A09

146

Giovanni Pennelli

Fenomeni termoelettrici nelle nanostrutture

ARACNE editrice S.r.l.

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

via Raffaele Garofalo, 133/A–B
00173 Roma
(06) 93781065

ISBN 978–88–548–4080–5

I edizione: giugno 2011

Indice

Prefazione

Questo breve testo illustra alcuni dei concetti fondamentali relativi ai fenomeni termoelettrici in materiali conduttori e semiconduttori. In modo particolare, il testo si propone di descrivere il comportamento dei portatori di carica (elettroni o lacune) in sistemi a dimensionalità ridotta (nanostrutture) in presenza di un gradiente di temperatura. Verrà anche dato un accenno al comportamento dei fononi nelle nanostrutture, mostrando l'incidenza di questo comportamento sulle proprietà termoelettriche di strutture a bassa dimensionalità. Il libro è diretto a tutti coloro che vogliono approfondire l'argomento termoelettricità e la sua applicazione nei dispositivi, e nanodispositivi, elettronici. In particolare il testo è rivolto a studenti di dottorato o degli ultimi anni dei corsi di studio in Fisica o in Ingegneria Elettronica, con conoscenze di base di fisica dello stato solido e fisica dei dispositivi.

Il capitolo 1 propone una introduzione di base ai principali parametri che caratterizzano i fenomeni termoelettrici. Nel capitolo 2 i parametri termoelettrici sono ricavati formalmente a partire dall'equazione del trasporto di Boltzmann. Nel capitolo 3 vengono presentati i dispositivi per la generazione termoelettrica, e viene ricavata una relazione per il calcolo del rendimento a partire dalle proprietà dei materiali usati. Il capitolo 4 mostra le proprietà termoelettriche del silicio, materiale largamente impiegato per la fabbricazione di dispositivi elettronici, ed accenna alle proprietà di altri materiali termoelettrici. Infine nel capitolo 5 vengono affrontate le problematiche del trasporto elettrico e termico nelle nanostrutture, applicando la trattazione teorica svolta nel capitolo 2 a sistemi a bassa dimensionalità; verranno inoltre mostrate le potenzialità dei nanodispositivi per la generazione termoelettrica.

Capitolo I

Introduzione alla termoelettricità

1.1. Principi generali

La termoelettricità è un fenomeno che si manifesta nei conduttori, o semiconduttori, elettrici sottoposti ad un gradiente di temperatura. Infatti i portatori di carica mobili (lacune o elettroni), che determinano la conducibilità elettrica, tendono a diffondere dalla zona calda alla zona fredda (vedi figura 1.1). All'equilibrio elettrico, cioè a corrente nulla, si genera una differenza di potenziale V tra zona calda e zona fredda che tende a contrastare la diffusione di portatori dovuta al

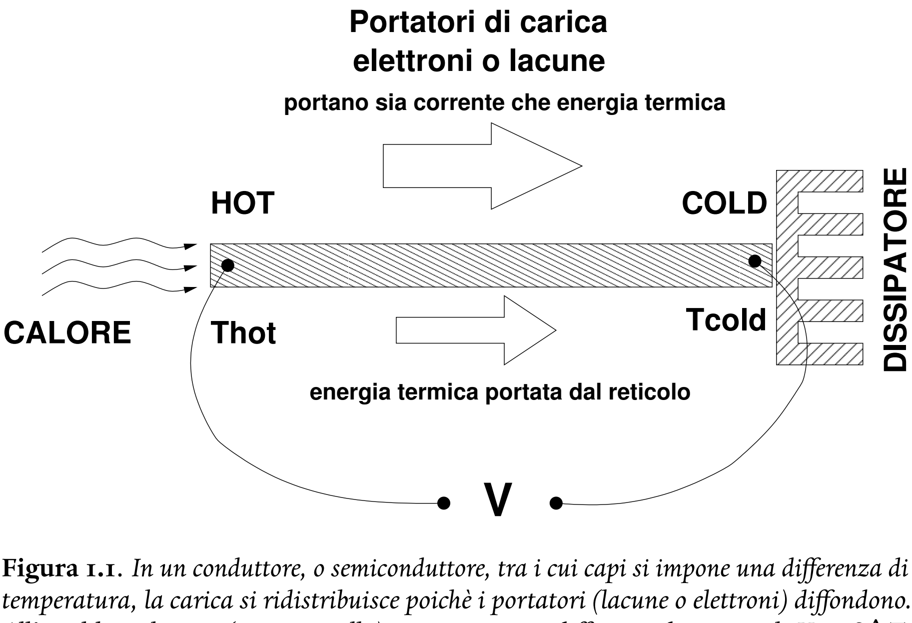

Figura 1.1. *In un conduttore, o semiconduttore, tra i cui capi si impone una differenza di temperatura, la carica si ridistribuisce poichè i portatori (lacune o elettroni) diffondono. All'equilibrio elettrico (corrente nulla), si instaura una differenza di potenziale* $V = S\Delta T$.

gradiente di temperatura. Il coefficiente di Seebeck S viene definito come[1]:

$$V = S\,\Delta T$$

dove V è la differenza di potenziale che si instaura a causa della differenza di temperatura $\Delta T = T_{hot} - T_{cold}$ imposta agli estremi. I portatori tendono sempre a diffondere dalla parte calda alla parte fredda. Quindi, se i portatori di carica sono positivi (come nel caso di un semiconduttore di tipo p) all'equilibrio elettrico (corrente nulla, circuito aperto) la parte calda si carica negativamente, mentre quella fredda si carica positivamente: in questo modo, la differenza di potenziale contrasta la diffusione termica. Il campo elettrico è diretto dalla parte fredda verso la parte calda, e quindi è concorde con il gradiente di temperatura, e il coefficiente S è positivo. Nel caso invece che i portatori di carica siano negativi (elettroni), come nei metalli o nei semiconduttori di tipo n, all'equilibrio elettrico la parte calda si carica positivamente (la concentrazione di elettroni è minore in questa zona), mentre la parte fredda si carica negativamente; in questo caso, il campo elettrico ha direzione opposta rispetto al gradiente di temperatura, e il coefficiente di Seebeck S è negativo. Se non siamo all'equilibrio elettrico, cioè il conduttore è chiuso in un circuito e la corrente I è diversa da 0, l'effetto Seebeck si somma ai normali fenomeni che contribuiscono alla conduzione elettrica. Ricordiamo che la resistenza R di un conduttore è determinata dalla resistività σ, che dipende dal materiale di cui è costituito il conduttore e dai fattori geometrici lunghezza L ed area A della sezione del conduttore:

$$R = \frac{1}{\sigma}\frac{L}{A}$$

In un conduttore sottoposto ad un gradiente di temperatura e in cui scorre una corrente I possiamo scrivere:

$$V = S\,\Delta T + RI$$

Questa relazione, ricordando che con $G = 1/R$ si indica la conduttanza, $G = 1/R = \sigma\, A/L$, in genere viene scritta come:

$$I = GV - SG\Delta T$$

Consideriamo adesso la propagazione di energia termica (calore) in un conduttore (o semiconduttore) sottoposto ad un gradiente di temperatura. Come sappiamo, in caso di corrente elettrica nulla (circuito aperto), la potenza termica Φ (in Watt) che si propaga in un conduttore posto tra due sorgenti termiche, è proporzionale alla differenza di temperatura ΔT delle due sorgenti termiche, e va sempre dalla parte calda alla parte fredda:

$$\Phi \; = \; -K_t \Delta T$$

Il "$-$" ci ricorda che se ΔT è positivo il calore si propaga in direzione negativa (verso la parte fredda). Il parametro K_t è la conduttanza termica (Watt/gradi Kelvin) del conduttore:

$$K_t \; = \; k_t \, \frac{A}{L}$$

k_t è la conducibilità termica del conduttore (Watt/gradi kelvin X metro, W/mK), che dipende dal materiale con cui viene realizzato. Se nel conduttore scorre una corrente elettrica (per esempio dovuta ad una batteria esterna applicata alle estremità del conduttore), parallelamente all' effetto Seebek entra in gioco l'effetto Peltier. In un materiale, conduttore o semiconduttore, in cui scorre una corrente I, si ha un flusso di energia termica (calore) trasportato dalla corrente stessa. Infatti per definizione la corrente è legata al trasporto di carica elettrica, dovuta al movimento medio netto di particelle cariche. Ma il movimento medio si sovrappone al movimento caotico delle particelle stesse, dovuto all'energia termica. Quindi il movimento medio netto, che caratterizza la corrente di trascinamento o di diffusione, provoca anche il trasporto di energia legata all'agitazione termica delle particelle, cioè provoca anche la propagazione del calore. Indicando con Φ la potenza termica trasportata dalla corrente, si definisce il coefficiente di Peltier Π come:

$$\Phi \; = \; \Pi \, I$$

Il flusso di calore Φ trasportato dalla corrente elettrica, si aggiunge alla propagazione di potenza termica dovuta al gradiente di temperatura.

L'espressione completa, che esprime il flusso di potenza termica dovuta al gradiente di temperatura e alla corrente, è dunque:

$$\Phi = \Pi I - K_t \Delta T$$

Come vedremo nella dettagliata trattazione analitica, tra coefficiente di Peltier Π ed il coefficiente di Seebeck S vale la relazione[1]:

$$\Pi = S T$$

dove T è la temperatura assoluta media.
Riassumendo, le due relazioni fondamentali che descrivono le proprietà del trasporto elettrico e termico nei conduttori e semiconduttori sono:

$$I = GV - SG\Delta T \tag{1.1}$$

$$\Phi = ST I - K_t \Delta T \tag{1.2}$$

1.2. Termocoppie

Supponiamo di misurare la differenza di potenziale in un conduttore sottoposto a riscaldamento (o raffreddamento) in alcuni punti, come schematicamente rappresentato in figura 1.2. In questa figura, i punti dove il conduttore (schematizzato come un filo) viene scaldato (o raffreddato) sono indicati con le rispettive temperature: le freccette indicano cessione (riscaldamento) o prelievo (raffreddamento) di calore. Per raggiungere uno stato di equilibrio, alcuni punti dovranno essere riscaldati (cessione di calore), ed altri raffreddati (prelievo di calore). La temperatura del voltmetro con cui si effettua la misura è indicata con T_V (temperatura dei morsetti). Lungo il conduttore si stabiliranno, all'equilibrio, dei gradienti di temperatura tra T_V e T_1, tra T_1 e T_2 e così via.

$$dV = S\, dT$$

Ricordando la relazione di Seebeck, la differenza di potenziale infinitesima dV in ciascun punto del conduttore sarà proporzionale alla differenza infinitesima di temperatura dT:

$$dV = S\,dT$$

dove S è il coefficiente di Seebeck, che in questa fase preliminare supporremo indipendente dalla temperatura. La differenza di potenziale ai morsetti si può ottenere sommando i dV quando si circola sul conduttore:

$$V = \int_{T_V}^{T_1} S\,dT + \int_{T_1}^{T_2} S\,dT + \int_{T_2}^{T_3} S\,dT + \int_{T_3}^{T_V} S\,dT \qquad (1.3)$$

Quindi la differenza di potenziale totale, in assenza di campo magnetico, si può scrivere come:

$$\begin{aligned} V &= S\,[(T_V - T_1) + (T_1 - T_2) + (T_2 - T_3) + (T_3 - T_V)\,] = \\ &= S\,(T_V - T_V) = 0 \end{aligned}$$

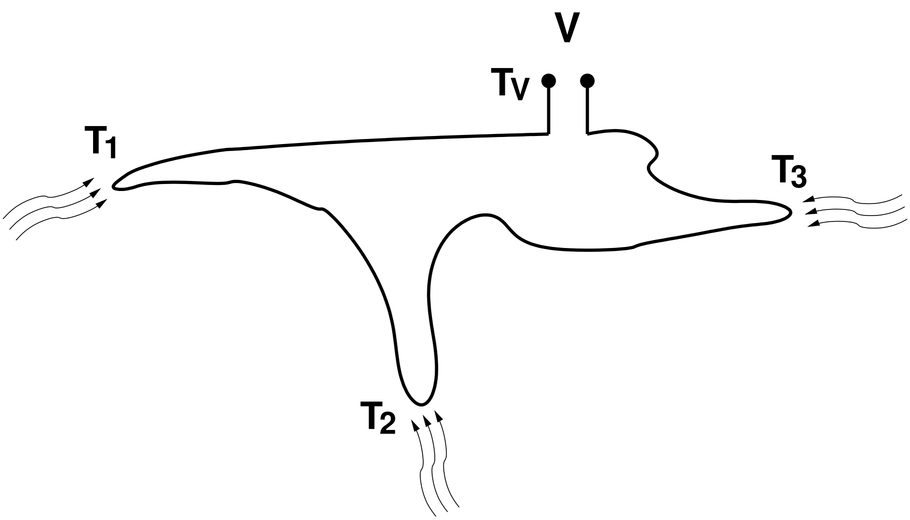

Figura 1.2. *Se in un conduttore si generano dei gradienti di temperatura, la differenza di potenziale totale (in circolo) è nulla. Questo perchè l' integrale del gradiente di temperatura in una spira chiusa è uguale a 0, proprio come l' integrale della differenza di potenziale.*

Quindi in un conduttore sottoposto a gradiente di temperatura, si instaura una differenza di potenziale nulla. In qualsiasi modo pensiamo di misurare la differenza di potenziale, per esempio come illustrato schematicamente in figura 1, avremo sempre un circuito chiuso, con un gradiente di temperatura totale, ed una differenza di potenziale, uguale a 0.
Un modo per ottenere una differenza di potenziale non nulla in presenza di un gradiente di temperatura, nonchè di trasformare calore direttamente in potenza elettrica, è quello di utilizzare materiali (conduttori o semiconduttori) con coefficienti di Seebeck diversi. Supponiamo di avere due materiali, uno con $S = S_1$ e l'altro con

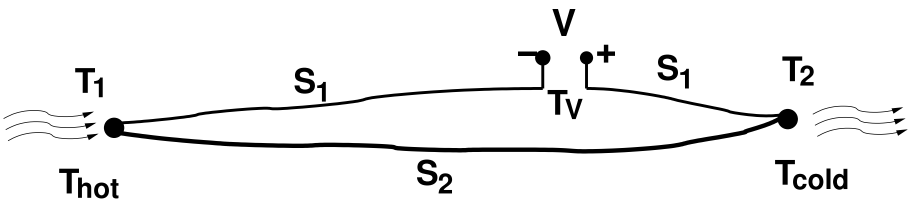

Figura 1.3. *Se nel circolo introduciamo conduttori diversi, sottoponendoli allo stesso gradiente di temperatura, ciascuno contribuirà alla differenza di potenziale totale con il suo coefficiente di Seebeck. Il risultato è che la differenza di potenziale ai capi dei morsetti è diversa da 0.*

$S = S_2$. Entrambi i materiali vengono tenuti alla temperatura T_1 (T_{hot}) da una parte e T_2 (T_{cold}) dall' altra, come schematicamente raffigurato nella figura 1.3. In questo caso, calcolando ancora la differenza di potenziale misurata ai morsetti come nella relazione 1.3 avremo:

$$V = \int_{T_V}^{T_2} S_1 \, dT + \int_{T_2}^{T_1} S_2 \, dT + \int_{T_1}^{T_V} S_1 \, dT$$

Notare i segni che sono stati assegnati ai morsetti. Gli integrali seguono la circuitazione da morsetto positivo a morsetto negativo. Si ricava:

$$\begin{aligned} V &= S_1 (T_2 - T_V) + S_2 (T_1 - T_2) + S_1 (T_2 - T_V) \\ V &= S_1 (T_2 - T_1) + S_2 (T_1 - T_2) \\ V &= (S_2 - S_1)(T_1 - T_2) \end{aligned}$$

Che si può scrivere come ($T_1 = T_{hot}$ e $T_2 = T_{cold}$):

$$V = (S_2 - S_1)(T_{hot} - T_{cold}) \tag{1.4}$$

Quindi la differenza di potenziale dipende dalla differenza tra i coeffi-

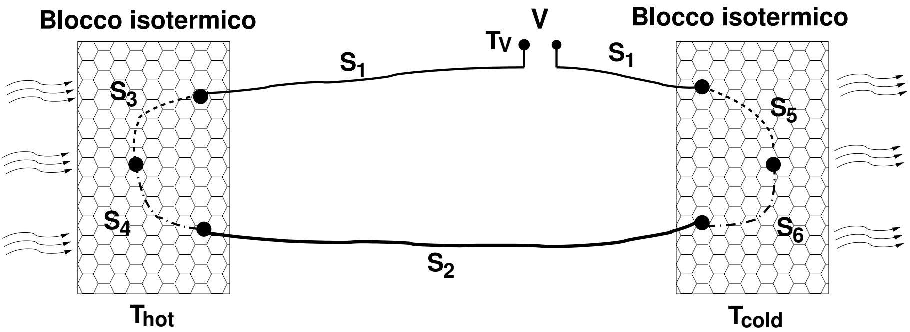

Figura 1.4. *Conduttori mantenuti alla stessa temperatura non contribuiscono alla differenza di potenziale, anche se hanno diversi coefficienti di Seebeck. Solo i due conduttori sottoposti al gradiente di temperatura contribuiscolo alla differenza di potenziale totale misurata ai morsetti.*

cienti di Seebeck moltiplicata per la differenza tra temperatura 'calda' e temperatura 'fredda'. Da notare che in questo caso abbiamo considerato per semplicità solo due sorgenti di calore, una calda che cede calore alla temperatura T_{hot}, l'altra fredda che assorbe calore alla temperatura T_{cold}.
Giunzioni tra metalli diversi, mantenute alla stessa temperatura, come schematizzato in figura 1.4, non danno alcun contributo. Per verificare questo, basta ripetere il conto dell' equazione 1.3, applicato alla struttura della figura 1.4, dove vengono raffigurate giunzioni tra materiali diversi mantenute alla stessa temperatura. La differenza di potenziale V dipende solo dalla differenza dei coefficienti di Seebeck