

УДК 537.311

К.К. Товстюк, Д.І. Гордон, І.І. Саган, І.З. Цегольник
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра електронних засобів інформаційно-комп’ютерних технологій

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ КВАЗІКЛАСИЧНОГО ГАЗУ ЕЛЕКТРОНІВ У СИЛЬНОАНІЗОТРОПНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ

© Товстюк К.К., Гордон Д.І., Саган І.І., Цегольник І.З., 2012

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF QUASI CLASSICAL ELECTRON GAS IN STRONGLY ANISOTROPIC SEMICONDUCTORS

Наведено результати обчислення та зіставлення термодинамічних функцій квазікласичного газу із різними модельними залежностями енергії від квазіімпульсів: параболічної та сильно анізотропної (містить залежність від квазіімпульсу у четвертому порядку) у In_4Se_3 , плівки якого (наноструктури) застосовуються у фотовольтаїчних пристроях. Зіставлення отриманих функцій показало несумісність розглянутих моделей навіть у випадку квазікласичного газу. Окрім того, наявність особливих точок для внутрішньої енергії та теплоємності вказують на обмежені можливості застосування сильно анізотропної дисперсії, зокрема некоректне використання такої моделі для цілої зони Бріллюена.

Ключові слова: термодинамічні функції, сильно анізотропні, шаруваті напівпровідники.

In this communication we report about the evaluation and comparison results of thermodynamic functions of quasi classical gas with different models of one-particle spectrum: parabolic and strongly anisotropic (includes the dependences of quasi momentum in fourth degree) in In_4Se_3 - the films (nanostructures) from which are wide used in photovoltaic devices. The carried out numerical investigation pointed out the incompatibility of two models still for quasiclassical gas. Besides, the existence of special points for intrinsic energy and heat conductivity show the limited possibilities of strong anisotropic model, particularly it is not correct to use this model for the whole Brillouin Zone.

Key words: thermodynamic functions, strongly anisotropic, layered semiconductors.

Вступ

Для дослідження багаточастинкових задач у шаруватих кристалах (ШК), аналізу явищ переносу, знаходження впливу накладеного поля на властивості кристалів необхідне знання одночастинкового спектра – закону дисперсії – аналітичної залежності енергії електронів від квазіімпульсу. Особливість хімічного зв’язку у шаруватих напівпровідниках змушує дослідників використовувати різні, відмінні від параболічної, моделі одночастинкових спектрів. Розрахунок електронного спектра методом псевдопотенціалу виконано у роботах [1–4]. Результати розрахунків дали змогу пояснити оптичні властивості в області фундаментального краю поглинання та електричні властивості $GaSe$. Пізніше, у роботах [5, 6] доводиться наявність у таких сполуках як двовимірних, так і тривимірних зон. Згодом, у роботах Фіваза [7–9] пропонується модельний спектр, який протягом десятиліть успішно використовували багато дослідників шаруватих кристалів. Однак відомі експерименти, що вказують на стрибкоподібну зміну провідності у таких

кристалах у напрямку, перпендикулярному до шарів, і вважають, що таким кристалам притаманна властивість утворювати ковалентні мостики. Це дає змогу авторам [10–12] записати залежність енергії носіїв струму від квазіімпульсу, яку називаємо сильно анізотропною. Таку модель використовували для шаруватих низько симетричних напівпровідників, таких як In_4Se_3 (із групою симетрії $Pn\bar{3}m(D_{2h}^{12})$). У роботі зіставлено та проаналізовано термодинамічні функції для параболічної та сильно анізотропної (запропонованої у [10–12]) моделей. Термодинамічний аналіз, з одного боку, доволі простий – він здійснюється за відомими виразами для параболічної дисперсії, або відомо, які вирази слід обчислювати у разі сильно анізотропної дисперсії. Однак це дуже інформативний аналіз, адже насправді в природі процеси відбуваються за двома принципами: мінімумом середньої (внутрішньої) енергії та максимумом ентропії.

Статистична сума

У [10 – 12] запропоновано таку залежність енергії носіїв струму від квазіімпульсу для сильно анізотропних низько симетричних напівпровідників. Наприклад, In_4Se_3 , що описується групою симетрії $Pn\bar{3}m(D_{2h}^{12})$:

$$E(\mathbf{k}) = -a_1 k_x^2 - a_2 k_y^2 - a_3 k_z^2 + b_1 k_x^4 + b_2 k_y^4 + b_3 k_z^4 + C \quad (1)$$

Ізоенергетична поверхня (1) характеризується екстремумами у точках k_{im} із значенням енергії у цих точках E_{0i} :

$$k_{im} = \pm (a_i / 2b_i)^{1/2}; \quad E_{0i} = a_i^2 / 4b_i. \quad (2)$$

Зрозуміло, що запропонована дисперсія не допускає наближення ефективних мас, адже компоненти тензора ефективних мас, що визначаються як

$$m_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}, \quad (3)$$

стають функціями квазіімпульсу. Однак наближення ефективних мас обмежено допускає і закон дисперсії, запропонований Фівазом [7 – 9], у якому використовують лише поперечні ефективні маси.

Для знаходження термодинамічних функцій необхідно обчислити статистичний інтеграл, що для (1) має вигляд:

$$Z = \frac{2}{h^3} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{E(p)}{q}\right\} d^3 r d^3 p \quad (4)$$

Статистичний інтеграл (4) із законом дисперсії (1), після переходу до безрозмірних змінних та інтегруванні в межах першої зони Бріллюена (наші числові оцінки показали, що відносна похибка, при не перевищує 0.036% при $T = 300$ К) у разі відповідної заміни змінних зводиться до табличного інтегралу [13] і може бути наведеним у вигляді

$$Z = 16Vp^{3/2} \prod_i \frac{1}{a_i (b_i^{**})^{-1/4}} \exp\left\{\frac{(a_i^{**})^2}{8b_i^{**}}\right\} D_{-1/2}\left(\frac{-a_i^{**}}{\sqrt{2b_i^{**}}}\right), \quad (5)$$

де $a_i^{**} = \frac{a_i p^2}{q a_i^2}$; $b_i^{**} = \frac{b_i p^4}{q a_i^4}$ – безрозмірні параметри, $D_n(x)$ – функція параболічного циліндра.

Загальний вигляд статистичної суми (5) істотно відрізняється від виразу, відомого з літератури, наприклад у [14 – 16] для параболічної дисперсії та отриманого в [17 – 19] для фівазової залежності

енергії носіїв струму від квазіімпульсів. Порівняємо температурні залежності термодинамічних функцій, отриманих із (10) із термодинамічними функціями [14 – 16] для слабковиродженого газу електронів.

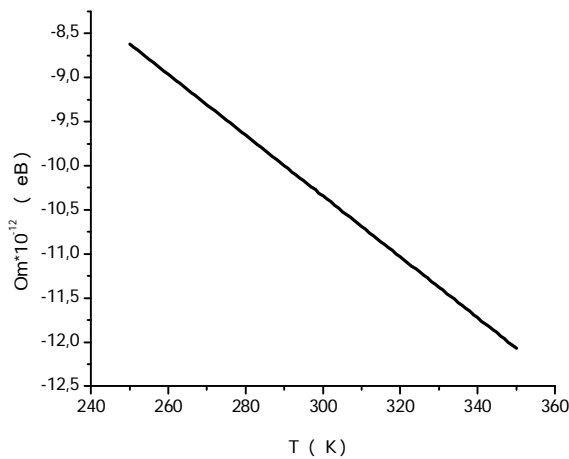
Термодинамічні функції квазікласичного газу електронів

Для слабо вродженого газу виконується умова $e^{\frac{m}{q}} \ll 1$. Згідно із [16] рівняння стану після розкладу логарифму у ряд з врахуванням перших двох доданків термодинамічний потенціал Гіббса набуває вигляду

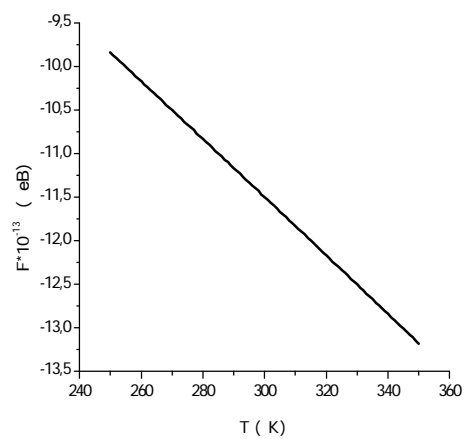
$$-\Omega = pV = Nq \left[1 + (NZ(2/q)) / (2Z^2(q^{-1})) \right], \tag{6}$$

де Z – статистична сума ідеального газу у μ -фазовому просторі. Вільна енергія Гельмгольца, ентропія, внутрішня енергія газу та його теплоємність отримують з використанням статистичної суми за виразами:

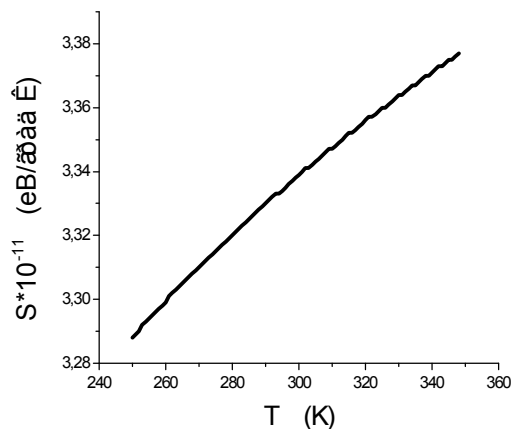
$$U = nq^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial q}; \quad F = -nq \ln \left(Z \frac{e}{n} \right); \quad S = -k_B \frac{\partial \Omega}{\partial T}; \quad C = k_B \frac{\partial U}{\partial T}. \tag{7}$$



a)



б)



в)

Рис. 1

Залежність термодинамічних функцій від температури:

a) термодинамічний потенціал Гіббса;

б) вільна енергія Гельмгольца;

в) ентропія

На рис. 1 – 5 наведено отримані нами залежності $\Omega(T), U(T), S(T), C(T)$, обчислених за виразами (6), (7) із використанням (5). Всі обчислення проведено для $V = 1 \text{ см}^3$ із значеннями постійних ґратки, та величинами коефіцієнтів a_i, b_i , наведеними у [12] для In_4Se_3 , де і пропонується залежність енергії від квазіімпульсу у вигляді (1).

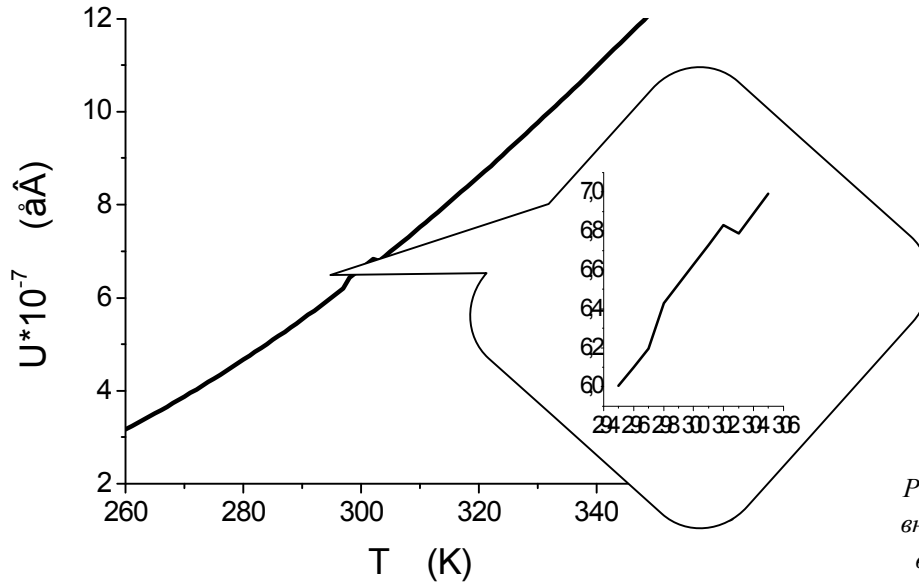


Рис. 2. Залежність внутрішньої енергії від температури

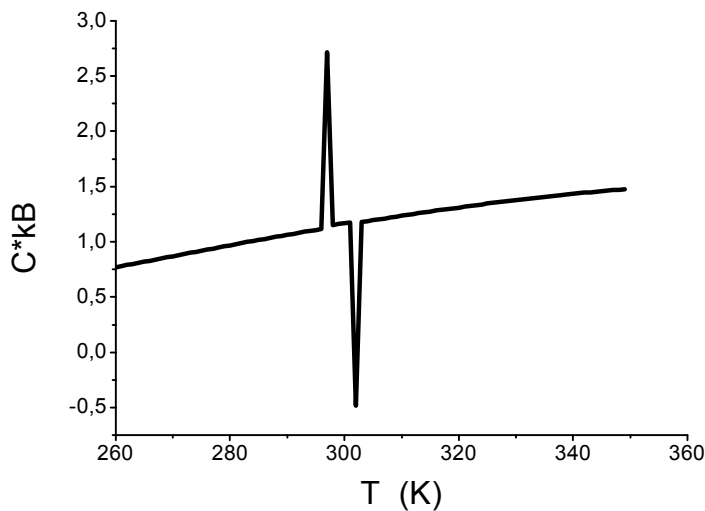


Рис. 3. Зміна теплоємності слабковиродженого газу електронів із температурою

На рис. 1 спостерігаємо монотонні зростаючі за абсолютною величиною залежності термодинамічного потенціалу Гіббса, вільної енергії Геймгольца, та ентропії, які добре узгоджуються із загальними уявленнями про зміну термодинамічних функцій із температурою. На рис. 2, 3 за винятком області $295 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ спостерігається аналогічне монотонне зростання внутрішньої енергії та теплоємності із зростанням температури. Це залежність дещо відмінна від лінійної, що мала би місце у разі газу із параболічною дисперсією, однак відхилення від нелінійності незначні і зрозумілі із огляду на особливість хімічного зв'язку, що має місце в таких кристалах. Область $295 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ описується фізично неоправданим різким зростанням внутрішньої енергії (Рис. 4), що привело до появи піків у теплоємності (рис. 5), до того ж в області

$T : 303 \text{ K}$ отримано від'ємне значення теплоємності, що не пояснюється фізично і не має підтвердження на досліді. Останнє свідчить про обмежені можливості застосування модельного спектра (1), із значеннями параметрів, отриманими у [1 – 4]. Особливо обережно слід використовувати запропоновану модель в області, близькій до кімнатних температур.

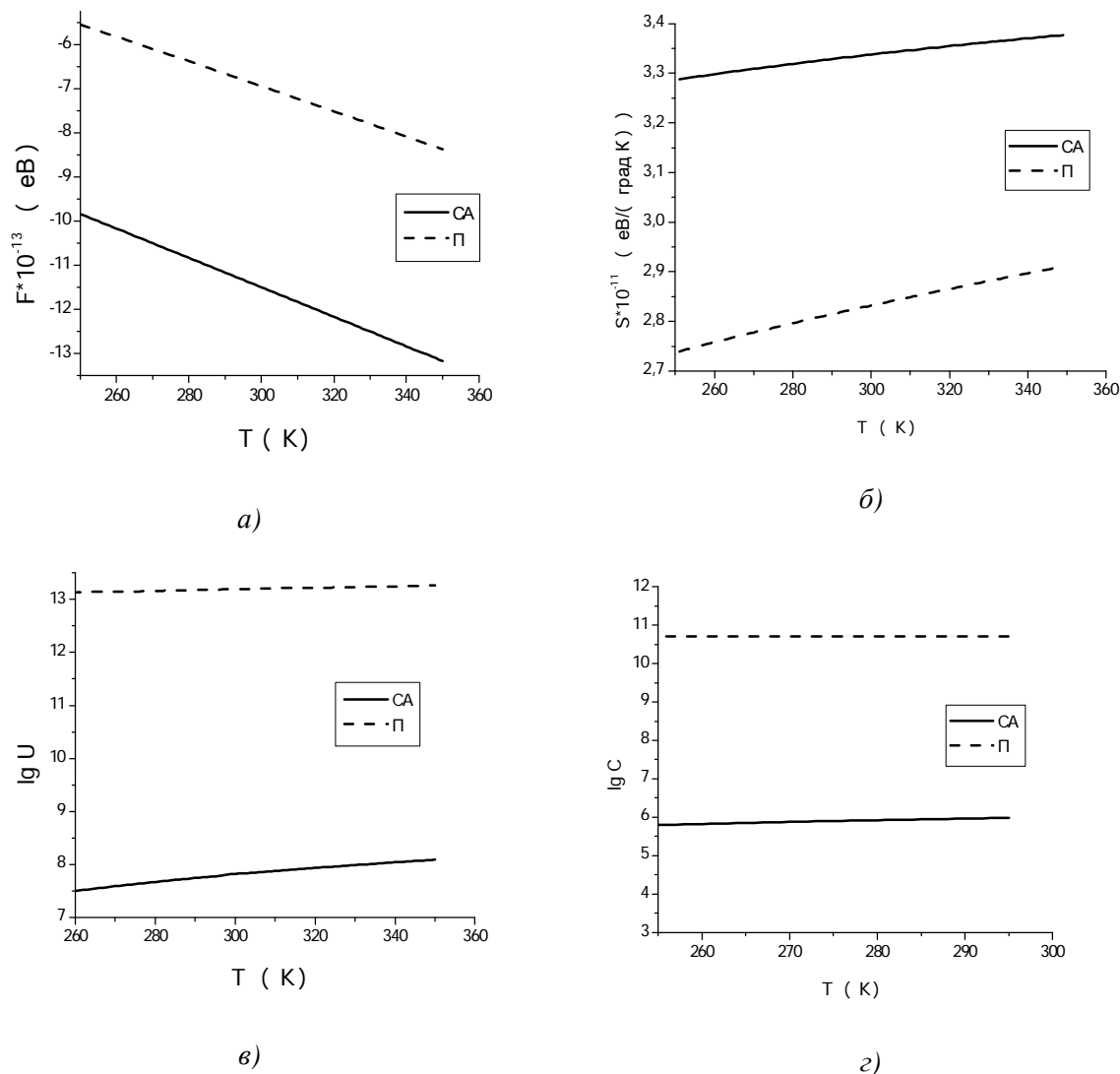


Рис. 4. Вільна енергія (а), ентропія (б), внутрішня енергія (в), теплоємність (з) електронного газу із дисперсією (1) – CA та параболічною – П

Порівняння термодинамічних функцій для різних залежностей енергії від квазіімпульсу

Слабковироджений газ значною мірою аналогічний до квазікласичного, для якого застосовне наближення ефективних мас. У [12] наводяться значення тензора ефективних мас електронів $m_x : m_y : m_z = 0.015 : 0.028 : 0.0139$, отриманий із розрахунків енергетичного спектра носіїв струму. Ми провели обчислення термодинамічних функцій слабковиродженого газу електронів із використанням наведених значень ефективних мас. Окрім того, у якості енергетичного параметра для безрозмірних змінних використовували значення енергій дозволених зон на краю зони Бріллюена. Отримані числові значення термодинамічних функцій повністю збігалися. Вирази для вільної енергії Гельмгольца, термодинамічного потенціалу Гіббса, внутрішньої енергії, ентропії та теплопровідності у разі параболічної дисперсії відомі і наведені, наприклад, у [9 – 11]. На рис. 4

наведено отримані температурні залежності термодинамічних функцій для параболічної та досліджуваної дисперсії.

Порівняння термодинамічних функцій слабковиродженого газу електронів вказує на аналогічні температурні залежності вільної енергії Гельмгольца та ентропії. При цьому відмінності у числових значеннях ентропії для двох моделей дисперсії не перевищують 20% (16,7% при 250 К та 13,8% при 350 К). Відносне відхилення вільної енергії двох моделей зростає до 43,5% при 250 К та 36,4 % при 350 К. Водночас як числові значення внутрішньої енергії та теплоємності для двох моделей відрізняються на 4(теплоємність) – 5 (внутрішня енергія). Зрозуміло, що такі розбіжності у числових значеннях не мають фізичного пояснення і вказують на обмежені можливості застосування дисперсії (1). Зрештою, автори моделі і самі наголошують на можливості використання такої дисперсії лише в дуже обмеженому околі екстремум енергетичної зони.

У роботах [17 – 19] аналіз аналогічних термодинамічних функцій для параболічного та фівазового законів дисперсії з використанням параметрів *GaSe* і показана можливість взаємозаміни таких спектрів для квазікласичного газу. Зокрема отримані у [17 – 19] відхилення термодинамічних функцій, незважаючи на різний вигляд їх аналітичних залежностей, не відрізняються більше ніж на 30 %.

Висновки

Обчислені в роботі термодинамічні функції слабковиродженого газу електронів для різних законів дисперсії вказують на обмежені можливості використання закону дисперсії, що містить квазіімпульс у четвертому степені. Про це свідчить таке: 1) немонотонності у внутрішній енергії для області температур $297\text{ K} < T < 305\text{ K}$; 2) нефізичні особливості у теплоємності для цієї ж області температур; 3) розбіжність у числових значеннях внутрішньої енергії та теплоємності під час порівняння з параболічною моделлю. Отже, досліджувана модель енергетичного спектра електронів застосовна лише в малому околі екстремумів, і не може поширюватися на широкую область зміни k (всю зону Бріллюена).

1. Mooser E., Schlutter M. // *Proc. Intern. Conf. Semiconductors (Warszawa, 1972)*. 2. Schlutter M. // *Helv. Phys. Acta.* – 1972. – vol.45, No. 1. – P. 73 – 76. 3. Schlutter M. // *Nuovo Cim.* – 1973. – vol. B13, No. 2. – P. 313 – 361. 4. Schlutter M., Camassel J., Kohn S. // *Phys. Rev.* – 1976. –vol. B13, No.8. – P.3534 – 3541. 5. Depeursigne Y. // *Nuovo Cim.* – 1977. – vol. B38, No. 2. – P. 153 – 158. 6. Depeursigne Y. – Lausanne, 1979. – 147 p. – (These/ Ecole Polytechnique Federale de Lausanne; No 297. 7. Fivas R.F., Mosser E// *Phys. Rev.* – 1964. –vol. 136, №3. – P. 833-836. 8. R.F. Fivas // *J. Phys. And Chem. Solids.* – 1967. – vol. 28, №4. – P.839-852. 9. R. A. Fivaz, Ph. E. Schmidt. *Transport properties of layered semiconductors/ Optical and Electrical properties of material with layer structures* // - *Dortrecht - Holland: D. Reidel Publ. C.*, 1976. – P. 343 – 384. 10. Берча Д.М., Митин О.Б., Хархалис Л.Ю., Берча А.И. // *ФТТ.* – 1995. – Т.37, № 11. – С. 3233 – 3240. 11. Берча Д.М., Хархалис Л.Ю., Митин О.Б. // *УФЖ.* – 1995. – Т. 40, № 7. – С. 729 – 734. 12. Kharkhalis L. Yu., Bercha D.M., Bercha A. I., Sznajder M. // *Proceeding of the First Polish-Ukrainian Symposium "New Photovoltaic Materials for Solar Cells.* – Cracow – Przegorsaly, 1996. – P. 38 –43. 13. Градштейн И.С., Рыжик И.М. *Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений.* – М.: Изд. техн-теор. лит. 1963. – 1097 с. 14. Куттель Ч. *Элементарная статистическая физика.* – М.: Изд. Иностранной литературы, 1960. – 278 с. 15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика, том V.* – М.: Наука, 1964. – 567 с. 16. Самойлович А.Г. *Термодинамика и статистическая физика.* М.: ГИЗ Техн.- теор. лит., 1955. – 366 с. 17. Tovstyuk C.C. // *Molec. Phys. Reports.* – 1999. – vol.23. – P. 197 – 199. 18. K.D.Tovstyuk, C.C. *Tovstyuk // New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage* // *Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002.* – P. 629 – 632. 19. *Tovstyuk C.C. // Chem. Met. Alloys.* – 2011. – vol. 4. – P. 58 – 62.