

Баранський П.І.¹, Гайдар Г.П.²



Баранський П.І.

¹Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна;

²Інститут ядерних досліджень НАН України,
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна



Гайдар Г.П.

**АНИЗОТРОПІЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОДОЛИННИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ
КУБІЧНОЇ СИМЕТРІЇ ПІД ВПЛИВОМ ЗОВНІШНІХ
СПРЯМОВАНИХ ДІЙ**

Здійснено аналіз електронних процесів, що розвиваються в багатодолінних напівпровідниках кубічної симетрії під впливом одновісної пружної деформації та магнітного (неквантуючого) поля довільної напруженості. Досліджено зв'язки, що існують між анізотропією термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ і параметрами анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ та анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ в окремо взятому ізоенергетичному еліпсоїді, а також змінами питомого опору $\Delta\rho$ в полі направленої тиску чи в зовнішньому магнітному полі.

Ключові слова: багатодолінні напівпровідники, кінетичні явища, анізотропія розсіяння, електричні і магнітні поля, направлена пружна деформація.

Analysis of electronic processes developed in multi-valley semiconductors of cubic symmetry under the influence of uniaxial elastic strain and magnetic (nonquantizing) field of arbitrary intensity has been performed. The relationships between thermopower anisotropy $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ and the anisotropy parameters of electron-phonon drag thermopower $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ and mobility anisotropy $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ in a single isoenergetic ellipsoid, as well as changes in resistivity $\Delta\rho$ in a field of directional pressure or in an external magnetic field have been investigated.

Key words: multi-valley semiconductors, kinetic phenomena, scattering anisotropy, electric and magnetic fields, directional elastic strain.

Вступ

Застосування термоелектрики і підвищення її ролі в метрології та енергетиці пов'язане зі створенням термоелектричних матеріалів із максимально високими значеннями термоефективності ZT , зокрема вже синтезовано напівпровідники, що застосовуються як гілки термопар з термоефективністю $ZT \geq 1$ [1, 2]. Певних успіхів досягнуто також і в теорії термоелектричних явищ, хоча для анізотропних напівпровідників некубічної симетрії вона розвинута недостатньо. Для таких напівпровідників ще не знайдено граничних значень термоефективності, не визначений вплив структурних особливостей на їх термоелектричні

властивості.

Електрофізичні властивості напівпровідників значною мірою залежать не тільки від анізотропії на мікрорівні (анізотропії закону дисперсії і механізмів розсіювання носіїв струму на фонах і домішкових центрах, фонів на фонах тощо), але й від анізотропії на макрорівні, тобто, від природної (або наведеної, наприклад, за допомогою направленої пружної деформації) анізотропії всього кристала.

До розробки теорії анізотропного розсіяння практично не було обґрунтованого і послідовно проведеного аналізу наслідків трансформації анізотропії мікрорівня на макрорівень під впливом зовнішніх дій на кристал.

Мета пропонованої роботи – проведення послідовного аналізу впливу як внутрішніх характеристик (структурних та анізотропних особливостей) кристалів, так і зовнішніх дій на їх термоелектричні і термомагнітні властивості. Акцентується увага на механізмах формування і способах виявлення макроскопічної анізотропії термоелектричних властивостей багатодолинних напівпровідників кубічної симетрії під впливом зовнішніх спрямованих дій.

Термоелектричні явища у напівпровідниках

У напівпровідниках з анізотропним енергетичним спектром кінетичні коефіцієнти в загальному випадку мають тензорний характер. Зокрема коефіцієнт термоЕРС α в анізотропному напівпровіднику є тензором другого рангу ($\hat{\alpha}$). На відміну від тензорів $\hat{\sigma}$, $\hat{\rho}$ і $\hat{\chi}$, тензор термоЕРС несиметричний. Розглянемо детальніше властивості і особливості тензора $\hat{\alpha}$ у напівпровідниках і фізичні фактори, що їх визначають.

Тензорний характер $\hat{\alpha}$ зумовлює перш за все анізотропію термоЕРС. Першопричиною всіх особливостей термоелектричних явищ, у тому числі й виникнення анізотропії термоЕРС, є, безперечно, вид залежності енергії носія струму \mathcal{E} від квазіімпульсу \vec{p} , тобто вигляд закону дисперсії $\mathcal{E}(\vec{p})$. Вплив же вигляду залежності $\mathcal{E}(\vec{p})$ на властивості тензора $\hat{\alpha}$ визначається суперпозицією внутрішніх і зовнішніх (по відношенню до напівпровідника) умов, якими, по суті, і забезпечується трансформація або спільний прояв анізотропій на мікро- і макрорівнях. Аналізуючи ці умови, можна дійти висновку, що в кожному конкретному випадку анізотропія термоЕРС виникає тільки при виконанні низки умов.

1. Припустимо, що ми маємо однодолинний напівпровідник і в переносі заряду беруть участь носії одного сорту. Розсіювання носіїв струму вважатимемо майже ізотропним. Вираз для коефіцієнта термоЕРС у цьому випадку має вигляд [3]

$$\alpha_i = \frac{k}{e} \frac{\int \tau(\mathcal{E}) \frac{\partial n}{\partial \mathcal{E}} v_i^2 \left(\frac{\mathcal{E} - \xi_0}{kT} \right) d\mathcal{E}}{\int \tau(\mathcal{E}) \frac{\partial n}{\partial \mathcal{E}} v_i^2 d\mathcal{E}}, \quad (1)$$

де $\tau(\mathcal{E})$ – час релаксації, ξ_0 / kT – приведений хімічний потенціал. Із (1) випливає, що в тому випадку, коли, наприклад, ступінь непараболічності залежності енергії від квазіімпульсу хоча б для двох різних напрямків різний (а отже, і енергетична залежність компонент швидкості v носіїв струму має для цих напрямків різний вигляд), можливе виникнення анізотропії термоЕРС.

2. Нехай у напівпровіднику є два сорти носіїв струму, хоча б один (наприклад, електрони) з яких характеризується анізотропною ефективною масою. Можна показати [4], що за такої умови виникає анізотропія термоЕРС

$$\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = \frac{\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}}{\sigma} \frac{\alpha_p - \alpha_n}{\left(1 + \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma}\right)}, \quad (2)$$

де α_p і α_n – відповідно коефіцієнти термоЕРС дірок і електронів, σ_{\parallel} і σ_{\perp} – компоненти тензора електропровідності електронів, σ – електропровідність дірок.

3. Припустимо, що енергетичний спектр носіїв струму одного сорту в однодолінному напівпровіднику анізотропний, причому

$$\mathcal{E}(\vec{p}) = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m_1} + \frac{p_3^2}{2m_3}. \quad (3)$$

Тут m_1 і m_3 – відповідно поперечна та повздожня ефективні маси носіїв у ізоенергетичному еліпсоїді; p_1 і p_2 ($p_1 = p_2$) – компоненти імпульсів у поперечному перерізі еліпсоїда, а p_3 – в повздожньому. Якщо припустити, що $m_3 > m_1$, то ізоенергетична поверхня в цьому випадку матиме вигляд витягнутого еліпсоїда обертання. Анізотропія ефективної маси зумовлює в загальному випадку анізотропію розсіяння [5], причому симетрія тензора диференціальної рухливості відповідає симетрії енергетичного мінімуму. Нехай за наявності одного або кількох механізмів розсіяння залежність $\hat{\mu}(x)$ (тензора часу релаксації) від приведеної енергії носіїв струму $x = \mathcal{E} / kT$ може записуватися у вигляді

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\perp}(x) &= \mu_{\perp}(T) x^{-q} f_{\perp}(x) \\ \mu_{\parallel}(x) &= \mu_{\parallel}(T) x^{-q} f_{\parallel}(x) \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

(де $f_{\perp}(x)$ і $f_{\parallel}(x)$ – деякі функції x , ефективних мас та інших параметрів напівпровідника). Тоді для невиродженого напівпровідника

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\perp} &= \frac{\langle \alpha(x) \mu_{\perp}(x) \rangle}{\langle \mu_{\perp}(x) \rangle} \\ \alpha_{\parallel} &= \frac{\langle \alpha(x) \mu_{\parallel}(x) \rangle}{\langle \mu_{\parallel}(x) \rangle} \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

де кутовими дужками в (5) позначено загальноприйняте усереднення за енергією, а

$$\alpha(x) = \frac{k}{e} \frac{\mathcal{E} - \xi_0}{kT} \quad (6)$$

має зміст коефіцієнта термоЕРС групи електронів з енергією \mathcal{E} .

Відмітимо, що за степеневій енергетичній залежності $\hat{\mu}(x)$ ($f_{\perp} = f_{\parallel} = 1$) анізотропія термоЕРС зникає. Для більш складного, ніж виражений формулою (3), енергетичного спектру носіїв струму (наприклад, кейнівського) симетрія тензора $\hat{\alpha}$ знижується.

4. Припустимо, що умови попереднього пункту виконані, але температура кристала значно нижча від температури Дебая. У цьому випадку (при наявності градієнта температури ∇T) істотну роль відіграватиме ефект захоплення носіїв струму довгохвильовими фононами. З кінетичної теорії випливає, що за цих умов навіть у випадку степеневій залежності $\hat{\mu}$ від x , компоненти тензора термоЕРС захоплення електронів не рівні між собою і описуються виразами [6]

$$\alpha_{\perp}^{\phi} = \frac{\langle \mu_{\perp}(x) \alpha_{\perp}^{\phi}(x) \rangle}{\langle \mu_{\perp}(x) \rangle}, \quad (7)$$

$$\alpha_{\parallel}^{\phi} = \frac{\langle \mu_{\parallel}(x) \alpha_{\parallel}^{\phi}(x) \rangle}{\langle \mu_{\parallel}(x) \rangle}. \quad (8)$$

Оскільки із захопленням електронів довгохвильовими фононами параметр анізотропії термоЕРС захоплення $M = \alpha_{\parallel}^{\phi}(x) / \alpha_{\perp}^{\phi}(x) \sim m_3 / m_1$ (m_3 / m_1 – відношення ефективних мас носіїв струму вздовж головних осей ізоенергетичного еліпсоїда), його числове значення може досягати значної величини (наприклад, в *n-Ge* $M = 9,7$).

5. Розглянемо багатодолинний напівпровідник із S долинами в зоні Бріллюєна, в кожній із яких закон дисперсії визначається виразом (3). У цьому випадку мінімуми енергії в кристалі кубічної симетрії розміщуватимуться на осях 3-го або 4-го порядків, причому всі долини у заданих умовах – енергетично еквівалентні. Додаючи струми в кожній долині, що описуються узагальненим законом електропровідності

$$\vec{j} = \hat{\sigma}^{(k)} \left(\frac{\nabla \xi}{e} + \hat{\alpha}^{(k)} \nabla T \right), \quad (9)$$

де $\hat{\sigma}^{(k)}$ і $\hat{\alpha}^{(k)}$ – тензори питомої електропровідності і термоЕРС в k -ій долині відповідно, а ξ – електроімпотенціал, можна переконатися, що внаслідок кубічної симетрії всі кінетичні тензори вироджуються в скаляри. Тому не тільки термоЕРС, але навіть питома електропровідність у кубічному напівпровіднику ізотропні.

Зовсім іншою буде ситуація, якщо у випадку кубічного багатодолинного напівпровідника зняти, наприклад, за допомогою одновісної пружної деформації (ОПД) виродження ізоенергетичних еліпсоїдів за енергією. Вважаючи, що єдиним наслідком впливу ОПД буде перерозподіл електронів між долинами, нееквівалентність останніх зручно характеризувати відносним числом електронів $n_k = N_k / N$ в k -ій долині деформованого напівпровідника, де N_k – абсолютне число електронів у k -ій долині деформованого напівпровідника, а $N = S N_0$ –

загальне число електронів у S долинах (N_0 – число електронів в одній долині недеформованого кристала). У результаті додавання струмів по долинах тензори

$$\hat{\sigma} = \sum_{k=1}^S \hat{\sigma}^{(k)}, \quad \hat{b} = -\sum_{k=1}^S \hat{\sigma}^{(k)} \hat{\alpha}^{(k)}, \quad (10)$$

що характеризують одновісно деформований кристал, у скаляри вже не вироджуються, а стають пропорційними або тензору

$$\hat{C} = \sum_{k=1}^S n_k \hat{Q}^{(k)} \quad (11)$$

(тензор \hat{C} – фононна частина тензора \hat{b}), або тензору \hat{C} і тензору

$$\hat{C} = \sum_{k=1}^S n_k \ln \frac{n_0}{n_k} \hat{Q}^{(k)} \quad (12)$$

(тензор \hat{C} – електронна частина тензора \hat{b}).

Тензор $\hat{Q}^{(k)}$ в (11) і (12) геометричного походження, оскільки його компоненти задаються рівністю

$$Q_{ij}^{(k)} = g_{i3}^{(k)} g_{j3}^{(k)}, \quad (13)$$

де $g_{i3}^{(k)}$ – елемент матриці переходу від системи координат, пов'язаної з головними осями k -го еліпсоїда мас, до розрахункової системи координат. Оскільки в деформованому кристалі $\hat{\sigma}$ (або $\hat{\rho}$) і \hat{b} є тензорами, то і коефіцієнт термоЕРС повинен проявляти тензорні властивості, а саме:

$$\hat{\alpha} = -\hat{\rho} \hat{b}. \quad (14)$$

Зупинимося докладніше на аналізі анізотропії термоЕРС в одновісно деформованому германії та кремнії n -типу. Розмістимо вісь деформації в площині $(1\bar{1}0)$, а орієнтацію її задаватимемо кутом γ , який зручно відраховувати (в цій же площині $(1\bar{1}0)$ від напрямку $[00\bar{1}]$ в бік осі деформації.

В області температур, де захоплення електронів фононами незначне, виникає анізотропія електронної термоЕРС, що істотно залежить від величини механічного напруження X і кута деформації γ . На рис. 1 ($n\text{-Ge}$) і рис. 2 ($n\text{-Si}$) наводяться залежності анізотропії електронної (дифузійної) термоЕРС від кута деформації.

Максимального значення анізотропія електронної термоЕРС в $n\text{-Ge}$ досягає з деформуванням кристалів вздовж об'ємної діагоналі $\langle 111 \rangle$, а в $n\text{-Si}$ – за деформування вздовж ребра куба $\langle 100 \rangle$ за рахунок проміжних значень X . Можна показати, що для вказаних орієнтацій осі деформації в $n\text{-Ge}$

$$\Delta\alpha^e = \frac{4k}{e} \frac{K-1}{K} \frac{2K+1}{3K} \frac{n_1 n_2 \ln \frac{n_1}{n_2}}{\left(1 - \frac{4}{3} n_2 \frac{K-1}{K}\right) \left(\frac{1}{K} + \frac{8}{3} n_2 \frac{K-1}{K}\right)}, \quad (15)$$

а в *n-Si*

$$\Delta\alpha^e = \frac{4k}{e} \frac{K-1}{K} \frac{2K+1}{3K} \frac{n_1 n_2 \ln \frac{n_1}{n_2}}{\left(1 - 2 n_1 \frac{K-1}{K}\right) \left(1 - 2 n_2 \frac{K-1}{K}\right)}, \quad (16)$$

де n_1 – відносне число електронів у долині, розміщеній вздовж осі деформації, n_2 – у кожній із долин, розміщених під кутом до осі деформації, $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ – параметр анізотропії рухливості.

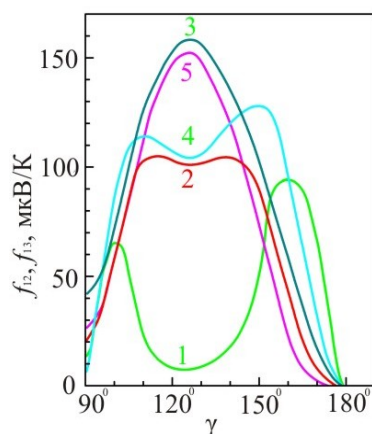


Рис. 1. Залежності різниці діагональних компонент тензора $\hat{\alpha}$ від кута деформації в *n-Ge* ($\alpha_{11} - \alpha_{22} = f_{12}$ і $\alpha_{11} - \alpha_{33} = f_{13}$) при $T = 300$ К. f_{13} , X (ГПа): 1 – 2; 3 – 0,7; 4 – 1,2. f_{12} , X (ГПа): 2 – 1,2; 5 – 0,7.

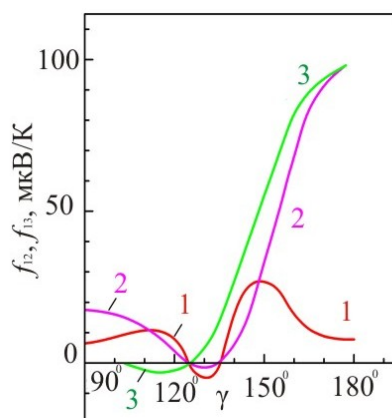


Рис. 2. Кутіві залежності різниці діагональних компонент $\alpha_{11} - \alpha_{22} = f_{12}$ і $\alpha_{11} - \alpha_{33} = f_{13}$ тензора $\hat{\alpha}(X)$ в *n-Si* при $T = 300$ К. f_{12} , X (ГПа): 1 – 2; 2 – 0,7. f_{13} , X (ГПа): 3 – 0,7.

Формули (15) і (16) показують, що: а) анізотропія електронної термоЕРС в одновісно деформованих багатодолинних напівпровідниках (тобто, анізотропія електронної термоЕРС на макрорівні) зумовлена виключно анізотропією рухливості на мікрорівні (тобто, в окремо взятому ізоенергетичному еліпсоїді); б) розглянута анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha^e$ перетворюється в нуль в *n-Ge* і в *n-Si* як за відсутності деформації ($n_1 = n_2$), так і за наявності сильної деформації, що забезпечує повне переселення електронів в один еліпсоїд ($n_1 = 0$ або $n_2 = 0$).

Хоча максимальне значення анізотропії термоЕРС захоплення спостерігається при деформуванні *n-Ge* вздовж $\langle 111 \rangle$ і *n-Si* вздовж $\langle 001 \rangle$ (як і у випадку електронної складової), а зміна $\Delta\alpha^\phi$ з деформуванням в принципі відрізняється від аналогічних залежностей для $\Delta\alpha^e$, що безпосередньо впливає з порівняння формул (15) і (16) із співвідношеннями (17) і (18) де α_0^ϕ – фононна складова термоЕРС в недеформованому кристалі).

Для *n-Ge*

$$\Delta\alpha^\phi = \alpha_0^\phi \frac{M-1}{K} \frac{2K+1}{2K+M} \frac{n_1-n_2}{\left(1-\frac{4}{3}n_2\frac{K-1}{K}\right)\left(\frac{1}{K}+\frac{8}{3}n_2\frac{K-1}{K}\right)}. \quad (17)$$

Для *n-Si*

$$\Delta\alpha^\phi = 2\alpha_0^\phi \frac{M-1}{K} \frac{2K+1}{2K+M} \frac{n_1-n_2}{\left(1-2n_1\frac{K-1}{K}\right)\left(1-2n_2\frac{K-1}{K}\right)}. \quad (18)$$

Причиною анізотропії термоЕРС захоплення в цьому випадку (див. (17) і (18)) є не тільки термоЕРС захоплення в кожній із долин, але й викликана деформацією нееквівалентність останніх.

Характерною особливістю анізотропії фононної частини термоЕРС $\Delta\alpha^\phi$ є те, що вона (на відміну від $\Delta\alpha^e$) зі збільшенням механічного напруження стиску X кристала тільки зростає і за досить високих значень X виходить на насичення, тоді як $\Delta\alpha^e(X)$, пройшовши максимум, з подальшим зростанням X прямує до нуля.

В умовах, за яких в анізотропію термоЕРС напівпровідника з порушеною кубічною симетрією (за рахунок ОПД), вносить свій вклад нееквівалентність долин (у яких енергетичний спектр анізотропний і за відсутності деформації), ця ж нееквівалентність долин призведе і до анізотропії $\hat{\rho}$, причому зв'язок між тензорами $\hat{\alpha}^\phi$ і $\hat{\rho}$, як показали надійно обгрунтовані розрахунки, можна подати у вигляді

$$\hat{\alpha}^\phi = \alpha_0^\phi \left[\frac{K-M}{K-1} \frac{2K+1}{2K+M} \hat{I} + \frac{M-1}{K-1} \frac{3K}{2K+M} \frac{\hat{\rho}}{\rho_0} \right]. \quad (19)$$

З цієї формули випливає лінійна залежність недіагональних компонент тензорів $\hat{\alpha}$ і $\hat{\rho}$, причому за досить великих X ($X \geq 0,6$ ГПа) електронна частина недіагональних компонент

перетворюється в нуль. Тому співвідношення (19) дає змогу також експериментально визначити параметр M .

Формула (19) призводить до двох нетривіальних і практично корисних наслідків. По-перше, з неї випливає, що відносні зміни $\Delta\alpha^\phi/\alpha_0^\phi$ і $\Delta\rho/\rho_0$, індуковані ОПД, пов'язані між собою гранично простим співвідношенням

$$\frac{\Delta\alpha^\phi}{\alpha_0^\phi} = \frac{M-1}{K-1} \cdot \frac{3K}{2K+M} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_0}, \quad (20)$$

що дає змогу за вимірними значеннями $\Delta\alpha^\phi/\alpha_0^\phi$ і $\Delta\rho/\rho_0$ визначити величину M (за відомим K). По-друге, формула (19) забезпечує (за відомих K і M) одержання анізотропії термоЕРС захоплення $\Delta\alpha^\phi/\alpha_0^\phi$ за значеннями анізотропії питомого опору $\Delta\rho/\rho_0$ для того ж кристала.

Зазначимо, що $\Delta\alpha^\phi$ і $\Delta\rho$ в (20) відповідають різниці діагональних компонент, оскільки при експериментальних дослідженнях тензорів $\hat{\alpha}^\phi(X; \gamma)$ і $\hat{\rho}(X; \gamma)$ зазвичай обмежуються найбільш характерними орієнтаціями осі деформації, які забезпечують за великих X реалізацію одно- або дводолинної моделі. В $n\text{-Ge}$ таким орієнтаціям відповідають $\gamma = \delta$ (однодолинна модель) і $\gamma = 90^\circ$ (дводолинна модель), а в $n\text{-Si}$ – $\gamma = 0$ і $\gamma = 90^\circ$ відповідно. При цьому δ – це кут, який визначає напрямок осі деформації вздовж об'ємної діагоналі куба, коли $\text{tg } \delta = \sqrt{2}$. За $\gamma < \delta$ кут δ знаходиться між напрямками $[00\bar{1}]$ і $[\bar{1}\bar{1}1]$.

На рис. 3 наведено кутові залежності компонент тензора $\hat{\alpha}$, розраховані і експериментально виміряні на кристалах $n\text{-Ge}$ при $X = 1$ ГПа і $T = 85$ К, а на рис. 4 подано кутову залежність п'єзотермоЕРС захоплення $\alpha_{11} = f(\gamma)$, знайдену для кристалів $n\text{-Si}$ при $X = 0,8$ ГПа і $T = 85$ К. Результати, наведені на цих рисунках, свідчать про добре узгодження теорії з експериментом. Необхідно звернути увагу на величину термоЕРС та її анізотропію в деформованому кремнії, яка на два-три порядки перевищує відповідні значення для інших матеріалів.

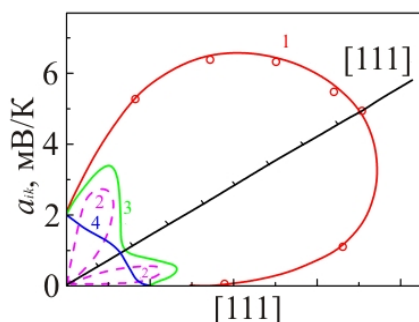


Рис. 3. Кутові залежності компонент тензора $\hat{\alpha}$ у площині $(1\bar{1}0)$ для $n\text{-Ge}$ з $n_e = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при $X = 1$ ГПа і $T = 85$ К. 1 – α_{11} , 2 – α_{21} , 3 – α_{22} , 4 – α_{33} .

○ – експериментальні результати, суцільні і штрихові лінії – розрахунок.

Для виведення анізотропних характеристик багатодолинних напівпровідників із мікрорівня на макрорівень вирішальне значення мали не тільки детальні дослідження

механізмів виникнення анізотропії термоЕРС у рамках мікротеорії, але й виявлення властивості трансформації і сумарного прояву анізотропій, що розвиваються на різних рівнях, у залежності від симетрії кристала і її зміни під впливом зовнішніх факторів, що мають задану осьову орієнтацію (X, H і т. ін.).

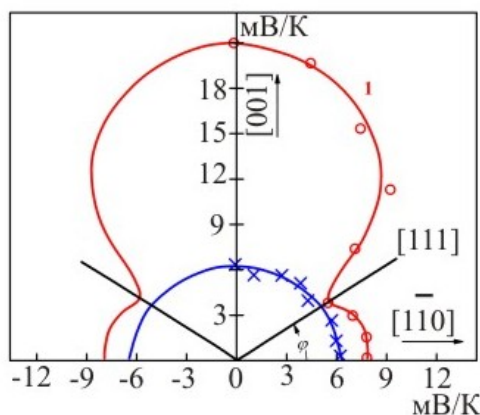


Рис. 4. Кутові залежності n' з термоЕРС захоплення $\alpha_{11} = f(\gamma)$, виміряні на деформованих (за $X = 0.8$ ГПа – крива 1) і недеформованих ($X = 0$ – крива 2) кристалах n -Si з $n_e = 6.55 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при $T = 85 \text{ K}$; \circ, \times – експериментальні результати

На рис. 5 подано результати вимірів $\alpha_{ik}^\phi / \alpha_0^\phi$ та ρ_{ik} / ρ_0 у залежності від X , які повністю підтверджують формулу (19).

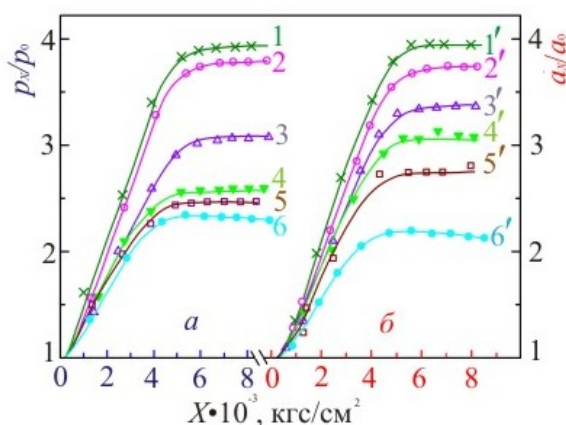


Рис. 5. Залежності ρ_{11} / ρ_0 (криві 1–6) і α_{11} / α_0 (криві 1'–6') за $T = 85 \text{ K}$ від величини $\vec{X} // \vec{J}$, $\nabla T // [001]$ для кристалів n -Si з різною концентрацією електронів $n_e, \text{ см}^{-3}$:
1 – $1.9 \cdot 10^{13}$, 2 – $1.29 \cdot 10^{14}$, 3 – $6.55 \cdot 10^{14}$, 4 – $2 \cdot 10^{15}$, 5 – $6.21 \cdot 10^{15}$, 6 – $2.6 \cdot 10^{16}$.

Термомагнітні явища в напівпровідниках

Розглянемо термоелектричні властивості багатодолінних напівпровідників, що знаходяться в магнітному полі. Передусім дослідимо властивості симетрії термомагнітного тензора $\hat{\alpha}(\vec{H})$ в одній долині. У напівпровідниках зі стандартною c -зоною (одна долина, ізотропна ефективна маса) компоненти термоелектричного тензора в магнітному полі $\hat{\alpha}(\vec{H})$

пов'язані між собою співвідношенням симетрії встановленим Онзагером.

$$\alpha_{ik}(\vec{H}) = \alpha_{ki}(-\vec{H}). \quad (21)$$

Покажемо, що внаслідок анізотропії енергетичного спектра співвідношення (21) за наявності \vec{H} не виконується. У зв'язку з цим виникає два питання, які мають принципове значення: про вигляд комутаційних співвідношень, які б заміняли (21), а також про можливості створення умов, що забезпечують реалізацію цих співвідношень. Для подальшого розгляду зручно тензор $\hat{\alpha}(\vec{H})$ подати у вигляді суми парної ($\hat{\alpha}^+(\vec{H})$) і непарної ($\hat{\alpha}^-(\vec{H})$) за магнітним полем частин і спинитися на кожній з них окремо.

Введемо величину

$$\hat{\Delta}(\vec{H}) = \hat{b}(\vec{H})\hat{\rho}(\vec{H}) - \hat{\rho}(-\vec{H})\hat{b}(-\vec{H}) \quad (22)$$

або

$$\Delta_{ik}(\vec{H}) = \alpha_{ik}(\vec{H}) - \alpha_{ki}(-\vec{H}), \quad (23)$$

яку називатимемо мірою комутаційного ефекту.

Виявляється, що

$$\hat{\Delta}^+(\vec{H}) = \frac{k}{e} (\mathcal{H} \hat{I}_3 - \hat{I}_3 \mathcal{H}) F_+(\vec{H}), \quad (24)$$

де

$$\mathcal{H}_{ik} = h_i h_k, \quad \vec{h} = \frac{\hat{H}}{H}, \quad (\hat{I}_3)_{ik} = \delta_{i3} \delta_{k3},$$

а функція $F_+(\vec{H})$ залежить від механізмів розсіювання. У випадку степеневі залежності $\hat{\mu}(\mathcal{E})$ функція $F_+(\vec{H}) \sim \frac{K-1}{K}$. Для непарної за \vec{H} частини тензора $\hat{\Delta}^-(\vec{H})$ справедливим є співвідношення

$$\hat{\Delta}^-(\vec{H}) = \frac{k}{e} [\hat{I}_3(\hat{e}\vec{h}) - (\hat{e}\vec{h})\hat{I}_3] F_-(\vec{H}) + \frac{k}{e} (\hat{\gamma} + \hat{\tilde{\gamma}}) f(\vec{H}), \quad (25)$$

де $\gamma_{ik} = \begin{vmatrix} h_1 h_2 h_3 & h_2^2 h_3 & 0 \\ -h_1^2 h_3 & -h_1 h_2 h_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$; \hat{e} – антисиметричний псевдотензор третього рангу Леві-

Чівіта; $\hat{\tilde{\gamma}}$ – транспонована до $\hat{\gamma}$ матриця; $F_-(\vec{H})$ і $f(\vec{H})$ – відомі функції (комбінації добутків середніх) [6].

Якщо припустити, що $\hat{\mu}(\mathcal{E})$ має вигляд (4) (тобто, розсіювання анізотропне), то $f(\vec{H}) \neq 0$, а це означає, що навіть величина діагональних компонент тензора $\hat{\alpha}(\vec{H})$ залежить від знаку (тобто, напрямку) магнітного поля і причиною цього є анізотропне розсіювання.

У випадку, коли $\hat{\mu}(\mathcal{E})$ описується степеневою залежністю, функція $f(\vec{H}) = 0$, і для електронної частини $\hat{\alpha}(\vec{H})$ справедливі співвідношення

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{31}(-\vec{H}) &= K \alpha_{13}(\vec{H}) \\ \alpha_{32}(-\vec{H}) &= K \alpha_{23}(\vec{H}) \end{aligned} \right\}, \quad (26)$$

а інші компоненти задовольняють співвідношенню симетрії (21).

В області ефекту електрон-фононного захоплення коефіцієнт пропорційності в комутаційних співвідношеннях типу (26) дорівнює K/K_j , де $K_j = \frac{\alpha_{\parallel}^{(j)}}{\alpha_{\perp}^{(j)}}$ – параметр анізотропії термоЕРС захоплення, зумовлений захопленням електронів фононами поляризації j .

Наведені особливості тензора $\hat{\alpha}$ в одній долині мають, безперечно, проявитися й у випадку багатодолинного напівпровідника, що знаходиться в магнітному полі, тим більше за наявності ОПД. Крім того, в напівпровіднику з кількома долинами повинні проявитися (додатково до згаданих особливостей) також і ефекти багатодолинності.

Розглянемо ті з них, які найяскравіше ілюструють роль анізотропії мікро- і макрорівнів (рухливості і термоЕРС захоплення) за наявності макроскопічних зовнішніх впливів з боку магнітних полів і одновісної пружної деформації. Характерними з цього погляду є непарні термомагнітні явища в деформованих напівпровідниках кубічної симетрії в слабкому магнітному полі.

Розглянемо як приклад деформовані $n\text{-Ge}$ і $n\text{-Si}$. Для лінійної залежності $\hat{\alpha}^-(\vec{H})$ можна записати

$$\hat{\alpha}^-(\vec{H}) = -\hat{N} \vec{H}, \quad (27)$$

де \hat{N} – узагальнений тензор Нернста-Еттінгсгаузена (несиметричний псевдотензор третього рангу). Виділимо з тензора \hat{N} антисиметричну і симетричну частини, тобто, подамо тензор у вигляді

$$\hat{N} = \hat{e} \hat{Q} + \hat{S}. \quad (28)$$

Тоді, з урахуванням (27) і (28), поле Нернста-Еттінгсгаузена

$$\vec{E}_{H-E} = \left[\hat{Q} \vec{H}, \nabla T \right] - \hat{S} \vec{H} \nabla T. \quad (29)$$

Наявність другого доданку у виразі (29) означає, що поле \vec{E}_{H-E} не перпендикулярне векторам \vec{H} і ∇T . Відхилення поля \vec{E}_{H-E} від перпендикуляра в площині, що проходить через \vec{H} і ∇T , має місце в тому випадку, коли тензор \hat{Q} несиметричний. Справді, виділяючи з \hat{Q}

антисиметричну частину і зіставляючи з дуальним їй вектором \vec{Q} , для якого справедливе співвідношення $Q_i = \frac{1}{2} \epsilon_{ikl} Q_{kl}^a$, вираз (29) можна записати у вигляді

$$\vec{E}_{H-E} = [\hat{Q}^s \vec{H}, \nabla T] + [[\vec{Q} \vec{H}] \nabla T] - \hat{S} \vec{H} \nabla T.$$

Виявляється, в пружно деформованих *n-Ge* та *n-Si* і вектор \vec{Q} , і тензор \hat{S} відмінні від нуля, причому тензор \hat{S} описує так званий комутаційний ефект для недиагональних компонент тензора термоЕРС, який виражається в тому, що за умов, коли магнітне поле направлене не вздовж головної осі еліпсоїда мас і не лежить у площині, яка до неї перпендикулярна, $\alpha_{ik}(\vec{H}) \neq \alpha_{ki}(-\vec{H})$. Якщо ввести міру комутаційного ефекту

$$\Delta_{ik}^-(\vec{H}) = \alpha_{ik}^-(\vec{H}) - \alpha_{ki}^-(-\vec{H}),$$

то

$$\hat{\Delta}^-(\vec{H}) = 2 \hat{S} \vec{H}.$$

Відмінність від нуля вектора \vec{Q} є прямим наслідком ефекту багатодолинності напівпровідника ($Q_i \sim \Phi$), оскільки для $\vec{Q} \neq 0$ необхідно, щоб зона Бріллюена характеризувалася як мінімум трьома групами нееквівалентних долин.

Принципово інша ситуація складатиметься тоді, коли в квадратичному по компонентах вектора \vec{H} наближенні на деформаційну нееквівалентність долин накладатиметься нееквівалентність, зумовлена відмінностями в орієнтації вектора \vec{H} по відношенню до головних осей еліпсоїдів мас (орієнтаційна нееквівалентність). За цих умов можна ввести тензор

$$\hat{U} = \sum_{k=1}^s \bar{n}_k \hat{Q}^{(k)},$$

який є аналогом тензора \hat{C} , причому значення

$$\bar{n}_k = n_k \text{Sp } \hat{a}^{(k)} \hat{H}$$

можна називати параметром нееквівалентності *k*-ої долини (в магнітних полях низької напруженості). З означення тензора \hat{U} випливає, що він не вироджується в скаляр навіть у разі відсутності деформації. Це означає, що в квадратичному щодо H_i наближенні термомагнітний ефект (навіть у недеформованому багатодолинному напівпровіднику) повинен проявляти тензорні властивості. Саме цим і пояснюється виникнення парного ефекту Нернста-Еттингсгаузена і парного термомагнітного аналога ефекту Грабнера, передбачених і експериментально виміряних у роботах [8, 9]. І все ж у розглянутих умовах (тобто, при $X=0$)

співвідношення $\alpha_{ik}(\vec{H}) = \alpha_{ki}(-\vec{H})$ ще виконується. Порушується ж воно при $X \neq 0$ (тобто, за наявності деформації). Необхідно при цьому відмітити, що навіть за відсутності деформації (тобто, при $X = 0$), якщо в розкладі по H_i тензора $\hat{\alpha}(\vec{H})$ розглядати вищі, ніж квадратичні, члени, то нееквівалентність долин у магнітному полі ($\vec{H} \neq 0$) призводить до виникнення нових ефектів, таких як непарний термомагнітний аналог ефекту Грабнера, комутаційний ефект тощо.

У класично сильному магнітному полі параметр нееквівалентності долин більш різко залежить від анізотропних характеристик напівпровідника на мікрорівні, і тому термомагнітні ефекти на макрорівні в цьому випадку характеризуються найбільш яскраво вираженою анізотропією. Крім того, в класично сильному магнітному полі виникають планарні термомагнітні ефекти [9].

$$\bar{n}_k = \frac{n_k}{1 + (K - 1) \text{Sp} \hat{\alpha}^{(k)} \hat{\mathcal{H}}}$$

Необхідно відмітити, що нееквівалентність долин, яка виникає внаслідок деформації, вносить навіть якісні зміни в польову залежність термомагнітних коефіцієнтів. З цієї ж причини термомагнітний аналог ефекту Грабнера або поздовжній ефект Нернста-Еттінгсгаузена за сильної ОПД в класично сильному магнітному полі істотно залежить від величини параметра анізотропії термоЕРС захоплення M (електронна частина цих ефектів дорівнює нулю). Крім того, ефективність захоплення електронів фононами поляризації j по-різному залежить від величини механічної напруги X для фононів різних поляризацій, що за необхідністю можна обґрунтувати досить надійно.

Термоелектричні ефекти анізотропного характеру (наприклад, анізотропія термоЕРС у багатодолинному напівпровіднику кубічної симетрії при одновісній пружній деформації) зумовлюються деформаційною нееквівалентністю долин. У класично сильному магнітному полі внаслідок "магнітної" (або орієнтаційної) нееквівалентності виникає, наприклад, поздовжній ефект Нернста-Еттінгсгаузена в поздовжньому магнітному полі. І в першому, і в другому випадках ці ж причини викликають зміну питомого опору.

Дослідження термоЕРС в напівпровідниках (як і в металах) нерозривно пов'язане з використанням градієнта температури. Оскільки ідеально однорідних кристалів (без будь-яких неоднорідностей в об'ємному розподілі легуючих і залишкових домішок і вільних від неоднорідного розподілу внутрішніх механічних напружень) виростити практично неможливо, виникає питання: чи не можна використати зв'язок тензора термоЕРС $\hat{\alpha}$ (чи анізотропії термоЕРС захоплення $\Delta\alpha$) зі зміною якогось менш чутливого до наявності залишкових неоднорідностей параметра з метою детального вивчення $\hat{\alpha}$ (чи $\Delta\alpha$) за зміною обраного параметра.

Як показує теорія [2], для випадку деформаційної нееквівалентності долин багатодолинного напівпровідника (типу n -Si чи n -Ge), зумовленої направленим тиском, а також для випадку "магнітної" (або орієнтаційної) нееквівалентності долин (внаслідок використання зовнішнього магнітного поля), між відносними змінами термоЕРС захоплення електронів фононами ($\Delta\alpha^\phi / \alpha_0^\phi$) і питомого опору ($\Delta\rho / \rho_0$) існує лінійний зв'язок:

$$\frac{\Delta \alpha^\phi}{\alpha_0^\phi} = \frac{M-1}{K-1} \cdot \frac{3K}{2K+M} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho_0},$$

де

$$K = \frac{\mu_\perp}{\mu_\parallel} = \frac{3}{2} \frac{\rho_\infty}{\rho_0} - \frac{1}{2},$$

$$M = \frac{\alpha_\parallel^\phi}{\alpha_\perp^\phi} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0^\phi}{\alpha_\infty^\phi} - 1} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0 - \alpha_{(6)}^e}{\alpha_\infty - \alpha_{(2)}^e} - 1},$$

а під різницями $\alpha_0 - \alpha_{(6)}^e = \alpha_0^\phi$ і $\alpha_\infty - \alpha_{(2)}^e = \alpha_\infty^\phi$ розуміють фононні складові термоЕРС захоплення електронів фононами у недеформованому і в сильно деформованому кристалі *n-Si* відповідно.

Для практичного використання термоелектричних характеристик матеріалу необхідно не просто знати деякі з компонент термоЕРС, а мати в своєму розпорядженні інформацію про анізотропію термоЕРС $\Delta\alpha$, характерну для даного матеріалу (якщо він термоелектрично-анізотропний) чи наведену за рахунок однонаправленої пружної деформації або класично сильного магнітного поля.

У випадку багатодолинних напівпровідників (типу *n-Ge* чи *n-Si*), маючи значення фононних складових термоЕРС для недеформованого (α_0^ϕ) і сильно деформованого кристала (α_∞^ϕ), а також значення параметрів анізотропії *K* і *M*, можна обчислити і анізотропію термоЕРС, використавши співвідношення

$$\Delta \alpha = \alpha_\infty^\phi \left(1 - \frac{1}{M} \right)$$

чи

$$\Delta \alpha = (\alpha_\infty^\phi - \alpha_0^\phi) \left(1 + \frac{1}{2K} \right).$$

Висновки

1. Встановлено універсальний зв'язок, який існує між відносними змінами термоЕРС захоплення електронів фононами $\Delta \alpha^\phi / \alpha_0^\phi$ і питомого опору $\Delta \rho / \rho_0$ в полі направленої тиску чи в класично сильному магнітному полі.
2. Одержані результати справедливі для умов розсіяння носіїв на коливаннях кристалічної ґратки, але й у випадку змішаного розсіяння (на коливаннях кристалічної ґратки і на легуючих домішках) вони можуть зазнавати лише деякої кількісної модифікації, але не якісних змін.
3. Розрахунками охоплені випадки, коли під впливом зовнішніх факторів відбувається лише міжмінімумне переселення електронів, але всі вони залишаються в зоні провідності, тобто, як деформаційне, так і магнітне "виморожування" носіїв із зони провідності відсутнє.

4. В умовах, коли магнітне поле \vec{H} спрямоване під кутом до осі обертання еліпсоїда мас і не лежить у площині, їй перпендикулярній, співвідношення симетрії для недіагональних компонент тензора $\hat{\alpha}(\vec{H})$ навіть у випадку однієї долини не виконуються і, як наслідок цього, проявляється ефект комутації $\alpha_{ik}(\vec{H}) \neq \alpha_{ki}(-\vec{H})$.
5. Істотна роль анізотропії розсіювання в однодолинному напівпровіднику зумовлює залежність величини діагональних компонент тензора $\hat{\alpha}(\vec{H})$ від напрямку магнітного поля, а за наявності кількох долин у розглянутий ефект для діагональних компонент вносить свій вклад ще й багатодолинність.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т. IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор. – Киев. – Черновцы. – Институт термоэлектричества. – 2012. – 180 с
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник / Л.И. Анатычук. – К.: Наук. думка, 1979. – 767 с.
3. Баранский П.И. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский. – К.: Наук. думка, 1987. – 272 с.
4. Samoilovich A.G. On the Theory of Anisotropic Thermoelectric power in Semiconductors / A.G. Samoilovich, M.V. Nitsovich, V.M. Nitsovich // phys. stat. sol. (b). – 1966. – V. 16, No. 2. – P. 459 – 465.
5. Анизотропное рассеяние электронов на ионизированных примесях и акустических фононах / А.Г. Самойлович, И.Я. Коренблит, И.В. Даховский, В.Д. Искра // ФТТ. – 1961. – Т. 3, № 11. – С. 3285 – 3298.
6. Буда И.С. Коммутационный эффект в одноосно деформированных n-кремнии и n-германии. III / И.С. Буда, П.И. Баранский, В.С. Боренко // ФТП. – 1986. – Т. 20, № 2. – С. 221 – 226.
7. Баранский П.И. Термоэлектрические и термомагнитные явления в многодолинных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, В.В. Савяк. – К.: Наук. думка, 1992. – 269 с.
8. Пьезотермомагнитный аналог эффекта Грабнера в n-Ge / П.И. Баранский, И.С. Буда, В.В. Коломоец, Б.А. Сусь, В.В. Черныш // ФТП. – 1976. – Т. 10, № 1. – С. 172 – 174.
9. Galvanothermomagnetic effects in anisotropic media / P.I. Baranskii, I.S. Buda, I.V. Dakhovskii, A.G. Samoilovich // phys. stat. sol. (b). – 1975. – V. 67, No. 1. – P. 291 – 299.
10. Beer A.C. Galvanomagnetic Effects in Semiconductors / A.C. Beer (Eds. F. Seitz and D. Turnbull). – Suppl. 4. Solid State Physics. – New York and London: Academic Press Inc., 1963. – 418 p.

Надійшла до редакції 21.01.2014