УДК 621.315.55

© 1998 р. П.М. Горлей, М.Г. Рождественська, А.І. Скицько, Л.С. Солончук

Чернівецький державний університет ім.Ю.Федьковича, Чернівці

ТЕМПЕРАТУРНА ТА КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕПЛОВИХ ХАРАКТЕРИСТИК НОСІЇВ У ТЕЛУРІ

У роботі з врахуванням анізотропії та непараболічності законів дисперсії електронів і дірок досліджено температурну та концентраційну залежності теплоємності та ентропії носіїв у телурі. Показано, що при низьких температурах величини зазначених теплових характеристик носіїв суттєво залежать від концентрації легуючої домішки, а при високих температурах – вклад у теплоємність і ентропію електронів стає більшим за вклад основних носіїв (дірок).

Temperature and concentration dependencies of carrier's heat capacity and entropy in tellurium were calculated taking into account anisotropy and nonparabolicity of electrons and holes dispersion laws. It was shown, that at low temperatures the value of above mentioned heat characteristics significantly depends on alloying impurity concentration; on the other hand at high temperatures the contribution of electrons becomes greater then contribution of main carriers (holes).

У даний час на основі анізотропних напівпровідників створюються різного типу прилади, робочий режим яких визначається тепловими характеристиками матеріалів [1]. Значний інтерес у даному відношенні має вивчення теплових властивостей діркового телуру, який володіє специфічними особливостями і є основою для отримання більш складних напівпровідникових сполук і твердих розчинів [2,3]. Відомо, що одними з найважливіших теплових характеристик матеріалу є його ентропія та теплоємність, теоретичне та експериментальне дослідження яких представляє собою складну задачу [4]. При цьому слід зауважити, що існує дуже мало теоретичних робіт, в яких би детально аналізувалася температурна залежність теплових характеристик носіїв з врахуванням особливостей законів дисперсії їх енергії та зонної структури матеріалу (див., наприклад, [5,6]). Що ж стосується напівпровідників з анізотропним і непараболічним енергетичним спектром носіїв та складною структурою енергетичних зон, то нам взагалі не відомо досліджень, в яких би розглядалася подібна задача.

Частковому вирішенню цієї проблеми присвячена дана робота. В якості модельного матеріалу, як уже зазначалося, вибрано дірковий телур, для якого достеменно визначена зонна структура та параметри енергетичних спектрів носіїв. У роботі, що є продовженням досліджень термодинамічних характеристик носіїв у телурі [6], враховуються реальні закони дисперсії енергії дірок верхньої валентної зони та електронів двох нижніх двічі вироджених зон провідності [3].

Згідно з визначенням [7], у випадку невиродженої статистики носіїв середня енергія електронів (E_{1n} і E_{2n}) і дірок (E_p) телуру може бути представлена наступним чином:

а) електрони нижньої зони провідності

$$E_{1n} = e^{\frac{\mu - E_g}{k_0 T}} \int_0^\infty E' e^{\frac{-E'}{k_0 T}} N_{1n}(E') dE' + E_g n_{1\,\text{нев}}, \quad (1)$$

б) електрони верхньої зони провідності

$$E_{2n} = e^{\frac{\mu - E_g - E_0}{k_0 T}} \int_0^\infty E' e^{\frac{-E'}{k_0 T}} N_{2n}(E') dE' + \left(E_g + E_0\right) \cdot n_{2\,\text{нев}}, \quad (2)$$

в) дірки верхньої валентної зони

$$E_p = e^{-\frac{\mu}{k_0 T}} \int_0^\infty E \cdot e^{-\frac{E}{k_0 T}} N_p(E) dE, \quad (3)$$

де E - енергія носія заряду; $N_{1n}(E)$, $N_{2n}(E)$ і $N_p(E)$ - густини станів електронів і дірок, вирази для яких, а також концентрацій електронів $n_{1\text{нев}}$ і $n_{2\text{нев}}$, приведено у [6]; μ - хімпотенціал, E_g - ширина забороненої зони, E_0 - зонний па-

раметр телуру, $E' = E(\vec{k}) - E_g$, а зміст інших позначень є загальноприйнятим.

З (1) та (2) видно, що величина середньої енергії електронів, крім стандартного першого доданку, залежить також від добутку ширини енергетичної щілини між валентною зоною та зоною провідності на концентрацію носіїв у даній зоні. Це означає, що у відповідності з [4,8] теплові характеристики електронів і дірок у телурі в значній мірі залежать від особливостей температурної залежності енергетичної щілини у цьому напівпровіднику [3].

Розглянемо модель одного повністю іонізованого акцепторного рівня з концентрацією домішок N_a з врахуванням особливостей дисперсійних співвідношень енергії носіїв і температурної залежності ширини забороненої зони телуру [3]. Значення хімпотенціалу для такого наближення приведено у [6]. Слід зауважити, що ускладнення структури домішкової підсистеми, наприклад, до двохрівневої моделі акцепторних станів в області високих температур, які представляють найбільший інтерес у даній роботі, незначним чином впливає на величину хімпотенціала, отриману в однорівневому наближенні [6].

Використовуючи формули для густин станів і концентрацій електронів і дірок [6], легко за допомогою (1)-(3) отримати вирази складових середньої енергії носіїв у телурі. На базі останніх з врахуванням термодинамічного співвідношення між середньою енергією і теплоємністю при постійному об'ємі C_v носіїв [4]:

$$Cv = \frac{dE_i}{dT}\Big|_{V=\text{const}}, \qquad (i = 1n, 2n, p) \quad (4)$$

знайдемо:

а) електрони нижньої зони провідності

$$Cv_{1n} = \frac{1}{k_0 T^2}\{A_{1n}B_{1n} + C_{1n} + \\ + E_g(A_{1n}\cdot n_{1\text{нев}} + B_{1n})\}E_g{}'\cdot n_{1\text{нев}}, \quad (5)$$

б) електрони верхньої зони провідності

$$Cv_{1n} = \frac{1}{k_0 T^2}\{A_{1n}B_{1n} + C_{1n} + \\ + E_g(A_{1n}\cdot n_{1\text{нев}} + B_{1n})\}E_g{}'\cdot n_{1\text{нев}}, \quad (6)$$

в) дірки верхньої валентної зони

$$C_{vp} = e^{-\frac{\mu}{k_0 T}}\frac{\Delta_2}{2\pi^2 BS}\cdot\left\{k^2 T\left[IIpp - \left(\frac{bp}{2}\right)^3 IIp\right] + \right. \\ + \left[e^{-\frac{\mu}{k_0 T}}\cdot\left(\frac{\mu - \mu'\cdot T}{k_0 T^2}\right) + \frac{L^2\cdot E_g{}'}{B\cdot E_g{}^2}\right]\times \\ \left.\times\cdot(k_0 T)^2\left[Ipp - \left(\frac{bp}{2}\right)^2 Ip\right]\right\}. \quad (7)$$

Позначення, які використані у формулах (5)-(7), наведені у Додатку.

Представимо результуючу теплоємність носіїв у вигляді:

$$Cv = Cv_{1n} + Cv_{2n} + Cv_p. \quad (8)$$

Формули (5)-(8) дають можливість розраховувати концентраційну (від величини *Na*) та температурну залежності як складових, так і сумарної теплоємностей носіїв у телурі.

На рис.1, зокрема, представлені у напівлогарифмічному масштабі залежності Cv_{1n}, Cv_{2n}, Cv_p та Cv від температури. Видно, що в області домішкової провідності (T<190 К) результуюча теплоємність Cv (крива 4) практично співпадає з дірковою складовою (крива 1). Це пояснюється тим, що у даному температурному інтервалі концентрація дірок значно більша за сумарну концентрацію електронів [6]. Із зростанням температури співвідношення між внесками електронів та дірок у загальну теплоємність змінюється і, як це слідує із рис.1, уже при T>250К вклад неосновних носіїв у величину Cv стає домінуючим. Слід зауважити, що при цьому концентрація дірок залишається більшою за концентрацію електронів [6]. Така ситуація, на нашу думку, обумовлена наступними причинами: швидшим зростанням концентрації електронів із збільшенням температури, більшою величиною теплової ефективної маси електронів [9] у порівнянні з відповідною масою дірок та своєрідністю температурної залежності ширини забороненої зони телуру [3].

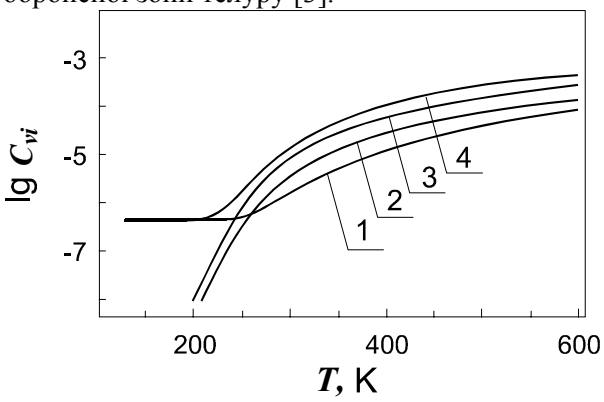

Рис.1. Температурна залежність теплоємності (кал/(К·моль)) носіїв у телурі при N_a=5·10^{21} м$^{-3}$: C_{vp} (1), C_{v2n} (2), C_{v1n} (3), C_v (4).

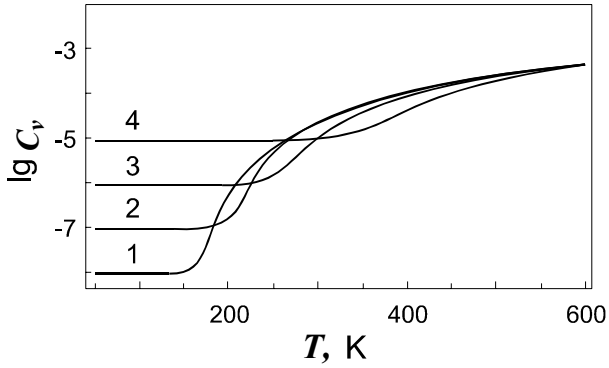

Рис.2. Залежність сумарної теплоємності (кал/(К·моль)) носіїв у телурі від температури при різних значеннях N_a: N_a=1·10^{20} м$^{-3}$ (1), N_a=1·10^{21} м$^{-3}$ (2), N_a=1·10^{22} м$^{-3}$ (3), N_a=1·10^{23} м$^{-3}$ (4).

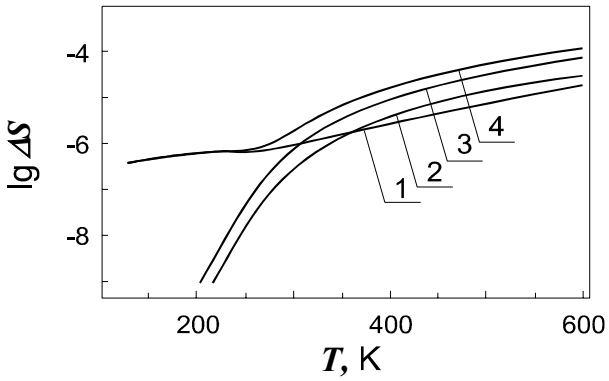

Рис.3. Температурна залежність ентропії (кал/(К·моль)) носіїв у телурі при N_a=5·10^{21}м$^{-3}$: ΔS_{vp} (1), ΔS_{v2n} (2), ΔS_{v1n} (3), ΔS_v (4).

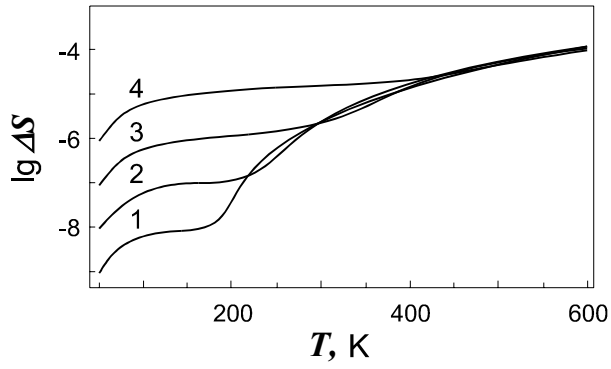

Рис. 4. Залежність сумарної ентропії (кал/(К·моль)) носіїв у телурі від температури при різних значеннях N_a: N_a=1·10^{20} м$^{-3}$ (1), N_a=1·10^{21} м$^{-3}$ (2), N_a=1·10^{22} м$^{-3}$ (3), N_a=1·10^{23} м$^{-3}$ (4).

Необхідно відзначити, що в області біполярної провідності (T>200K) температурний хід кривої $Cv(T)$ (рис.1) якісно відповідає температурній залежності теплоємності носіїв у германії [4].

На рис.2 також у напівлогарифмічному масштабі представлена родина кривих $C_v(T)$, які розраховані для різних концентрацій акцепторної домішки N_a. Видно, що в області домішкової провідності значення молярної теплоємності носіїв суттєво залежать від величини концентрації акцепторних домішок у телурі. З підвищенням температури ця залежність значно зменшується, так що при T>500K теплоємність носіїв стає практично незалежною від концентрації легуючої домішки.

Слід також зауважити, що в усьому досліджуваному інтервалі температур значення молярної теплоємності носіїв більш ніж на три порядки менші за відповідні величини теплоємності кристалічної гратки [10,11]. Даний результат відповідає загальноприйнятій концепції [4] і дає змогу не враховувати теплоємності носіїв заряду при поясненні експериментальних результатів з досліджень теплоємності телуру [10,11].

При відомій теплоємності носіїв при постійному об'ємі ентропія як міра дисипації енергії може бути розрахована за наступним термодинамічним співвідношенням:

$$\Delta S = S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_v}{T} dT \,. \qquad (9)$$

На рис.3 приведена температурна залежність складових ентропії носіїв у телурі при фіксованому значенні концентрації акцепторів. Видно, що в усій області досліджуваних температур приріст ентропії збільшується, що є свідченням незворотності процесів. Важливо, що при цьому ентропія не досягає екстремального значення, що свідчить про недосяжність рівноважного стану носіями.

При низьких температурах, подібно до теплоємності, приріст ентропії дірок є превалюючим у порівнянні з приростом ентропії неосновних носіїв. Характерно, що для всіх температур зміни теплоємності та ентропії електронів нижньої зони провідності є більшими, ніж для електронів верхньої зони провідності, що обумовлено різницею їх концентрацій [6].

Приведені на рис.4 результати засвідчують, що при довільних концентраціях легуючої домішки в залежності від характеру приросту загальної ентропії носіїв досліджуваний температурний інтервал можна розділити на три ділянки:

1. T≤100K, коли відбувається значна зміна загальної ентропії носіїв;
2. 100K<T<(170÷400)K – в залежності від концентрації легуючої домішки, коли приріст ентропії є незначним: при цьому криві температурної залежності ΔS для різних кон-

центрацій акцепторів майже паралельні між собою;

3. при температурах, що перевищують другий інтервал, коли приріст ентропії є досить суттєвим, але за величиною менший, ніж у першому інтервалі.

Це означає, що в залежності від значень температури процес дисипації енергії носіями відбувається з різною інтенсивністю.

Дослідження також показали, що характер температурних і концентраційних залежностей теплоємності та ентропії носіїв у телурі не визначаються особливостями температурної залежності ширини забороненої зони та інших зонних параметрів цього матеріалу [3], а тільки співвідношеннями між цими параметрами.

ДОДАТОК

Вирази для коефіцієнтів, які входять до формул (4)-(6):

$$A_{1n} = E_g - E_g'T + \mu'T - \mu;$$

$$A_{2n} = E_g + E_0 - E_g'T + \mu'T - \mu;$$

$$B_{1n} = \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_0T}\right)\cdot I_{1e} =$$

$$= \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_0T}\right)\int_0^\infty E\cdot\exp\left(\frac{-E}{k_0T}\right)\cdot N_{1n}(E)dE;$$

$$C_{1n} = \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_0T}\right)\cdot I_{1ee} =$$

$$= \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_0T}\right)\int_0^\infty E^2\cdot\exp\left(\frac{-E}{k_0T}\right)\cdot N_{1n}(E)dE;$$

$$B_{2n}=\exp\left(\frac{\mu-E_g-E_{0n}}{k_0T}\right)I_{2e}=$$

$$=\exp\left(\frac{\mu-E_g-E_{0n}}{k_0T}\right)\int_0^\infty E\cdot\exp\left(\frac{-E}{k_0T}\right)\cdot N_{2n}(E)dE;$$

$$C_{2n}=\exp\left(\frac{\mu-E_g-E_{0n}}{k_0T}\right)\cdot I_{2ee}=$$

$$=\exp\left(\frac{\mu-E_g-E_{0n}}{k_0T}\right)\int_0^\infty E^2\cdot\exp\left(\frac{-E}{k_0T}\right)\cdot N_2(E)dE;$$

$$Ipp = \int_0^\infty E\cdot\exp\left(\frac{-E}{k_0T}\right)\times$$

$$\times\sqrt{\left[\frac{1}{\xi}+\left(\frac{1}{\xi}-1\right)\sqrt{\frac{E}{E_{0p}}}\right]^2-1}\,dE;$$

$$Ip = \int_0^{E_{0p}} E\cdot\exp\left(\frac{-E}{k_0T}\right)\times$$

$$\times\sqrt{\left[\frac{1}{\xi}-\left(\frac{1}{\xi}-1\right)\sqrt{\frac{E}{E_{0p}}}\right]^2-1}\,dE;$$

$$I\,Ipp = \int_0^\infty E^2\cdot\exp\left(\frac{-E}{k_0T}\right)\times$$

$$\times\sqrt{\left[\frac{1}{\xi}+\left(\frac{1}{\xi}-1\right)\sqrt{\frac{E}{E_{0p}}}\right]^2-1}\,dE;$$

$$I\,Ip = \int_0^{E_{0p}} E^2\cdot\exp\left(\frac{-E}{k_0T}\right)\times$$

$$\times\sqrt{\left[\frac{1}{\xi}-\left(\frac{1}{\xi}-1\right)\sqrt{\frac{E}{E_{0p}}}\right]^2-1}\,dE,$$

а L^2 та B - зонні параметри телуру. Інтеграли I_{1e}, I_{1ee}, I_{2e}, I_{2ee}, I_{pp}, I_p, II_{pp}, II_p розраховувались чисельними методами .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Анатычук Л.И.* Термоэлементы и термоэлектрические устройства. - Киев: Наук. думка, 1979.
2. *Чижиков Д.М., Счастливый В.П.* Теллур и теллуриды. - М.: Наука, 1966.
3. *Горлей П.Н., Радченко В.С., Шендеровский В.А.* Процессы переноса в теллуре. - Киев: Наук. думка, 1987.
4. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. - М.: Наука, 1978.
5. *Тимочко Б.М.* Термодинамические и магнитные свойства электронного газа в узких энергетических зонах: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. - Черновцы, 1975.
6. *Рождественська М.Г.* Термодинамічні характеристики електронів та дірок у телурі // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 32: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1998. - С.22-27.
7. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. - М.: Мир, 1975.
8. *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. - М.: Наука, 1968.
9. *Крэкнелл А., Уонг К.* Поверхность Ферми. - М.: Атомиздат, 1978.
10. *De Sorbo W.* Concerning the low temperature specific heat of tellurium // J. Chem. Phys. - 1953. - **21**, № 4. - P.764-765.
11. *Kothari L.C., Tewary V.K.* Calculations on the low-temperature specific heat of selenium and tellurium // J. Chem. Phys. - 1963. - **38**, № 2. - P.417-419.