



Гайдар Г.П.

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: gaidar@Kinr.Kiev.ua;

²Институт физики полупроводников им. В. Е.
Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 45, Киев, 03028, Украина



Баранский П.И.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УПРУГО ДЕФОРМИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

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.

Введение

В последние годы в области термоэлектрического преобразования получены принципиально новые результаты, касающиеся разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов, методов расчета и оптимизации термоэлектрических приборов, создания новых типов термоэлементов и т.д. [1 – 3]. Термоэлектрические явления получают все более широкое практическое применение [4]. На сегодня проблема повышения эффективности термоэлектрических преобразователей ($ZT > 1$) на основе как традиционных объемных полупроводников, так и пространственно-неоднородных материалов, размеры неоднородностей которых сравнимы с характерными длинами волн электронов или фононов, является весьма актуальной и перспективной [5, 6].

Создание эффективных термоэлектрических преобразователей выдвигает к современным материалам электронной техники достаточно сложные требования, которые не ограничиваются

рассмотрением не только динамики электронов, но в равной степени относятся и к фононной подсистеме [7]. Ведь безразмерный коэффициент термоэлектрической добротности $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ определяется, кроме дифференциальной термоЭДС α и электропроводности σ , еще и коэффициентом теплопроводности κ материала. Таким образом, термоэлектрические материалы должны быть хорошими проводниками и одновременно иметь низкую теплопроводность.

До недавнего времени считалось, что для термоэлектрических применений кремний совершенно непригоден, поскольку его теплопроводность достаточно высока вследствие большого фононного вклада. Однако термоэлектрический кремний нового поколения (в виде кремниевых наноструктур и нанопроводов) может значительно улучшить некоторые уже сегодня существующие устройства (в частности топливные элементы), а также обеспечить появление новых продуктов на мировом рынке бытовой электроники [7 – 11].

Для того, чтобы использовать полупроводниковые материалы, которые на сегодняшний день не считаются термоэлектрически высокоэффективными, нужно искать принципиально новые подходы, которые смогут не только повышать термоЭДС α или ее анизотропию $\Delta\alpha$, но и существенно снижать теплопроводность системы κ , что, вероятно, обеспечит повышение термоэлектрической добротности Z даже при использовании материалов, подобных кремнию, или собственно кремния. Резервом в этом плане является способность направленной упругой деформации существенно повышать анизотропию термоЭДС $\Delta\alpha$ в тех случаях, когда технические сложности, связанные с необходимостью использования указанной деформации кристаллов, несущественны. Следует заметить, что при исследовании одноосно деформированных полупроводников эксперименты, проведенные в области проявления эффекта электрон-фононного увлечения, позволяют определять важные параметры и характеристики электрон-фононного взаимодействия и могут иметь важное прикладное значение.

Цель данной работы заключалась в установлении особенностей концентрационных и температурных зависимостей термоэлектрических характеристик (термоЭДС, тензотермоЭДС, анизотропии термоЭДС, термоэлектрической добротности) одноосно упруго деформированных монокристаллов n -Si, что необходимо учитывать при расчетах различных эффектов на основе теории анизотропного рассеяния.

Зависимости термоэлектрических характеристик от концентрации электронов в упруго деформированных кристаллах n -Si

Поиск новых термоэлектрических материалов и методов создания анизотропии термоЭДС является важной задачей, поскольку существует ограниченное число термоэлектрически анизотропных материалов. К тому же, значение анизотропии термоЭДС этих материалов $\Delta\alpha$ обычно не превышает $0.2 \div 0.3$ мВ/К (при температурах $300 \div 400$ К [12]) (см. табл. 1), причем в случае снижения температуры анизотропия термоЭДС уменьшается (а в некоторых материалах даже меняет знак [12, 13]) и при $T = 150 \div 200$ К составляет несколько десятков мкВ/К.

Существующие термоэлементы, в зависимости от принципа их действия, условно можно разделить на две категории: а) обычные (так называемые изотропные)

термоэлементы; б) анизотропные термоэлементы, которые создаются на основе термоэлектрически анизотропных кристаллов.

Таблица 1

Характеристики некоторых термоэлектрически анизотропных материалов [12]

материал	T, K	$\Delta\alpha, mV / K$	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\kappa, W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	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	$3.8 \cdot 10^{-7}$
<i>CdSb</i>	400	0.280	$4 \cdot 10$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$
<i>MnSi_{1.7}</i>	300	0.055	490	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$
<i>Te</i>	300	0.130	4.0	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$9.3 \cdot 10^{-7}$
<i>Zn_{0.1}Cd_{0.9}Sb</i>	400	0.190	5	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$

Термоэлектрическая добротность Z обычного термоэлемента определяется термоэлектрической добротностью его ветвей [14].

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

при этом

$$Z_1 = \frac{\sigma_1}{\kappa_1} \alpha_1^2, \quad Z_2 = \frac{\sigma_2}{\kappa_2} \alpha_2^2 \quad (2)$$

(Z_i, α_i, σ_i и κ_i , где $i = 1$ или 2 – добротность, термоЭДС, удельная электропроводность и теплопроводность соответствующей ветви термоэлемента).

Важнейшими характеристиками, определяющими пригодность термоэлектрически анизотропных материалов для практического использования, являются анизотропия термоЭДС $\Delta\alpha$ и анизотропная термоэлектрическая добротность Z_a . Анизотропия термоЭДС определяется разностью главных значений тензора термоЭДС:

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

Термоэлектрическая добротность анизотропных термоэлементов определяется в основном анизотропией термоЭДС [15]:

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

где $\bar{\sigma}$ и $\bar{\kappa}$ - определенные комбинации компонент тензоров электро- и теплопроводности. Вид этих комбинаций зависит как от свойств полупроводника, так и от конструкции термоэлемента на его основе.

Для анизотропного термоэлемента и некоторых типов вихревых термоэлементов [1] комбинация компонент тензора электропроводности, входящая в (4), может быть представлена в виде:

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

где σ_i и κ ($i \equiv \parallel$ и \perp) – главные значения тензоров электро- и теплопроводности.

Значение $\sigma_{\parallel} = 1/\rho_{\parallel} = 1/\rho_{\infty}$ измеряли непосредственно на сильно деформированном вдоль кристаллографического направления [001] *n*-Si. Здесь ρ_{\parallel} – удельное сопротивление вдоль длинной оси изоэнергетического эллипсоида, ρ_{∞} – удельное сопротивление при $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$, \vec{J} – плотность тока, пропускаемого через образец при измерении тензосопротивления и электропроводности σ . Значение σ_{\perp} вычисляли по формуле

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

где σ_0 – удельная электропроводность кристалла при $X = 0$.

Чувствительность обычных термоэлементов прямо пропорциональна термоЭДС, а анизотропных термоэлементов – анизотропии термоЭДС используемых термоэлектрических материалов.

Кремний обладает большой теплопроводностью, которая с понижением температуры до 20 ÷ 40 К только растет [16], что и сдерживает применение *n*-Si в качестве термоэлектрического материала для пониженных температур. Наряду с этим кристаллы *n*-Si имеют ряд преимуществ, к которым можно отнести следующие: 1) рост (вследствие проявления электрон-фононного увлечения) термоЭДС с понижением температуры до 20 ÷ 40 К; 2) многократный (в 3÷4 раза) рост термоЭДС и появление большой анизотропии термоЭДС [17] (в случае почти неизменной теплопроводности [18]) в условиях наложения на кристалл направленного механического деформирующего усилия $X \geq 0.6$ ГПа. Указанные преимущества кремния позволяли надеяться, что в опытах с ним (даже в области температур 77÷85 К) можно будет получить удовлетворительные значения Z и термоэлектрической чувствительности, что и было проверено экспериментально.

Измерения проводили на монокристаллах *n*-Si с примесью фосфора в интервале концентраций носителей заряда от $1.9 \cdot 10^{13}$ до $2.6 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Механическое напряжение $0 \leq X \leq 1.2$ ГПа прикладывали в кристаллографическом направлении $\vec{X} \parallel [001] \parallel \nabla T$ (или \vec{J}), где ∇T – градиент температуры, который использовали в ходе изучения тензотермоЭДС (при $T = 85$ К). Тензосопротивление кристаллов измеряли в условиях $\vec{X} \parallel [001] \parallel \vec{J}$ при $T = 77$ К. Перепады температур при определении термоЭДС и теплопроводности измеряли с помощью медь-константановых термопар. Теплопроводность определяли по результатам измерений теплового потока через образец. Поток тепла через образец измеряли с помощью датчиков теплового потока. Электропроводность σ , подвижность μ и концентрацию носителей заряда n_e определяли общепринятым способом. Значение анизотропии термоЭДС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ (где α_{\parallel} и α_{\perp} – термоЭДС вдоль и поперек длинной оси изоэнергетического эллипсоида) рассчитывали по методике, описанной в работе [19].

Основные характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 2 и на рис. 1 и 2, где σ_0 и σ_∞ , α_0 и α_∞ , Z_0 и Z_∞ - значение проводимости, термоэдс и добротности недеформируемых и сильно деформированных кристаллов n -Si; $\Delta\alpha$ и Z_a - анизотропия термоЭДС и добротность анизотропного термоэлемента (на основе сильно деформированного n -Si).

Таблица 2

Характеристики исследуемых образцов n -Si

№ образца	$n_e, 10^{14} \text{ см}^{-3}$	$\mu_{77 \text{ К}}, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\sigma_{0,77 \text{ К}}, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\sigma_{\infty,77 \text{ К}}, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
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	$5.48 \cdot 10^{-1}$
4	20.0	9300	3.23	1.24
5	62.1	6400	6.45	2.58
6	260	1800	7.14	3

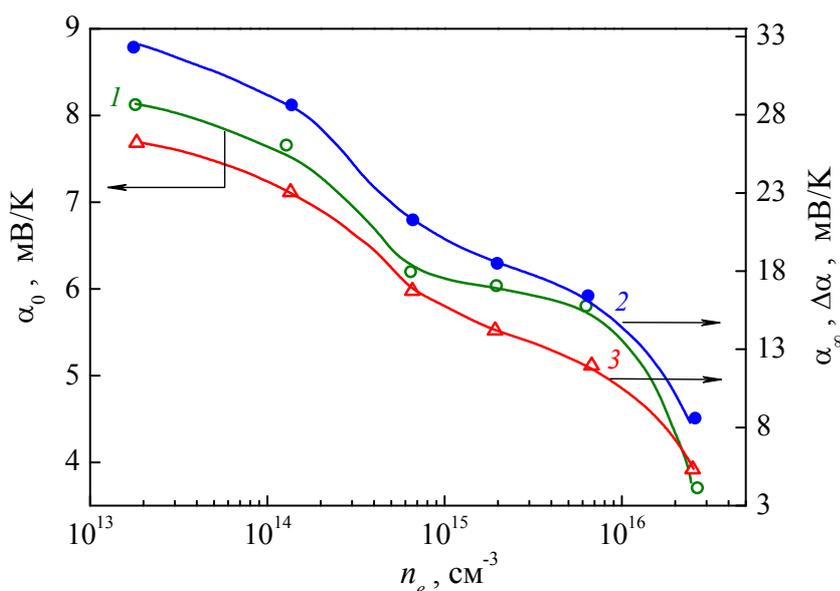


Рис. 1. Концентрационные зависимости термоЭДС α_0 (1), тензотермоЭДС α_∞ (2) и анизотропии термоЭДС $\Delta\alpha$ (3) в монокристаллах n -Si при $T = 85 \text{ К}$.

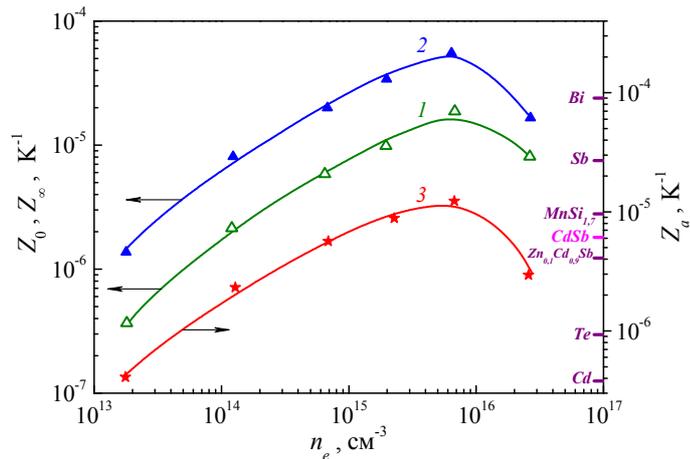


Рис. 2. Концентрационные зависимости термоэлектрической добротности при $T = 85$ К монокристаллов n -Si: при отсутствии Z_0 (1) и при наличии сильной одноосной упругой деформации Z_∞ (2) и Z_a (3). На правой шкале нанесены для сравнения данные по Z_a для известных термоэлектрически анизотропных материалов (см. табл. 1 [12]).

На правой шкале рис. 2 с целью сравнения нанесено значение Z_a наиболее используемых материалов с анизотропной термоЭДС (например, для висмута Bi $Z_a = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, но анизотропия термоЭДС составляет лишь $\Delta\alpha = 0.054 \text{ мВ/К}$ [12]). Индексом (0) обозначены величины, измеренные при отсутствии механической нагрузки на образце (при $X = 0$), а индексом (∞) – величины, измеренные при значениях $X \rightarrow \infty$ ($X \geq 0.6$ ГПа), для которых достигается насыщение.

Значения Z_0 и Z_∞ рассчитывали с помощью выражений вида (2), а Z_a – с использованием выражений (4) и (5). Значение электропроводности вдоль (σ_{\parallel}) и поперек (σ_{\perp}) длинной оси изоэнергетического эллипсоида получали из данных по тензосопротивлению. Изменения тензосопротивления кристаллов n -Si измерялись при температуре 77 К. Типичный вид зависимостей тензосопротивления $\rho_X = f(X)$ и тензотермоЭДС $\alpha_X = \varphi(X)$, полученных на кристаллах n -Si, соответственно, в условиях $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$ и $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$, представлены для одного из исследуемых образцов кремния на рис. 3.

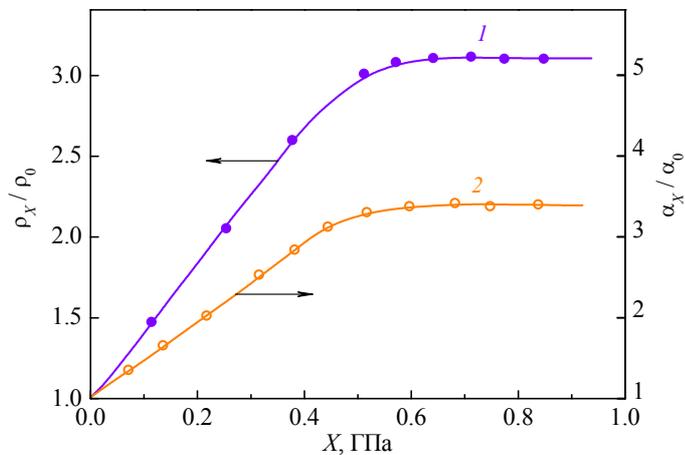


Рис. 3. Типичный вид зависимостей тензосопротивления ρ_X/ρ_0 (1) и тензотермоЭДС α_X/α_0 (2) от механической нагрузки X для n -Si.

Согласно [16], теплопроводность κ чистого Si при $T = 85$ К составляет 11.5 ± 1 Вт/см·К. В случае повышения n_e от $1.9 \cdot 10^{13}$ до $2.6 \cdot 10^{16}$ см⁻³ возможно лишь незначительное уменьшение κ от 11.5 Вт/см·К за счет некоторого роста эффективности рассеяния фононов на примесях, что только положительно может сказаться на значениях Z и Z_a .

Из рис. 1 видно, что зависимость $\alpha_0(n_e)$ (кривая 1) в области концентраций носителей заряда $6 \cdot 10^{14} \leq n_e \leq 6 \cdot 10^{15}$ см⁻³ имеет слабо выраженное "плато", обусловленное совместным действием обычного механизма формирования термоЭДС и эффекта электрон-фононного увлечения.

В исследуемом диапазоне концентраций n_e в случае наложения на n - Si деформирующего усилия $X \geq 0.6$ ГПа как тензотермоЭДС α_∞ (рис. 1), так и термоэлектрическая добротность Z_∞ (рис. 2) значительно возрастают по сравнению с термоЭДС α_0 и добротностью Z_0 при отсутствии механических нагрузок, т.е. при $X = 0$. Снижение значений добротности Z_0 , Z_∞ и Z_a (рис. 2) с ростом концентрации носителей n_e до $7 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и выше связан с резким уменьшением термоЭДС α в области значений концентраций n_e , превышающих $7 \cdot 10^{15}$ см⁻³ (см. рис. 1).

Значения анизотропии термоЭДС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, возникающие в области электрон-фононного увлечения в случае упругого деформирования кристаллов n - Si ($\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$), примерно на два-три порядка (см. табл.1 [12]) превышают анизотропию термоЭДС других (наиболее часто используемых) термоэлектрических материалов.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют утверждать, что на основе одноосно упруго деформированных монокристаллов n - Si при $T=85$ К можно создавать анизотропные термоэлементы с коэффициентами полезного действия (КПД), не хуже КПД термоэлементов, создаваемых на основе других известных материалов, но с чувствительностью, которая примерно на два-три порядка превышает чувствительность последних.

Зависимости термоэлектрических характеристик от температуры в упруго деформированных кристаллах n - Si

Кремний электронного типа проводимости даже в области эффективного проявления электрон-фононного увлечения является термоэлектрически изотропным материалом. Однако, если с помощью сильной одноосной упругой деформации в кристаллографическом направлении $[001]$ перевести его из "шести" в "двухдолинное" состояние, то это приведет к возникновению анизотропии термоЭДС при наличии электрон-фононного увлечения. В этом случае величина $\Delta\alpha$ при $T = 85$ К может достигать $20 \div 30$ мВ/К, что в $100 \div 200$ раз больше соответствующих значений анизотропии термоЭДС самых распространенных материалов, которые характеризуются естественной термоэлектрической анизотропией.

Для решения ряда задач прикладного характера (в частности при создании анизотропных термоэлементов на основе "двухдолинного" n - Si , работающих в широком диапазоне температур) необходимо иметь информацию о температурных зависимостях термоэлектрических характеристик этого материала, исследование которых и составляло цель данной работы.

На кристаллах n - Si с концентрацией примеси фосфора $N_p = n_e = 1.75 \cdot 10^{14}$ см⁻³ изучали

особенности изменений термоэлектрических параметров в зависимости от температуры в диапазоне от 85 до 355 К. Измерение тензотермоЭДС α_∞ проводилось в случае наложения механических напряжений, обеспечивающих полное переселение носителей из шести долин, поднимающихся в шкале энергий под влиянием деформации, в две долины, во всем исследуемом интервале температур опускающиеся в данной шкале, т.е. при $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel [001] \parallel \nabla T$. ТермоЭДС α_0 измеряли при отсутствии деформации ($X = 0$). Поскольку в условиях проведенных экспериментов теплопроводность почти не зависела от величины одноосной упругой деформации [18], то этот коэффициент определялся только для случая $X = 0$. Основные исходные данные, которые использовались в дальнейших расчетах, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики исследуемых образцов *n* - Si при различных температурах

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	κ , Вт·см ⁻¹ ·К ⁻¹
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

Известно, что в области малых концентраций носителей заряда ($n_e \leq 10^{15}$ см⁻³) фоновое и электронная (диффузная) части термоЭДС являются аддитивными [20], а анизотропия термоЭДС в области примесной проводимости (т.е. в условиях одного сорта носителей даже в случае сильно выраженной анизотропии их эффективной массы) определяется только анизотропией фоновой составляющей [17] $\alpha^{ph} = \alpha - \alpha^e$, где α - экспериментально измеряемая термоЭДС; α^e - электронная (диффузная) составляющая термоЭДС; α^{ph} - составляющая термоЭДС, связанная с увлечением электронов фононами. Анизотропия термоЭДС увлечения в кубических кристаллах определяется разницей компонент фоновой составляющей термоЭДС вдоль и поперек длинной оси изоэнергетического эллипсоида, то есть $\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp} \equiv \alpha_{||}^{ph} - \alpha_{\perp}^{ph}$. Электронная составляющая термоЭДС рассчитывается по

$$\text{формуле Писаренко - Шоттки [21] } \alpha^e = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right], \text{ где } n_e \text{ - концентрация}$$

носителей заряда; e - заряд электрона; k - постоянная Больцмана; T - температура; h -

постоянная Планка; $m^* = N^{2/3} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$; $N = \begin{cases} 6 & \text{при } X = 0 \\ 2 & \text{при } X \geq 0.6 \text{ ГПа, } \vec{X} \parallel [001] \end{cases}$ -

количество изоэнергетических эллипсоидов; m^* - эффективная масса плотности состояний; m_{\parallel} и m_{\perp} - продольная и поперечная эффективные массы электрона в изоэнергетических эллипсоидах соответственно.

Для того, чтобы разность компонент тензора термоЭДС вдоль α_{\parallel} и поперек α_{\perp} длинной оси изоэнергетического эллипсоида была отличной от нуля ($\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \neq 0$), достаточно, чтобы выполнялось неравенство $m_{\parallel} - m_{\perp} \neq 0$. Но даже при $m_{\parallel} \neq m_{\perp}$, анизотропия термоЭДС в кремнии может появиться ($\Delta\alpha \neq 0$) только в условиях проявления эффекта электрон-фононного увлечения.

Значение анизотропии термоЭДС $\Delta\alpha$ определяли по результатам измерений термоЭДС, тензотермоЭДС и тензосопротивления согласно следующей формуле:

$$\Delta\alpha = (\alpha_{\infty}^{ph} - \alpha_0^{ph})(1 + 0.5K^{-1}), \quad (7)$$

где $K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{[001]}}{\rho_0} - \frac{1}{2}$ - параметр анизотропии подвижности; ρ_0 и ρ_{∞} - удельное сопротивление недеформированного кристалла (при $X = 0$) и в насыщении (при $X \geq 0.6$ ГПа, $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$); $\alpha_0^{\phi} = \alpha_0 - \alpha^e$ и $\alpha_{\infty}^{\phi} = \alpha_{\infty} - \alpha^e$ - фононные составляющие термоЭДС и тензотермоЭДС в недеформируемых и деформированных образцах, соответственно.

На рис.4 представлены температурные зависимости термоЭДС, тензотермоЭДС и анизотропии термоЭДС кристаллов *n-Si* (*P*) ($N_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

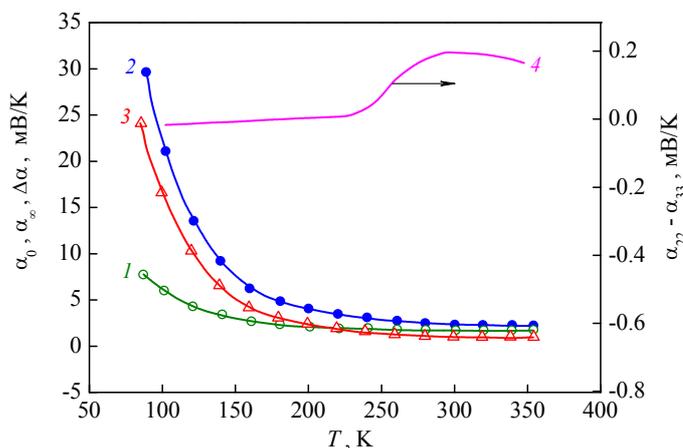


Рис. 4. Температурные зависимости термоЭДС α_0 (1), тензотермоЭДС α_{∞} (2) и анизотропии термоЭДС $\Delta\alpha$ (3) монокристаллов *n-Si* (*P*) ($N_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) при отсутствии и при наличии сильной одноосной упругой деформации.

Кривая 4 - зависимость анизотропии термоЭДС $\Delta\alpha$ (T) для термоэлектрически анизотропного материала *CdSb* [12].

Для сравнения показана также температурная зависимость анизотропии термоЭДС $\Delta\alpha = \alpha_{22} - \alpha_{33}$ термоэлектрически анизотропного материала *CdSb*. В *CdSb* при $T \geq 300$ К, согласно [12], анизотропия термоЭДС возникает благодаря наличию нескольких сортов

носителей (при одном механизме рассеяния) [22], тогда как в области низких температур анизотропия термоЭДС для *CdSb* обусловлена наличием нескольких механизмов рассеяния. В упруго деформированном *n-Si* во всем исследуемом диапазоне температур ($85 \leq T \leq 355$ К) анизотропия термоЭДС обусловлена действием только одного механизма, связанного с фононным увлечением электронов с анизотропной эффективной массой. С понижением температуры определяющая роль эффекта увлечения электронов фононами обеспечивает рост анизотропии термоЭДС в *n-Si*.

Во всем исследованном интервале температур значения $\Delta\alpha$, характерные для деформированного *n-Si*, существенно превышают значения этой же величины, типичные для известных термоэлектрически анизотропных материалов. Даже в самых неблагоприятных условиях (т.е. при максимально высоких $T \approx 300 \div 355$ К) анизотропия термоЭДС увлечения упруго деформированного *n-Si* в $3 \div 3.5$ раза больше максимальных значений $\Delta\alpha$, которыми характеризуются лучшие термоэлектрические материалы при отсутствии деформации (рис. 4, кривая 4). В области же низких температур (~ 80 К) анизотропия термоЭДС $\Delta\alpha$ упруго деформированного *n-Si* достигает гигантских значений (~ 24 мВ/К). Следовательно, она более чем на два порядка превышает анизотропию, характерную для обычных материалов высшего класса при отсутствии деформации (около 0.2 мВ/К).

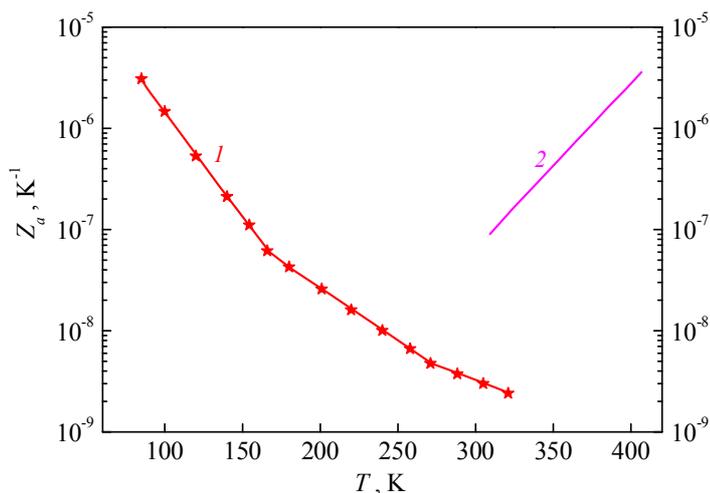


Рис. 5. Температурные зависимости термоэлектрической добротности Z_a для *n-Si(P)* ($N_e = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) (1) и *CdSb* (2).

По результатам измерений температурных зависимостей соответствующих параметров с использованием формулы (4) рассчитана зависимость $Z_a = Z_a(T)$ (рис. 5, кривая 1). Там же в виде отрезка прямой 2 показана зависимость термоэлектрической добротности $Z_a(T)$ для *CdSb*, рассчитанная для двух температур (300 и 400 К) по данным работы [23].

Результаты проведенных исследований показали, что одноосно деформированный *n-Si* является хорошим низкотемпературным термоэлектрически анизотропным материалом. В исследованном диапазоне температур он имеет достаточно высокую термоэлектрическую добротность Z_a , которая существенно возрастает с понижением температуры (за счет роста $\Delta\alpha$ (рис. 4, кривая 3) и удельной проводимости σ (табл. 3)). Анизотропия термоЭДС $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, которой определяется чувствительность анизотропных термоэлементов к градиенту температуры для деформированного *n-Si* в диапазоне температур

85 ÷ 355 К, во много раз превышает значения $\Delta\alpha$, характерные для традиционных термоэлектрически - анизотропных материалов.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы.

1. Исследованы концентрационные и температурные зависимости термоЭДС α_0 , тензотермоЭДС α_∞ в условиях $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$, $X \geq 0.6$ ГПа, анизотропии термоЭДС $\Delta\alpha$ и термоэлектрической добротности Z_a для кристаллов n -Si $\langle P \rangle$. Показано, что, несмотря на большую теплопроводность, которая в n -Si возрастает с понижением температуры, эти кристаллы в упруго деформированном состоянии могут иметь термоэлектрическую добротность, сравнимую с добротностью наиболее часто используемых без приложения деформации термоэлектрически анизотропных материалов.

2. Анизотропия термоЭДС $\Delta\alpha$ упруго деформированного n -Si даже при комнатной температуре значительно превышает анизотропию термоЭДС традиционных термоэлектрически анизотропных материалов, причем, в то время как анизотропия термоЭДС $\Delta\alpha$ и термоэлектрическая добротность Z_a этих материалов с понижением температуры уменьшаются, $\Delta\alpha$ и Z_a деформированного n -Si в случае снижения температуры резко возрастают.

3. Полученные результаты могут быть полезными как при расчетах различных эффектов на основе теории анизотропного рассеяния в широком интервале концентраций, так и для определения температурного интервала, в котором использование анизотропных термоэлементов на основе упруго деформированного n -Si будет более эффективным, чем анизотропных термоэлементов на основе традиционных термоэлектрически анизотропных материалов.

Литература

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, La Forge 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 Alkaline 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. 222 112 (3).
7. Mori M., Shimotsuma Y., Sei T., Sakakura M., Miura K., Usono 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. 035 415 (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 JR Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials. Nature. 2008. V. 451, No. 7175. P. 168 - 171.
 11. Гайдар Г. П. Термоэлектрореобразователи нового поколения: тенденции развития. Научные исследования: перспективы инновационного развития общества и технологий: материалы II Международной научно-практической конференции (20-21 января 2017, г. Киев). Киев, Институт инновационного образования, 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. Анизотропии 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., Клочков 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. Баранский П.И., Гайдар Г.П. Анизотропия термоЭДС увлечения электронов фононами в n-Ge. Термоэлектричество. 2012. № 2. С. 29 - 38.
 22. Гайдар Г.П. Механизмы формирования анизотропии термоэлектрических и термомагнитных явлений в многодолинных полупроводниках. – Физика и химия твердого тела. 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.

Поступила в редакцию 18.07.18

Gaidar G.P.¹, *Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher,*
Baranskii P.I.², *Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor*

¹Institute for Nuclear Research of the NAS of Ukraine,
47, Prospect Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine,
e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua;

²V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine,
45, Prospect Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine

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

The concentration and temperature dependences of the thermo-EMF, tenso-thermo-EMF, thermo-EMF anisotropy and thermoelectric figure of merit of the undeformed and uniaxially elastically deformed nSu crystals were studied. It is found that despite the large thermal conductivity, which is increased in nSu with the temperature decreasing, these crystals (in the elastically deformed state) may have the thermoelectric figure of merit, which is comparable with the figure of merit for the most utilized thermoelectrically anisotropic materials. It is shown that the thermo-EMF anisotropy of the deformed nSu, which determines the sensitivity of anisotropic thermoelement, exceeds $\Delta\alpha$ for the traditional thermoelectrically anisotropic materials on two-three orders of magnitude. Bibl. 23 Figs. 5, Tabls 3.

Keywords: silicon, uniaxial elastic deformation, thermoelectromotive force (thermo-EMF), tenso-thermo-EMF, thermo-EMF anisotropy, thermoelectric figure of merit.

References

1. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N (2012). Termoelektrichestvo. T. IV. Funktsionalno-gradientnyye termoelektricheskie materialy [Thermoelectricity. T. IV. Functional-gradient 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 TJ, Liu YQ, Zhao XB (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., Uono 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 JR (2008). Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials. *Nature*, 451, 7175, 168 - 171.
11. Gaidar G.P. (2017). Termoelektroobrazovateli 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 dragging]. *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 silnoy odnoosnoy uprugoy 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]. *Termoelektryka - Journal of Thermoelectricity*, 2, 29 - 38.
22. Gaidar G.P. (2013). Mekhanizmy formuvannia anizotropii termoelektrychnykh i termomagnitnykh yavlyshch u bahatodolynnykh napivprovodnykakh [Mechanisms of the Anisotropy Formation of Thermoelectric and Thermomagnetic Phenomena in the Multivalley

Semiconductors]. *Fizyka i Khimiia tverdogo 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 18.07.18