

УДК 538.9

Горський П.В., Мельничук С.В.



Горський П.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

**ВПЛИВ ЕФЕКТІВ ШАРУВАТОСТІ ТА
ЗАРЯДОВОГО ВПОРЯДКУВАННЯ НА
ТЕРМОЕРС ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ У КВАНТУЮЧОМУ
МАГНІТНОМУ ПОЛІ**



Мельничук С.В.

В основному зонна структура матеріалів, у тому числі термоелектричних, і механізми розсіювання носіїв заряду в них вивчаються переважно за допомогою ефектів де-Гааза – ван-Альфена й де-Гааза – Шубнікова. Однак виділити осциляції магнітної сприйнятливості і тим більше провідності з їхньої загальної залежності від магнітного поля складно. У той же час осциляції термоЕРС можна спостерігати безпосередньо. В силу цього осциляції термоЕРС в квантуючому магнітному полі можна розглядати як додатковий вимірювальний засіб для вивчення зонної структури матеріалів, у тому числі термоелектричних, і механізмів розсіювання носіїв заряду в них. У пропонованій статті розглядається вплив ефектів шаруватості й зарядового впорядкування на термоЕРС термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі. Ефекти шаруватості враховуються за допомогою того, що енергетичний зонний спектр матеріалу описується наближенням ефективної маси в площині шарів і наближенням сильного зв'язку в напрямку, перпендикулярному шарам. Квантуюче магнітне поле й градієнт температури передбачаються спрямованими перпендикулярно шарам. Зарядове впорядкування вважається міжшаровим і розглядається як просте чергування шарів з різною електронною густиною. Розрахунки здійснюються в рамках кінетичного рівняння Больцмана в наближенні постійного часу релаксації. У процесі розрахунків показано, що шарувата структура навіть у випадку замкнених поверхонь Фермі (ПФ) приводить до зростання амплітуди осциляцій термоЕРС і запізнювання їх фази в порівнянні з наближенням ефективної маси. У той же час на максимум величини термоЕРС в квантуючому магнітному полі ефекти шаруватості за замкнених ПФ впливають слабо й призводять лише до незначного зрушення цього максимуму в область більш слабких магнітних полів.

Вплив міжшарового зарядового впорядкування проявляється у двоякоперіодичній структурі осциляцій термоЕРС у квазікласичних магнітних полях і багатократному перемиканні їх полярності в більш сильних полях. Ці перемикання синхронізовані зі змінами хімічного потенціалу газу носіїв заряду у квантуючому магнітному полі. З переходом в зарядово-впорядкований стан при обраних параметрів моделі зонного спектра шаруватого кристала термоЕРС зростає порівнянно з неупорядкованим станом в 5.9 – 13.5 рази у квазікласичних магнітних полях і в 7.6 – 18.4 рази в більш сильних квантуючих магнітних полях.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, термоЕРС, шаруватість, зарядове впорядкування, квантуюче магнітне поле, хімічний потенціал, час релаксації, осциляції, полярність, перемикання.

For the most part, the band structure of materials, thermoelectric included, and the mechanisms of charge carrier scattering in them are studied using de Haas-van Alphen and Shubnikov-de Haas effects. However, it is difficult to separate the oscillations of magnetic susceptibility, the more so, conductivity, from their total magnetic field dependence. At the same time, thermoEMF oscillations can be observed directly. By virtue of this, thermoEMF oscillations in a quantizing magnetic field

can be regarded as a complementary measuring tool for the study of the band structure of materials, thermoelectric included, and the mechanisms of charge carrier scattering in them. This paper is concerned with the impact of layered structure effects and charge ordering on thermoEMF of thermoelectric materials in a quantizing magnetic field. Layered structure effects are taken into account in that the energy band spectrum of material is described by the effective mass approximation in layer plane and tight-binding approximation in a direction normal to layers. Quantizing magnetic field and temperature gradient are assumed to be normal to layers. Charge ordering is thought to be interlayer and is regarded as a simple alternation of layers with different electron density. Calculations are based on the Boltzmann kinetic equation in the approximation of constant relaxation time. In the course of calculations it has been shown that the layered structure even in the case of closed Fermi surfaces (FS) results in amplitude increase of thermoEMF oscillations and their phase delay as compared to the effective mass approximation. At the same time, the layered structure effects with closed FS affect scarcely the thermoEMF maximum in a quantizing magnetic field and cause only a slight displacement of this maximum towards weaker magnetic fields. The impact of interlayer charge ordering is manifested in a biperiodic structure of thermoEMF oscillations in quasi-classical magnetic fields and multiple reversal of their polarity in stronger fields. These reversals are synchronized with changes in chemical potential of charge carrier gas in a quantizing magnetic field. When passing into the charge-ordered state with selected parameters of a model of band spectrum of a layered crystal, thermoEMF increases as compared to the disordered state by a factor of 5.9 to 13.5 in quasi-classical magnetic fields and by a factor of 7.6 to 18.4 in stronger quantizing magnetic fields.

Key words: thermoelectric material, thermoEMF, layered structure effects, charge ordering, quantizing magnetic field, chemical potential, relaxation time, oscillations, polarity, reversal.

Вступ

Модель зонного спектра шаруватого кристала було запропоновано Р. Фівазом 1967 року [1]. У рамках цієї моделі рівні енергії шаруватого кристала в квантуючому магнітному полі, з індукцією B , перпендикулярному шарам, визначаються так:

$$\varepsilon(n, k_z) = \mu^* B(2n + 1) + \Delta(1 - \cos ak_z). \quad (1)$$

У цій формулі n – номер рівня Ландау, k_z – компонента квазіімпульсу в напрямку, перпендикулярному шарам, $\mu^* = \mu_B m_0 / m^*$, μ_B – магнетон Бора, m_0 – маса вільного електрона, m^* – ефективна маса електрона в площині шару, Δ – півширина міні-зони, що описує міжшаровий рух електронів, a – відстань між трансляційно еквівалентними шарам. Вважається, що ефекти шаруватості проявляють себе тільки у випадку відкритих поверхонь Фермі (ПФ), тобто тоді, коли відлічений від дна мінізони провідності хімічний потенціал системи ζ задовільняє умові $\zeta > 2\Delta$, тобто коли ПФ є відкритою. Мета запропонованої роботи – демонстрація прояву ефектів шаруватості за $\zeta > 2\Delta$ ефектів зарядового впорядкування на прикладах залежності термоЕРС шаруватого кристала від індукції квантуючого магнітного поля за гелієвих температур. Прикладне значення цієї роботи полягає в тому, що за допомогою осциляцій термоЕРС в квантуючому магнітному полі можна вивчати зонну структуру матеріалів, у тому числі термоелектричних, і механізми розсіювання носіїв заряду в них.

Розрахунки та аналіз польової залежності термоЕРС шаруватого кристала без зарядового впорядкування

Використання кінетичного рівняння Больцмана призводить до такої загальної формули для термоЕРС шаруватого кристала:

$$\alpha_{zz} \equiv \alpha = \frac{\sum_{\beta} \tau_{\beta} v_{z\beta}^2 \frac{\partial f^0(\epsilon_{\beta})}{\partial T}}{e \sum_{\beta} \tau_{\beta} v_{z\beta}^2 \frac{\partial f^0(\epsilon_{\beta})}{\partial \zeta}}. \quad (2)$$

У цій формулі $\beta \equiv (n, k_z)$, T – абсолютна температура, e – модуль заряду електрона, τ_{β} – час релаксації, $v_{z\beta}$ – позовжня швидкість електрона, f^0 – розподіл Фермі-Дірака, інші позначення пояснені вище.

Обчислення термоЕРС шаруватого кристала з зонним спектром (1) за постійного часу релаксації призводить до такої формули:

$$\alpha_{zz} = \frac{\pi \alpha_0 A}{B + C}. \quad (3)$$

Тут $\alpha_0 = k/e$, k – постійна Больцмана, а безрозмірні коефіцієнти A , B , C визначаються так:

$$A = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} f_l^{th} \left\{ \sin \left(\pi l \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \left[(C_0 - C_2) J_0 \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r (2C_{2r} - C_{2r+2} - C_{2r-2}) J_{2r} \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) \right] + \cos \left(\pi l \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \times \right. \\ \left. \times \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r (2C_{2r+1} - C_{2r+3} - C_{|2r-1|}) J_{2r+1} \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) \right\}, \quad (4)$$

$$B = 0.5(C_0 - C_2). \quad (5)$$

$$C = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l f_l^{\sigma} \left\{ \cos \left(\pi l \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \left[(C_0 - C_2) J_0 \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r (2C_{2r} - C_{2r+2} - C_{2r-2}) J_{2r} \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) \right] - \sin \left(\pi l \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \times \right. \\ \left. \times \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r (2C_{2r+1} - C_{2r+3} - C_{|2r-1|}) J_{2r+1} \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) \right\}. \quad (6)$$

У цих формулах $J_n(x)$ – функції Бесселя першого роду n – го порядку дійсного аргументу, а коефіцієнти, що модулюють, визначаються як

$$C_0 = \arccos(1 - \zeta - \mu^* B / \Delta), \quad (7)$$

$$C_m = \sin m C_0 / m \text{ при } m \neq 0. \quad (8)$$

Вирахування $\mu^* B$ з ζ явно враховує факт конденсації носіїв заряду на дні підзони з номером $n = 0$ в ультраквантовій межі.

Крім того,

$$f_l^{th} = \left[sh(\pi^2 l k T / \mu^* B) \right]^{-1} \left[1 - (\pi^2 l k T / \mu^* B) cth(\pi^2 l k T / \mu^* B) \right]. \quad (9)$$

$$f_l^{\sigma} = (\pi^2 l k T / \mu^* B) \left[sh(\pi^2 l k T / \mu^* B) \right]^{-1}. \quad (10)$$

У цих формулах $\text{sh}(x)$ і $\text{cth}(x)$ – гіперболічні синус і котангенс відповідно. У наближенні ефективної маси коефіцієнти A , B , C визначаються так:

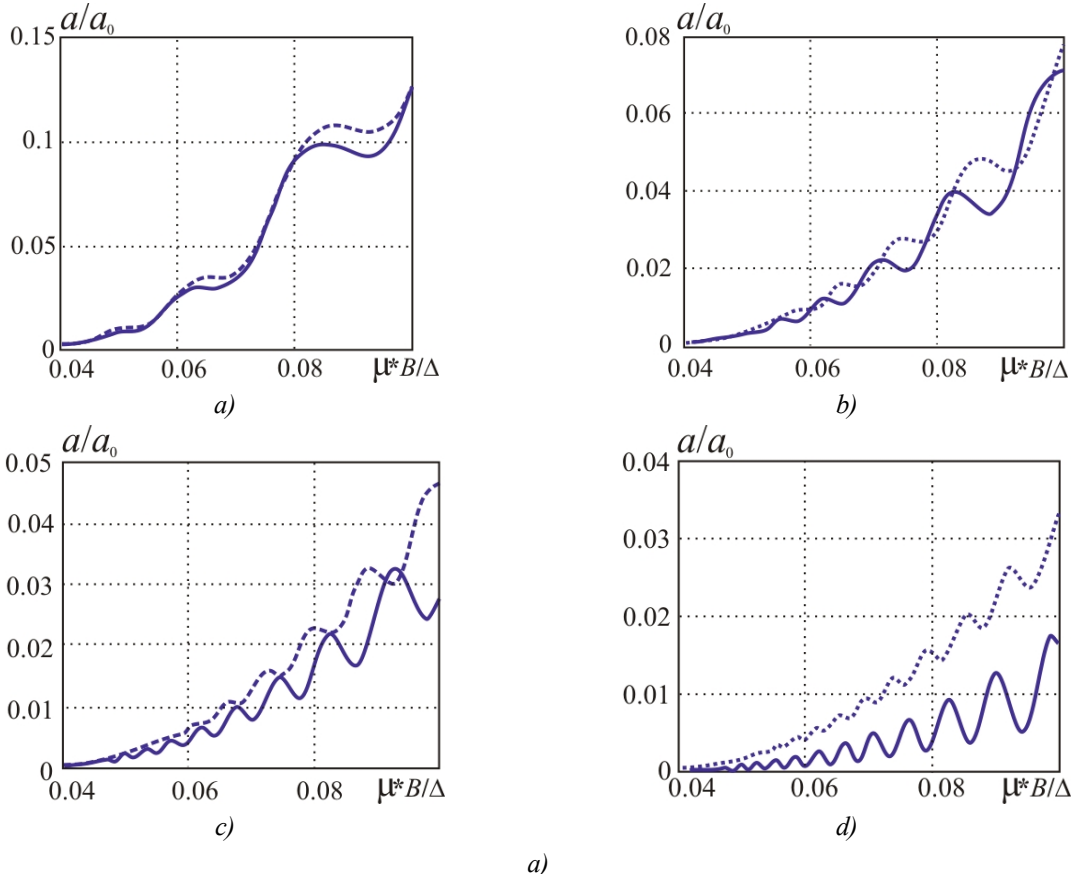
$$A = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} f_l^{\text{th}} \left\{ \frac{\mu^* B}{\pi l \Delta} \sqrt{\frac{2(\zeta - \mu^* B)}{\Delta}} - \frac{1}{\pi} \left(\frac{\mu^* B}{l \Delta} \right)^{3/2} \left[\cos \left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B} \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times C \left(\sqrt{2l \left(\frac{\zeta}{\mu^* B} - 1 \right)} \right) + \sin \left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B} \right) S \left(\sqrt{2l \left(\frac{\zeta}{\mu^* B} - 1 \right)} \right) \right] \right\}. \quad (11)$$

$$B = \frac{1}{6} \left[2 \left(\frac{\zeta - \mu^* B}{\Delta} \right) \right]^{3/2}. \quad (12)$$

$$C = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{f_l^{\sigma}}{\pi} \left(\frac{\mu^* B}{l \Delta} \right)^{3/2} \left[\sin \left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B} \right) \times C \left(\sqrt{2l \left(\frac{\zeta}{\mu^* B} - 1 \right)} \right) - \cos \left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B} \right) S \left(\sqrt{2l \left(\frac{\zeta}{\mu^* B} - 1 \right)} \right) \right]. \quad (13)$$

В формулах (11) і (13) $C(x)$ і $S(x)$ косинус- і синус-інтеграли Френеля відповідно.

Рівняння, що визначають хімічний потенціал електронного газу у квантуючому магнітному полі для реального шаруватого кристала й у наближенні ефективної маси, наведено в роботі [2]. Результати обчислення термоЕРС шаруватого кристала у квантуючому магнітному полі наведено на рис. 1 і 2.



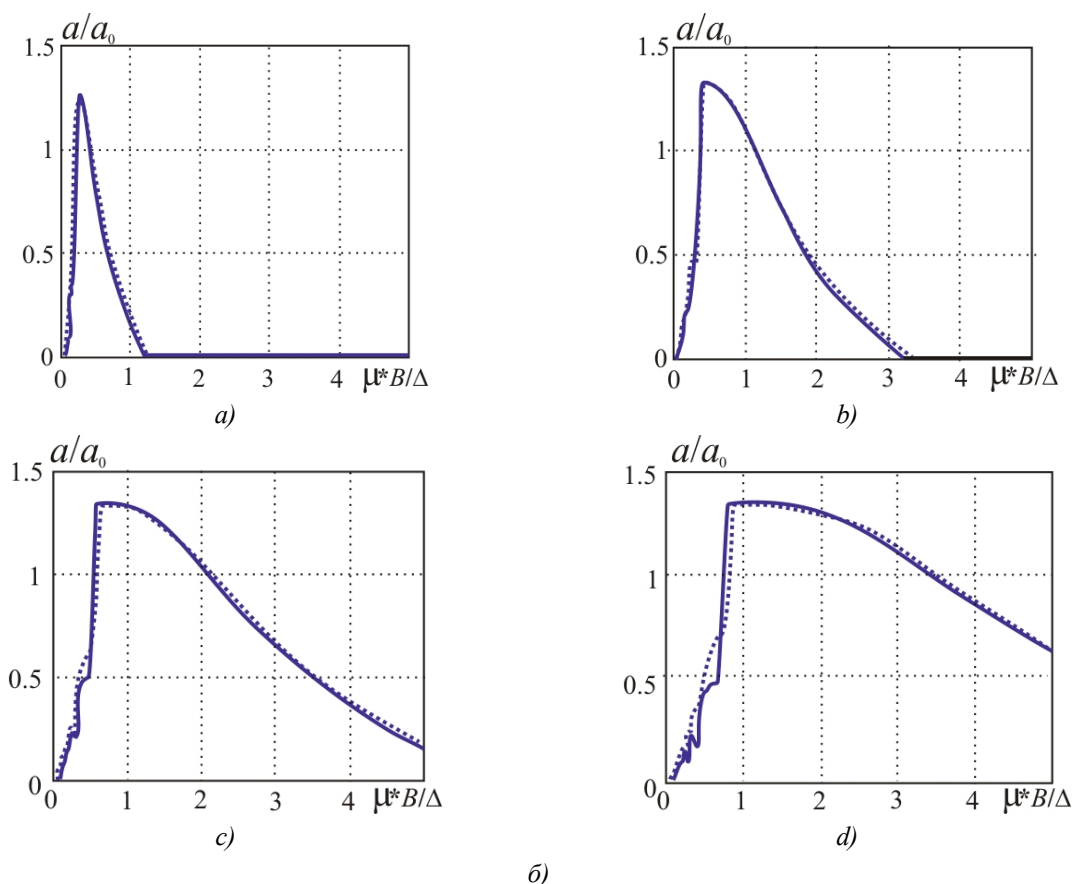


Рис.1. Польові залежності термоЕРС шаруватого кристала:

а) у квазікласичному наближенні, б) у широкому інтервалі магнітних полів за $kT/\Delta = 0.03$.

Суцільні криві відповідають реальному шаруватому кристалу, пунктирні – наближенню ефективної маси. На графіках латинська буква a відповідає відношенню ζ_0/Δ рівному 0.5, б-1, с-1.5, д-2.

Із графіків видно, що у квазікласичних магнітних полях ефекти шаруватості виражаються в запізнюванні фази й збільшенні відносного внеску осциляцій термоЕРС зі зниженням її величини в цілому. У більш сильних магнітних полях наявний оптимальний діапазон цих полів, у якому ефекти шаруватості виражені найсильніше, але на максимум величини термоЕРС ці ефекти впливають слабо й призводять лише до його незначного зміщення в область більш слабких магнітних полів.

Вплив зарядового впорядкування на термоЕРС шаруватих кристалів у квантуючому магнітному полі

Якщо зарядове впорядкування в шаруватому кристалі розглядати як просте чергування більш і менш заповнених електронами шарів, то коефіцієнти A , B , C , у наближенні постійного часу релаксації визначаються так: [3]

$$A = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l f_l^{th} \int_{-(\gamma-b)}^{\sqrt{w^2\delta^2+1}} |y^{-1}| \sqrt{(1+w^2\delta^2-y^2)(y^2-w^2\delta^2)} \sin[\pi l b^{-1}(\gamma-y)] dy, \quad (14)$$

$$B = 0.5 \int_{-(\gamma-b)}^{\sqrt{w^2\delta^2+1}} |y^{-1}| \sqrt{(1+w^2\delta^2-y^2)(y^2-w^2\delta^2)} dy, \quad (15)$$

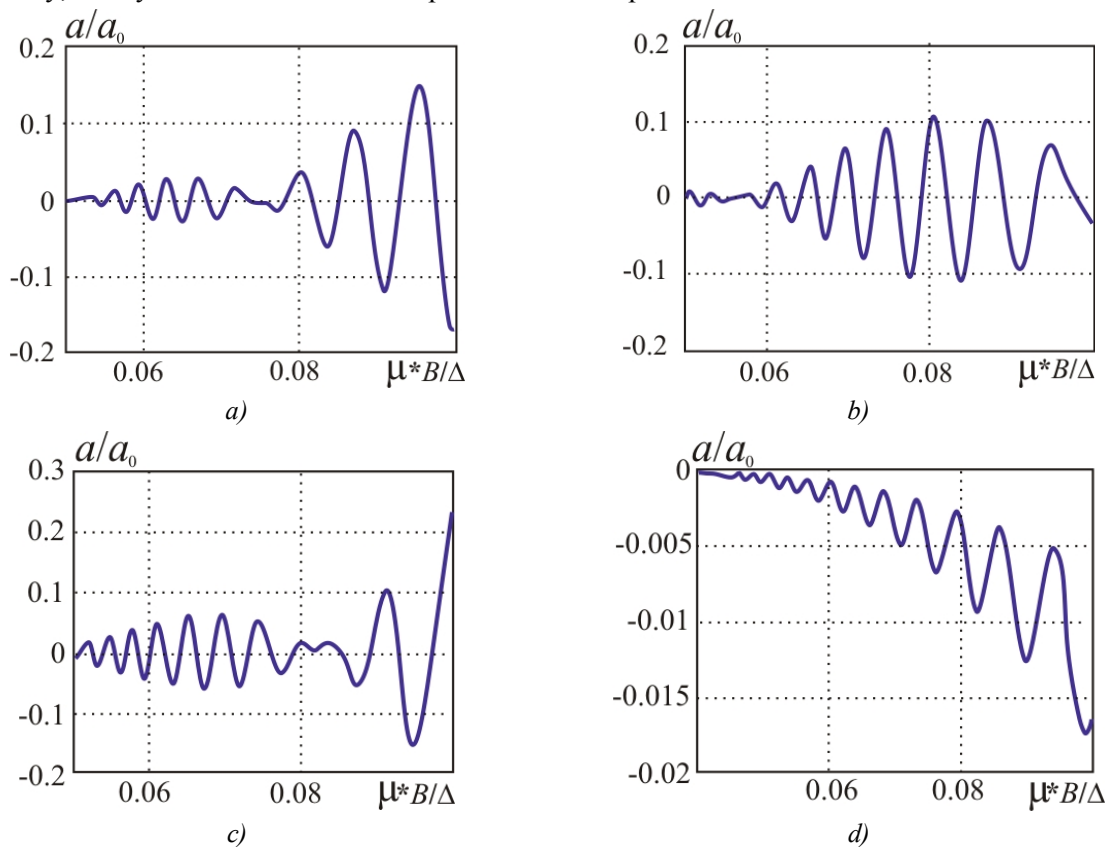
$$C = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l f_l^\sigma \int_{-(\gamma-b)}^{\sqrt{w^2\delta^2+1}} |y^{-1}| \sqrt{(1+w^2\delta^2-y^2)(y^2-w^2\delta^2)} \cos[\pi l b^{-1}(\gamma-y)] dy. \quad (16)$$

У цих формулах $\gamma = \zeta/\Delta$, $b = \mu^*B/\Delta$, $w = W_0/\Delta$. Крім того, δ – параметр порядку, що змінюється в інтервалі від 0 до 1, W_0 – ефективна взаємодія, що призводить до зарядового впорядкування. За такого впорядкування рух носіїв заряду в напрямку, перпендикулярному шарам, описується формулою

$$W(k_z) = \pm \sqrt{W_0^2\delta^2 + \Delta^2 \cos^2 ak_z}. \quad (16)$$

Рівняння, що визначають польові залежності хімічного потенціалу й параметра порядку наведено в роботі [4]. Результати обчислення термоЕРС зарядово-впорядкованого шаруватого кристала наведено на рис. 2.

Із графіків видно, що зарядове впорядкування проявляє себе у двоякоперіодичній структурі осциляцій в квазікласичних магнітних полях, перемиканні їх полярності в більш сильних магнітних полях і різкому падінні величини термоЕРС після точки топологічного переходу, якому відповідає останнє перемикання полярності.



a)

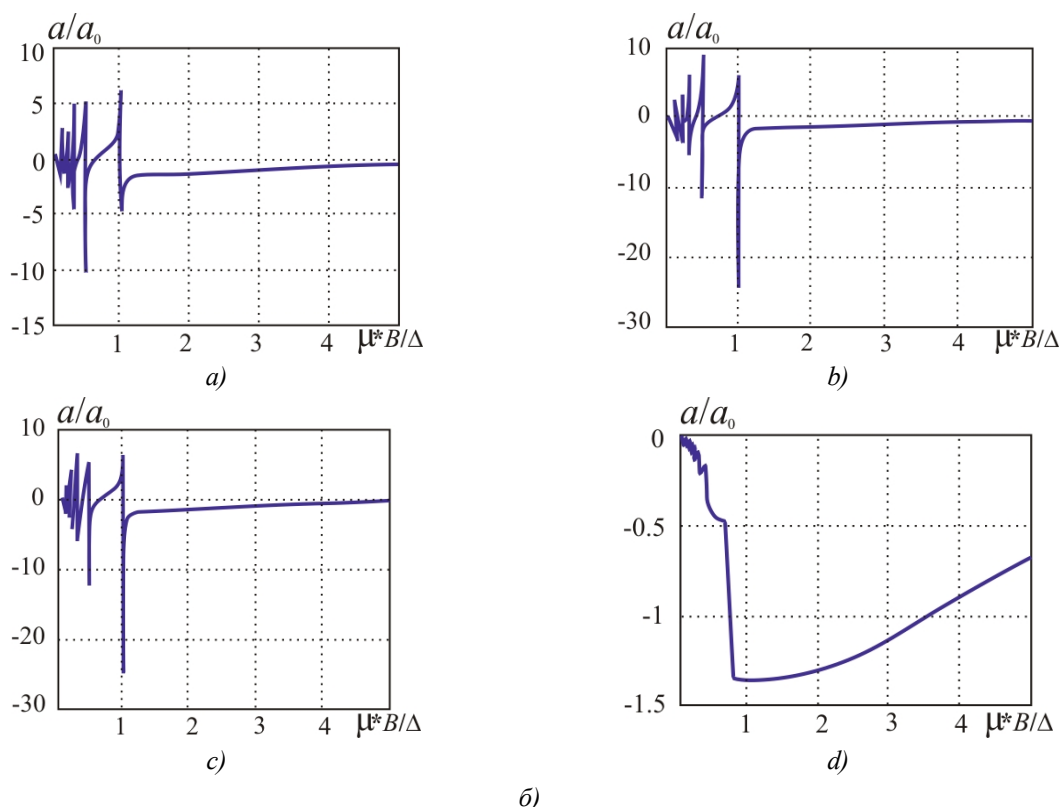


Рис.2. Польові залежності термоЕРС шаруватого зарядово-впорядкованого кристала:

а) в квазікласичних магнітних полях; б) в широкому інтервалі магнітних полів.

На графіках латинська буква a відповідає відношенню W_0/ζ_{02D} рівному

1.5, б-2, с-2.5, д-0 (невпорядкований стан).

Висновок

1. Ефекти шаруватості проявляють себе в збільшенні відносного внеску та запізнюванні фази осциляцій термоЕРС у квазікласичних магнітних полях, існуванні оптимального діапазону, де вони виражені найбільш сильно в проміжних магнітних полях і незначному зміщенні максимуму термоЕРС у бік більш слабких магнітних полів.
2. Зарядове впорядкування проявляє себе у виникненні двоякоперіодичної структури осциляцій, перемиканні полярності термоЕРС у сильних магнітних полях і різкому падінні величини термоЕРС після точки топологічного переходу від відкритої ПФ до замкнутої.

Література

1. Fivaz R.F. Band spectrum of layered crystals. //J. Phys. Chem. Sol. – 1967. – 28. – p. 839-843.
2. Gorskyi P.V. Power factor for layered thermoelectric materials with closed Fermi surface in quantizing magnetic field. //Ukr. J. Phys. – 2013. – 58. – p. 371- 377.
3. Горський П.В. Влияние зарядового упорядочения на термоЭДС слоистых кристаллов в квантующем магнитном поле. / П.В. Горский // Термоелектричество. – 2012. – №4. – С.19-27.
4. Горський П.В. Продольная электропроводность слоистых зарядово-упорядоченных кристаллов в сильном квантующем магнитном поле. / П.В. Горский // ФТП. – 2011. –Т.45. – С.928-935.

Надійшла до редакції 25.09.13