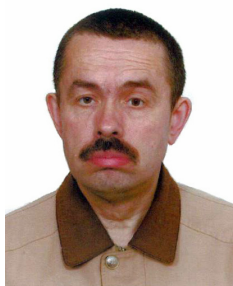


УДК 538.9

Горский П.В., Мельничук С.В.



Горский П.В.

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



Мельничук С.В.

**ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ СЛОИСТОСТИ
И ЗАРЯДОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА
ТЕРМОЭДС ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ В КВАНТУЮЩЕМ
МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

В основном зонная структура материалов, в том числе термоэлектрических, и механизмы рассеяния носителей заряда в них изучаются преимущественно посредством эффектов де-Гааза – ван-Альфена и де-Гааза – Шубникова. Однако выделить осцилляции магнитной восприимчивости, и, тем более, проводимости, из их общей зависимости от магнитного поля сложно. В то же время осцилляции термоЭДС можно наблюдать непосредственно. В силу этого осцилляции термоЭДС в квантующем магнитном поле можно рассматривать как дополнительное измерительное средство для изучения зонной структуры материалов, в том числе термоэлектрических, и механизмов рассеяния носителей заряда в них. В данном докладе рассматривается влияние эффектов слоистости и зарядового упорядочения на термоЭДС термоэлектрических материалов в квантующем магнитном поле. Эффекты слоистости учитываются посредством того, что энергетический зонный спектр материала описывается приближением эффективной массы в плоскости слоев и приближением сильной связи в направлении, перпендикулярном слоям. Квантующее магнитное поле и градиент температуры предполагаются направленными перпендикулярно слоям. Зарядовое упорядочение считается межслоевым и рассматривается как простое чередование слоев с различной электронной плотностью. Расчеты проводятся в рамках кинетического уравнения Больцмана в приближении постоянного времени релаксации. В ходе расчетов показано, что слоистая структура даже в случае замкнутых поверхностей Ферми (ПФ) приводит к возрастанию амплитуды осцилляций термоЭДС и запаздыванию их фазы в сравнении с приближением эффективной массы. В то же время на максимум величины термоЭДС в квантующем магнитном поле эффекты слоистости при замкнутых ПФ влияют слабо и приводят лишь к незначительному сдвигу этого максимума в область более слабых магнитных полей. Влияние межслоевого зарядового упорядочения проявляется в двоякопериодической структуре осцилляций термоЭДС в квазиклассических магнитных полях и многократном переключении их полярности в более сильных полях. Эти переключения синхронизированы с изменениями химического потенциала газа носителей заряда в квантующем магнитном поле. При переходе в зарядово-упорядоченное состояние при выбранных параметрах модели зонного спектра слоистого кристалла термоЭДС возрастает в сравнении с неупорядоченным состоянием в 5.9 – 13.5 раза в квазиклассических магнитных полях и в 7.6 – 18.4 раза в более сильных квантующих магнитных полях.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, термоЭДС, слоистость, зарядовое упорядочение, квантующее магнитное поле, химический потенциал, время релаксации, осцилляции, полярность, переключение.

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.

Введение

Модель зонного спектра слоистого кристалла была предложена Р. Фивазом в 1967 году [1]. В рамках этой модели уровни энергии слоистого кристалла в квантующем магнитном поле, с индукцией B , перпендикулярном слоям, определяются так:

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

В этой формуле n – номер уровня Ландау; k_z – компонента квазиимпульса в направлении, перпендикулярном слоям; $\mu^* = \mu_B m_0 / m^*$, μ_B – магнетон Бора, m_0 – масса свободного электрона, m^* – эффективная масса электрона в плоскости слоя; Δ – полуширина мини-зоны, описывающей межслоевое движение электронов; a – расстояние между трансляционно эквивалентными слоями. Считается, что эффекты слоистости проявляют себя только в случае открытых поверхностей Ферми (ПФ), т.е. тогда, когда отсчитанный от дна минизоны проводимости химический потенциал системы ζ удовлетворяет условию $\zeta > 2\Delta$, т.е. когда ПФ является открытой. Целью же настоящей работы является демонстрация проявления эффектов слоистости при $\zeta > 2\Delta$ и эффектов зарядового упорядочения на примерах зависимости термоЭДС слоистого кристалла от индукции квантующего магнитного поля при гелиевых температурах. Прикладное значение этой работы состоит в том, что при помощи осцилляций термоЭДС в квантующем магнитном поле

можно изучать зонную структуру материалов, в том числе термоэлектрических, и механизмы рассеяния носителей заряда в них.

Расчет и анализ полевой зависимости термоЭДС слоистого кристалла без зарядового упорядочения

Использование кинетического уравнения Больцмана приводит к следующей общей формуле для термоЭДС слоистого кристалла:

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

В этой формуле $\beta \equiv (n, k_z)$, T – абсолютная температура, f^0 – распределения Ферми-Дирака e – модуль заряда электрона, τ_{β} – время релаксации, $v_{z\beta}$ – продольная скорость электрона, прочие обозначения объяснены выше.

Вычисление термоЭДС слоистого кристалла с зонным спектром (1) при постоянном времени релаксации приводит к следующей формуле:

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

В этой формуле $\alpha_0 = k/e$, k – постоянная Больцмана, а безразмерные коэффициенты A , B , C определяются так:

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

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

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

В этих формулах $J_n(x)$ – функции Бесселя первого рода n -го порядка действительного аргумента, а модулирующие коэффициенты определяются как:

$$C_0 = \arccos \left(1 - \frac{\zeta - \mu^* B}{\Delta} \right). \quad (7)$$

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

Вычитание $\mu^* B$ из ζ явным образом учитывает факт конденсации носителей заряда на дне подзоны с номером $n = 0$ в ультраквантовом пределе.

Кроме того:

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

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

В этих формулах $\text{sh}(x)$ и $\text{cth}(x)$ – гиперболические синус и котангенс соответственно. В приближении эффективной массы коэффициенты A , B , C определяются так:

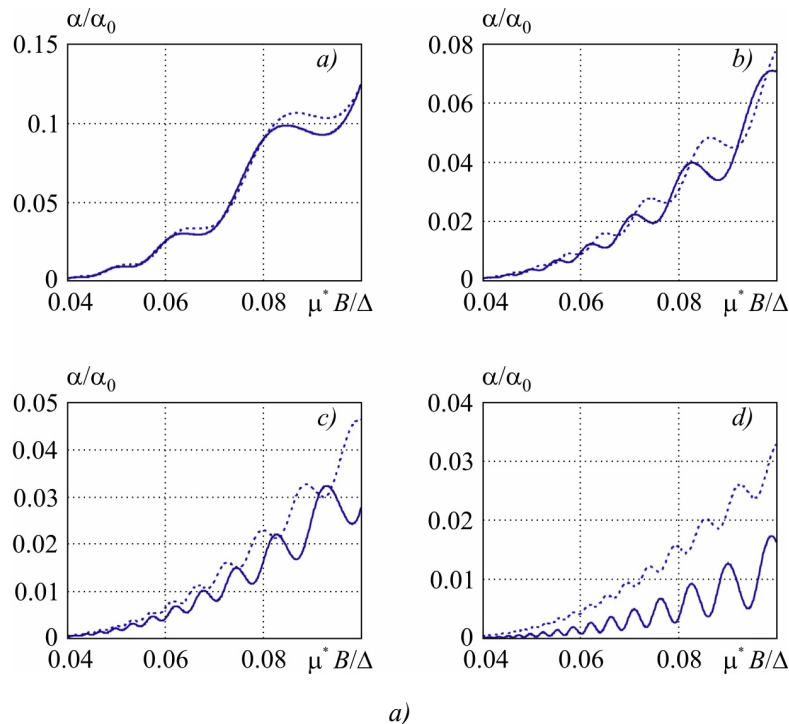
$$A = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} f_l^{th} \left\{ \frac{\mu^* B}{\pi l \Delta} \sqrt{\frac{2(\zeta - \mu^* B)}{\Delta}} - \frac{1}{\pi} \left(\frac{\mu^* B}{l \Delta} \right)^{3/2} \left[\cos\left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B} \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times C \left(\sqrt{2l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

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

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

В формулах (11) и (13) $C(x)$ и $S(x)$ – косинус- и синус-интегралы Френеля соответственно.

Уравнения, определяющие химический потенциал электронного газа в квантующем магнитном поле для реального слоистого кристалла и в приближении эффективной массы, приведены в работе [2]. Результаты вычисления термоЭДС слоистого кристалла в квантующем магнитном поле приведены на рис. 1 и 2.



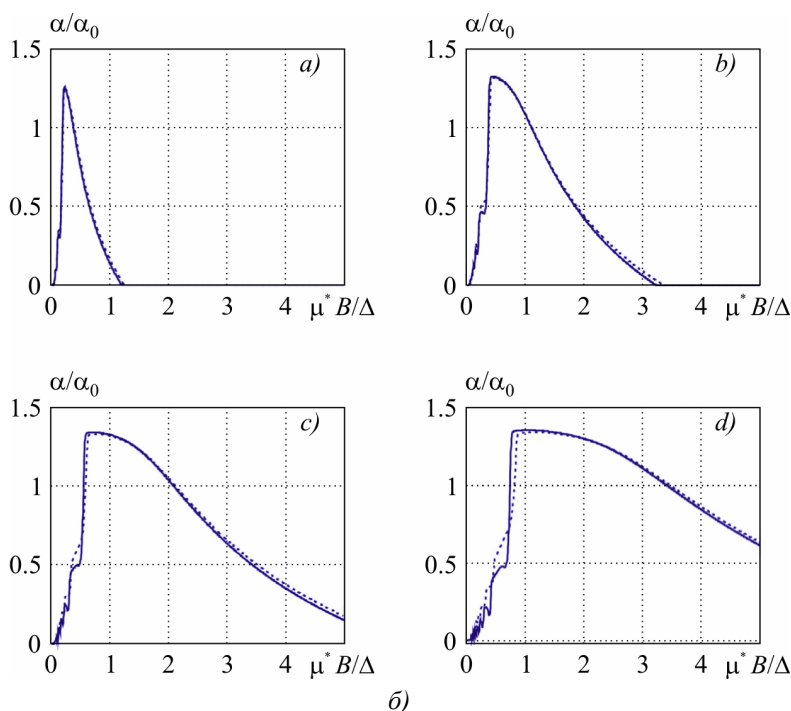


Рис. 1. Полевые зависимости термоЭДС слоистого кристалла: а) в квазиклассическом приближении, б) в широком интервале магнитных полей при $kT/\Delta = 0.03$. Сплошные кривые соответствуют реальному слоистому кристаллу, пунктирные – приближению эффективной массы. На графиках латинская буква а соответствует отношению ζ_0/Δ равному 0.5, б – 1, с – 1.5, д – 2.

Из графиков видно, что в квазиклассических магнитных полях эффекты слоистости выражаются в запаздывании фазы и увеличении относительного вклада осцилляций термоЭДС при снижении ее величины в целом. В более сильных магнитных полях существует оптимальный диапазон этих полей, в котором эффекты слоистости выражены наиболее сильно, но на максимум величины термоЭДС эти эффекты влияют слабо и приводят лишь к его незначительному сдвигу в область более слабых магнитных полей.

Влияние зарядового упорядочения на термоЭДС слоистых кристаллов в квантующем магнитном поле

Если зарядовое упорядочение в слоистом кристалле рассматривать как простое чередование более и менее заполненных электронами слоев, то коэффициенты A , B , C в приближении постоянного времени релаксации определяются так [3]:

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

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

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

В этих формулах $\gamma = \zeta/\Delta$, $b = \mu^*B/\Delta$, $w = W_0/\Delta$. Кроме того, δ – параметр порядка, изменяющийся в интервале от 0 до 1; W_0 – эффективное взаимодействие, приводящее к

зарядовому упорядочению. При таком упорядочении движение носителей заряда в направлении, перпендикулярном слоям, описывается формулой:

$$W(k_z) = \pm \sqrt{W_0^2 \delta^2 + \Delta^2 \cos^2 ak_z}. \quad (17)$$

Уравнения, определяющие полевые зависимости химического потенциала и параметра порядка приведены в работе [4]. Результаты вычисления термоЭДС зарядово-упорядоченного слоистого кристалла приведены на рис. 2.

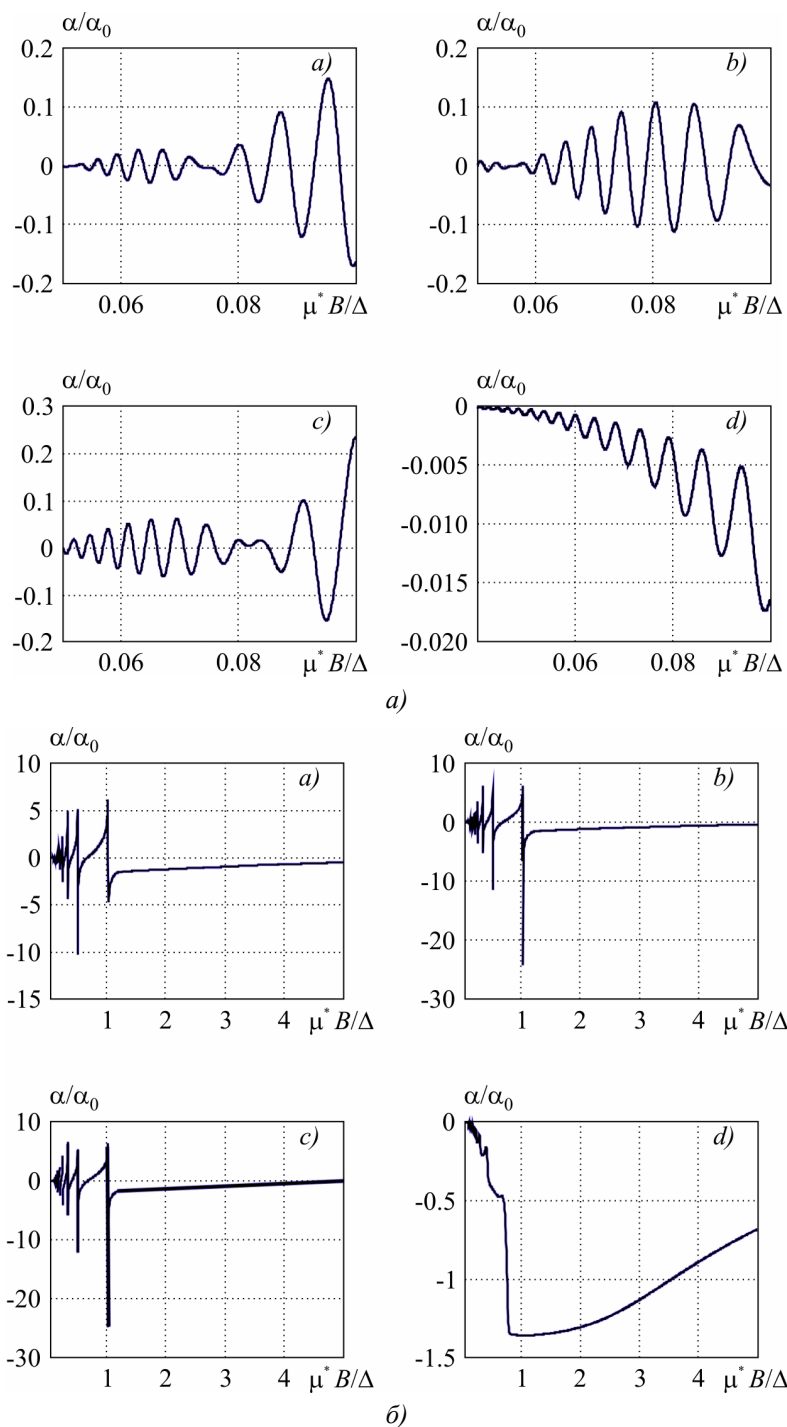


Рис. 2. Полевые зависимости термоЭДС слоистого зарядово-упорядоченного кристалла: а) в квази-классических магнитных полях; б) в широком интервале магнитных полей. На графиках латинская буква а соответствует отношению W_0 / ζ_{02D} равному 1.5, б – 2, с – 2.5, d – 0 (неупорядоченное состояние).

Из графиков видно, что зарядовое упорядочение проявляет себя в двоякопериодической структуре осцилляций в квазиклассических магнитных полях, переключении их полярности в более сильных магнитных полях и резком падении величины термоЭДС после точки топологического перехода, которому соответствует последнее переключение полярности.

Выводы и рекомендации

1. Эффекты слоистости проявляют себя в увеличении относительного вклада и запаздывании фазы осцилляций термоЭДС в квазиклассических магнитных полях, существовании оптимального диапазона, где они выражены наиболее сильно в промежуточных магнитных полях и незначительном сдвиге максимума термоЭДС в сторону более слабых магнитных полей.
2. Зарядовое упорядочение проявляет себя в возникновении двоякопериодической структуры осцилляций, переключении полярности термоЭДС в сильных магнитных полях и резком падении величины термоЭДС после точки топологического перехода от открытой ПФ к замкнутой.

Литература

1. R.F. Fivaz, Band spectrum of layered crystals, *J. Phys. Chem. Sol.* 28, 839 – 843 (1967).
2. P.V. Gorskyi, Power factor for layered thermoelectric materials with closed Fermi surface in quantizing magnetic field, *Ukr. J. Phys.* 58, 371 – 377 (2013).
3. Горский П.В. Влияние зарядового упорядочения на термоЭДС слоистых кристаллов в квантующем магнитном поле / П.В. Горский // Термоэлектричество. – 2012. – № 4. – С. 15 – 26.
4. Горский П.В. Продольная электропроводность слоистых зарядово-упорядоченных кристаллов в сильном квантующем магнитном поле / П.В. Горский // ФТП. – 2011. – Т. 45. – С. 928 – 935.

Поступила в редакцию 25.09.2013.