



Гайдар Г.П.

Гайдар Г.П. доктор фіз.-мат. наук, ст. н. с.¹,
Баранський П.І. доктор фіз.-мат. наук,
професор²



Баранський П.І.

¹Інститут ядерних досліджень НАН України
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна;
e-mail: gaidar@Kinr.Kiev.ua

²Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна

КОНЦЕНТРАЦІЙНІ І ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРУЖНО ДЕФОРМОВАНОГО КРЕМНІЮ

Досліджено концентраційні і температурні залежності термоЕРС, тензотермоЕРС, анізотропії термоЕРС і термоелектричної добротності недеформованих і одночасно пружно деформованих кристалів n-Si. Встановлено, що, незважаючи на велику теплопровідність, яка зростає в n-Si зі зниженням температури, ці кристали (в пружно деформованому стані) можуть мати термоелектричну добротність, порівнянну з добротністю найбільш використовуваних термоелектрично-анізотропних матеріалів. Показано, що анізотропія термоЕРС деформованого n-Si, яка визначає чутливість анізотропного термоелемента, перевищує Δα традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів на два-три порядки. Бібл. 23, рис. 5, табл. 3.

Ключові слова: кремній, одночасна пружна деформація, термоЕРС, тензотермоЕРС, анізотропія термоЕРС, термоелектрична добротність.

Вступ

Упродовж останніх років в області термоелектричного перетворення одержано принципово нові результати, які стосуються розробки високоефективних термоелектричних матеріалів, методів розрахунку та оптимізації термоелектричних приладів, створення нових типів термоелементів тощо [1 – 3]. Термоелектричні явища одержують все більш широке практичне застосування [4]. На сьогодні проблема підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів ($ZT > 1$) на основі як традиційних об'ємних напівпровідників, так і просторово-неоднорідних матеріалів, розміри неоднорідностей яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів або фононів, є вельми актуальною і перспективною [5, 6].

Створення ефективних термоелектричних перетворювачів висуває до сучасних матеріалів електронної техніки досить складні вимоги, які не обмежуються розглядом лише динаміки електронів, але рівною мірою стосуються й фононної підсистеми [7]. Адже безрозмірний коефіцієнт термоелектричної добротності $ZT = \alpha^2 \sigma T / \chi$ визначається, крім диференційної термоЕРС α та електропровідності σ , ще й коефіцієнтом теплопровідності χ матеріалу. Таким

чином, термоелектричні матеріали повинні бути хорошими провідниками та одночасно мати низьку теплопровідність.

Донедавна вважалося, що для термоелектричних застосувань кремній зовсім непридатний, оскільки його теплопровідність досить висока внаслідок великого фононного внеску. Проте, термоелектричний кремній нового покоління (у вигляді кремнієвих наноструктур і нанодротів) може значно поліпшити деякі вже сьогодні існуючі пристрої (зокрема паливні елементи), а також забезпечити появу нових продуктів на світовому ринку побутової електроніки [7 – 11].

Для того, щоб використовувати напівпровідникові матеріали, які на сьогоднішній день не вважаються термоелектрично-високоєфективними, потрібно шукати принципово нові підходи, які зможуть не тільки підвищувати термоЕРС α , або її анізотропію $\Delta\alpha$, але й істотно знижувати теплопровідність системи χ , що, ймовірно, забезпечить підвищення термоелектричної добротності Z навіть на основі використання матеріалів, подібних до кремнію (або й самого кремнію). Резервом у цьому плані є здатність направленої пружної деформації істотно підвищувати анізотропію термоЕРС $\Delta\alpha$ у тих випадках, коли технічні складнощі, пов'язані з необхідністю використання зазначеної деформації кристалів, не будуть суттєвими. Варто зауважити, що при дослідженні одноіснуючих деформованих напівпровідників експерименти, проведені в області прояву ефекту електрон-фононного захоплення, дозволяють визначати важливі параметри й характеристики електрон-фононної взаємодії і можуть мати важливе прикладне значення.

Мета даної роботи полягала у встановленні особливостей концентраційних і температурних залежностей термоелектричних характеристик (термоЕРС, тензотермоЕРС, анізотропії термоЕРС, термоелектричної добротності) одноіснуючих деформованих монокристалів *n-Si*, що необхідно брати до уваги при розрахунках різних ефектів на основі теорії анізотропного розсіювання.

Залежності термоелектричних характеристик від концентрації електронів у пружно деформованих кристалах *n-Si*

Пошук нових термоелектричних матеріалів і методів створення анізотропії термоЕРС є важливим завданням, оскільки існує обмежене число термоелектрично-анізотропних матеріалів. До того ж, значення анізотропії термоЕРС цих матеріалів $\Delta\alpha$ зазвичай не перевищує $0.2 \div 0.3$ мВ/К (за температур $300 \div 400$ К [12]) (див. табл. 1), причому у разі зниження температури анізотропія термоЕРС зменшується (а в деяких матеріалах навіть змінює знак [12, 13]) і при $T = 150 \div 200$ К становить кілька десятків мкВ/К.

Існуючі термоелементи, залежно від принципу їхньої дії, умовно можна розділити на дві категорії: а) звичайні (так звані ізотропні) термоелементи, б) анізотропні термоелементи, які створюються на основі термоелектрично-анізотропних кристалів.

Таблиця 1

Характеристики деяких термоелектрично-анізотропних матеріалів [12]

Матеріал	T, K	$\Delta\alpha, mV/K$	$\sigma, \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	$\chi, \frac{Wt\cdot cm^{-1}}{K^{-1}}$	Z_a, K^{-1}
<i>Bi</i>	350	0.054	$9.9 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{-2}$	$0.9 \cdot 10^{-4}$
<i>Sb</i>	300	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^4$	0.18	$2.7 \cdot 10^{-5}$
<i>Cd</i>	300	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^5$	0.92	$3.8 \cdot 10^{-7}$

Продовження таблиці 1

<i>CdSb</i>	400	0.280	4 · 10	1.2 · 10 ⁻²	6.1 · 10 ⁻⁶
<i>MnSi_{1.7}</i>	300	0.055	490	3.8 · 10 ⁻²	9.6 · 10 ⁻⁶
<i>Te</i>	300	0.130	4.0	2.9 · 10 ⁻²	9.3 · 10 ⁻⁷
<i>Zn_{0.1}Cd_{0.9}Sb</i>	400	0.190	5	1.1 · 10 ⁻²	4.1 · 10 ⁻⁶

Термоелектрична добротність Z звичайного термоелемента визначається термоелектричною добротністю його гілок [14].

$$Z = \left[\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 / \sqrt{Z_1} + \alpha_2 / \sqrt{Z_2}} \right]^2, \quad (1)$$

при цьому

$$Z_1 = \frac{\sigma_1}{\chi_1} \alpha_1^2, \quad Z_2 = \frac{\sigma_2}{\chi_2} \alpha_2^2 \quad (2)$$

(Z_i , α_i , σ_i і χ_i , де $i=1$ чи 2 , – добротність, термоЕРС, питома електропровідність і теплопровідність відповідної гілки термоелемента).

Найважливішими характеристиками, що визначають придатність термоелектрично-анізотропних матеріалів до їхнього практичного використання, є анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha$ і термоелектрична добротність Z_a . Анізотропія термоЕРС визначається різницею головних значень тензора термоЕРС:

$$\Delta\alpha = \alpha_{ii} - \alpha_{kk}. \quad (3)$$

Термоелектрична добротність анізотропних термоелементів визначається, в основному, анізотропією термоЕРС [15]:

$$Z_a = \frac{\bar{\sigma}}{4\bar{\chi}} (\Delta\alpha)^2, \quad (4)$$

де $\bar{\sigma}$ і $\bar{\chi}$ – певні комбінації компонентів тензорів електро- і теплопровідності. Вигляд цих комбінацій залежить як від властивостей напівпровідника, так і від конструкції термоелемента на його основі.

Для анізотропного термоелемента і деяких типів вихрових термоелементів [1] комбінація компонент тензора електропровідності, що входить в (4), може бути представлена у вигляді:

$$\bar{\sigma} = 2 \frac{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}, \quad \bar{\chi} = \frac{\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}}{2}, \quad (5)$$

де σ_i і χ_i ($i = \parallel$ та \perp) – головні значення тензорів електро- і теплопровідності.

Значення $\sigma_{\parallel} = 1/\rho_{\parallel} = 1/\rho_{\infty}$ вимірювали безпосередньо на сильно деформованому уздовж кристалографічного напрямку [001] *n-Si*. Тут ρ_{\parallel} – питомий опір вздовж довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда, ρ_{∞} – питомий опір при $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$, \vec{J} – густина

струму, що пропускали крізь зразок при вимірюванні тензоопору та електропровідності σ . Значення σ_{\perp} обчислювали за формулою

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{2} (3\sigma_0 - \sigma_{\parallel}), \quad (6)$$

де σ_0 – питома електропровідність кристала при $X = 0$.

Чутливість звичайних термоелементів прямо пропорційна термоЕРС, а анізотропних термоелементів – анізотропії термоЕРС використовуваних термоелектричних матеріалів.

Кремній має велику теплопровідність, яка зі зниженням температури до $20 \div 40$ К тільки зростає [16], що й стримує здебільшого застосування *n-Si* в якості термоелектричного матеріалу для знижених температур. Поряд із цим кристали *n-Si* мають низку переваг, до яких можна віднести наступні: 1) зростання (внаслідок прояву електрон-фононного захоплення) термоЕРС зі зниженням температури до $20 \div 40$ К; 2) багаторазове (у $3 \div 4$ рази) зростання термоЕРС і поява великої анізотропії термоЕРС [17] (у разі майже незмінної теплопровідності [18]) в умовах накладання на кристал направлено механічного деформуючого зусилля $X \geq 0.6$ ГПа. Зазначені переваги кремнію дозволяли сподіватися, що в дослідях з ним (навіть в області температур $77 \div 85$ К) можна буде отримати задовільні значення Z і термоелектричної чутливості, що й було перевірено експериментально.

Вимірювання проводили на монокристалах *n-Si* з домішкою фосфору в інтервалі концентрацій носіїв заряду від $1.9 \cdot 10^{13}$ до $2.6 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Механічне напруження $0 \leq X \leq 1.2$ ГПа прикладали в кристалографічному напрямку $\vec{X} \parallel [001] \parallel \nabla T$ (або \vec{J}), де ∇T – градієнт температури, який використовували у ході вивчення тензотермоЕРС (при $T = 85$ К). Тензоопір кристалів вимірювали в умовах $\vec{X} \parallel [001] \parallel \vec{J}$ при $T = 77$ К. Різниці температур при визначенні термоЕРС і теплопровідності вимірювали за допомогою мідь-константанових термопар. Теплопровідність визначали за результатами вимірювань теплового потоку крізь зразок. Потік тепла крізь зразок одержували за допомогою датчиків теплового потоку. Електропровідність σ , рухливість μ і концентрацію носіїв заряду n_e визначали загальноприйнятим способом. Значення анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ (де α_{\parallel} і α_{\perp} – термоЕРС уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда) розраховували за методикою, описаною в праці [19].

Основні характеристики досліджуваних зразків наведено в табл. 2 та на рис. 1 і 2, де σ_0 і σ_{∞} , α_0 і α_{∞} , Z_0 і Z_{∞} – значення провідності, термоЕРС і добротності недеформованих і сильно деформованих кристалів *n-Si*; $\Delta\alpha$ і Z_a – анізотропія термоЕРС і добротність анізотропного термоелемента (на основі сильно деформованого *n-Si*).

Таблиця 2

Характеристики досліджуваних зразків n-Si

№ зразка	$n_e \cdot 10^{-14}$, см ⁻³	$\mu_{77\text{К}}$, см ² /В·с	$\sigma_{0\ 77\text{К}}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$\sigma_{\infty\ 77\text{К}}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	0.19	19250	$6.28 \cdot 10^{-2}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$
2	1.29	18700	$4.35 \cdot 10^{-1}$	$1.15 \cdot 10^{-1}$
3	6.55	14550	1.71	$5.48 \cdot 10^{-1}$

Продовження таблиці 2

4	20.0	9300	3.23	1.24
5	62.1	6400	6.45	2.58
6	260	1800	7.14	3

На правій шкалі рис. 2 з метою порівняння нанесено значення Z_a найбільш використовуваних матеріалів з анізотропною термоЕРС (наприклад, для вісмуту Ві $Z_a = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, але анізотропія термоЕРС складає лише $\Delta\alpha = 0.054 \text{ мВ/К}$ [12]). Індексом (0) позначають величини, які вимірювали в умовах відсутності механічного навантаження на зразку (при $X=0$), а індексом (∞) – величини, які вимірювали за таких значень $X \rightarrow \infty$ ($X \geq 0.6 \text{ ГПа}$), що виводять ці величини на насичення.

Значення Z_0 і Z_∞ розраховували за допомогою виразів типу (2), а Z_a – з використанням виразів (4) і (5). Значення електропровідності вздовж (σ_{\parallel}) і поперек (σ_{\perp}) довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда одержували з даних по тензоопору. Зміни тензоопору кристалів n -Si вимірювалися при температурі 77 К. Типовий вигляд залежностей тензоопору $\rho_X = f(X)$ і тензотермоЕРС $\alpha_X = \varphi(X)$, одержаних на кристалах n -Si відповідно в умовах $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$ і $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$, представлено для одного із досліджуваних зразків кремнію на рис. 3.

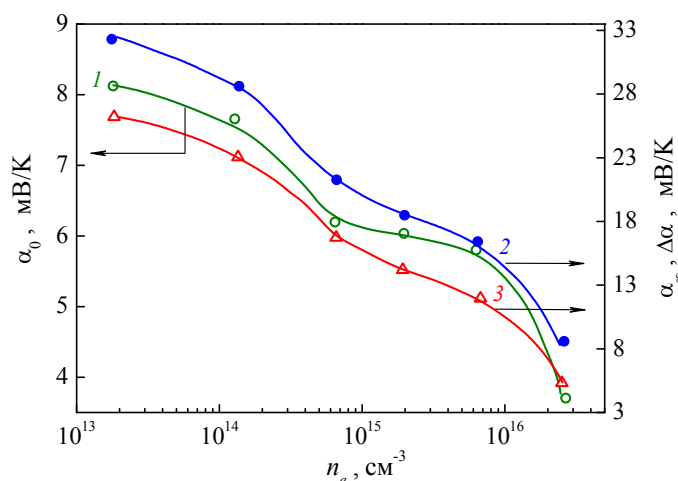


Рис. 1. Концентраційні залежності термоЕРС α_0 (1), тензотермоЕРС α_∞ (2) й анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha$ (3) у монокристалах n -Si при $T = 85 \text{ К}$.

Відповідно до [16], теплопровідність χ чистого Si при $T = 85 \text{ К}$ складає $11,5 \pm 1 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$. У разі підвищення n_e від $1.9 \cdot 10^{13}$ до $2.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ можливим є лише незначне зменшення χ від $11,5 \text{ Вт/см}\cdot\text{К}$ за рахунок деякого зростання ефективності розсіювання фононів на домішках, що лише позитивно може позначитися на значеннях Z і Z_a .

З рис. 1 видно, що залежність $\alpha_0(n_e)$ (крива 1) в області концентрацій носіїв заряду $6 \cdot 10^{14} \leq n_e \leq 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ має слабо виражене "плато", зумовлене комбінованим проявом звичайного механізму утворення термоЕРС з ефектом електрон-фононного захоплення.

У досліджуваному діапазоні концентрацій n_e у разі накладання на n -Si деформуючого зусилля $X \geq 0.6 \text{ ГПа}$ як тензотермоЕРС α_∞ (рис. 1), так і термоелектрична добротність Z_∞ (рис. 2) значно зростають, порівняно з термоЕРС α_0 і добротністю Z_0 за відсутності механічного навантаження (при $X=0$). Спад значень добротності Z_0 , Z_∞ і Z_a (рис. 2) з ростом концентрації

носіїв n_e понад $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ пов'язаний із різким зменшенням термоЕРС α в області значень концентрацій $n_e > 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (див. рис. 1).

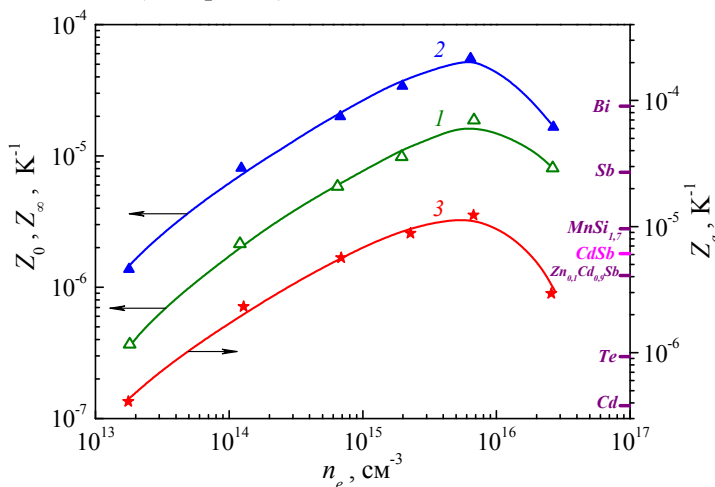


Рис. 2. Концентраційні залежності термоелектричної добротності при $T = 85 \text{ К}$ монокристалів $n\text{-Si}$: за відсутності Z_0 (1) та при наявності сильної одновісної пружної деформації Z_∞ (2) і Z_a (3). На правій шкалі нанесено для порівняння дані по Z_a для відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів (див. табл. 1 [12]).

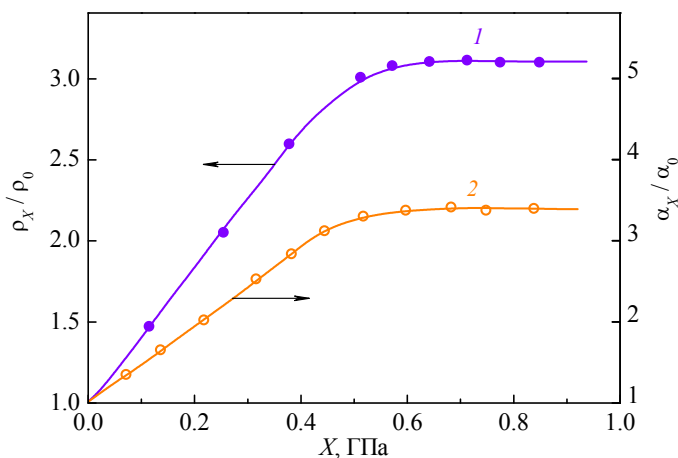


Рис. 3. Типовий вигляд залежностей тензоопору ρ_x/ρ_0 (1) і тензотермоЕРС α_x/α_0 (2) від механічного навантаження X для $n\text{-Si}$.

Значення анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, які виникають в області електрон-фононного захоплення у разі пружного деформування кристалів $n\text{-Si}$ ($\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$), приблизно на два-три порядки (див. табл. 1 [12]) перевищують анізотропію термоЕРС інших (найбільш використовуваних) термоелектричних матеріалів.

Таким чином, проведені дослідження дають змогу стверджувати, що на основі одновісної пружно деформованих монокристалів $n\text{-Si}$ при $T = 85 \text{ К}$ можна створювати анізотропні термоелементи з коефіцієнтами корисної дії (ККД), не гіршими від ККД термоелементів, створюваних на основі інших відомих матеріалів, але з чутливістю, яка приблизно на два-три порядки перевищуватиме чутливість останніх.

Залежності термоелектричних характеристик від температури в пружно деформованих кристалах *n-Si*

Кремній електронного типу провідності навіть в області ефективного прояву електрон-фононного захоплення є термоелектрично-ізотропним матеріалом. Однак якщо за допомогою сильної одновісної пружної деформації в кристалографічному напрямку [001] перевести його із "шести-" у "дводолінний" стан, то це спричинить виникнення анізотропії термоЕРС у разі наявності електрон-фононного захоплення. У цьому випадку величина $\Delta\alpha$ при $T = 85$ К може досягати $20 \div 30$ мВ/К, що в $100 \div 200$ разів більше відповідних значень анізотропії термоЕРС найпоширеніших матеріалів, які характеризуються природною термоелектричною анізотропією.

Для вирішення низки задач прикладного характеру (зокрема при створенні анізотропних термоелементів на основі "дводолінного" *n-Si*, що працюють у широкому діапазоні температур) необхідно мати інформацію щодо температурних залежностей термоелектричних характеристик, дослідження яких і складало мету даної роботи.

На кристалах *n-Si* з концентрацією домішки фосфору $N_p \equiv n_e = 1.75 \cdot 10^{14}$ см⁻³ вивчали особливості змін термоелектричних параметрів залежно від температури в діапазоні від 85 до 355 К. Вимірювання тензотермоЕРС α_∞ проводили у разі накладання механічних напружень, які забезпечували повне переселення носіїв із шести долин, що піднімаються в шкалі енергій під впливом деформації, у дві долини, що опускаються, у всьому досліджуваному інтервалі температур: $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel [001] \parallel \nabla T$. ТермоЕРС α_0 вимірювали за відсутності деформації ($X = 0$). Оскільки в умовах проведених експериментів теплопровідність майже не залежала від величини одновісної пружної деформації [18], то цей коефіцієнт визначався лише для випадку $X = 0$. Основні вихідні дані, які використовувалися в подальших розрахунках, наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристики досліджуваних зразків n-Si за різних температур

T , К	α_0 , мВ·К ⁻¹	$\alpha_\infty \equiv \alpha_{ }$, мВ·К ⁻¹	σ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	σ_∞ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	χ , Вт·см ⁻¹ ·К ⁻¹
85	7.7	29.5	$4.17 \cdot 10^{-1}$	$1.11 \cdot 10^{-1}$	11.2
100	6	21	$3.33 \cdot 10^{-1}$	$8.93 \cdot 10^{-2}$	9.0
120	4.3	13.5	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	6.8
140	3.4	9	$1.92 \cdot 10^{-1}$	$5.49 \cdot 10^{-2}$	5.3
160	2.75	6.3	$1.47 \cdot 10^{-1}$	$4.44 \cdot 10^{-2}$	4.2
180	2.45	4.9	$1.15 \cdot 10^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	3.4
200	2.25	4.1	$9.10 \cdot 10^{-2}$	$3.16 \cdot 10^{-2}$	2.8
220	2.15	3.6	$7.14 \cdot 10^{-2}$	$2.72 \cdot 10^{-2}$	2.4
240	2.05	3.2	$5.71 \cdot 10^{-2}$	$2.38 \cdot 10^{-2}$	2.2
260	1.95	2.85	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$	2.0
280	1.85	2.65	$3.91 \cdot 10^{-2}$	$1.84 \cdot 10^{-2}$	1.9
300	1.84	2.5	$3.28 \cdot 10^{-2}$	$1.61 \cdot 10^{-2}$	1.8
320	1.82	2.45	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	1.8

Відомо, що в області малих концентрацій носіїв заряду ($n_e \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$) фононна й електронна (дифузійна) частини термоЕРС є адитивними [20], а анізотропія термоЕРС в області домішкової провідності (тобто в умовах одного сорту носіїв навіть у разі сильно вираженої анізотропії їхньої ефективної маси) визначається лише анізотропією фононної складової [17] $\alpha^\phi = \alpha - \alpha^e$, де α – експериментально вимірювана термоЕРС; α^e – електронна (дифузійна) складова термоЕРС; α^ϕ – складова термоЕРС, пов'язана із захопленням електронів фононами. Анізотропія термоЕРС захоплення в кубічних кристалах визначається різницею компонент фононної складової термоЕРС уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда, тобто $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \equiv \alpha_{\parallel}^{\phi} - \alpha_{\perp}^{\phi}$. Електронна складова термоЕРС розраховується за формулою Писаренка [21] $\alpha^e = k/e = [2 + \ln 2(2\pi m^* kT)^{3/2} / n_e h^3]$, де n_e – концентрація носіїв заряду; e – заряд електрона; K – стала Больцмана; T – температура; h – стала Планка; $m^* = N^{2/3} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$;

$$N = \begin{cases} 6 & \text{при } X = 0 \\ 2 & \text{при } X \geq 0.6 \text{ ГПа, } \vec{X} \parallel [001] \end{cases} \quad - \quad \text{кількість ізоенергетичних еліпсоїдів;}$$

m^* – ефективна маса густини станів; m_{\parallel} і m_{\perp} – поздовжня і поперечна ефективні маси електрона в ізоенергетичному еліпсоїді відповідно.

Для того, щоб різниця компонентів термоЕРС вздовж α_{\parallel} і поперек α_{\perp} довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда була відмінною від нуля ($\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \neq 0$), досить, щоб існувала нерівність $m_{\parallel} - m_{\perp} \neq 0$. Але навіть при $m_{\parallel} \neq m_{\perp}$, анізотропія термоЕРС у кремнії може з'явитися ($\Delta\alpha \neq 0$) лише в умовах прояву ефекту електрон-фононного захоплення.

Значення анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha$ визначали за результатами вимірювань термоЕРС, тензотермоЕРС і тензоопору відповідно до наступної формули

$$\Delta\alpha = (\alpha_{\infty}^{\phi} - \alpha_0^{\phi}) \left(1 + \frac{1}{2K} \right), \quad (7)$$

де $K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{[001]}}{\rho_0} - \frac{1}{2}$ – параметр анізотропії рухливості; ρ_0 і ρ_{∞} – питомий опір

недеформованого кристала (при $X=0$) і в насиченні (при $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$); $\alpha_0^{\phi} = \alpha_0 - \alpha^e$ і $\alpha_{\infty}^{\phi} = \alpha_{\infty} - \alpha^e$ – фононні складові термоЕРС і тензотермоЕРС у недеформованих і деформованих зразках відповідно.

На рис. 4 представлено температурні залежності термоЕРС, тензотермоЕРС та анізотропії термоЕРС кристалів n -Si $\langle P \rangle$ ($n_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Для порівняння показано також залежність анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{22} - \alpha_{33}$ від температури термоелектрично-анізотропного матеріалу $CdSb$. У $CdSb$ при $T \geq 300$ К, відповідно до [12], анізотропія термоЕРС виникає завдяки наявності кількох сортів носіїв (при одному механізмі розсіяння) [22], тоді як в області низьких температур анізотропія термоЕРС для $CdSb$ зумовлена наявністю кількох механізмів розсіяння. У пружно деформованому n -Si у всьому досліджуваному діапазоні температур ($85 \leq T \leq 355$ К) анізотропія термоЕРС зумовлена дією лише одного механізму, пов'язаного з

фононним захопленням електронів з анізотропною ефективною масою. Зі зниженням температури визначальна роль ефекту захоплення електронів фононами забезпечує зростання анізотропії термоЕРС в *n-Si*.

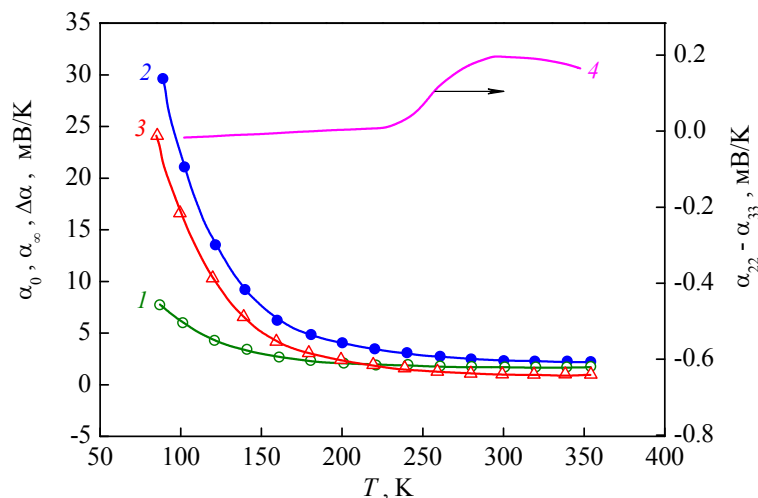


Рис. 4. Температурні залежності термоЕРС α_0 (1), тензотермоЕРС α_∞ (2) й анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha$ (3) монокристалів *n-Si* $\langle P \rangle$ ($n_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) за відсутності та при наявності сильної одновісної пружної деформації. Крива 4 – залежність анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha(T)$ для термоелектрично-анізотропного матеріалу *CdSb* [12].

У всьому дослідженому інтервалі температур значення $\Delta\alpha$, характерні для деформованого *n-Si*, істотно перевищують значення цієї ж величини, типові для відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів. Навіть у найбільш несприятливих умовах (тобто при максимально високих $T \approx 300 \div 355 \text{ K}$) анізотропія термоЕРС захоплення пружно деформованого *n-Si* у $3 \div 3.5$ рази більша від максимальних значень $\Delta\alpha$, якими характеризуються кращі термоелектричні матеріали за відсутності деформації (рис. 4, крива 4). В області ж низьких температур ($\sim 80 \text{ K}$) анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha$ пружно деформованого *n-Si* досягає взагалі гігантських значень ($\sim 24 \text{ mV/K}$) порівняно з 0.2 mV/K для звичайних матеріалів вищого класу за відсутності деформації (тобто більше, ніж на два порядки перевищує анізотропію згаданих матеріалів).

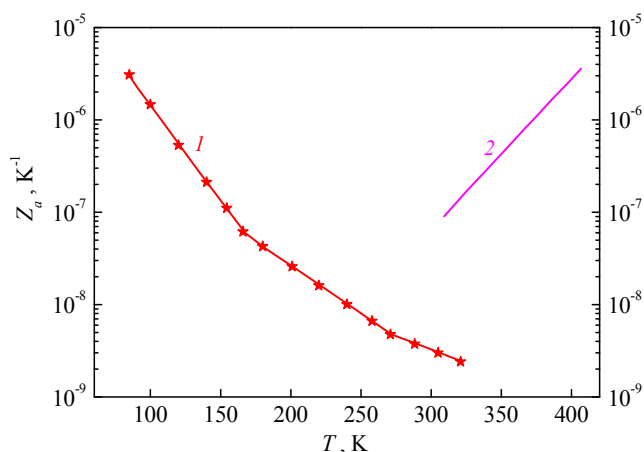


Рис. 5. Температурні залежності термоелектричної добротності Z_a для *n-Si* $\langle P \rangle$ ($n_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) (1) і *CdSb* (2).

За результатами вимірювань температурних залежностей відповідних параметрів розраховано за формулою (4) залежність $Z_a = Z_a(T)$ (рис. 5, крива 1). Там же відрізком прямої 2 наведено залежність термоелектричної добротності $Z_a(T)$ для $CdSb$, розраховану для двох температур (300 і 400 К) за даними праці [23].

Результати проведених досліджень показали, що одновісно деформований $n-Si$ є хорошим низькотемпературним термоелектрично-анізотропним матеріалом. У дослідженому діапазоні температур він має досить високу термоелектричну добротність Z_a , яка істотно зростає зі зниженням температури (за рахунок зростання $\Delta\alpha$ (рис. 4, крива 3) і питомої провідності σ (табл. 3)). Анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, якою визначається чутливість анізотропних термоелементів до градієнта температури деформованого $n-Si$ у діапазоні температур 85 ÷ 355 К, у багато разів перевищує значення $\Delta\alpha$, характерні для традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів.

Висновки

У результаті проведених експериментів можна зробити наступні висновки.

1. Досліджено концентраційні і температурні залежності термоЕРС α_0 , тензотермоЕРС α_{∞} (в умовах $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$, $X \geq 0.6$ ГПа), анізотропії термоЕРС $\Delta\alpha$ і термоелектричної добротності Z_a для кристалів $n-Si \langle P \rangle$. Показано, що, незважаючи на велику теплопровідність, яка зростає в $n-Si$ зі зниженням температури, ці кристали (в пружно деформованому стані) можуть мати термоелектричну добротність, порівнянну з добротністю найбільш використовуваних термоелектрично-анізотропних матеріалів.
2. Анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha$ пружно деформованого $n-Si$ навіть за кімнатної температури значно перевищує анізотропію термоЕРС традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів, причому в той час, як анізотропія термоЕРС $\Delta\alpha$ і термоелектрична добротність Z_a цих матеріалів зі зниженням температури зменшуються, $\Delta\alpha$ і Z_a деформованого $n-Si$ у разі зниження температури стрімко зростають.
3. Одержані результати можуть бути корисними як при розрахунках різних ефектів на основі теорії анізотропного розсіювання в широкому інтервалі концентрацій, так і для визначення температурного інтервалу, в якому використання анізотропних термоелементів на основі пружно деформованого $n-Si$ буде більш ефективним, ніж анізотропних термоелементів на основі традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів.

Література

1. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. *Термоэлектричество. Т. IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы*. Киев-Черновцы, Институт термоэлектричества, 2012. 180 с.
2. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R.G., Lee H., Wang D.Z., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*. 2007. V. 19, No. 8. P. 1043 – 1053.
3. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science*. 2002. V. 297, No. 5590. P. 2229 – 2232.
4. Tritt T.M., Subramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *MRS Bull*. 2006. V. 31, No. 03. P. 188 – 198.

5. Zhu T.J., Liu Y.Q., Zhao X.B. Synthesis of PbTe Thermoelectric Materials by Aalkaline Reducing Chemical Routes. *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43, No. 11. P. 2850 – 2854.
6. Martin J., Nolas G.S., Zhang W., Chen L. PbTe Nanocomposites Synthesized from PbTe Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90, No. 22. P. 222112 (3).
7. Mori M., Shimotsuma Y., Sei T., SaKaKura M., Miura K., Uono H. Tailoring Thermoelectric Properties of Nanostructured Crystal Silicon Fabricated by Infrared Femtosecond Laser Direct Writing. *Phys. Status Solidi A.* 2015. V. 212, No. 4. P. 715 – 721.
8. MarKussen T., Jauho A.-P., Brandbyge M. Electron and Phonon Transport in Silicon Nanowires: Atomistic Approach to Thermoelectric Properties. *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79, No. 3. P. 035415 (7).
9. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires. *Nature.* 2008. V. 451, No. 7175. P. 163 – 167.
10. BouKai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J., Yu J.K., Goddard W.A. 3rd, Heath J.R. Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials. *Nature.* 2008. V. 451, No. 7175. P. 168 – 171.
11. Гайдар Г. П. Термоелектропреобразователи нового поколения: тенденции развития. *Наукові дослідження: перспективи інноваційного розвитку суспільства і технологій* : матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції (20–21 січня 2017, м. Київ). Київ, Інститут інноваційної освіти, 2017. С. 137 – 140.
12. Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник.* Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.
13. Буда И.С., Пилат И.М., Солийчук К.Д. Анизотропия термоЭДС монокристаллов твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Sb$. *ФТП.* 1973. Т. 7, № 10. С. 1925 – 1928.
14. Иоффе А.Ф. *Полупроводниковые термоэлементы.* М.-Л., Изд-во АН СССР, 1956. 104 с.
15. Анатычук Л.И., Лусте О.Я. Вихревые термоэлектрические токи и вихревые термоэлементы. *ФТП.* 1976. Т. 10, № 5. С. 817 – 831.
16. Баранский П.И., Ключков В.П., Потыкевич И.В. *Полупроводниковая электроника. Справочник.* Киев, Наукова думка, 1975. 704 с.
17. Баранский П.И., Савяк В.В., Щербина Л.А. Угловая зависимость пьезотермоЭДС одноосно деформированного n -Si в области электрон-фононного увлечения. *ФТП.* 1979. Т. 13, № 11. С. 2274 – 2276.
18. Баранский П.И., Когутюк П.П., Савяк В.В. Теплопроводность Ge и Si n -типа при сильной одноосной упругой деформации. *ФТП.* 1981. Т. 15, № 9. С. 1826 – 1828.
19. Gaidar G.P., Baranskii P.I. Thermoelectric properties of transmutation doped silicon crystals. *Physica B: Condensed Matter.* 2014. V. 441. P. 80 – 88.
20. Буда И.С., Самойлович А.Г. О фонон-фононном взаимодействии в германии и кремнии. *УФЖ.* 1972. Т. 17, № 10. С. 1730 – 1736.
21. Баранський П.І., Гайдар Г.П. Анізотропія термоЕРС захоплення електронів фононами в n -Ge. *Термоелектрика.* 2012. № 2. С. 29 – 38.
22. Гайдар Г.П. Механізми формування анізотропії термоелектричних і термомагнітних явищ у багатодолінних напівпровідниках. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2013. Т. 14, № 1. С. 7 – 20.
23. Баранский П.И., Савяк В.В., Щербина Л.А. Исследование фонон-фононной релаксации в нейтронно-легированных и обычных кристаллах кремния. *ФТП.* 1980. Т. 14, № 2. С. 302 – 305.

Надійшла до редакції 18.07.2018

Гайдар Г. П., доктор физ.-мат. наук, ст. н. с.¹
Баранский П. И., доктор физ.-мат. наук, профессор²

¹Институт ядерных исследований НАН Украины,
просп. Науки, 47, Киев, 03028, Украина e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua
²Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 45, Киев, 03028, Украина

Исследованы концентрационные и температурные зависимости термоЭДС, тензотермоЭДС, анизотропии термоЭДС и термоэлектрической добротности недеформируемых и одноосно упруго деформированных кристаллов n-Si. Установлено, что, несмотря на большую теплопроводность, которая в n-Si растет с понижением температуры, эти кристаллы (в упруго деформированном состоянии) могут иметь термоэлектрическую добротность, сравнимую с добротностью наиболее широко применяемых термоэлектрически анизотропных материалов. Показано, что анизотропия термоЭДС деформированного n-Si, определяющая чувствительность анизотропного термоэлемента, превышает $\Delta\alpha$ традиционных термоэлектрически анизотропных материалов на два-три порядка. Библ. 23, рис. 5, табл. 3

Ключевые слова: кремний, одноосная упругая деформация, термоЭДС, тензотермоЭДС, анизотропия термоЭДС, термоэлектрическая добротность.

G.P. Gaidar, *Doctor of Physical and Mathematical Sciences,*
*Senior Researcher*¹

P.I. Baranskii, *Doctor of Physical and Mathematical Sciences,*
*Professor*²

¹Institute for Nuclear Research of the NAS of Ukraine,
Nauky Ave., 47, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua
²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine,
Nauky Ave., 45, Kyiv, 03028, Ukraine

CONCENTRATION AND TEMPERATURE DEPENDENCES OF THERMOELECTRIC CHARACTERISTICS OF THE ELASTICALLY DEFORMED SILICON

The concentration and temperature dependences of thermo-EMF, tenso-thermo-EMF, thermoEMF anisotropy and thermoelectric figure of merit of the undeformed and uniaxially elastically deformed n-Si crystals were studied. It was found that despite high thermal conductivity which is increased in n-Si with decreasing temperature, these crystals (in the elastically deformed state) can have thermoelectric figure of merit which is comparable to the figure of merit of the most common thermoelectrically anisotropic materials. It is shown that thermoEMF anisotropy of the deformed n-Si, which determines the sensitivity

of anisotropic thermoelement, exceeds $\Delta\alpha$ for the traditional thermoelectrically anisotropic materials by two-three orders of magnitude. *Bibl. 23, Fig. 5, table 3.*

Keywords: silicon, uniaxial elastic deformation, thermoelectromotive force (thermoEMF), tensor-thermoEMF, thermoEMF anisotropy, thermoelectric figure of merit.

References

1. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Termoelektrichestvo. T. IV. Funktsionalno-gradientnye termoelektricheskie materialy [Thermoelectricity. T. IV. Functionally-graded thermoelectric materials]*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
2. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R.G., Lee H., Wang D.Z., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P. (2007). New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 19, 8, 1043 – 1053.
3. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. (2002). Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 297, 5590, 2229 – 2232.
4. Tritt T.M., Subramanian M.A. (2006). Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view. *MRS Bull.*, 31, 03, 188 – 198.
5. Zhu T.J., Liu Y.Q., Zhao X.B. (2008). Synthesis of PbTe thermoelectric materials by alkaline reducing chemical routes. *Mater. Res. Bull.*, 43, 11, 2850 – 2854.
6. Martin J., Nolas G.S., Zhang W., Chen L. (2007). PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 22, 222112 (3).
7. Mori M., Shimotsuma Y., Sei T., Sakakura M., Miura K., Usono H. (2015). Tailoring thermoelectric properties of nanostructured crystal silicon fabricated by infrared femtosecond laser direct writing. *Phys. Status Solidi A*, 212, 4, 715 – 721.
8. Markussen T., Jauho A.-P., Brandbyge M. (2009). Electron and phonon transport in silicon nanowires: atomistic approach to thermoelectric properties. *Phys. Rev. B*, 79, 3, 035415 (7).
9. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. (2008). Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451, 7175, 163 – 167.
10. Boukai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J., Yu J.K., Goddard W.A. 3rd, Heath J.R. (2008). Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451, 7175, 168 – 171.
11. Gaidar G.P. (2017). Termoelektropreobrazovateli novogo pokoleniya: tendentsii razvitiya [Thermoelectroconverters of the new generation: The development trends]. *Scientific Research: Perspectives of Innovative Development of Society and Technologies: Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference*, Kyiv, January 20–21, 2017, pp. 137 – 140 [in Russian].
12. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
13. Buda I.S., Pilat I.M., Soliyshuk K.D. (1973). Anizotropiya termoEDS monokristallov tverdykh rastvorov $Zn_xCd_{1-x}Sb$ [Thermo-emf anisotropy of single crystals of solid solutions $Zn_xCd_{1-x}Sb$]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 7, 10, 1925 – 1928 [in Russian].
14. Ioffe A.F. (1956). *Poluprovodnikovye termoelementy [Semiconductor thermoelements]*. Moscow, Leningrad: Izd-vo AN SSSR [in Russian].
15. Anatyshuk L.I., Luste O.Ya. (1976). Vikhrevye termoelektricheskie toki i vikhrevye termoelementy [Vortex thermoelectric currents and vortex thermoelements]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 10, 5, 817 – 831 [in Russian].

16. Baranskiy P.I., Klochkov V.P., Potykevich I.V. *Poluprovodnikovaya elektronika. Spravochnik [Semiconductor Electronics. Handbook]*. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
17. Baranskiy P.I., Savyak V.V., Shcherbina L.A. (1979). Uglovaya zavisimost pezo-termoEDS odnoosno deformirovannogo *n-Si* v oblasti elektron-fononnogo uvlecheniya [Angular dependence of piezo-termo-emf of the uniaxially deformed *n-Si* in the region of electron-phonon drag]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 13, 11, 2274 – 2276 [in Russian].
18. Baranskiy P.I., Kogutyuk P.P., Savyak V.V. (1981). Teploprovodnost *Ge* i *Si n*-tipa pri silnoi odnoosnoi uprugoi deformatsii [Thermal conductivity of *Ge* and *Si n*-type under strong uniaxial elastic deformation]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 15, 9, 1826 – 1828 [in Russian].
19. Gaidar G.P., Baranskiy P.I. (2014). Thermoelectric properties of transmutation doped silicon crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 441, 80 – 88.
20. Buda I.S., Samoylovich A.G. (1972). O fonon-fononnom vzaimodeystvii v germanii i kremnii [About the phonon-phonon interaction in germanium and silicon]. *Ukrainskyi Fizychnyi Zhurnal – Ukrainian Journal of Physics*, 17, 10, 1730 – 1736.
21. Baranskiy P.I., Gaidar G.P. (2012). Anizotropiia termoERS zakhoplennia elektroniv fononamy v *n-Ge* [Anisotropy of electron-phonon drag thermo-emf in *n-Ge*]. *Termoelektrichestvo – Journal of Thermoelectricity*, 2, 29 – 38.
22. Gaidar G.P. (2013). Mekhanizmy formuvannia anizotropii termoelektrychnykh i termomahnitnykh yavlyshch u bahatodolynnykh napivprovodnykakh [Mechanisms of the anisotropy formation of thermoelectric and thermomagnetic phenomena in the multivalley semiconductors]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of Solid State*, 14, 1, 7 – 20 [in Ukrainian].
23. Baranskiy P.I., Savyak V.V., Shcherbina L.A. (1980). Issledovanie fonon-fononnoy relaksatsii v neytronno-legirovannykh i obychnykh kristallakh kremniya [Investigation of the phonon-phonon relaxation in the neutron-doped and ordinary silicon crystals]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov – Semiconductors*, 14, 2, 302 – 305 [in Russian].

Submitted 18.07.2018