### ТЕОРИЯ

#### УДК 537



Горский П.В.

### Горский П.В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

# ГИГАНТСКАЯ ТЕРМОЭДС СЛОИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КВАНТУЮЩЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В работе рассчитана термоЭДС слоистого термоэлектрического материала в сильном квантующем магнитном поле с нетрадиционной точки зрения, а именно, как термодинамическая величина, не зависящая от механизмов рассеяния свободных носителей заряда в материале. В этом случае она определяется линейной комбинацией производных термодинамического и химического потенциалов по температуре. Исходя из такого представления для случая квантующего магнитного поля, перпендикулярного слоям, получено общее выражение для термоЭДС слоистого материала. Конкретные расчеты показывают, что в материалах с особо малыми эффективными массами носителей заряда в плоскости слоев и особо узкими минизонами проводимости, определяющими движение носителей заряда в перпендикулярном направлении, амплитуда осцилляций термоЭДС даже в квазиклассической области магнитных полей может достигать 10 и более микровольт на Кельвин, что уже можно рассматривать как гигантскую амплитуду. Такая амплитуда реализуется, например, в висмуте, хотя традиционно этот материал не рассматривается как слоистый. В полях, близких к ультраквантовым, термоЭДС, согласно результатам выполненных в данной статье расчетов, при высокой степени непараболичности может достигать 30 и более милливольт на Кельвин даже при гелиевых температурах. Традиционные представления, согласно которым термоЭДС считается кинетической, т.е. диссипативной характеристикой материала, существенно регламентируемой механизмами рассеяния свободных носителей заряда, не могут объяснить столь больших ее величин, даже если принять во внимание эффект фононного увлечения. Поэтому следует считать, что гигантская термоЭДС слоистых термоэлектрических материалов в квантующем магнитном поле – это сугубо термодинамическая их характеристика. Создание и широкое применение таких материалов могло бы открыть новые возможности создания термоэлектрических преобразователей энергии, управляемых магнитным полем.

**Ключевые слова:** термодинамический потенциал, сверхрешетка, квантующее магнитное поле, гигантская термоЭДС, минизона.

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 thermo-EMF, miniband.

#### Введение

Традиционно считается, что термоЭДС термоэлектрических материалов (ТЭМ) как при отсутствии, так и при наличии магнитного поля существенно регламентируется механизмами рассеяния свободных носителей заряда [1]. Это мнение, казалось бы, подтверждается многими экспериментальными данными, в частности, приведенными в работе [2]. Оно подтверждается открытием эффекта фононного увлечения, благодаря наличию которого термоЭДС может существенно возрастать [3]. Хотя в работах [2] и [3], как и во многих других, как более ранних, так и более поздних, речь идет о термоЭДС в отсутствие магнитного поля, считается, что полностью аналогичная ситуация имеет место, по крайней мере, в квазиклассической области квантующих магнитных полей. Теория термоЭДС слоистых термоэлектрических материалов с сильно открытыми поверхностями Ферми для этого случая, в том числе с учетом эффекта фононного увлечения, построена в работе [4], хотя там приведены лишь общие формулы, которые «не доведены до числа». В то же время, например, в сплавах сурьмы с висмутом и мышьяком [5], при гелиевых температурах в квазиклассической области магнитных полей обнаружены гигантские осцилляции термоЭДС с амплитудой порядка 10 мкВ/К, которые не могут быть объяснены действием эффекта фононного увлечения, но авторы данной работы объясняют их спецификой зависимости времени релаксации свободных носителей заряда от энергии в магнитном поле, не уточняя деталей и физической сущности влияния этой специфики.

В противовес традиционным взглядам, авторы работы [6] предлагают рассматривать термоЭДС в сильном квантующем магнитном поле не как кинетический коэффициент, а как чисто термодинамическую, т.е. равновесную бездиссипативную величину. Свое предложение они обосновывают тем, что традиционно определяемый так называемый «термомагнитный ток», через который выражается термоЭДС в квантующем магнитном поле, не удовлетворяет соотношению Эйнштейна, связывающему коэффициент диффузии с электропроводностью [7]. Поэтому, следуя развитому в работе [8] подходу, учитывающему не учитываемый при традиционном подходе диамагнетизм газа свободных носителей заряда, они получили следующую формулу для термоЭДС как термодинамической величины:

$$\alpha = \frac{1}{n_0 e} \frac{\partial \Omega}{\partial T} + \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial T} \,. \tag{1}$$

В этой формуле  $n_0$  – концентрация свободных носителей заряда,  $\Omega$  – определяемый через большую статистическую сумму термодинамический потенциал единицы объема газа свободных носителей заряда, T – абсолютная температура,  $\zeta$  – химический потенциал газа свободных носителей заряда, прочие обозначения общеприняты.

Далее авторы работы [6], возможно и обоснованно, ограничились лишь некоторыми общими преобразованиями этой формулы, из которых следовало, что, в сущности, она эквивалентна формуле, полученной в работе [8], выражающей термоЭДС в квантующем магнитном поле через энтропию единицы объема газа свободных носителей заряда, но более наглядна по форме. Однако автор настоящей статьи в монографии [9] изложил, в частности, свои результаты углубленного рассмотрения диамагнетизма свободных носителей заряда в слоистых полупроводниках. Поэтому для него не составляет трудностей вычисление термоЭДС слоистых термоэлектрических материалов в квантующем магнитном поле по формуле (1) и сопоставление полученных результатов как с теми, которые следуют из традиционных подходов, так и с некоторыми (весьма ограниченными!) экспериментальными данными. Это и является *целью настоящей статьи*.

# Общая формула для термоЭДС слоистого термоэлектрического материала в квантующем магнитном поле

В этом разделе мы, основываясь на соотношении (1), выведем общую формулу для термоЭДС слоистого термоэлектрического материала с межслоевым расстоянием a, помещенного в квантующее магнитное поле, перпендикулярное слоям. При этом будем считать, что движение свободных носителей заряда в плоскости слоев описывается параболическим законом дисперсии с эффективной массой  $m^*$ , а в перпендикулярном направлении – произвольным законом дисперсии  $W(ak_z)$ , где  $k_z$  – соответствующая компонента квазиимпульса. Тогда спектр носителей заряда в квантующем магнитном поле с индукцией B, перпендикулярном слоям, имеет следующий вид:

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

В этой формуле  $\mu^* = \mu_B m_0/m^*$ , *n* – номер уровня Ландау, прочие обозначения общеприняты. Для слоистого материала с таким энергетическим спектром свободных носителей заряда из формулы (1) получается следующая формула для термоЭДС  $\alpha$ :

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

Входящие в формулу (3) безразмерные функции  $F_1, F_2, F_3, F_4$  имеют следующий вид:

$$F_{1} = -\frac{\pi t \kappa_{\gamma}}{3} + \frac{b^{2}}{t} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l} \left[ \frac{t}{b \operatorname{sh}(b l t^{-1})} + \frac{\operatorname{ch}(b l t^{-1})}{\operatorname{sh}^{2}(b l t^{-1})} \right] \left\{ \int_{w(x) \leq \gamma} \exp \left[ l t^{-1} \left( w(x) - \gamma \right) \right] dx - \int_{w(x) \geq \gamma} \exp \left[ l t^{-1} \left( \gamma - w(x) \right) \right] \right\} + \frac{b}{t} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l}}{\operatorname{sh}(b l t^{-1})} \left\{ \int_{w(x) \geq \gamma} \left( \gamma - w(x) \right) \exp \left[ l t^{-1} \left( \gamma - w(x) \right) \right] - \int_{w(x) \leq \gamma} \left( w(x) - \gamma \right) \exp \left[ l t^{-1} \left( w(x) - \gamma \right) \right] dx \right\} + (4) + 2b \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l}}{l} \left[ \frac{1}{\operatorname{sh}(\pi^{2} l t b^{-1})} - \frac{\operatorname{ch}(\pi^{2} l t b^{-1})}{\operatorname{sh}^{2}(\pi^{2} l t b^{-1})} \right] \int_{w(x) \leq \gamma} \operatorname{cos}\left[ \pi l b^{-1} \left( \gamma - w(x) \right) \right] dx,$$

$$F_2 = \int_{w(x) \le \gamma_0} \left( \gamma_0 - w(x) \right) dx, \tag{5}$$

$$F_{3} = 2\pi \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{\operatorname{sh}(\pi^{2}ltb^{-1})} \int_{w(x)\leq\gamma} \operatorname{sin}\left[\pi lb^{-1}(\gamma - w(x))\right] dx + 2\pi^{3}tb^{-1} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l} \operatorname{ch}(\pi^{2}ltb^{-1})}{\operatorname{sh}^{2}(\pi^{2}ltb^{-1})} \int_{w(x)\leq\gamma} \operatorname{sin}\left[\pi lb^{-1}(\gamma - w(x))\right] dx + -b^{2}t^{-2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l} \operatorname{lch}(blt^{-1})}{\operatorname{sh}^{2}(blt^{-1})} \left\{ \int_{w(x)\leq\gamma} \exp\left[lt^{-1}(w(x) - \gamma)\right] dx + \int_{w(x)\geq\gamma} \exp\left[lt^{-1}(\gamma - w(x))\right] dx \right\} + bt^{-2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l} l}{\operatorname{sh}(blt^{-1})} \times (6) \\ \times \left\{ \int_{w(x)\leq\gamma} (w(x) - \gamma) \exp\left[lt^{-1}(w(x) - \gamma)\right] dx + \int_{w(x)\geq\gamma} (\gamma - w(x)) \exp\left[lt^{-1}(\gamma - w(x))\right] dx \right\},$$

$$F_{4} = \kappa_{\gamma} + 2\pi^{2}tb^{-1} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l} l}{\operatorname{sh}(\pi^{2}ltb^{-1})} \int_{w(x)\leq\gamma} \cos\left[\pi lb^{-1}(\gamma - w(x))\right] dx + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l} blt^{-1}}{\operatorname{sh}(blt^{-1})} \left\{ \int_{w(x)\geq\gamma} \exp\left[lt^{-1}(\gamma - w(x))\right] dx - \int_{w(x)\leq\gamma} \exp\left[lt^{-1}(w(x) - \gamma)\right] dx \right\}.$$

$$(7)$$

Входящие в эти функции безразмерные параметры (комплексы) и безразмерная функция для слоистого материала, описываемого моделью Фиваза, имеют следующие значения:

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

При этом  $\Delta$  – полуширина узкой минизоны, определяющей движение свободных носителей заряда в направлении, перпендикулярном слоям,  $\zeta$  – зависящий от температуры и магнитного поля химический потенциал подсистемы свободных носителей заряда. Последний определяется из следующего уравнения:

$$\int_{w(x)\leq\gamma_{0}} (\gamma_{0} - w(x)) dx = \int_{w(x)\leq\gamma} (\gamma - w(x)) dx + 2\pi t \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l}}{\operatorname{sh}(\pi^{2} lt b^{-1})} \int_{w(x)\leq\gamma} \operatorname{sin}\left[\pi l b^{-1} (\gamma - w(x))\right] dx + b \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{\operatorname{sh}(b l t^{-1})} \Biggl\{ \int_{w(x)\leq\gamma} \exp\left[l t^{-1} (w(x) - \gamma)\right] dx + \int_{w(x)\geq\gamma} \exp\left[l t^{-1} (\gamma - w(x))\right] dx \Biggr\}.$$
(9)

При этом в случае невырожденного газа  $\kappa_{\gamma} = 0$ , а при  $\gamma = 2$   $\kappa_{\gamma} = \pi$ .

В свою очередь параметр  $\gamma_0$  связан с концентрацией свободных носителей заряда следующим соотношением:

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

Формулы (3) - (7) при учете (8) - (10) полностью определяют термоЭДС слоистого термоэлектрического материала как чисто термодинамическую величину. Следует отметить, что с одной стороны, предложившие формулу (1) авторы работы [6] не указали, начиная с каких именно значений индукции магнитного поля эта формула, а, следовательно, и все полученные на ее основе в настоящей статье соотношения, становятся справедливыми. С другой стороны, диамагнетизм электронного газа существует и в слабых магнитных полях, в том числе в пределе нулевого магнитного поля. Поэтому имеет определенный смысл также рассмотрение и сопоставление с известными теоретическими результатами и экспериментом

следствий, вытекающих из формулы (1), а, следовательно, и формул (3) – (7) в пределе нулевого магнитного поля. В этом пределе соотношение (5) не изменяется, а соотношения (4), (6) и (7) приобретают следующий вид:

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

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

$$F_{4}(0) = \kappa_{\gamma} + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l} \left\{ \int_{w(x) \geq \gamma} \exp\left[lt^{-1}(\gamma - w(x))\right] dx - \int_{w(x) \leq \gamma} \exp\left[lt^{-1}(w(x) - \gamma)\right] dx \right\}.$$

$$(13)$$

Уравнение, определяющее химический потенциал, приобретает следующий вид:

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

#### ТермоЭДС слоистого термоэлектрического материала в слабом магнитном поле

Результаты расчетов термоЭДС слоистого термоэлектрического материала в слабом магнитном поле приведены на рис. 1.



Рис. 1. Температурные зависимости термоЭДС слоистого термоэлектрического материала в слабом магнитном поле. На рис. 1, а) кривые 1, 2 соответствуют значениям γ<sub>0</sub>, равным 0.5 и 1, а на рис. 1, б) – 1.5 и 2.

Из рисунка видно, что, по крайней мере, при относительно малых значениях  $\gamma_0$  величина термоЭДС слоистого термоэлектрического материала вначале возрастает с температурой до

достаточно больших значений в несколько милливольт на Кельвин, затем резко изменяет полярность, достигая 7 – 11 мВ/К, после чего начинает убывать. Такая ситуация обусловлена именно чисто термодинамической природой термоЭДС в рассматриваемом случае. Из формулы (1) вытекает, что величина термоЭДС определяется двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, при повышении температуры возрастает термодинамический потенциал, что способствует возрастанию величины термоЭДС. С другой стороны, химический потенциал с ростом температуры (по крайней мере, в примесном материале) убывает, что способствует уменьшению величины термоЭДС. Именно поэтому температурная зависимость термоЭДС такова, как описано выше. Аналогичное поведение термоЭДС в силу указанных причин должно иметь место и при больших значениях  $\gamma_0$ , т.е. концентраций свободных носителей заряда. Однако, чем больше эти концентрации, тем при прочих равных условиях медленнее изменяются с температурой термодинамический и химический потенциалы. Следовательно, величина термоЭДС при прочих равных условиях с ростом концентрации свободных носителей заряда должна убывать, а ее максимум – смещаться в сторону более высоких температур. Именно поэтому в рассмотренной области температур при концентрациях, соответствующих значениям  $\gamma_0$ , равным 1.5 и 2 максимумы величины термоЭДС не проявляются. Следует отметить, что при традиционном рассмотрении величина термоЭДС примесного материала с ростом температуры все время, пока мы остаемся в области примесной проводимости, как правило, возрастает, потому что с точки зрения традиционных представлений уменьшение химического потенциала должно способствовать возрастанию величины термоЭДС.

Проведем, однако, более детальное сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными. Рассмотрим, например, материалы на основе теллурида висмута. Согласно [1] и нашим оценкам, приведенным, например, в работе [10], для этих материалов можно положить, что  $\Delta = 1.2$  эВ,  $m^* = m_0$ ,  $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, a = 3 нм. Получим, что при 300 К для материала *n*-типа проводимости коэффициент термоЭДС должен бы составлять – 1.95 мкВ/К. Но истинное значение термоЭДС этого материала при указанных условиях на два порядка больше. Поэтому приходим к выводу, что в нулевом магнитном поле при обычных температурах указанный механизм, по крайней мере, для традиционных термоэлектрических материалов не действует. Хотя из графика на рис.1, *a* явствует, что этот механизм в нулевом магнитном поле мог бы «включиться» при более высоких температурах, в традиционных термоэлектрических материалах этого не произойдет, поскольку для них соответствующая «температура включения» выше температуры плавления.

Кроме того, существенным недостатком применения такого подхода при отсутствии магнитного поля является невозможность объяснить имеющую место во многих слоистых материалах анизотропию термоЭДС [11], поскольку «чисто термодинамическая» термоЭДС согласно общей формуле (1) должна быть скалярной, а не тензорной величиной.

Однако иная ситуация может быть реализована в материалах с узкими разрешенными зонами. Если, например,  $\Delta = 0.06$  эВ, то указанный эффект мог бы проявляться уже при температуре 278 К или при более высокой концентрации носителей заряда – при температуре 556 К. На самом деле этого не происходит либо потому, что бездиссипативная термоЭДС в пределе слабого поля существует только формально, не будучи таковой в действительности, либо потому, что концентрация носителей заряда в этих материалах слишком велика для достижения температуры, необходимой для «включения» эффекта.

# Гигантская термоЭДС слоистого термоэлектрического материала в квантующем магнитном поле

Для определения термоЭДС в квантующем магнитном поле при низких температурах оставим в формулах (4), (6) и (7), а также в уравнении (9) только члены, не зависящие явным образом от магнитного поля, и осциллирующие функции магнитного поля. Полевые зависимости термоЭДС для этого случая в квазиклассических магнитных полях приведены на рис. 2, а в более широком интервале магнитных полей, включая ультраквантовые – на рис. 3.



Рис. 2. Полевые зависимости термоЭДС при kT/Δ = 0.03 в квазиклассическом интервале магнитных полей. Кривые 1 – 4 построены для значений γ<sub>0</sub> от 0.5 до 2 с шагом 0.5.



Рис. 3. Полевые зависимости термоЭДС при  $kT/\Delta = 0.03$  в широком интервале магнитных полей. Кривые 1 – 4 построены для значений γ<sub>0</sub> от 0.5 до 2 с шагом 0.5.

Из рисунков видно, что даже в квазиклассическом интервале магнитных полей амплитуда осцилляций термоЭДС для рассмотренного интервала концентраций носителей заряда достигает 6 – 15 мкВ/К. Такую амплитуду, согласно работе [5], можно рассматривать как гигантскую. С возрастанием концентрации носителей заряда частота осцилляций термоЭДС возрастает, а амплитуда падает. Следует отметить, что в работе [5] материалы, осцилляции термоЭДС которых экспериментально исследовались, не рассматриваются как слоистые. Однако изложенный в настоящей статье подход применим и к ним, по крайней мере, там, где основную роль играют так называемые «малые группы» свободных носителей заряда. Из приведенных в работе [5] результатов следует, что осцилляции термоЭДС в исследованных полуметаллических сплавах сурьмы с висмутом и мышьяком могут иметь и чисто термодинамическую природу.

В полях, близких к ультраквантовым, термоЭДС вначале выходит на весьма большой максимум, а затем убывает вследствие сжатия поверхности Ферми в направлении магнитного поля из-за конденсации свободных носителей заряда в нижней подзоне Ландау. Однако, чем сильнее магнитное поле, тем труднее сжать поверхность Ферми, в силу чего при возрастании концентрации свободных носителей заряда максимум термоЭДС резко возрастает и смещается в область более сильных магнитных полей. Поэтому при больших концентрациях в рассмотренном интервале магнитных полей этот максимум не проявляется, а термоЭДС даже при низких температурах достигает весьма больших значений, а именно порядка 35 мВ/К.

Остановимся теперь на анализе возможности достижения эффекта резкого увеличения

термоЭДС в квантующем магнитном поле. В традиционных материалах на основе сверхрешеток системы *Al-Ga-As*, для которых  $\Delta = 0.06$  эВ,  $m^* = 0.5m_0$  для достижения указанного эффекта требуются магнитные поля с индукциями порядка 2600 Тл, а таковые вряд ли вообще достижимы. Однако для резко анизотропных сверхрешеток, например, на основе графена, для которых  $\Delta = 0.01$  эВ,  $m^* = 10^{-3}m_0$ , достаточно уже полей с индукциями порядка 0.86 Тл, которые в настоящее время вполне обычны. Следовательно, такие материалы, «управляемые» квантующим магнитным полем, можно применять как холодильные для весьма низких температур.

# ТермоЭДС слоистого термоэлектрического материала в квантующем магнитном поле при высоких температурах

Для перехода к случаю высоких температур в формулах (4), (6) и (7) и уравнении (9) осциллирующими членами пренебрегаем. Тогда в результате расчетов получаются полевые зависимости термоЭДС, изображенные на рис. 4.



Рис. 4. Полевые зависимости термоЭДС слоистого термоэлектрического материала при высокой температуре (kT/Δ = 1) в широком интервале магнитных полей. На рис. 4, а) кривые 1, 2 соответствуют значениям γ<sub>0</sub>, равным 0.5 и 1, а на рис.4, б) – 1.5 и 2.

Из рис. 4*а* видно, что существует оптимальная концентрация носителей заряда, при которой эффект резкого возрастания термоЭДС в магнитном поле проявляется наилучшим образом. Это объясняется следующими физическими причинами. С одной стороны, возрастание магнитного поля с термодинамической точки зрения эквивалентно охлаждению материала. А поскольку кривые на рис. 4*a*, *б* построены при наибольшем значении параметра  $kT/\Delta = 1$  из рассмотренного интервала, то ясно, что при увеличении магнитного поля пик термоЭДС должен иметь место, по крайней мере, при тех концентрациях носителей заряда, при которых он в интервале  $0 \le kT/\Delta \le 1$  имеет место (в рамках используемого подхода) при отсутствии магнитного поля. При других концентрациях носителей заряда в том же интервале температур этот пик наблюдаться не должен. С другой стороны, при высоких температурах химический потенциал носителей заряда с возрастанием температуры монотонно убывает, а с возрастанием магнитного поля, напротив, монотонно возрастает. Поэтому как сама возможность возникновения пика термоЭДС в квантующем магнитном поле, так и его величина, определяются соотношением между скоростями этих конкурирующих процессов.

При малых концентрациях носителей заряда эти процессы протекают одинаково быстро, а при больших – одинаково медленно. Поэтому при высокой температуре существует оптимальная концентрация носителей заряда, а, следовательно, и степень непараболичности материала, при которой разность скоростей этих процессов наибольшая, и, следовательно, пик термоЭДС выражен наиболее ярко. По этим же причинам происходит переключение полярности термоЭДС в квантующем магнитном поле. Таким образом, управление добротностью генераторных материалов при помощи квантующего магнитного поля также возможно, если эффективные массы носителей заряда в плоскости слоев достаточно малы. В то же время ширины минизон должны быть оптимальными в том смысле, что температура, при которой имеет место пик термоЭДС, должна быть достаточно высока, чтобы материал считать «генераторным», и чтобы в то же время был справедлив подход, используемый в данной статье. Согласно рис. 4*a*, в рассмотренном интервале концентраций носителей заряда пиковые значения термоЭДС изменяются приблизительно в интервале (1  $\div$  9) мВ/К, следовательно, их также можно рассматривать как гигантские.

### Выводы

- 1. Исходя из представления о термоЭДС в квантующем магнитном поле, как о чисто термодинамической величине, показано, что как при низких, так и при высоких температурах величина термоЭДС слоистых термоэлектрических материалов при наличии этого поля может достигать 1 35 мВ/К.
- 2. При низких температурах величина термоЭДС в квантующем магнитном поле вблизи ультраквантового предела с ростом концентрации свободных носителей заряда возрастает. При высоких же температурах существует оптимальная концентрация носителей заряда, при которой пик термоЭДС выражен наилучшим образом.
- 3. ТермоЭДС, а, следовательно, и добротностью слоистых холодильных и генераторных термоэлектрических материалов можно эффективно управлять посредством квантующего магнитного поля, перпендикулярного слоям, при условии, что эффективные массы носителей заряда в плоскости слоев достаточно малы, а концентрации носителей заряда и ширины минизон, определяющих движение носителей заряда в направлении, перпендикулярном слоям, имеют оптимальные значения.

Автор работы признателен акад. Л.И. Анатычуку за одобрение темы исследований, а также главному научному сотруднику Л.Н. Вихор за полезное и конструктивное обсуждение результатов работы.

## Литература

- 1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе *Bi*<sub>2</sub>*Te*<sub>3</sub>. М.: Наука, 1972. 320 с.
- 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] // 5-th European Workshop on Thermoelectrics: proceedings. Pardubice, Czech Republic, 1999. P. 175 178.
- Кулеев И.Г. Электрон-фононное увлечение, термоэлектрические эффекты и теплопроводность вырожденных полупроводников // ФТТ. – 1999. – Т. 41. – Вып. 10. – С. 1753 – 1762.

#### Горский П.В.

- 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.
- 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.
- Горский 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*<sub>2</sub>*Te*<sub>4</sub> // ФТП. − 2008. −Т. 50. − Вып. 1. − С. 8 − 10.

Поступила в редакцию 27.05.16.