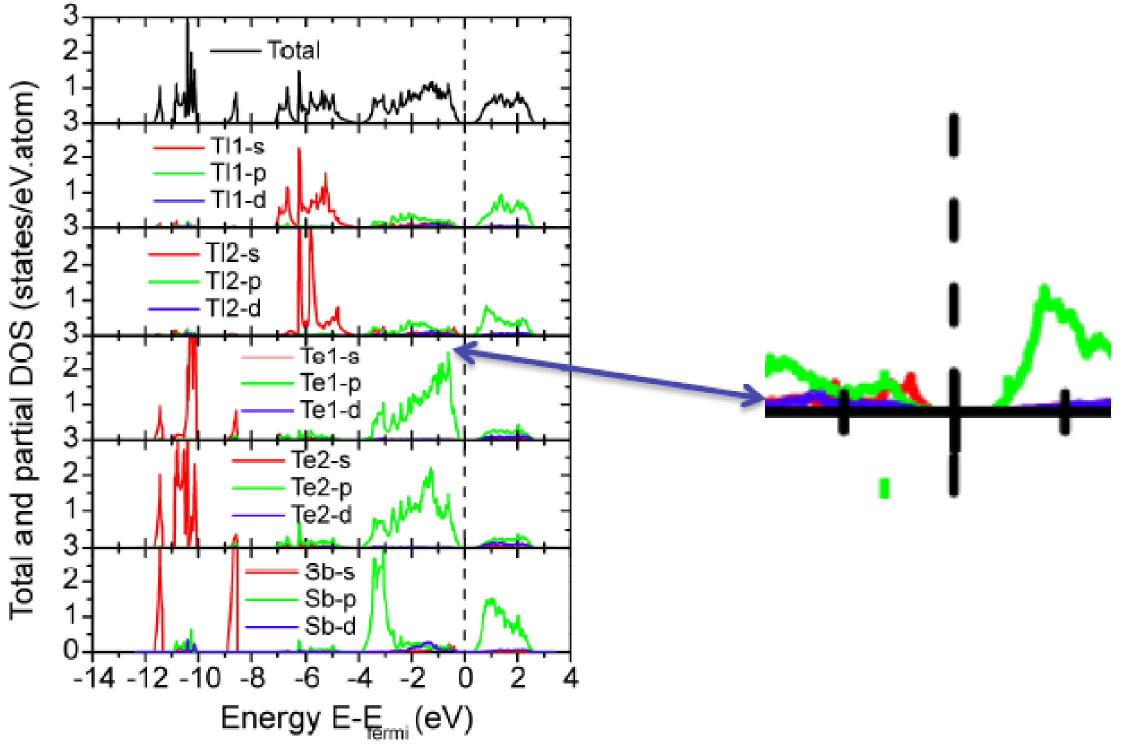


PbTe



Плотность состояний





Добавление Tl приводит к образованию примесного уровня вблизи уровня Ферми.
Резкие изменения плотности состояний приводят существенному возрастанию α

Электропроводность

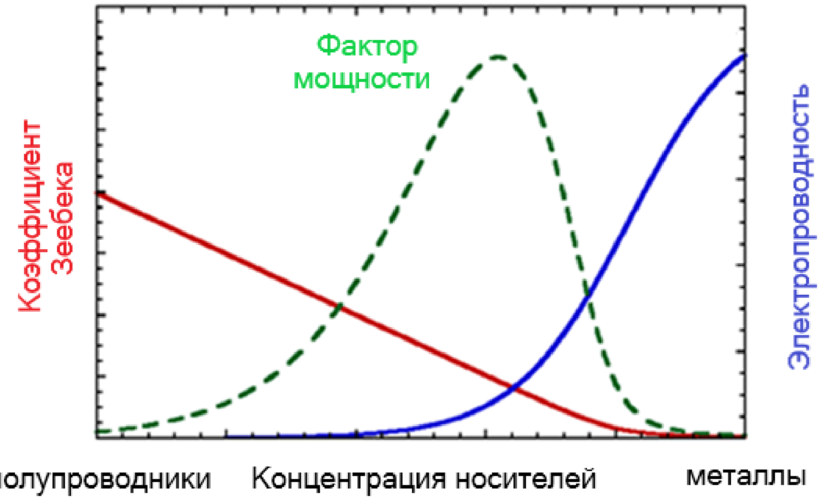
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu$$

$$[\sigma] = \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, [\mu] = \text{см}^2/\text{Вс}$$

τ – время релаксации;

m*- эффективная масса носителей.



$\alpha\uparrow$ *при* $\sigma\downarrow$

$\mu\uparrow$ *при* $m^*\downarrow$

Подвижность

$$V_d = \frac{q\tau}{m^*}E = \mu_d E$$

При влиянии нескольких механизмов рассеяния:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \cdots = \sum_i \frac{1}{\mu_i}$$

Связь с холловской подвижностью:

$$\mu_H = r_H \mu_d$$

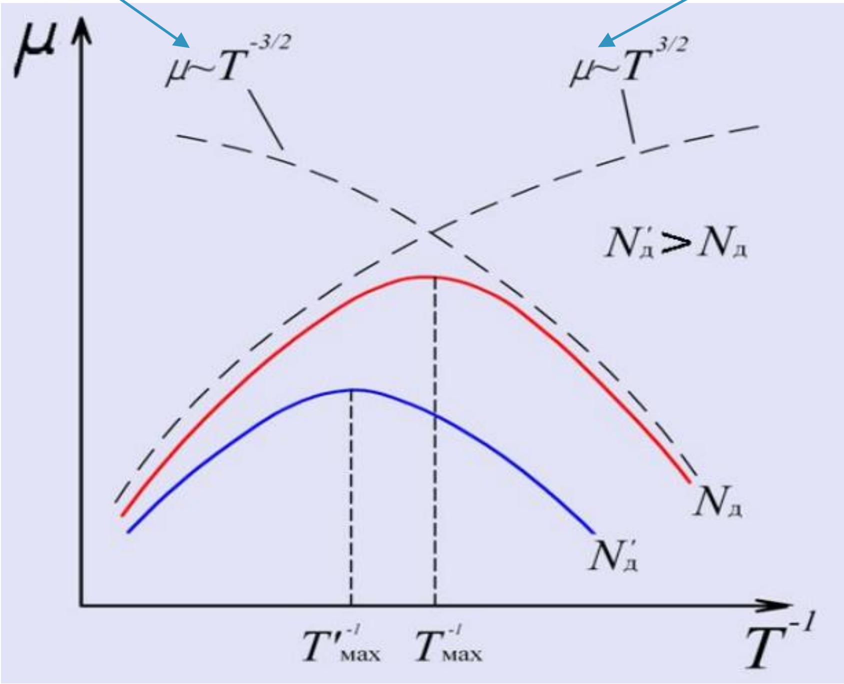
$r_H = 1{,}93$ – рассеяние на ионах примеси;

$r_H = 1{,}18$ – рассеяние на фононах;

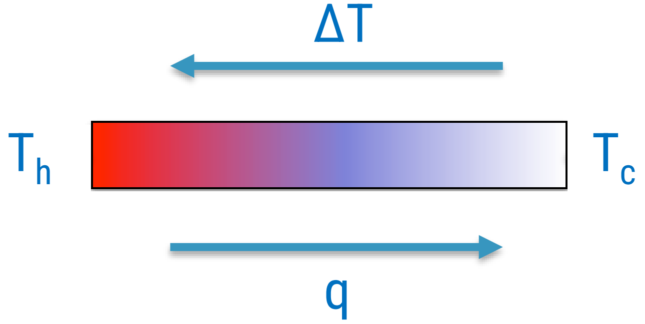
$r_H = 1$ – в вырожденных полупроводниках и металлах

Фононы

Ионы примеси



Теплопроводность



$$q = -k\frac{dT}{dx}$$

$$[k] = \text{мкВ/К}$$

$$k = k_L + k_e$$

Теплопроводность решетки:

$$k_L = \frac{1}{3}C_v v l$$

Электронная теплопроводность

$k_e = L\sigma T$ – закон Видемана-Франца

Теплопроводность

Закон Видемана-Франца:

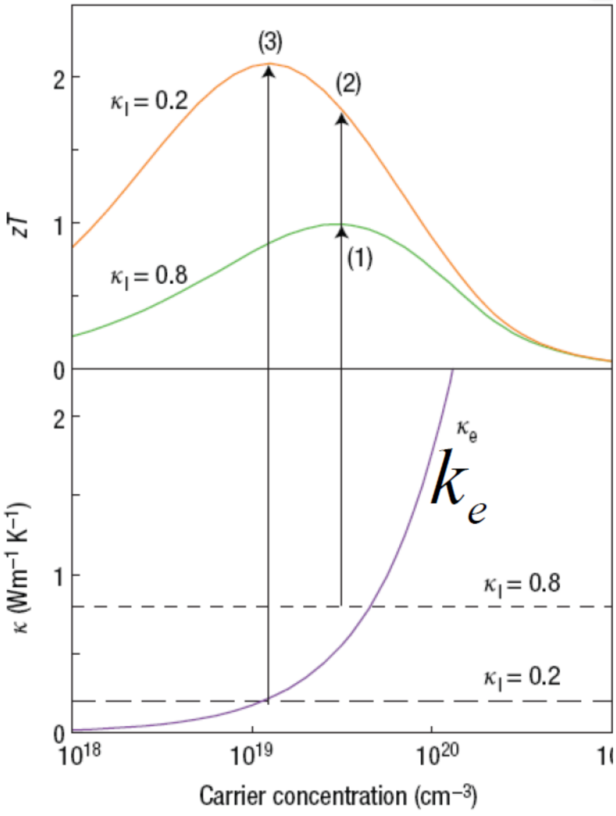
$$k_e = L\sigma T$$

$$L(\eta) = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left(\frac{(r+7/2)F_{r+\frac{5}{2}}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} - \left[\frac{(r+5/2)F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)}\right]^2 \right)$$

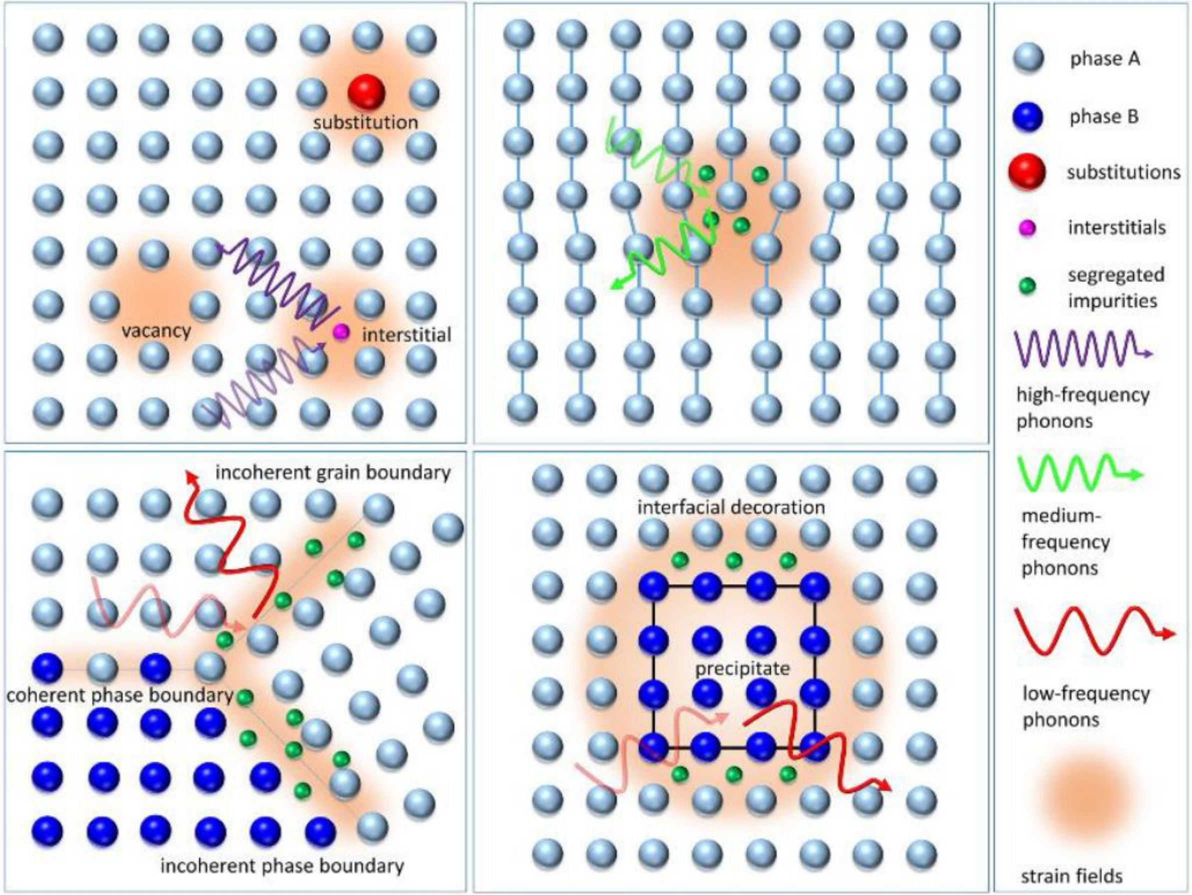
$L = \left(\frac{\pi^2}{3}\right)\left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2{,}45 \cdot 10^{-8}\,\frac{\text{В}^2}{\text{К}^2}$ - для вырожденных ТЭМ

$L = 2\left(\frac{k}{e}\right)^2 = 1{,}49 \cdot 10^{-8}\,\frac{\text{В}^2}{\text{К}^2}$ - для невырожденных ТЭМ

$$L = 1{,}5 + e^{-\frac{|\alpha|}{116}}$$



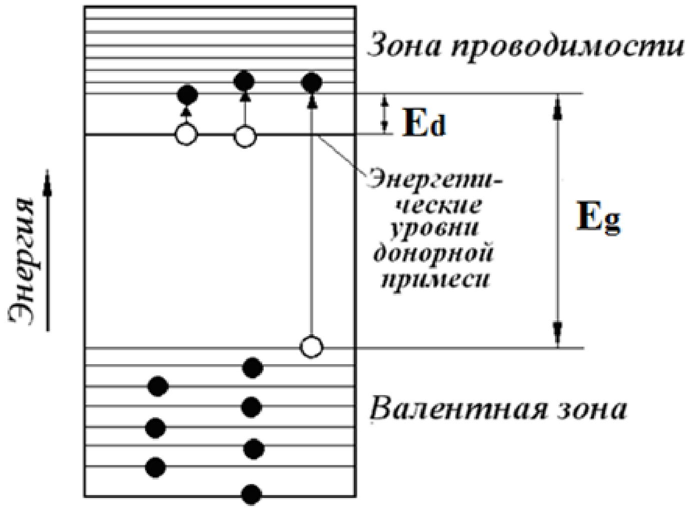
Теплопроводность



Теплопроводность

При собственной проводимости существенный вклад в теплопроводность вносит биполярная диффузия:

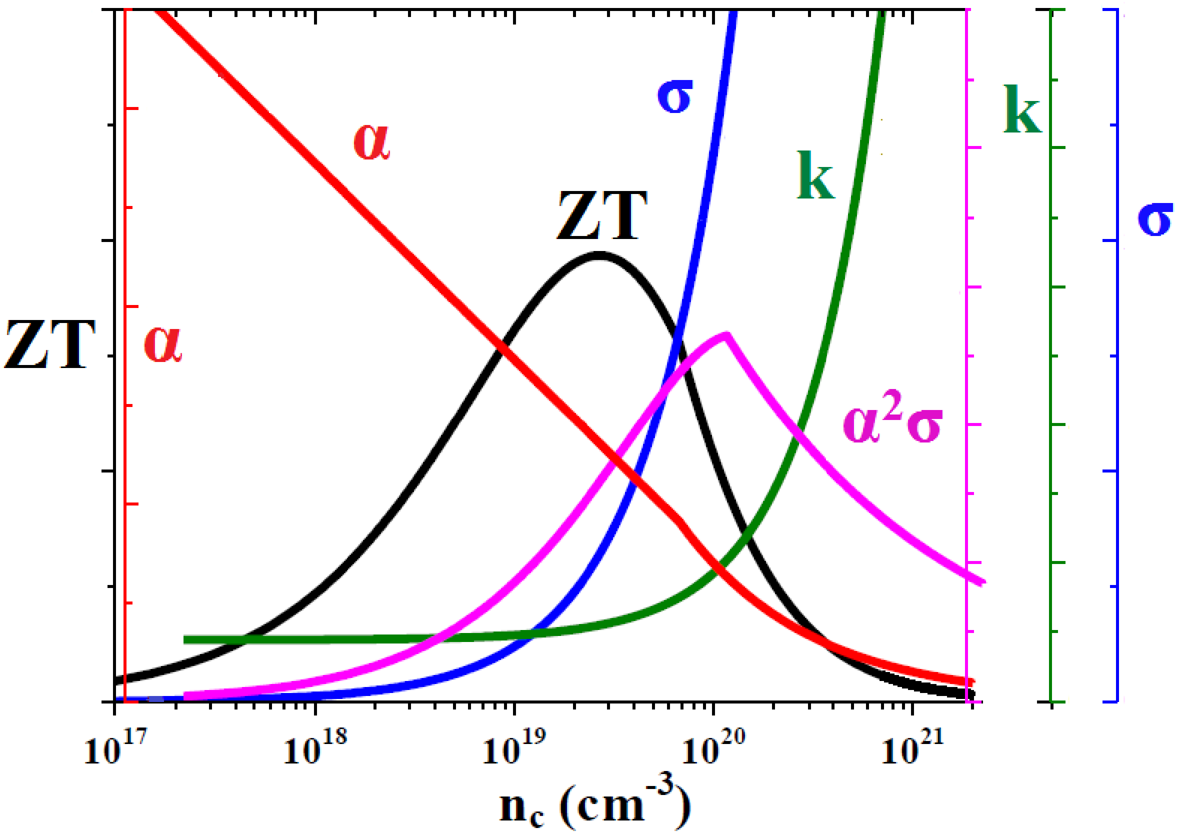
$$k_e = k_{ep} + k_{en} + k_{bip} = k_{ep} + k_{en} + (\alpha_p - \alpha_n)^2 \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} T$$



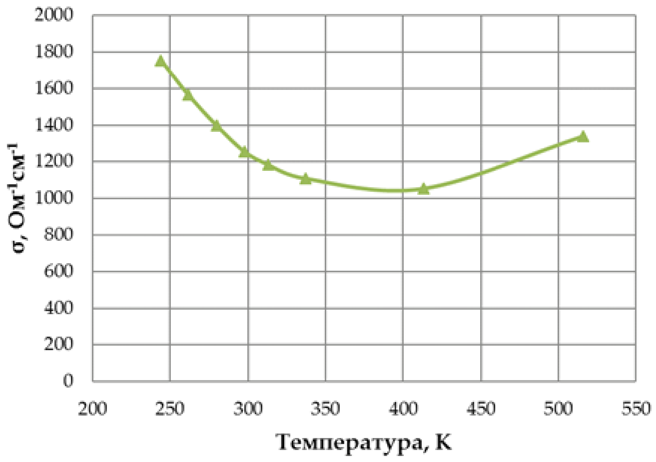
$$k_{bip} = L_{bip} \sigma T$$

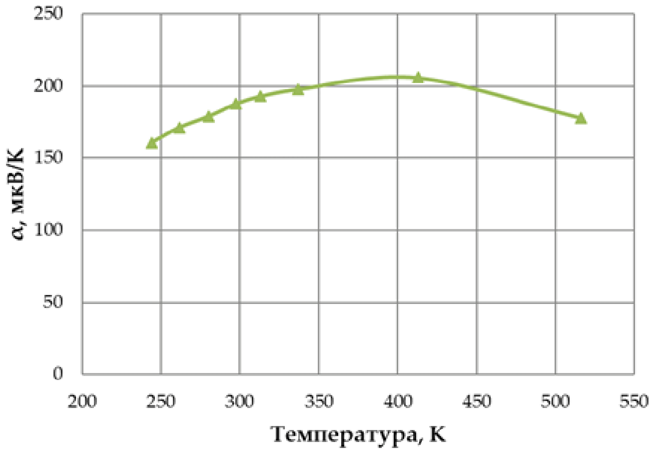
$$L_{bip} = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \frac{\sigma_n \sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \left(4 + \frac{E_g}{kT}\right)^2$$

Концентрационные зависимости основных параметров термоэлектриков

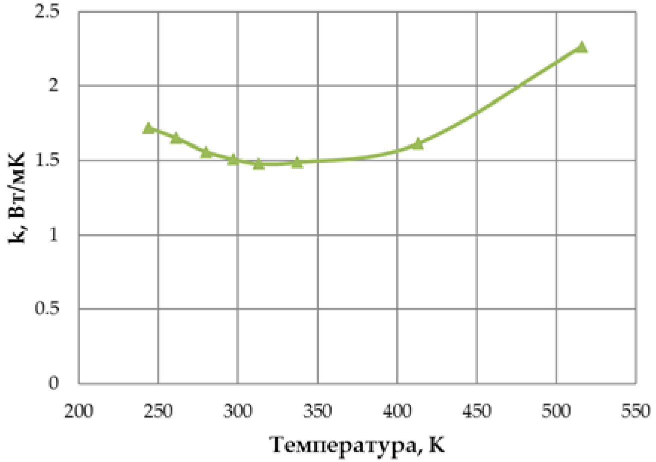


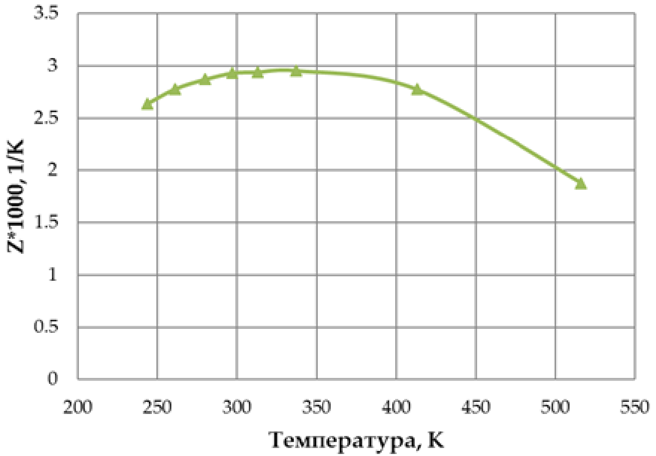
Температурные зависимости т/э параметров





$Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$





Параметр β

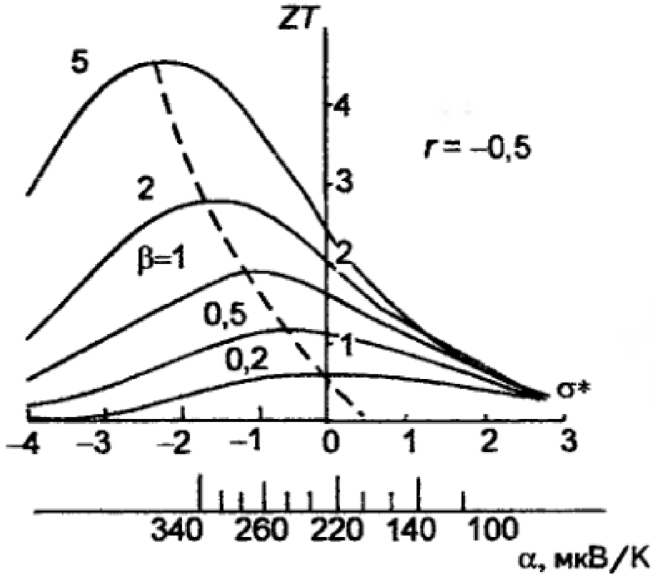
Для невырожденного полупроводника:

$$ZT = \frac{[\eta - r + 5/2]^2}{(\beta \exp(\eta))^{-1} + r + 5/2}$$

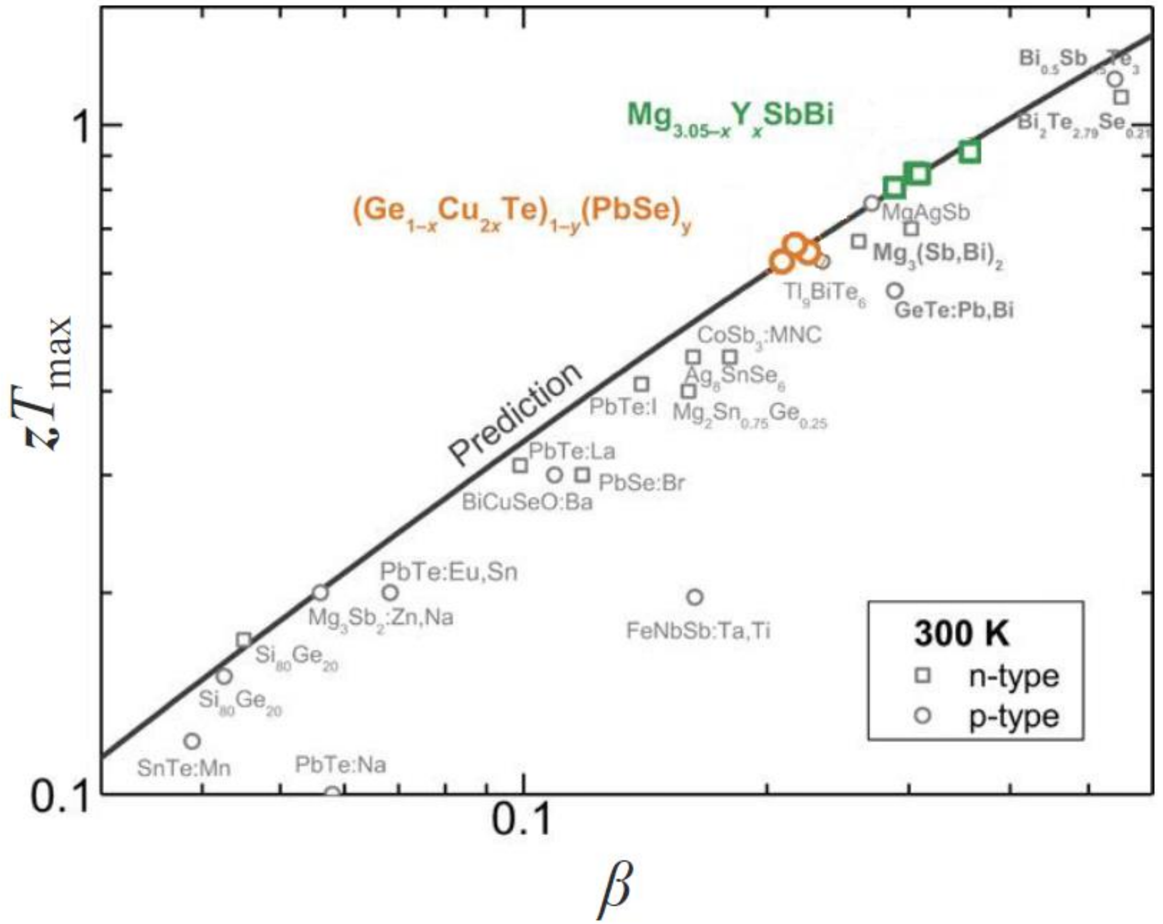
η – энергия Ферми; r – параметр рассеяния; β – параметр материала.

$$\beta = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \frac{\sigma_0 T}{k_L} \qquad \sigma_0 = 2e\mu\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$\beta \sim \left(\frac{\mu}{k_L}\right)^2 \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2}$$



Параметр β



zT_{max}
β
1
0.1
0.1
Prediction
$Mg_{3.05-x}Y_xSbBi$
$(Ge_{1-x}Cu_{2x}Te)_{1-y}(PbSe)_y$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$
$Bi_2Te_{2.79}Se_{0.21}$
MgAgSb
$Mg_3(Sb,Bi)_2$
Tl_9BiTe_6
GeTe:Pb,Bi
$CoSb_3$:MNC
Ag_8SnSe_6
PbTe:I
$Mg_2Sn_{0.75}Ge_{0.25}$
PbTe:La
PbSe:Br
BiCuSeO:Ba
PbTe:Eu,Sn
Mg_3Sb_2:Zn,Na
FeNbSb:Ta,Ti
$Si_{80}Ge_{20}$
$Si_{80}Ge_{20}$
SnTe:Mn
PbTe:Na
300 K
n-type
p-type

Соотношения между основными термоэлектрическими параметрами