

Баранский П.И.<sup>1</sup>, Гайдар Г.П.<sup>2</sup>



Баранский П.И.

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины,  
просп. Науки, 45, Киев, 03028, Украина;

<sup>2</sup>Институт ядерных исследований НАН Украины,  
просп. Науки, 47, Киев, 03680, Украина



Гайдар Г.П.

**АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ МНОГОДОЛИННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНИХ  
НАПРАВЛЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

*Проведен анализ электронных процессов, которые развиваются в многодолинных полупроводниках кубической симметрии под влиянием одноосной упругой деформации и магнитного (неквантующего) поля произвольной напряженности. Исследованы связи, существующие между анизотропией термоЭДС  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  и параметрами анизотропии термоЭДС увлечения электронов фононами  $M = \alpha_{\parallel}^{\phi}/\alpha_{\perp}^{\phi}$ , и анизотропии подвижности  $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$  в отдельно взятом изоэнергетическом эллипсоиде, а также изменениями удельного сопротивления  $\Delta\rho$  в поле направленного давления или во внешнем магнитном поле.*

**Ключевые слова:** многодолинные полупроводники, кинетические явления, анизотропия рассеяния, электрические и магнитные поля, направленная упругая деформация.

*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.

## Введение

Применение термоэлектричества и повышение его роли в метрологии и энергетике связано с созданием термоэлектрических материалов с максимально высокими значениями термоэффективности  $ZT$ . В частности, уже синтезированы полупроводники, применяемые в качестве ветвей термопар, с термоэффективностью  $ZT \geq 1$  [1, 2]. Определенные успехи достигнуты также и в теории термоэлектрических явлений, хотя для анизотропных полупроводников некубической симметрии она развита недостаточно. Для таких полупроводников еще не найдены предельные значения термоэффективности, не определено также влияние структурных особенностей на их термоэлектрические свойства.

Электрофизические свойства полупроводников в значительной степени зависят не только

от анизотропии на микроуровне (анизотропии закона дисперсии и механизмов рассеяния носителей тока на фононах и примесных центрах, фононов на фононах и т.п.), но и от анизотропии на макроуровне, то есть, от естественной (или наведенной, например, при помощи направленной упругой деформации) анизотропии всего кристалла.

До разработки теории анизотропного рассеяния практически не было обоснованного и последовательно проведенного анализа следствий трансформации анизотропии микроуровня на макроуровень под влиянием внешних воздействий на кристалл.

Целью данной работы является проведение последовательного анализа влияния как внутренних характеристик (структурных и анизотропных особенностей) кристаллов, так и внешних воздействий на их термоэлектрические и термомагнитные свойства. Акцентируется внимание на механизмы формирования и способы выявления макроскопической анизотропии термоэлектрических свойств многодолинных полупроводников кубической симметрии под влиянием внешних направленных воздействий.

### Термоэлектрические явления в полупроводниках

В полупроводниках с анизотропным энергетическим спектром носителей тока кинетические коэффициенты в общем случае имеют тензорный характер. В частности коэффициент термоЭДС  $\alpha$  в анизотропном полупроводнике является тензором второго ранга ( $\hat{\alpha}$ ). В отличие от тензоров  $\hat{\sigma}$ ,  $\hat{\rho}$  и  $\hat{\chi}$ , тензор термоЭДС является несимметричным. Рассмотрим подробнее свойства и особенности тензора  $\hat{\alpha}$  в полупроводниках, а также физические факторы, которые его определяют.

Тензорным характером  $\hat{\alpha}$  обусловлена, прежде всего, анизотропия термоЭДС. Первопричиной всех особенностей термоэлектрических явлений, в том числе и возникновения анизотропии термоЭДС, является, бесспорно, вид зависимости энергии носителя тока  $\mathcal{E}$  от квазиимпульса  $\vec{p}$ , то есть вид закона дисперсии  $\mathcal{E}(\vec{p})$ . Влияние же вида зависимости  $\mathcal{E}(\vec{p})$  на свойства тензора  $\hat{\alpha}$  определяется суперпозицией внутренних и внешних (по отношению к полупроводнику) условий, которыми, в сущности, и обеспечивается трансформация или общее проявление анизотропий на микро- и макроуровнях. Анализируя эти условия, можно прийти к выводу, что в каждом конкретном случае анизотропия термоЭДС возникает только при выполнении ряда условий.

1. Предположим, что мы имеем однодолинный полупроводник и в переносе заряда принимают участие носители одного сорта. Рассеяние носителей тока будем считать почти изотропным. Выражение для коэффициента термоЭДС в этом случае имеет вид [2]:

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

где  $\tau(\mathcal{E})$  – время релаксации,  $\xi_0/kT$  – приведенный химический потенциал. Из (1) следует, что в том случае, когда, например, степень непараболичности зависимости энергии от квазиимпульса хотя бы для двух различных направлений разная (а, следовательно, и энергетические зависимости компонент скорости  $v$  носителей тока для этих направлений отличаются), возможно возникновение анизотропии термоЭДС.

2. Пусть в полупроводнике есть два сорта носителей тока и хотя бы один (например, электроны) из которых характеризуется анизотропной эффективной массой. Можно показать [3], что при таком условии возникает анизотропия термоЭДС

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

где  $\alpha_p$  и  $\alpha_n$  – соответственно коэффициенты термоЭДС дырок и электронов,  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$  – компоненты тензора электропроводности электронов,  $\sigma$  – электропроводность дырок.

3. Предположим, что энергетический спектр носителей тока одного сорта в однодолинном полупроводнике анизотропный, причем

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

Здесь  $m_1$  и  $m_3$  – соответственно поперечная и продольная эффективные массы носителей в изоэнергетическом эллипсоиде;  $p_1$  и  $p_2$  ( $p_1 = p_2$ ) – компоненты импульсов в поперечном сечении эллипсоида, а  $p_3$  – в продольном. Если предположить, что  $m_3 > m_1$ , то изоэнергетическая поверхность в этом случае будет иметь вид вытянутого эллипсоида вращения. Анизотропией эффективной массы обусловлена в общем случае анизотропия рассеяния [4], причем симметрия тензора дифференциальной подвижности соответствует симметрии энергетического минимума. Пусть при наличии одного или нескольких механизмов рассеяния зависимость  $\hat{\mu}(x)$  (тензора времени релаксации) от приведенной энергии носителей тока  $x = \mathcal{E}/kT$  может записываться в виде

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

где  $f_{\perp}(x)$  и  $f_{\parallel}(x)$  – некоторые функции  $x$ , эффективных масс и других параметров полупроводника. Тогда для невырожденного полупроводника

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

где угловыми скобками в (5) обозначено общепринятое усреднение по энергии, а

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

имеет смысл коэффициента термоЭДС группы электронов с энергией  $\mathcal{E}$ .

Отметим, что при степенной энергетической зависимости  $\hat{\mu}(x)$  и при  $f_{\perp} = f_{\parallel} = 1$  анизотропия термоЭДС исчезает. Для более сложного, чем выражен формулой (3), энергетического спектра носителей тока (например, кейновского) симметрия тензора  $\hat{\alpha}$  снижается.

4. Предположим, что условия предыдущего пункта выполнены, но температура кристалла значительно ниже температуры Дебая. В этом случае (при наличии градиента температуры  $\nabla T$ ) весьма существенным будет эффект увлечения носителей тока длинноволновыми фононами. Из

кинетической теории следует, что в этих условиях даже в случае степенной зависимости  $\hat{\mu}$  от  $x$ , компоненты тензора термоЭДС увлечения электронов фононами не равны между собой и определяются выражениями [5]

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

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

Поскольку при увлечении электронов длинноволновыми фононами параметр анизотропии термоЭДС увлечения  $M = \alpha_{\parallel}^{\phi}(x)/\alpha_{\perp}^{\phi}(x) \sim m_3/m_1$  ( $m_3/m_1$  – отношение эффективных масс носителей тока вдоль главных осей изоэнергетического эллипсоида), его численное значение может достигать значительных величин (например, в *n-Ge*  $M = 9.7$ ).

5. Рассмотрим многодолинный полупроводник с  $S$  долинами в зоне Бриллюэна, в каждой из которых закон дисперсии определяется выражением (3). В этом случае минимумы энергии в кристалле кубической симметрии будут размещаться на осях 3-го или 4-го порядков, причем все долины энергетически эквивалентны. Слагая токи в каждой долине, описываемые обобщенным законом электропроводности

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

где  $\hat{\sigma}^{(k)}$  и  $\hat{\alpha}^{(k)}$  – тензоры удельной электропроводности и термоЭДС в  $k$ -й долине соответственно, а  $\xi$  – электрохимпотенциал, можно убедиться, что вследствие кубической симметрии все кинетические тензоры вырождаются в скаляры. Поэтому не только термоЭДС, но и удельная электропроводность в кубическом полупроводнике – изотропны.

Ситуация будет совсем иной, если в кубическом многодолинном полупроводнике снять вырождение изоэнергетических эллипсоидов по энергии, например, с помощью одноосной упругой деформации (ОУД). Считая, что единственным следствием влияния ОУД будет перераспределение электронов между долинами, неэквивалентность последних удобно характеризовать относительным числом электронов  $n_k = N_k/N$  в  $k$ -й долине деформированного полупроводника, где  $N_k$  – абсолютное число электронов в  $k$ -й долине деформированного полупроводника, а  $N = SN_0$  – общее число электронов в  $S$  долинах ( $N_0$  – число электронов в одной долине недеформированного кристалла). В результате сложения токов по долинам тензоры

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

характеризующие одноосно деформированный кристалл, в скаляры уже не вырождаются, а становятся пропорциональными или тензору

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

(тензор  $\hat{C}$  – фононная часть тензора  $\hat{b}$ ), или тензору  $\hat{C}$  и тензору

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

(тензор  $\hat{C}$  – электронная часть тензора  $\hat{b}$ ).

Тензор  $\hat{Q}^{(k)}$  в (11) и (12) геометрического происхождения, поскольку его компоненты задаются равенством

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

где  $g_{i3}^{(k)}$  – элемент матрицы перехода от системы координат, связанной с главными осями  $k$ -го эллипсоида масс, к расчетной системе координат. Поскольку в деформированном кристалле  $\hat{\sigma}$  (или  $\hat{\rho}$ ) и  $\hat{b}$  являются тензорами, то и коэффициент термоЭДС должен проявлять тензорные свойства, а именно:

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

Остановимся подробнее на анализе анизотропии термоЭДС в одноосно деформированном германии и кремнии  $n$ -типа. Разместим ось деформации в плоскость  $(1\bar{1}0)$ , а ориентацию ее будем задавать углом  $\gamma$ , который удобно отсчитывать (в этой же плоскости  $(1\bar{1}0)$ ) от направления  $[00\bar{1}]$  в сторону оси деформации.

В области температур, где увлечение электронов фононами незначительно, возникает анизотропия электронной термоЭДС, что существенным образом зависит от величины механического напряжения  $X$  и угла деформации  $\gamma$ . На рис. 1 ( $n$ -Ge) и рис. 2 ( $n$ -Si) приводятся зависимости анизотропии электронной (диффузионной) термоЭДС от угла деформации.

Анизотропия электронной термоЭДС в  $n$ -Ge достигает максимального значения при деформации кристаллов вдоль объемной диагонали  $\langle 111 \rangle$ , а в  $n$ -Si – при деформации вдоль ребра куба  $\langle 100 \rangle$  за счет промежуточных значений  $X$ . Можно показать, что для указанных ориентаций оси деформации в  $n$ -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

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

где  $n_1$  – относительное число электронов в долине, размещенной вдоль оси деформации,  $n_2$  – в каждой из долин, размещенных под углом к оси деформации;  $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$  – параметр анизотропии подвижности.

Из формул (15) и (16) видно, что: а) анизотропия электронной термоЭДС в одноосно деформированных многодолинных полупроводниках (то есть, анизотропия электронной термоЭДС на макроуровне) обусловлена исключительно анизотропией подвижности на микроуровне (то есть, в отдельно взятом изоэнергетическом эллипсоиде); б) величина анизотропии

термоЭДС  $\Delta\alpha^e$  превращается в ноль в *n-Ge* и в *n-Si* как при отсутствии деформации ( $n_1 = n_2$ ), так и при наличии сильной деформации, при которой достигается полное перераспределение электронов в один эллипсоид ( $n_1 = 0$  или  $n_2 = 0$ ).

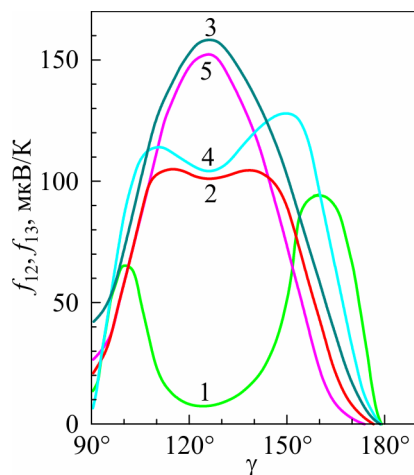


Рис. 1. Зависимости разности диагональных компонент тензора  $\hat{\alpha}$  от угла деформации в *n-Ge* ( $\alpha_{11} - \alpha_{22} = f_{12}$  и  $\alpha_{11} - \alpha_{33} = f_{13}$ ) при  $T = 300$  К.  $f_{13}$ , X (ГПа): 1 – 2; 3 – 0.7; 4 – 1.2.  $f_{12}$ , X (ГПа): 2 – 1.2; 5 – 0.7.

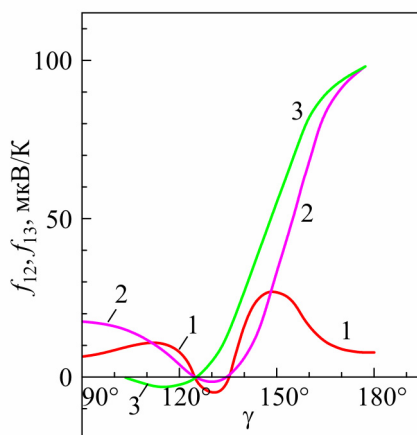


Рис. 2. Угловые зависимости разности диагональных компонент  $\alpha_{11} - \alpha_{22} = f_{12}$  и  $\alpha_{11} - \alpha_{33} = f_{13}$  тензора  $\hat{\alpha}(X)$  в *n-Si* при  $T = 300$  К.  $f_{12}$ , X (ГПа): 1 – 2; 2 – 0.7.  $f_{13}$ , X (ГПа): 3 – 0.7.

Максимальное значение анизотропии термоЭДС увлечения наблюдается при деформации *n-Ge* вдоль  $\langle 111 \rangle$  и *n-Si* вдоль  $\langle 001 \rangle$  (как и в случае электронной составляющей), а изменение  $\Delta\alpha^\phi$  при деформации в принципе отличается от аналогичных зависимостей для  $\Delta\alpha^e$ , что непосредственно вытекает из сравнения формул (15) и (16) с соотношениями (17) и (18) (где  $\alpha_0^\phi$  – фоновая составляющая термоЭДС в недеформированном кристалле).

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

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

Причиной анизотропии термоЭДС увлечения в этом случае (см. (17) и (18)) является не только термоЭДС увлечения в каждой из долин, но и вызванная деформацией неэквивалентность последних.

Характерной особенностью анизотропии фононной составляющей термоЭДС  $\Delta\alpha^\phi$  является то, что с увеличением механического напряжения сжатия  $X$  кристалла она (в отличие от  $\Delta\alpha^\epsilon$ ) только возрастает и при довольно высоких значениях  $X$  выходит на насыщение, тогда как  $\Delta\alpha^\epsilon(X)$ , пройдя максимум, при дальнейшем росте  $X$  стремится к нулю.

В условиях, при которых в анизотропию термоЭДС полупроводника с нарушенной кубической симметрией (за счет ОУД) вносит свой вклад неэквивалентность долин (в которых энергетический спектр анизотропный и при отсутствии деформации), эта же неэквивалентность долин приводит к анизотропии  $\hat{\rho}$ , причем связь между тензорами  $\hat{\alpha}^\phi$  и  $\hat{\rho}$ , как показали надежно обоснованные расчеты, можно представить в виде

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

Из этой формулы следует линейная зависимость недиагональных компонент тензоров  $\hat{\alpha}$  и  $\hat{\rho}$ , причем при довольно больших  $X$  ( $X \geq 0.6$  ГПа) электронная часть недиагональных компонент превращается в ноль. Поэтому соотношение (19) позволяет также экспериментально определить параметр  $M$ .

Из формулы (19) следуют два нетривиальных и практически полезных следствия. Во-первых, видно, что относительные изменения  $\Delta\alpha^\phi/\Delta\alpha_0^\phi$  и  $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ , индуцированные ОУД, связаны между собой предельно простым соотношением

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

что дает возможность по измеренным значениям  $\Delta\alpha^\phi/\Delta\alpha_0^\phi$  и  $\Delta\rho/\Delta\rho_0$  определять величину  $M$  (при известном  $K$ ). Во-вторых, из формулы (19) можно получить (при известных  $K$  и  $M$ ) анизотропию термоЭДС увлечения  $\Delta\alpha^\phi/\Delta\alpha_0^\phi$  из значения анизотропии удельного сопротивления  $\Delta\rho/\Delta\rho_0$  для того же кристалла.

Отметим, что  $\Delta\alpha^\phi$  и  $\Delta\rho$  в (20) соответствуют разности диагональных компонент, поскольку при экспериментальных исследованиях тензоров  $\hat{\alpha}^\phi(X; \gamma)$  и  $\hat{\rho}(X; \gamma)$  обычно ограничиваются наиболее характерными ориентациями оси деформации, обеспечивающими при больших  $X$  реализацию одно- или двудолинной модели. В  $n$ -Ge таким ориентациям соответствуют  $\gamma = \delta$  (однодолинная модель) и  $\gamma = 90^\circ$  (двудолинная модель), а в  $n$ -Si –  $\gamma = 0$  и  $\gamma = 90^\circ$  соответственно. Здесь  $\delta$  – угол, определяющий направление оси деформации вдоль объемной диагонали куба, когда  $\text{tg } \delta = \sqrt{2}$ . При  $\gamma < \delta$  угол  $\delta$  находится между направлениями  $[00\bar{1}]$  и  $[\bar{1}\bar{1}1]$ .

На рис. 3 приведены угловые зависимости компонент тензора  $\hat{\alpha}$ , рассчитанные и экспериментально измеренные для кристаллов *n-Ge* при  $X = 1$  ГПа и  $T = 85$  К, а на рис. 4 представлена угловая зависимость пьезотермоЭДС увлечения  $\alpha_{11} = f(\gamma)$ , найденная для кристаллов *n-Si* при  $X = 0.8$  ГПа и  $T = 85$  К. Результаты, приведенные на этих рисунках, свидетельствуют о хорошем согласовании теории с экспериментом. Необходимо обратить внимание на величину термоЭДС и ее анизотропию в деформированном кремнии, которая на два-три порядка превышает соответствующие значения для других материалов.

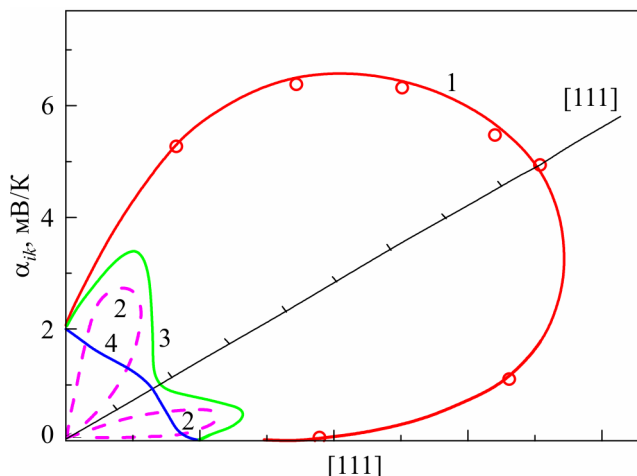


Рис. 3. Угловые зависимости компонент тензора  $\hat{\alpha}$  в плоскости  $(1\bar{1}0)$  для *n-Ge* с  $n_e = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при  $X = 1$  ГПа и  $T = 85$  К. 1 –  $\alpha_{11}$ , 2 –  $\alpha_{21}$ , 3 –  $\alpha_{22}$ , 4 –  $\alpha_{33}$ .  
 ○ – экспериментальные данные, сплошные и штриховые линии – результаты расчетов.

Для использования анизотропных характеристик многодолинных полупроводников на микроуровне, для описания анизотропии на макроуровне решающее значение имеют не только детальные исследования механизмов возникновения анизотропии термоЭДС в рамках микро-теории, но и выявление свойства трансформации и суммарного проявления анизотропий, которые возникают на разных уровнях, в зависимости от симметрии кристалла и ее изменения под влиянием внешних факторов, имеющих заданную осевую ориентацию ( $X$ ,  $H$  и др.).

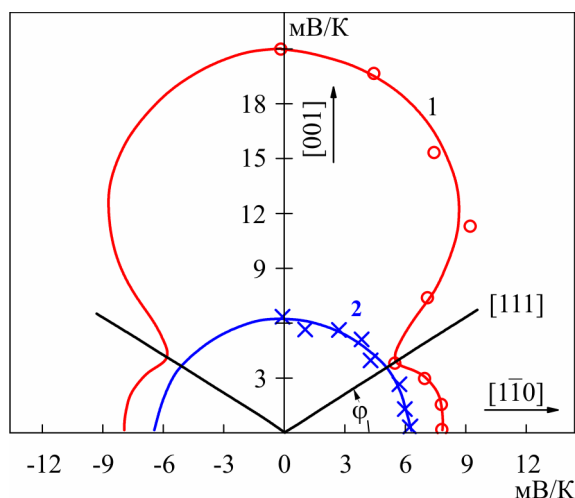


Рис. 4. Угловые зависимости пьезотермоЭДС увлечения  $\alpha_{11} = f(\gamma)$ , измеренные на деформированных (при  $X = 0.8$  ГПа – зависимость 1) и недеформированных ( $X = 0$  – зависимость 2) кристаллах *n-Si* с  $n_e = 6.55 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 85$  К; ○, × – экспериментальные результаты.



На рис. 5 представлены результаты измерений  $\alpha_{ik}^{\phi} / \alpha_0^{\phi}$  и  $\rho_{ik} / \rho_0$  в зависимости от  $X$ , полностью подтверждающие формулу (19).

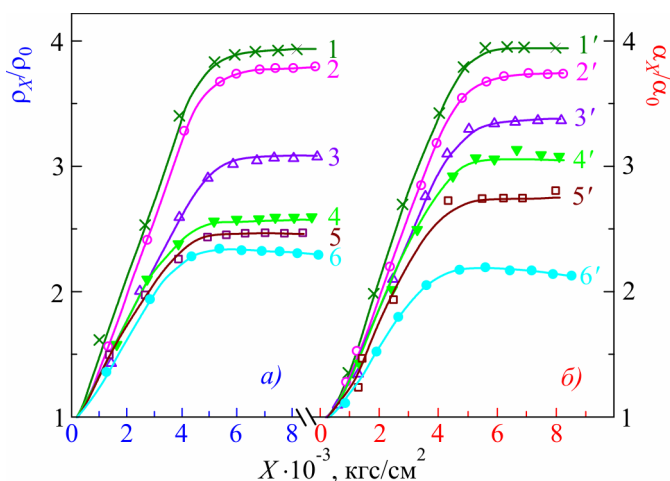


Рис. 5. Зависимости  $\rho_{11}/\rho_0$  (зависимости 1 – 6) и  $\alpha_{11}/\alpha_0$  (зависимости 1' – 6') при  $T = 85$  К от величины  $\vec{X} \parallel \vec{J}, \nabla T \parallel [001]$  для кристаллов  $n$ -Si с различной концентрацией электронов  $n_e, \text{см}^{-3}$ : 1 –  $1.9 \cdot 10^{13}$ , 2 –  $1.29 \cdot 10^{14}$ , 3 –  $6.55 \cdot 10^{14}$ , 4 –  $2 \cdot 10^{15}$ , 5 –  $6.21 \cdot 10^{15}$ , 6 –  $2.6 \cdot 10^{16}$ .

### Терромагнитные явления в полупроводниках

Рассмотрим термоэлектрические свойства многодолинных полупроводников, находящихся в магнитном поле. Прежде всего, исследуем свойства симметрии терромагнитного тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  в одной долине. В полупроводниках со стандартной  $c$ -зоной (одна долина, изотропная эффективная масса) компоненты термоэлектрического тензора в магнитном поле  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  связаны между собой соотношением симметрии

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

установленных Онзагером. Покажем, что вследствие анизотропии энергетического спектра носителей тока соотношение (21) при наличии  $\vec{H}$  не выполняется. В связи с этим возникает два вопроса, имеющие принципиальное значение: о виде коммутационных соотношений, которые бы заменяли (21), а также о возможностях создания условий, обеспечивающих реализацию этих соотношений. Для дальнейшего рассмотрения удобно тензор  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  представить в виде суммы четной ( $\hat{\alpha}^+(\vec{H})$ ) и нечетной ( $\hat{\alpha}^-(\vec{H})$ ) по магнитному полю частей и проанализировать каждую из них отдельно.

Введем величину

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

или

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

которую будем называть мерой коммутационного эффекта.

Оказывается, что

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

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

здесь функция  $F_+(\vec{H})$  зависит от механизмов рассеяния. В случае степенной зависимости  $\hat{\mu}(\mathcal{E})$  функция  $F_+(\vec{H}) \sim \frac{K-1}{K}$ . Для нечетной по  $\vec{H}$  части тензора  $\hat{\Delta}(\vec{H})$  справедливым является соотношение

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

где  $\gamma_{ik} = \begin{vmatrix} h_1 h_2 h_3 & h_2^2 h_3 & 0 \\ -h_1^2 h_3 & -h_1 h_2 h_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$ ;  $\hat{e}$  – антисимметричный псевдотензор третьего ранга Леви-

Чивита;  $\hat{\gamma}^T$  – транспонированная к  $\hat{\gamma}$  матрица;  $F_-(\vec{H})$  и  $f(\vec{H})$  – известные функции (комбинации произведений средних) [6].

Предположив, что  $\hat{\mu}(\mathcal{E})$  имеет вид (4) (анизотропное рассеяние), получим  $f(\vec{H}) \neq 0$ . Это означает, что даже величина диагональных компонент тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  зависит от знака (то есть, направления) магнитного поля и причиной этого является анизотропное рассеяние.

В случае, когда  $\hat{\mu}(\mathcal{E})$  описывается степенной зависимостью, функция  $f(\vec{H}) = 0$ , так что для электронной части  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  справедливы соотношения:

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

а другие компоненты удовлетворяют соотношению симметрии (21).

В случае эффекта электрон-фононного увлечения, коэффициент пропорциональности в коммутационных соотношениях типа (26) равен  $K/K_j$ , где  $K_j = \frac{\alpha_{\parallel}^{(j)}}{\alpha_{\perp}^{(j)}}$  – параметр анизотропии термоЭДС увлечения, обусловленный увлечением электронов поляризационными фононами  $j$ .

Рассмотренные особенности тензора  $\hat{\alpha}$  в одной долине должны, бесспорно, проявляться и в случае многодолинного полупроводника, находящегося в магнитном поле, тем более при наличии ОУД. Кроме того, в полупроводнике с несколькими долинами должны проявляться (дополнительно к упомянутым особенностям) также и эффекты многодолинности.

Рассмотрим те из них, которые наиболее ярко иллюстрируют роль анизотропии микро- и макроуровней (подвижности и термоЭДС увлечения) при наличии макроскопических внешних влияний со стороны магнитных полей и одноосной упругой деформации. Характерными с этой точки зрения являются непарные термомагнитные явления в деформированных полупроводниках кубической симметрии в слабом магнитном поле.

Рассмотрим в качестве примера деформированные  $n$ -Ge и  $n$ -Si. В случае линейной зависимости  $\hat{\alpha}^-(\vec{H})$  можно записать

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

где  $\hat{N}$  – обобщенный тензор Нернста-Эттингсгаузена (несимметричный псевдотензор третьего ранга). Выделим из тензора  $\hat{N}$  антисимметричную и симметричную части, то есть, представим тензор в виде

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

Тогда, с учетом (27) и (28), поле Нернста-Эттингсгаузена

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

Наличие второго слагаемого в выражении (29) означает, что поле  $\vec{E}_{H-\varepsilon}$  не перпендикулярно векторам  $\vec{H}$  и  $\nabla T$ . Отклонение поля  $\vec{E}_{H-\varepsilon}$  от перпендикуляра в плоскости, проходящей через  $\vec{H}$  и  $\nabla T$ , имеет место в случае, когда тензор  $\hat{Q}$  несимметричный. Действительно, выделяя в  $\hat{Q}$  антисимметричную часть и сопоставляя с дуальным ей вектором  $\vec{Q}$ , для которого справедливо соотношение  $Q_i = \frac{1}{2} e_{ikl} Q_{kl}^a$ , выражение (29) можно записать в виде

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

Оказывается, в упруго деформированных *n-Ge* и *n-Si* и вектор  $\vec{Q}$ , и тензор  $\hat{S}$  отличны от нуля, причем тензор  $\hat{S}$  описывает так называемый коммутационный эффект для недиагональных компонент тензора термоЭДС, выражающийся в том, что при условиях, когда магнитное поле направлено не вдоль главной оси эллипсоида масс и не лежит в плоскости, перпендикулярной к ней,  $\alpha_{ik}(\vec{H}) \neq \alpha_{ki}(-\vec{H})$ . Если ввести меру коммутационного эффекта

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

то

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

Отличие от нуля вектора  $\vec{Q}$  является прямым следствием эффекта многодолинности полупроводника ( $Q_i \sim \Phi$ ), поскольку для  $\vec{Q} \neq 0$  необходимо, чтобы зона Бриллюэна характеризовалась как минимум тремя группами неэквивалентных долин.

Принципиально иная ситуация будет когда в квадратичном по компонентам вектора  $\vec{H}$  приближении на деформационную неэквивалентность долин будет накладываться неэквивалентность, обусловленная отличиями в ориентации вектора  $\vec{H}$  по отношению к главным осям эллипсоидов масс (ориентационная неэквивалентность). В этом случае можно ввести тензор

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

являющийся аналогом тензора  $\hat{C}$ , причем значение

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

можно называть параметром неэквивалентности *k*-ой долины (в магнитных полях низкой напряженности). Из определения тензора  $\hat{U}$  следует, что он не вырождается в скаляр даже в

случае отсутствия деформации. Это означает, что в квадратичном относительно  $H_i$  приближении термомагнитный эффект (даже в недеформированном многодолинном полупроводнике) должен проявлять тензорные свойства. Именно этим и объясняется возникновение четного эффекта Нернста-Эттингсгаузена и четного термомагнитного аналога эффекта Грабнера, что экспериментально наблюдаем в работах [7, 8].

И все же при рассмотренных условиях (то есть, при  $X=0$ ) соотношение  $\alpha_{ik}(\vec{H}) = \alpha_{ki}(-\vec{H})$  еще выполняется. Нарушается оно при  $X \neq 0$  (то есть, при наличии деформации). При этом необходимо отметить, что даже в отсутствие деформации (то есть, при  $X=0$ ), если в разложении по  $H_i$  тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  рассматривать высшие, чем квадратичные, члены, то неэквивалентность долин в магнитном поле ( $\vec{H} \neq 0$ ) приводит к возникновению новых эффектов, таких как: нечетный термомагнитный аналог эффекта Грабнера, коммутационный эффект и т.п.

В классически сильном магнитном поле параметр неэквивалентности долин

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

более резко зависит от анизотропных характеристик полупроводника на микроуровне, а потому термомагнитные эффекты на макроуровне в этом случае характеризуются наиболее ярко выраженной анизотропией. Кроме того, в классически сильном магнитном поле возникают планарные термомагнитные эффекты [9].

Следует отметить, что неэквивалентность долин, возникающая вследствие деформации, вносит даже качественные изменения в полевую зависимость термомагнитных коэффициентов. По этой же причине термомагнитный аналог эффекта Грабнера или продольный эффект Нернста-Эттингсгаузена при сильной ОУД в классически сильном магнитном поле существенным образом зависит от величины параметра анизотропии термоЭДС увлечения  $M$  (электронная часть этих эффектов равна нулю). Кроме того, эффективность увлечения электронов фононами поляризации  $j$  по-разному зависит от величины механического напряжения  $X$  для фононов разных поляризаций, что при необходимости можно обосновать довольно надежно.

Термоэлектрические эффекты анизотропного характера (например, анизотропия термоЭДС в многодолинном полупроводнике кубической симметрии при одноосной упругой деформации) предопределяются деформационной неэквивалентностью долин. В классически сильном магнитном поле вследствие "магнитной" (или ориентационной) неэквивалентности возникает, например, продольный эффект Нернста-Эттингсгаузена в продольном магнитном поле. И в первом, и во втором случаях эти же причины вызывают изменение удельного сопротивления.

Наблюдение термоЭДС в полупроводниках (как и в металлах) неразрывно связано с наличием градиента температуры. Поскольку идеально совершенные кристаллы (без неоднородностей в объемном распределении легирующих и остаточных примесей и свободных от неоднородного распределения внутренних механических напряжений) вырастить практически невозможно, то возникает вопрос: нельзя ли использовать связь тензора термоЭДС  $\hat{\alpha}$  (или анизотропии термоЭДС увлечения  $\Delta\alpha$ ) с изменением какого-либо менее чувствительного к наличию остаточных неоднородностей параметра с целью детального изучения зависимости  $\hat{\alpha}$  (или  $\Delta\alpha$ ) от изменения выбранного параметра.

Как показывает теория [2], в случае деформационной неэквивалентности долин многодолинного полупроводника (типа  $n$ -Si или  $n$ -Ge), обусловленной направленным давлением, а

также в случае "магнитной" (или ориентационной) неэквивалентности долин (вследствие использования внешнего магнитного поля), между относительными изменениями термоЭДС увлечения электронов фононами ( $\Delta\alpha^\phi/\alpha_0^\phi$ ) и удельного сопротивления ( $\Delta\rho/\rho_0$ ) существует линейная связь:

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

где

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

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

а под разностями  $\alpha_0 - \alpha_{(6)}^e = \alpha_0^\phi$  и  $\alpha_\infty - \alpha_{(2)}^e = \alpha_\infty^\phi$  понимают фононные составляющие термоЭДС увлечения электронов фононами в недеформированном и в сильно деформированном кристалле *n-Si*, соответственно.

Для практического использования термоэлектрических характеристик материала необходимо не просто знать некоторые из компонент термоЭДС, а иметь в своем распоряжении информацию об анизотропии термоЭДС  $\Delta\alpha$ , характерной для данного материала (если он термоэлектрически-анизотропный) или наведенной за счет однонаправленной упругой деформации или классически сильного магнитного поля.

В случае многодолинности полупроводников (типа *n-Ge* или *n-Si*), имея значение фононных составляющих термоЭДС для недеформированного ( $\alpha_0^\phi$ ) и сильно деформированного кристалла ( $\alpha_\infty^\phi$ ), а также значение параметров анизотропии *K* и *M*, можно вычислить и анизотропию термоЭДС, используя соотношение

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

или

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

## Выводы

1. Установлена универсальная связь между относительными изменениями термоЭДС увлечения электронов фононами  $\Delta\alpha^\phi/\alpha_0^\phi$  и удельного сопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$  в поле направленного давления или в классически сильном магнитном поле.
2. Полученные результаты справедливы не только для условий рассеяния носителей на колебаниях кристаллической решетки, но и в случае смешанного рассеяния (на колебаниях кристаллической решетки и на легирующих примесях). При этом они могут испытывать лишь некоторую количественную модификацию, но не качественные изменения.
3. Расчетами охвачены случаи, когда под влиянием внешних факторов происходит лишь межминимумное переселение электронов, но все они остаются в зоне проводимости, то есть, как деформационное, так и магнитное "вымораживание" носителей из зоны проводимости отсутствует.

4. В условиях, когда магнитное поле  $\vec{H}$  направлено под углом к оси вращения эллипсоида масс и не лежит в плоскости, ей перпендикулярной, соотношения симметрии для недиагональных компонент тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  даже в случае одной долины не выполняются и, как следствие этого, проявляется эффект коммутации  $\alpha_{ik}(\vec{H}) \neq \alpha_{ki}(-\vec{H})$ .
5. Существенная роль анизотропии рассеяния в однодолинном полупроводнике обуславливает зависимость величины диагональных компонент тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  от направления магнитного поля, а при наличии нескольких долин в рассмотренный эффект для диагональных компонент вносит свой вклад еще и многодолинность.

## Литература

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. – 768 с.
3. Баранский П.И. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский. – К.: Наукова думка, 1987. – 272 с.
4. A.G. Samoilovich, M.V. Nitsovich, and V.M. Nitsovich, On the Theory of Anisotropic Thermoelectric power in Semiconductors, *Phys. Stat. Sol. (b)* 16 (2), 459 – 465 (1966).
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.: Наукова думка, 1992. – 269 с.
8. Пьезотермомагнитный аналог эффекта Грабнера в *n*-Ge / П.И. Баранский, И.С. Буда, В.В. Колomoец [и др.] // ФТП. – 1976. – Т. 10, № 1. – С. 172 – 174.
9. P.I. Varanskii, I.S. Buda, I.V. Dakhovskii, and A.G. Samoilovich, Galvanothermomagnetic Effects in Anisotropic Media, *Phys. Stat. Sol. (b)* 67(1), 291 – 299 (1975).
10. A.C. Beer, *Galvanomagnetic Effects in Semiconductors (Eds. F. Seitz and D. Turnbull), Suppl. 4. Solid State Physics* (New York and London: Academic Press Inc., 1963), 418 p.

Поступила в редакцию 21.01.2014.