

УДК 537



Горський П.В.

Горський П.В.Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна**ГІГАНТСЬКА ТЕРМОЕРС ШАРУВАТИХ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ
У КВАНТУЮЧОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ**

У роботі розрахована термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу в сильному квантуючому магнітному полі з нетрадиційної точки зору, а саме, як термодинамічна величина, що не залежить від механізмів розсіювання вільних носіїв заряду в матеріалі. У цьому випадку вона визначається лінійною комбінацією похідних від термодинамічного й хімічного потенціалів за температурою. Виходячи з такого подання для випадку квантуючого магнітного поля, перпендикулярного шарам, отримано загальний вираз для термоЕРС шаруватого матеріалу. Конкретні розрахунки показують, що в матеріалах з особливо малими ефективними масами носіїв заряду в площині шарів і особливо вузькими міні-зонами провідності, що визначають рух носіїв заряду в перпендикулярному напрямку, амплітуда осциляцій термоЕРС навіть у квазікласичній області магнітних полів може досягати 10 і більше мікрвольт на кельвін, що вже можна розглядати як гігантську амплітуду. Така амплітуда здійснюється, наприклад, у вісмуті, хоча традиційно цей матеріал не розглядається як шаруватий. У полях, близьких до ультраквантових, термоЕРС, згідно з результатами виконаних у цій статті розрахунків, з високим ступенем непараболічності може досягати 30 і більше мілівольт на кельвін навіть при гелієвих температурах. Традиційні уявлення, згідно з якими термоЕРС вважається кінетичною, тобто дисипативною характеристикою матеріалу, суттєво регламентованою механізмами розсіювання вільних носіїв заряду, не можуть пояснити настільки більших її величин, навіть якщо взяти до уваги ефект фононного захоплення. Тому слід вважати, що гігантська термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі – це суто термодинамічна їхня характеристика. Створення й широке застосування таких матеріалів могло б відкрити нові можливості створення термоелектричних перетворювачів енергії, керованих магнітним полем.

Ключові слова: термодинамічний потенціал, надгратка, квантуюче магнітне поле, гігантська термоЕРС, мінізона.

In this paper, the thermoEMF of layered thermoelectric material in a strong quantizing magnetic field was calculated from unconventional standpoint, namely as a thermodynamic quantity that does not depend on the scattering mechanisms of free charge carriers in material. In this case it is defined by a linear combination of derivatives of the thermodynamic and chemical potentials with respect to temperature. Based on this representation for the case of a quantizing magnetic field perpendicular to layers, a general expression for the thermoEMF of layered material was obtained. Specific calculations show that in materials with very low effective masses of charge carriers in layer plane and very narrow conduction minibands which govern carrier motion in the perpendicular direction, the oscillation amplitude of thermoEMF even in the quasi-classical range of magnetic fields can reach 10 and more microvolts per kelvin, that can already be considered as a gigantic amplitude. Such amplitude is realized, for instance, in bismuth, though traditionally this material is not considered as layered. In the nearly-ultra-quantum fields the thermoEMF according to the results of calculations made in this paper, with a high degree of nonparabolicity can reach 30 and more

millivolts per kelvin even at helium temperatures. Traditional concepts according to which the thermoEMF is a kinetic, i.e. dissipative characteristic of material, essentially regulated by the scattering mechanisms of free charge carriers, cannot explain such great values thereof, even with regard to phonon drag effect. Therefore, it must be assumed that the gigantic thermoEMF of layered thermoelectric materials in a quantizing magnetic field is their purely thermodynamic characteristic. Generation and wide application of such materials might have opened up fresh opportunities for creation of thermoelectric power converters controlled by magnetic field.

Key words: thermodynamic potential, superlattice, quantizing magnetic field, gigantic thermoEMF, miniband.

Вступ

Традиційно вважається, що термоЕРС термоелектричних матеріалів (ТЕМ) як за відсутності, так і за наявності магнітного поля суттєво регламентується механізмами розсіювання вільних носіїв заряду [1]. Ця думка, здавалося б, підтверджується багатьма експериментальними даними, зокрема наведеними в роботі [2]. Вона підтверджується відкриттям ефекту фононного захоплення, завдяки наявності якого термоЕРС може суттєво зростати [3]. Хоча в роботах [2] і [3], як і в багатьох інших, як більш ранніх, так і більш пізніх, мова йде про термоЕРС за відсутності магнітного поля, вважається, що повністю аналогічна ситуація наявна принаймні у квазікласичній області квантуючих магнітних полів. Теорія термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів із сильно відкритими поверхнями Фермі для цього випадку, у тому числі з урахуванням ефекту фононного захоплення, побудована в роботі [4], хоча там наведено лише загальні формули, які «не доведені до числа». У той же час, наприклад, у сплавах сурми з вісмутом і миш'яком [5], за гелієвих температур у квазікласичній області магнітних полів виявлені гігантські осциляції термоЕРС із амплітудою порядку 10 мкВ/К, які не можуть бути пояснені дією ефекту фононного захоплення, але автори даної роботи пояснюють їх специфікою залежності часу релаксації вільних носіїв заряду від енергії в магнітному полі, не уточнюючи деталей і фізичної сутності впливу цієї специфіки.

На протипагу традиційним поглядам автори роботи [6] пропонують розглядати термоЕРС у сильному квантуючому магнітному полі не як кінетичний коефіцієнт, а як чисто термодинамічну, тобто рівноважну бездисипативну величину. Свою пропозицію вони обґрунтовують тим, що традиційно обумовлений так званий «термомагнітний струм», через який виражається термоЕРС у квантуючому магнітному полі, не задовольняє співвідношенню Ейнштейна, що зв'язує коефіцієнт дифузії з електропровідністю [7].

Тому згідно з розвиненим у роботі [8] підходом, що враховує діамagnetизм, який не враховується за традиційним підходом, газу вільних носіїв заряду, вони одержали таку формулу для термоЕРС як термодинамічної величини:

$$\alpha = \frac{1}{n_0 e} \frac{\partial \Omega}{\partial T} + \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial T}. \quad (1)$$

У цій формулі n_0 концентрація вільних носіїв заряду; Ω – визначений через більшу статичну суму термодинамічний потенціал одиниці об'єму газу вільних носіїв заряду, T – абсолютна температура, ζ – хімічний потенціал газу вільних носіїв заряду, інші позначення загальноприйняті.

Далі автори роботи [6], можливо й обґрунтовано, обмежилися лише деякими загальними перетвореннями цієї формули, з яких випливало, що по суті вона еквівалентна формулі, отриманій в роботі [8], котра виражає термоЕРС у квантуючому магнітному полі через ентропію одиниці об'єму газу вільних носіїв заряду, але є більш наочною за формою. Однак автор даної статті в монографії [9] виклав зокрема свої результати поглибленого розгляду діамagnetизму вільних носіїв заряду в шаруватих

напівпровідниках. Тому для нього не становить труднощів обчислення термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі за формулою (1) і зіставлення отриманих результатів як з тими, які випливають із традиційних підходів, так і з деякими (досить обмеженими!) експериментальними даними. Це і є метою пропонованої статті.

Загальна формула для термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу у квантуючому магнітному полі

У цьому параграфі ми, ґрунтуючись на співвідношенні (1), виведемо загальну формулу для термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу з міжшаровою відстанню a , поміщеного у квантуюче магнітне поле, перпендикулярне шарам. При цьому будемо вважати, що рух вільних носіїв заряду в площині шарів описується параболічним законом дисперсії з ефективною масою m^* , а в перпендикулярному напрямку – довільним законом дисперсії $W(ak_z)$ k_z – відповідний компонент квазіімпульсу. Тоді спектр носіїв заряду у квантуючому магнітному полі з індукцією B , перпендикулярною шарам, має такий вигляд:

$$\varepsilon_{n,k_z} = \mu^* B(2n+1) + W(ak_z). \quad (2)$$

У цій формулі $\mu^* = \mu_B m_0 / m^*$, n – номер рівня Ландау, інші позначення загальноприйняті. Для шаруватого матеріалу з таким енергетичним спектром вільних носіїв заряду з формули (1) випливає наступна формула для термоЕРС α :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{F_1}{F_2} + \frac{F_3}{F_4} \right). \quad (3)$$

Вхідні у формулу (3) безрозмірні функції F_1, F_2, F_3, F_4 мають такий вигляд:

$$F_1 = -\frac{\pi t \kappa_\gamma}{3} + \frac{b^2}{t} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \left[\frac{t}{b \operatorname{sh}(blt^{-1})} + \frac{\operatorname{ch}(blt^{-1})}{\operatorname{sh}^2(bl t^{-1})} \right] \left\{ \int_{w(x) \leq \gamma} \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx - \int_{w(x) \geq \gamma} \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx \right\} +$$

$$+ \frac{b}{t} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{\operatorname{sh}(blt^{-1})} \left\{ \int_{w(x) \geq \gamma} (\gamma - w(x)) \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx - \int_{w(x) \leq \gamma} (w(x) - \gamma) \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx \right\} + \quad (4)$$

$$+ 2b \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l} \left[\frac{1}{\operatorname{sh}(\pi^2 l t b^{-1})} - \frac{\operatorname{ch}(\pi^2 l t b^{-1})}{\operatorname{sh}^2(\pi^2 l t b^{-1})} \right] \int_{w(x) \leq \gamma} \cos[\pi l b^{-1}(\gamma - w(x))] dx,$$

$$F_2 = \int_{w(x) \leq \gamma_0} (\gamma_0 - w(x)) dx, \quad (5)$$

$$F_3 = 2\pi \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{\operatorname{sh}(\pi^2 l t b^{-1})} \int_{w(x) \leq \gamma} \sin[\pi l b^{-1}(\gamma - w(x))] dx + 2\pi^3 t b^{-1} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l \operatorname{ch}(\pi^2 l t b^{-1})}{\operatorname{sh}^2(\pi^2 l t b^{-1})} \int_{w(x) \leq \gamma} \sin[\pi l b^{-1}(\gamma - w(x))] dx +$$

$$- b^2 t^{-2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l l \operatorname{ch}(blt^{-1})}{\operatorname{sh}^2(bl t^{-1})} \left\{ \int_{w(x) \leq \gamma} \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx + \int_{w(x) \geq \gamma} \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx \right\} + b t^{-2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l l}{\operatorname{sh}(bl t^{-1})} \times \quad (6)$$

$$\times \left\{ \int_{w(x) \leq \gamma} (w(x) - \gamma) \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx + \int_{w(x) \geq \gamma} (\gamma - w(x)) \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx \right\}.$$

$$F_4 = \kappa_\gamma + 2\pi^2 t b^{-1} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l l}{\text{sh}(\pi^2 l t b^{-1})} \int_{w(x) \leq \gamma} \cos[\pi l b^{-1} (\gamma - w(x))] dx + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l b l t^{-1}}{\text{sh}(b l t^{-1})} \left\{ \int_{w(x) \geq \gamma} \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx - \int_{w(x) \leq \gamma} \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx \right\}. \quad (7)$$

Вхідні в ці функції безрозмірні параметри (комплекси) і безрозмірна функція для шаруватого матеріалу, що описується моделлю Фіваза, мають наступні значення:

$$t = kT/\Delta, b = \mu^* B/\Delta, \gamma = \zeta/\Delta, w(x) = 1 - \cos x, \kappa_\gamma = \arccos(1 - \gamma). \quad (8)$$

При цьому Δ – півширина вузької мінізони, що визначає рух вільних носіїв заряду в напрямку, перпендикулярному шарам, ζ – залежний від температури й магнітного поля хімічний потенціал підсистеми вільних носіїв заряду. Останній визначається з наступного рівняння:

$$\int_{w(x) \leq \gamma_0} (\gamma_0 - w(x)) dx = \int_{w(x) \leq \gamma} (\gamma - w(x)) dx + 2\pi t \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{\text{sh}(\pi^2 l t b^{-1})} \int_{w(x) \leq \gamma} \sin[\pi l b^{-1} (\gamma - w(x))] dx + b \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{\text{sh}(b l t^{-1})} \left\{ \int_{w(x) \leq \gamma} \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx + \int_{w(x) \geq \gamma} \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx \right\}. \quad (9)$$

При цьому у випадку невідродженого газу $\kappa_\gamma = 0$, а за $\gamma = 2$ $\kappa_\gamma = \pi$.

У свою чергу параметр γ_0 пов'язаний з концентрацією вільних носіїв заряду таким співвідношенням:

$$n_0 a h^2 / 4\pi m^* \Delta = (\gamma_0 - 1) \arccos(1 - \gamma_0) + \sqrt{2\gamma_0 - \gamma_0^2}. \quad (10)$$

Формули (3) – (7) з врахуванням (8) – (10) повністю визначають термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу як чисто термодинамічну величину. Слід зазначити, що, з одного боку, автори роботи [6], що запропонували формулу (1), не вказали, починаючи з яких саме значень індукції магнітного поля ця формула, а, отже, і всі отримані на її основі в цій статті співвідношення, стають справедливими. З іншого боку, діамagnetизм електронного газу наявний і в слабких магнітних полях, у тому числі в межі нульового магнітного поля. Тому має певний сенс також розгляд і співставлення з відомими теоретичними результатами й експериментом результатів, що впливають із формули (1), а, отже, і формул (3) – (7) у границі нульового магнітного поля. У цій границі співвідношення (5) не змінюється, а співвідношення (4), (6) і (7) набувають такого вигляду:

$$F_1(0) = -\frac{\pi t \kappa_\gamma}{3} + t \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{l^2} \right) \left\{ \int_{w(x) \leq \gamma} \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx - \int_{w(x) \geq \gamma} \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx \right\} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l} \left\{ \int_{w(x) \geq \gamma} (\gamma - w(x)) \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx - \int_{w(x) \leq \gamma} (w(x) - \gamma) \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx \right\}, \quad (11)$$

$$F_3(0) = -\sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l} \left\{ \int_{w(x) \leq \gamma} \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx + \int_{w(x) \geq \gamma} \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx \right\} + t^{-1} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \times \left\{ \int_{w(x) \leq \gamma} (w(x) - \gamma) \exp[lt^{-1}(w(x) - \gamma)] dx + \int_{w(x) \geq \gamma} (\gamma - w(x)) \exp[lt^{-1}(\gamma - w(x))] dx \right\}, \quad (12)$$

$$F_4(0) = \kappa_\gamma + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \left\{ \int_{w(x) \geq \gamma} \exp[l t^{-1} (\gamma - w(x))] dx - \int_{w(x) \leq \gamma} \exp[l t^{-1} (w(x) - \gamma)] dx \right\}. \quad (13)$$

Рівняння, що визначає хімічний потенціал, набуває наступного вигляду:

$$\int_{w(x) \leq \gamma_0} (\gamma_0 - w(x)) dx = t \int_0^{\pi} \ln \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\gamma - w(x)}{t} \right] \right\} dx. \quad (14)$$

ТермоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу в слабкому магнітному полі

Результати розрахунків термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу в слабкому магнітному полі наведено на рис. 1.

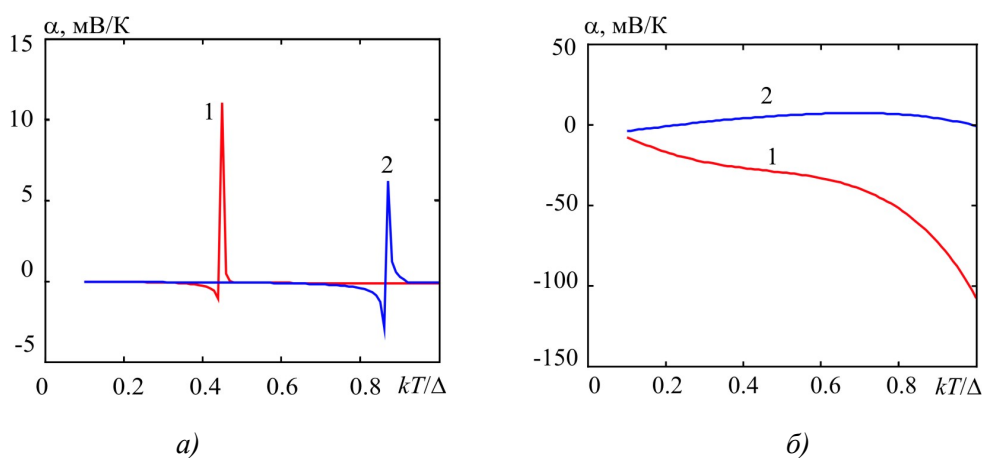


Рис. 1. Температурні залежності термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу в слабкому магнітному полі. На рис. 1 а криві 1, 2 відповідають значенням γ_0 рівним 0.5 і 1, а на рис. 1 б – 1.5 і 2.

З рисунка видно, що принаймні за відносно малих значень γ_0 , величина термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу спочатку зростає з температурою до досить великих значень у декілька мілівольт на кельвін, потім різко змінює полярність, досягаючи 7–11 мВ/К, після чого починає спадати. Така ситуація обумовлена саме чисто термодинамічною природою термоЕРС у розглянутому випадку. З формули (1) випливає, що величина термоЕРС визначається двома конкуруючими процесами. З одного боку, з підвищенням температури зростає термодинамічний потенціал, що сприяє зростанню величини термоЕРС. З іншого боку, хімічний потенціал з ростом температури (принаймні в домішковому матеріалі) спадає, що сприяє зменшенню величини термоЕРС. Саме тому температурна залежність термоЕРС така, як описано вище. Аналогічна поведінка термоЕРС в силу зазначених причин має бути й за більших значень γ_0 , тобто концентрацій вільних носіїв заряду. Однак, чим більші ці концентрації, тим за інших рівних умов повільніше змінюються з температурою термодинамічний і хімічний потенціали. Отже, величина термоЕРС за інших рівних умов з ростом концентрації вільних носіїв заряду повинна спадати, а її максимум – зміщуватися у бік більш високих температур. Саме тому в розглянутій області температур за концентрацій, що відповідають значенням γ_0 , рівним 1.5 і 2 максимумами величини термоЕРС не проявляються. Слід зазначити, що при традиційному розгляді величина термоЕРС домішкового матеріалу з ростом температури увесь час, поки ми залишаємося в області домішкової провідності, як правило,

зростає, тому що з погляду традиційних представлень зменшення хімічного потенціалу повинно сприяти зростанню величини термоЕРС.

Зробимо, однак, більш детальне зіставлення отриманих результатів з експериментальними даними. Розглянемо, наприклад, матеріали на основі телуриду вісмуту. Згідно з [1] і нашими оцінками, наведеним, наприклад, у роботі [10], для цих матеріалів можна покласти, що $\Delta = 1.2$ еВ, $m^* = m_0$, $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$ см⁻³, $a = 3$ нм. Одержимо: за 300 К для матеріалу *n*-типу провідності коефіцієнт термоЕРС повинен би становити -1.95 мкВ/К. Але справжнє значення термоЕРС цього матеріалу за зазначених умов на два порядки більше. Тому доходимо висновку, що в нульовому магнітному полі за звичайних температур зазначений механізм, принаймні для традиційних термоелектричних матеріалів, не діє. Хоча із графіка на рис. 1 *a* виявляється, що цей механізм у нульовому магнітному полі міг би «увімкнутися» за більш високих температур, у традиційних термоелектричних матеріалах цього не відбудеться, оскільки для них відповідна «температура включення» вища температури плавлення.

Крім того, істотним недоліком застосування такого підходу за відсутності магнітного поля є неможливість пояснити анізотропію термоЕРС, що наявна в багатьох шаруватих матеріалах [11], оскільки «чисто термодинамічна» термоЕРС згідно із загальною формулою (1) повинна бути скалярною, а не тензорною величиною.

Однак інша ситуація може бути реалізована в матеріалах з вузькими дозволеними зонами. Якщо, наприклад, $\Delta = 0.06$ еВ, то зазначений ефект міг би проявлятися вже за температури 278 К або з більш високою концентрацією носіїв заряду – за температури 556 К. Насправді цього не відбувається або тому, що бездисипативна термоЕРС у границі слабкого поля існує тільки формально, не будучи такою насправді, або тому, що концентрація носіїв заряду в цих матеріалах занадто велика для досягнення температури, необхідної для «включення» ефекту.

Гігантська термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу у квантуючому магнітному полі

Для визначення термоЕРС у квантуючому магнітному полі за низьких температур залишимо у формулах (4), (6) і (7), а також у рівнянні (9) тільки члени, що не залежать явно від магнітного поля й осцилюючі функції магнітного поля. Польові залежності термоЕРС для цього випадку у квазікласичних магнітних полях наведено на рис. 2, а в більш широкому інтервалі магнітних полів, включаючи ультраквантові, – на рис. 3.

З рисунків видно, що навіть у квазікласичному інтервалі магнітних полів амплітуда осциляцій термоЕРС для розглянутого інтервалу концентрацій носіїв заряду досягає 6–15 мкВ/К. Таку амплітуду згідно з роботою [5] можна розглядати як гігантську. Зі зростанням концентрації носіїв заряду частота осциляцій термоЕРС зростає, а амплітуда падає. Слід зазначити, що в роботі [5] матеріали, осциляції термоЕРС яких експериментально досліджувалися, не розглядаються як шаруваті. Однак викладений у даній статті підхід застосуємо й до них, принаймні, там, де основну роль відіграють так звані «малі групи» вільних носіїв заряду. З наведених у роботі [5] результатів випливає, що осциляції термоЕРС у досліджених напівметалевих сплавах сурми з вісмутом і миш'яком можуть мати й чисто термодинамічну природу.

У полях, близьких до ультраквантових, термоЕРС спочатку виходить на досить великий максимум, а потім спадає внаслідок стискування поверхні Фермі в напрямку магнітного поля через конденсацію вільних носіїв заряду в нижній підзоні Ландау. Однак, чим сильніше магнітне поле, тим важче стиснути поверхню Фермі, у силу чого із зростанням концентрації вільних носіїв заряду максимум термоЕРС різко зростає й зміщується в область більш сильних магнітних полів. Тому за більших

концентрацій у розглянутому інтервалі магнітних полів цей максимум не проявляється, а термоЕРС навіть за низьких температур досягає досить великих значень, а саме – порядку 35 мВ/К.

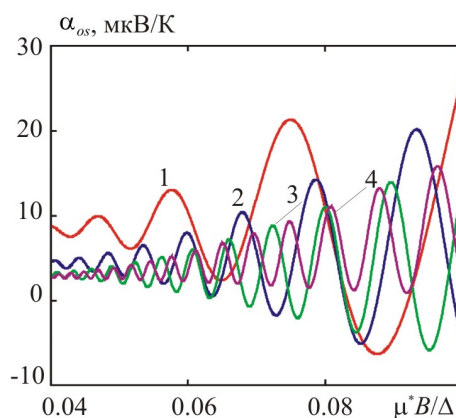


Рис. 2. Польові залежності термоЕРС за $kT/\Delta = 0.03$ у квазікласичному інтервалі магнітних полів. Криві 1 – 4 побудовані для значень γ_0 від 0.5 до 2 з кроком 0.5.

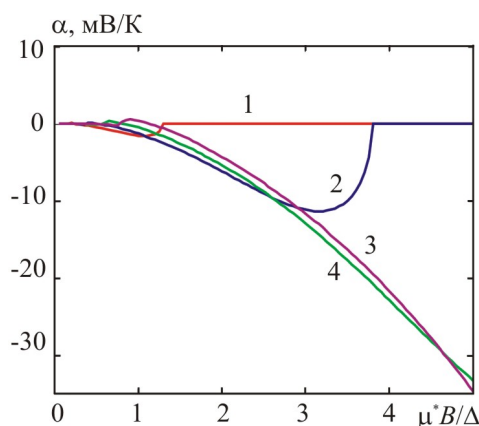


Рис. 3. Польові залежності термоЕРС за $kT/\Delta = 0.03$ в широкому інтервалі магнітних полів. Криві 1 – 4 побудовані для значень γ_0 від 0.5 до 2 з кроком 0.5.

Зупинимося тепер на аналізі можливості досягнення ефекту різкого збільшення термоЕРС у квантуючому магнітному полі. У традиційних матеріалах на основі надграток системи $Al-Ga-As$, для яких $\Delta = 0.06$ еВ, $m^* = 0.5m_0$ для досягнення зазначеного ефекту потрібні магнітні поля з індукціями порядку 2600 Тл, а такі навряд чи взагалі досяжні. Однак для різко анізотропних надграток, наприклад, на основі графену, для яких $\Delta = 0.01$ еВ, $m^* = 10^{-3}m_0$ досить уже полів з індукціями порядку 0.86 Тл, які на сьогодні цілком звичайні. Отже, такі матеріали, «керовані» квантуючим магнітним полем, можна застосовувати як охолоджувальні для досить низьких температур.

ТермоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу у квантуючому магнітному полі за високих температур

Для переходу до випадку високих температур знехтуємо у формулах (4), (6) і (7) і рівнянні (9) осцилюючими членами. Тоді в результаті розрахунків одержуються польові залежності термоЕРС, зображені на рис. 4.

З рис. 4 а видно, що наявна оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої ефект різкого зростання термоЕРС у магнітному полі проявляється щонайкраще. Це пояснюється наступними фізичними причинами. З одного боку, зростання магнітного поля з термодинамічної точки зору еквівалентне охолодженню матеріалу. А оскільки криві на рис. 4 а, б побудовані за найбільшого значення параметра $kT/\Delta = 1$ з розглянутого інтервалу, то ясно, що зі збільшенням магнітного поля пік термоЕРС повинен бути принаймні за тих концентрацій носіїв заряду, за яких він в інтервалі $0 \leq kT/\Delta \leq 1$ наявний (у рамках використовуваного підходу) за відсутності магнітного поля.

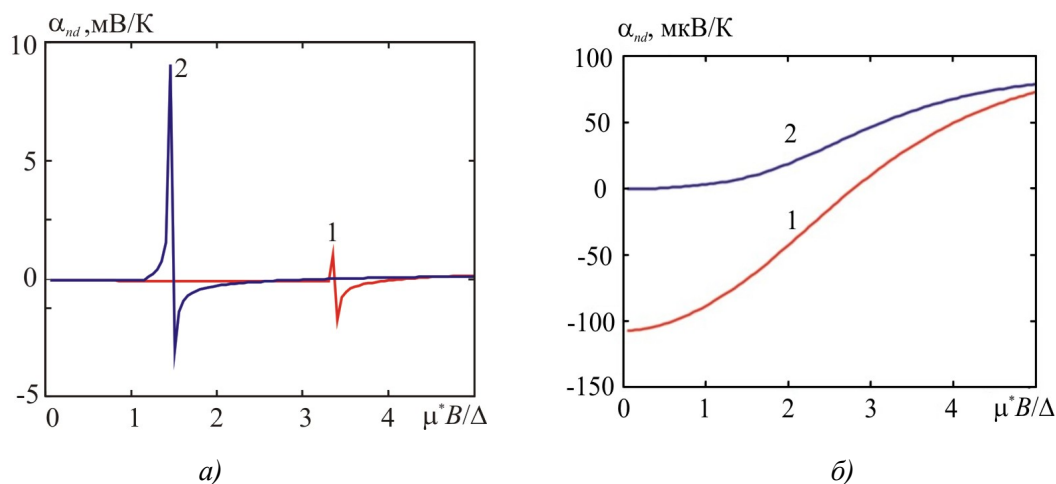


Рис. 4. Польові залежності термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу за високої температури ($kT/\Delta = 1$) у широкому інтервалі магнітних полів.

На рис. 4 а криві 1, 2 відповідають значенням γ_0 рівним 0.5 і 1, а на рис. 4 б – 1.5 і 2.

За інших концентрацій носіїв заряду в тому ж інтервалі температур цей пік спостерігатися не повинен. З іншого боку, за високих температур хімічний потенціал носіїв заряду зі зростанням температури монотонно спадає, а зі зростанням магнітного поля, навпаки, монотонно зростає. Тому як сама можливість виникнення піка термоЕРС у квантуючому магнітному полі, так і його величина, визначаються співвідношенням між швидкостями цих конкуруючих процесів. При малих концентраціях носіїв заряду ці процеси протікають однаково швидко, а за більших – однаково повільно. Тому за високої температури наявна оптимальна концентрація носіїв заряду, а, отже, і ступінь непараболічності матеріалу, за якої різниця швидкостей цих процесів найбільша, і, отже, пік термоЕРС виражений найбільше яскраво. Через ці ж причини відбувається перемикання полярності термоЕРС у квантуючому магнітному полі. Таким чином, керування добротністю генераторних матеріалів за допомогою квантуючого магнітного поля також можливе, якщо ефективні маси носіїв заряду в площині шарів досить малі. У той же час ширини мінізон повинні бути оптимальними в тому розумінні, що температура, за якої наявний пік термоЕРС, має бути досить високою, щоб матеріал вважати «генераторним», і щоб, у той же час, був коректним підхід, використовуваний у даній статті. Згідно з рис. 4 а в розглянутому інтервалі концентрацій носіїв заряду пікові значення термоЕРС змінюються приблизно в інтервалі $(1 \div 9)$ мВ/К, отже, їх також можна розглядати як гігантські.

Висновки

1. Виходячи з уявлення про термоЕРС у квантуючому магнітному полі як про чисто термодинамічну величину показано, що як за низьких, так і за високих температур величина термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів за наявності цього поля може досягати 1 – 35 мВ/К.

2. За низьких температур величина термоЕРС у квантуючому магнітному полі поблизу ультраквантової границі з ростом концентрації вільних носіїв заряду зростає. За високих же температур наявна оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої пік термоЕРС виражений щонайкраще.
3. ТермоЕРС, а, отже, і добротністю шаруватих холодильних і генераторних термоелектричних матеріалів можна ефективно керувати за допомогою квантуючого магнітного поля, перпендикулярного шарам, за умови, що ефективні маси носіїв заряду в площині шарів досить малі, а концентрації носіїв заряду й ширини мінізон, що визначають рух носіїв заряду в напрямку, перпендикулярному шарам, мають оптимальні значення.

Автор роботи вдячний акад. Л.І. Анатичуку за схвалення теми досліджень, а також головному науковому співробітникові Л.М. Вихору за корисне й конструктивне обговорення результатів роботи.

Література

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М.: Наука, 1972. – 320 с.
2. Influence of purity and perfection of Czochralski-growth single crystals of bismuth and antimony chalcogenides solid solution on their thermoelectric properties / L.D. Ivanova, Yu.V. Granatkina, A. Dausher [et al] // 5th European Workshop on Thermoelectrics: proceedings. – Pardubice, Czech Republic, 1999. – P. 175 – 178.
3. Кулеев И.Г. Электрон-фононное увлечение, термоэлектрические эффекты и теплопроводность вырожденных полупроводников // ФТТ. – 1999. – Т.41. – Вып.10. – С. 1753 – 1762.
4. Кириченко О.В., Крстовска Д., Песчанский В.Г. Термоэлектрические явления в слоистых проводниках в сильном магнитном поле // ЖЭТФ. – 2004. – Т.126, вып.1 (7). – С. 246 – 252.
5. Мунтяну Ф.М., Пырцак К.М., Гилевский А. Гигантские квантовые осцилляции магнитотермоЭДС в полуметаллических сплавах Sb с Bi и As // ФТТ. – 2001. – Т.43. – Вып.2. – С. 207 – 209.
6. Аскеров Б.М., Махмудов М.М., Гасанов Х.А. Уравнение состояния и теория термоЭДС в квантующем магнитном поле// ФТП. – 1998. – Т.32. – №3. – С.290 – 291.
7. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979, 528 с.
8. Образцов Ю.Н. ТермоЭДС полупроводников в квантующем магнитном поле // ФТТ. – 1965. – Т.7. – №2. – С. 573 – 581.
9. Gorskyi Peter V. Layered structure effects as realisation of anisotropy in magnetic, galvanomagnetic and thermoelectric phenomena. – New York: Nova Publishers, 2014, xiv. – 352 p.
10. Горський П.В. Об условиях высокой добротности и методиках поиска перспективных сверхрешеточных термоэлектрических материалов// Термоэлектричество. – 2015. – № 3. – С. 5 – 14.
11. Житинская М.К., Немов С.А., Шелимова Л.Е. [и др.]. Анизотропия термоЭДС слоистого соединения $PbSb_2Te_4$ // ФТП. – 2008. – Т.50. – Вып.1. – С. 8 – 10.

Надійшла до редакції 27.05.2016