Термоэлектрическая эффективность кластерных решеток

© С.А. Ктиторов, В.К. Зайцев, М.И. Федоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ktitorov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2006 г.)

Получена формула для термоэлектрической эффективности решеток из слабо связанных кластеров. Результат выражен через фундаментальные константы и зависит, таким образом, только от геометрии системы, а не от ее химического состава (в пределах применимости использованного подхода).

PACS: 72.15.Jf, 73.21.-b

Известно, что кинетические свойства полупроводников и металлов, такие как удельная проводимость σ, термоэдс α и теплопроводность $\varkappa$, определяются кристаллографической структурой и химическим составом материалов и, следовательно, крайне специфичны для каждого материала, а иногда даже и образца [1]. Однако имеется класс искусственных трехмерно-периодических структур, низкотемпературные кинетические свойства которых определяются прежде всего геометрической структурой, а не химическим составом или механизмами рассеяния. В настоящей работе покажем, что термоэлектрическая эффективность $zT = \alpha^2\sigma T/\varkappa$ этих материалов при низких температурах может быть выражена только через фундаментальные константы и геометрию системы.

Рассмотрим систему кластеров, связанных точечными контактами. Это могут быть кристаллиты, разделенные изолирующей оболочкой, либо искусственные кластерные структуры (например, на основе опалов [2]). Эти точечные контакты могут быть чрезвычайно узкими мостиками или иметь форму шейки. Предположим, что в интересующем нас температурном интервале длины пробега всех существенных для кинетики элементарных возбуждений (носители заряда, фононы) малы по сравнению с линейными размерами кластеров, которые в свою очередь значительно превышают размеры связей между кластерами. В этом случае естественно предположить, что соответствующие возбуждения внутри каждого кластера находятся в состоянии, близком к термодинамическому равновесию; следовательно, каждому кластеру можно приписать свои температуру и электрохимический потенциал. Более того, неправильная форма поверхности вызывает запутывание траектории при многократном отражении, как в бильярде Синая [3], что делает предположение о локальном квазиравновесии реалистичным даже при длине пробега (без учета отражений от границы), большей линейного размера кластера. Аналогичные процессы могут иметь место также в композитах на основе опалов и цеолитов, а также пористых стекол.

Таким образом, мы рассматриваем исследуемую систему как сеть из электрических и тепловых сопротивлений и источников термоэдс, узлами которой являются кластеры, которым могут быть приписаны электрохимические потенциалы и температуры. Тогда решение проблемы переноса сводится к двум этапам: 1) вычисление электрического и теплового сопротивлений и термоэдс одиночной слабой связи; 2) вычисление интегральных характеристик цепи (средние удельные электро- и теплопроводности и термоэдс макроскопической системы). Вторая задача просто решается в случае регулярной цепи, но становится нетривиальной в случае нерегулярной системы. В случае сильной нерегулярности типа случайно разорванных связей может быть применена теория протекания.

Будем рассматривать мостик, связывающий два соседних кластера, как тело вращения, лишь незначительно отличающееся от цилиндра. При низких температурах основной вклад вносят длинноволновые возбуждения, которые слабо чувствуют возможную нерегулярность слабой связи, что позволяет рассматривать ее как своего рода волновод с предельной частотой распространяющихся волн

$$\beta_n = \sqrt{k^2 - k_n^2}, \tag{1}$$

где k — волновой вектор, β_n — компонента волнового вектора вдоль оси волновода, k_n — собственное значение соответствующего поперечному сечению мембранного уравнения, наименьшее из них порядка d^{-1}. Простые оценки показывают, что эти длины волн соответствуют энергиям порядка 1 K для акустических фононов и 10 K для электронов проводимости. Следовательно, лишь небольшое число мод принимает участие в процессах переноса в указанном температурном интервале.

Одномерный электронный баллистический транспорт в присутствии градиентов температуры и электрохимического потенциала может быть описан формулой Ландауэра [4,5]

$$J = -\frac{2e^2}{2\pi\hbar}\sum_\nu \int_0^\infty dE\, \frac{dn_{\mathrm{F}}(E)}{dE}\, t_\nu^{\mathrm{el}}(E)\left[\frac{E-\mu}{T}\,\Delta T + \Delta\mu\right], \tag{2}$$

где J — электрический ток через слабую связь, n_{F} — распределение Ферми–Дирака, $t_\nu^{\mathrm{el}}(E)$ — коэффициент прохождения для туннелирующих электронов, μ и $\Delta\mu$ — электрохимический потенциал и его скачок на слабой связи соответственно, ΔT — разность температур между соседними кластерами. Поток энергии $Q = Q^{\mathrm{ph}} + Q^{\mathrm{el}}$ включает в себя вклады как от электронной, так и от фононной подсистемы

$$Q^{\mathrm{ph}} = \sum_{\nu} \int_0^{\infty} \frac{dk}{2\pi}\, \hbar\omega_\nu\, \frac{\partial\omega_\nu}{\partial k}\, t_\nu^{\mathrm{ph}}(n_R^{\mathrm{ph}} - n_L^{\mathrm{ph}}),$$

$$Q^{\mathrm{el}} = \sum_{\nu} \int_0^{\infty} \frac{dk}{2\pi}\, \varepsilon_\nu(k)\, \frac{\partial\varepsilon_\nu}{\partial k}\, t_\nu^{\mathrm{el}}(n_R^{\mathrm{el}} - n_L^{\mathrm{el}}),$$

где $\omega_\nu(k)$ — частота ν-й акустической моды; n_R^{ph} и n_L^{ph} — квазиравновесные фононные функции распределения в объеме левого и правого кластеров соответственно; $\varepsilon_\nu(k)$ — ν-я ветвь электронного спектра в мостике, n_R^{el} и n_L^{el} — соответствующие электронные функции распределения.

Обратимся к описанию эквивалентной электрической и тепловой цепи. В приближении локально равновесных кластеров распределение электрических потенциалов и температур узлов определяется конечно-разностной системой уравнений. В стационарном состоянии потенциалы и температура удовлетворяют не зависящим от времени конечно-разностным уравнениям переноса заряда и тепла: закону Кирхгоффа для потоков, входящих в узел $\mathbf{n}$,

$$\sum_{\langle \mathbf{m} \rangle} J_{\mathbf{nm}} = 0, \tag{3}$$

$$\sum_{\langle \mathbf{m} \rangle} Q_{\mathbf{nm}} = 0 \tag{4}$$

и законам Ома–Фурье–Пельтье–Зеебека для электрического $J_{\mathbf{mn}}$ и теплового $Q_{\mathbf{nm}}$ потоков между узлами $\mathbf{m}$ и $\mathbf{n}$

$$\begin{aligned} Q_{\mathbf{nm}} &= -G_{\mathbf{nm}}(T_{\mathbf{n}} - T_{\mathbf{m}}) + \Pi_{\mathbf{nm}} J_{\mathbf{nm}} - (V_{\mathbf{n}} - V_{\mathbf{m}}) \\ &= R_{\mathbf{nm}} J_{\mathbf{nm}} + S_{\mathbf{nm}}(T_{\mathbf{n}} - T_{\mathbf{m}}), \end{aligned} \tag{5}$$

где $\mathbf{n}$ — вектор с компонентами n_x, n_y, n_z, определяющий положение кластера; $G_{\mathbf{nm}}$ — тепловая проводимость слабой связи, соединяющей кластеры $\mathbf{m}$ и $\mathbf{n}$; $G_{\mathbf{mn}} \neq 0$, только если $\mathbf{m}$ и $\mathbf{n}$ различаются на единичный вектор сверхрешетки $\mathbf{e}$; $\langle \mathbf{m} \rangle$ означает суммирование по ближайшим соседям данного узла сети $\mathbf{n}$; $R_{\mathbf{nm}}$ — электрическое сопротивление слабой связи; $V_{\mathbf{n}}$ — электрический потенциал $\mathbf{n}$-го кластера; термоэдс $\alpha_{\mathbf{nm}}$ и коэффициент Пельтье $\Pi_{\mathbf{nm}}$ связаны соотношениями симметрии Кельвина–Онзагера $\Pi_{\mathbf{nm}} = \alpha_{\mathbf{nm}}(T_{\mathbf{n}} + T_{\mathbf{m}})/2$; $Q_{\mathbf{nm}}$ — поток энергии через мостик; $J_{\mathbf{nm}}$ — электрический ток через слабую связь. Теперь теоретический анализ процессов переноса в рассматриваемой сложной системе сводится к двум различным проблемам: первая — вычисление электрического тока и потока тепла между соседними кластерами, вторая — решение уравнений сети для нахождения макроскопических характеристик системы. Для регулярной сверхрешетки имеем $G_{\mathbf{n},\mathbf{n}+\mathbf{e}} = G$ для всех $\mathbf{n}$ и $\mathbf{m}$, так что эффективная теплопроводность имеет вид

$$\chi_{\mathrm{eff}} = G/A, \tag{6}$$

где A — период сверхрешетки. Вычисление эффективной теплопроводности в случае хаотического распределения величин $G_{\mathbf{mn}}$ может быть чрезвычайно сложной задачей, но здесь мы сконцентрируем внимание на проблеме переноса через одиночную связь, предполагая сверхрешетку регулярной.

Приступим наконец к основному вопросу о вычислении термоэлектрической эффективности, предполагая регулярность системы. Термоэлектрическая эффективность может быть выражена в этом случае через обсуждавшиеся выше кинетические коэффициенты одной слабой связи

$$zT = \frac{\alpha^2 G^{\mathrm{el}} T}{G^{\mathrm{th}}}, \tag{7}$$

где α, G^{el} и G^{th} — термоэдс, электрическая и тепловая проводимости слабой связи соответственно, которые определяются вытекающими из (2) формулами

$$\alpha = \frac{k_{\mathrm{B}}}{e} \sum_{\nu} \int_0^{\infty} dE t_\nu^{\mathrm{el}} \frac{dn^{\mathrm{el}}}{dE} \frac{E - \mu}{k_{\mathrm{B}} T} \left[\int_0^{\infty} dE t_\nu^{\mathrm{el}} \frac{dn^{\mathrm{el}}}{dE} \right]^{-1}, \tag{8}$$

$$G^{\mathrm{el}} = \frac{2e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\nu} \int_0^{\infty} dE\, \frac{dn_{\mathrm{E}}(E)}{dE}\, t_\nu^{\mathrm{el}}(E), \tag{9}$$

$$G^{\mathrm{ph}} = \frac{\pi k_{\mathrm{B}}^2 T}{6\hbar} \sum_{\nu} \int_0^{\infty} dx\, \frac{3x \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}\, t_\nu^{\mathrm{ph}}(x). \tag{10}$$

Заметим, что групповая скорость $\partial\varepsilon/\partial k$ и одномерная плотность состояний $1/(\partial\varepsilon/\partial k)$ сокращаются при одномерном переносе. Теплопроводимость крайне чувствительна к реальной геометрии слабой связи. В дифракционном приближении она имеет вид

$$G^{\mathrm{ph}} = \frac{\pi^2 \alpha T^3}{30\hbar^3}. \tag{11}$$

В одномерном случае

$$G^{\mathrm{ph}} = \frac{k_{\mathrm{B}}^2 \pi^2}{6\pi\hbar}\, T N^{\mathrm{ph}}, \tag{12}$$

где a — площадь поперечного сечения слабой связи, N^{ph} — число бесщелевых фононных мод. Для электрической проводимости в этом же приближении имеем

$$G^{\mathrm{el}} = \frac{e^2}{\pi\hbar} N^{\mathrm{el}}, \tag{13}$$

$$\alpha = \frac{k_{\mathrm{B}}}{e} \frac{\ln 2}{N^{\mathrm{el}} + 1/2}. \tag{14}$$

Подставляя эти формулы в (7), получаем следующее выражение для термоэлектрической эффективности в низкотемпературной области:

$$zT = \frac{6(\ln 2)^2}{\pi \left(N^{\mathrm{el}} + \frac{1}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{N^{\mathrm{ph}}}{N^{\mathrm{el}}}\right)}. \qquad (15)$$

Это означает, что для повышения термоэлектрической эффективности рассматриваемых систем выгодно минимизировать число мод, вовлеченных в транспорт через слабую связь.

Список литературы

[1] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978).

[2] V.N. Bogomolov, Y.A. Kumzerov, S.G. Romanov, V.V. Zhuravlev. Physica C **208**, 371 (1993).

[3] Г.М. Заславский. Стохастичность динамических систем. Наука, М. (1984).

[4] R. Landauer. IBM J. Res. Dev. **1**, 223 (1957).

[5] J.J. Palacios, A.J. Perez-Jimenez, E. Louis, J.A. Verges, E. San Fabian. Cond-mat/0301270 (2003).