

УДК 537.33

Я.С.Буджак, С.С.Варшава, І.П.Островський
 ДУ “Львівська політехніка”, кафедра напівпровідникової електроніки

ТЕРМО-ЕРС НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ Si-Ge

© Я.С.Буджак, С.С.Варшава, І.П.Островський, 2000

Досліджено ефект Зеєбека в ниткоподібних кристалах твердих розчинів Si-Ge різного складу. Одержано задовільний збіг експериментальних та розрахункових значень коефіцієнта Зеєбека.

An investigation of Seebeck effect in whiskers of Si-Ge solid solution with various compositions have been carried out. Good coincidence of experimental and theoretical values of Seebeck coefficient has been obtained.

Термо-ЕРС – це одна із важливих кінетичних властивостей напівпровідникових матеріалів. Ця властивість робить багато напівпровідникових матеріалів придатними для виготовлення приладів твердотільної електроніки, таких як термопари, термогенератори, термоохолодильники та ін.

У цій роботі термо-ЕРС вимірювали на зразках ниткоподібних кристалів Si-Ge, вирощених методом хімічних транспортних реакцій. Цей метод, описаний в роботі [1], дає можливість одержувати досконалі ниткоподібні кристали з розмірами: довжиною $l \sim (1-1.5)$ см та товщиною $d \sim (30-80)$ мкм.

Результати вимірювань коефіцієнта Зеєбека α (коефіцієнт диференційної термо-ЕРС) таких кристалів наведені на графіках (див. рисунок) у температурному інтервалі 300-500 К. На цьому рисунку криві 1...3 відповідають зразкам різного складу твердого розчину Si-Ge. Вимірювання робили за методикою, описаною в [2], з точністю до декількох процентів.

Для аналізу результатів вимірювання коефіцієнта Зеєбека використаємо загальну теорію цього ефекту, елементи якої наведені в роботах [5,6]. Згідно з цією теорією коефіцієнт ефекту Зеєбека в анізотропних кристалах з одним типом носіїв зарядів описується діагональним тензором другого рангу, компоненти якого α_{ii} дорівнюють:

$$\alpha_{ii} = \frac{k}{Ze} \frac{\int_0^{\infty} \frac{(\epsilon - \mu)}{kT} G(\epsilon) \langle U_i \rangle_s \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon}{\int_0^{\infty} G(\epsilon) \langle U_i \rangle_s \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) dS} \quad (1)$$

У цій формулі k , T , Z , e – загальновідомі позначення, а $G(\epsilon)$ та $\langle U_i \rangle_s$ мають такі значення:

$$G(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon \quad (1a)$$

$$g(\epsilon) = \frac{2}{h^3} \int \frac{dS}{|\nabla_p \epsilon_p|} \quad (1b)$$

$$\langle U_i \rangle_s = \frac{\oint U_i dS}{\oint \frac{dS}{|\nabla_p \varepsilon_p|}} \quad (1b)$$

Тут у формулах 1б і 1в поверхневі інтеграли беруться по поверхні постійної енергії, яка задається законом дисперсії $\varepsilon_p = \varepsilon(\bar{p})$. Величина U_i – це компонента діагонального тензора, яка має розмір рухливості, а $\langle U_i \rangle_s$ – це усереднена по енергетичній поверхні компонента мікроскопічної рухливості носіїв заряду. За посередництвом цієї компоненти процеси розсіювання носіїв зарядів у кристалах впливають на їх кінетичні властивості.

У роботі [5] показано, що для кристалів з анізотропним законом дисперсії, який допускає у сферичній системі координат головних осей енергетичної долини таке представлення

$$p = P_e(\varepsilon)\phi(\vartheta, \varphi) \quad (2)$$

величина U_i в цій системі координат для актуальних механізмів розсіювання описується такою формулою:

$$U_i = U_i^{(r)}(\vartheta, \varphi) P_e(\varepsilon)^{(2r-3)} \left(\frac{d\varepsilon}{dP_e} \right)^2 \quad (3)$$

У формулах (2) і (3) $P_e(\varepsilon)$ – функція енергії носія заряду, p – модуль його квазіімпульсу, $\phi(\vartheta, \varphi)$ функція кутів ϑ, φ , які визначають напрямок квазіімпульсу в енергетичній долині, а r та $U_i^{(r)}(\vartheta, \varphi)$ – це відповідно показник розсіювання та функція розсіювання, які залежать від природи механізму розсіювання.

Для закону дисперсії в представленні (2) величини $G(\varepsilon)$ (1а) $\langle U_i \rangle_s$ (1б) мають такі значення:

$$G(\varepsilon) = \frac{2P_e^3}{3h^3} \int \phi^3(\vartheta, \varphi) d\Omega \quad (4)$$

$$\langle U_i \rangle_s = \left\langle U_i^{(r)}(\vartheta, \varphi) \right\rangle_s P_e(\varepsilon)^{(2r-3)} \left(\frac{d\varepsilon}{dP_e} \right)^2 \quad (5)$$

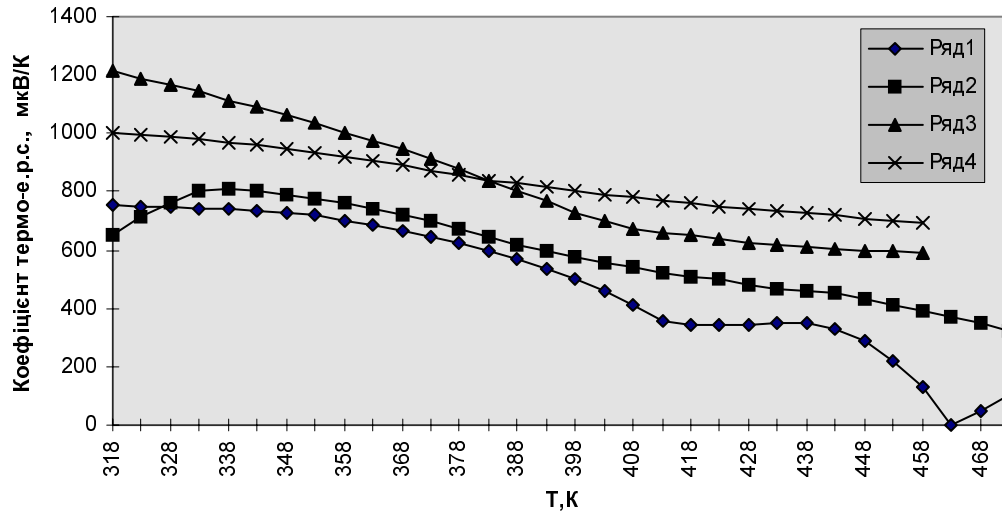
Якщо тепер у формулу (1) підставити значення $G(\varepsilon)$ та $\langle U_i \rangle_s$ з формули (4) і (5), то компоненти тензора ефекту Зеебека матимуть такі значення:

$$\alpha_{11} = \alpha = \frac{\int_0^\infty \frac{(\varepsilon - \mu)}{kT} P_e(\varepsilon)^{2r} \left(\frac{d\varepsilon}{dP_e} \right)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int_0^\infty P_e(\varepsilon)^{2r} \left(\frac{d\varepsilon}{dP_e} \right)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \quad (6)$$

Ця формула показує, що у випадку розсіювання носіїв заряду на однотипних дефектах кристалічної ґратки тензор ефекту Зеебека вироджується в скаляр і він описується формулою (6). Механізм розсіювання впливає на цей коефіцієнт лише за посередництвом показника розсіювання r , який для розсіювання на акустичних фононах дорівнює 0, на оптичних фононах, вище температури Дебая, дорівнює 1, а для розсіювання на іонізованих домішках $r=2$.

Застосуємо тепер формулу (6) для аналізу експериментальних даних, які наведені на рисунку.

Відомо, що у зразках Si-Ge р-типу провідності є три типи дірок у валентній зоні, які характеризуються трьома різними законами дисперсії. Максимум цих законів дисперсії лежить в центрі зони Бріллюена з вектором квазіімпульсу $\vec{p} = 0$. Спін-орбітальна взаємодія викликає зміщення вниз однієї із трьох зон енергії на величину Δ_s .



Температурна залежність коефіцієнта Зеебека ниткоподібних кристалів Si-Ge з різним вмістом домішки Ge (x): 1-x=0.04; 2-x=0.06; 3-x=0.002; 4 - теоретична крива

У роботі [7] показано, що внесок відщеплення зони в загальну концентрацію дірок та інші кінетичні властивості сполуки невеликі. Тому у всіх ефектах основну роль відіграють легкі і важкі дірки, для яких закони дисперсії можна записати такими загальними формулами:

$$p = P_c(\varepsilon)\phi_1(\vartheta, \varphi) \quad (7)$$

$$p = P_c(\varepsilon)\phi_2(\vartheta, \varphi) \quad (8)$$

У зв'язку з цим загальний коефіцієнт Зеебека у зразках р-типу Si-Ge описується такою формулою:

$$\alpha = \frac{\sigma_1\alpha_1 + \sigma_2\alpha_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (9)$$

де σ_1 і σ_2 відповідно електропровідності легких і важких дірок, а α_1 і α_2 – їх коефіцієнти Зеебека. Якщо вважати, що легкі і важкі дірки мають однакові механізми розсіювання, то згідно з формулою (6) $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$.

Якщо врахувати, що функції енергії $P_c(\varepsilon)$ у формулах (7), (8) мають такий вигляд [8]:

$$P_c(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}; \quad (10)$$

то коефіцієнт Зеебека, згідно з формулою (6), має таке значення:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{F_{r+2}(\mu^x)}{F_{r+1}(\mu^x)} - \mu^x \right] \quad (11)$$

В цій формулі μ^* – приведений хімічний потенціал дірок, а $F_m(\mu^x)$ – відомі інтеграли Фермі.

$$F_m(\mu^*) = \int_0^{\infty} x^m \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) dx \quad (12)$$

Досліджувані в роботі зразки твердого розчину Si-Ge р-типу належать до напівпровідників з широкою забороненою зоною $\Delta E \sim 1,2$ еВ. Такі матеріали допускають існування глибоких акцепторних і донорних рівнів. Якщо вважати ці рівні акцепторними, то рівняння нейтральності має такий вигляд:

$$n + N_a^{(-)} = p + N_d^{(+)} \quad (13)$$

де n і p – концентрації електронів і дірок, а $N_a^{(-)}$ і $N_d^{(+)}$ – концентрації іонізованих донорів і акцепторів.

В домішковій області провідності р-типу $n \ll p$, всі донори компенсовані акцепторами і всі вони іонізовані, тобто $N_d^{(+)} \sim N_d$, де N_d – концентрація донорів у кристалі.

У кристалах з легкими p_1 і важкими дірками p_2 їх загальну концентрацію розраховують за такою формулою:

$$p(\mu^x) = p_1 + p_2 = \int_0^{\infty} (G_1(\varepsilon) + G_2(\varepsilon)) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = \frac{2}{3h^3} \int (\phi_1^3(\vartheta, \varphi) + \phi_2^3(\vartheta, \varphi)) d\Omega \times \\ \times \int_0^{\infty} P_e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^{3/2} (m_{1d}^*{}^{3/2} + m_{2d}^*{}^{3/2}) \times F_{3/2}(\mu^*) \quad (14)$$

де m_{1d}^* і m_{2d}^* – ефективні маси густини станів легких і важких дірок, які описуються виразом:

$$m_{id}^* = \left[\frac{1}{8\pi\sqrt{2}} \int \phi_i^3(\vartheta, \varphi) d\Omega \right]^{2/3} \quad (15)$$

У цій формулі $\phi_i(\vartheta, \varphi)$ – функція, яка входить в закон дисперсії (7),(8).

Отже, при описаних умовах спостереження рівняння нейтральності для визначення приведенного хімічного потенціалу дірок μ^* має такий вигляд:

$$\frac{N_a}{1 + \frac{1}{2} e^{\Delta E_a^x + \mu^*}} = p(\mu^*) + N_d \quad (16)$$

Це є трансцендентне рівняння відносно μ^* ; корінь цього рівняння можна визначити наближено числовими методами. Результати таких розрахунків на рисунку наведені пунктиром. Для задовільного збігу експериментальних і розрахункових даних значення функцій $\phi_1(\vartheta, \varphi)$ і $\phi_2(\vartheta, \varphi)$ ми взяли як для кремнію з роботи [8]:

$$\begin{aligned} \phi_1(\vartheta, \varphi) &= \phi_1(A, B, C; \vartheta, \varphi) \\ \phi_2(\vartheta, \varphi) &= \phi_2(A, B, C; \vartheta, \varphi) \end{aligned} \quad (17)$$

з такими значеннями постійних $A=4.22$ $B=1.0$ $C=4.34$. Приймали, що розсіювання дірок відбувається по акустичних фонах, концентрація акцепторів у досліджуваному зразку становить $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, їх енергія іонізації $\Delta E_a \approx 0,4$ еВ, а концентрація компенсуючих донорів $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Як видно із рисунку, для описаних умов дослідження збіг розрахованих та експериментальних даних можна вважати досить задовільним.

1. Варшава С.С., Островська А.С., Байцар Р.І. Морфологія, структура і деякі фізичні властивості голчастих кристалів твердого розчину кремній-германій// УФЖ, 1994. Т.39. N2.-С.230-233. 2. Локоть Г.П., Логуш О.І., Новіков О.О. Пристрій для визначення термо-е.р.с. НК// Вісник ЛОЛПІ N94. 1975.-С.101-105. 3. Варшава С.С., Курило І.В. Перепичка Т.Н., Пилат З.Б. Способ определения коэффициента термо-э.д.с. нитевидных кристаллов// А.с. СССР N1497541. Бюл. изобрет. 1989. N28. 4. Варшава С.С., Потапчук Г.М. Дослідження термоелектричних та теплообмінних ефектів в ниткоподібних кристалах телуру// Тези доп. I міжн. наук.-техн. конф. "Материаловедение алмазоподобных и халькогенидных полупроводников", Чернівці. 1994. С.62. 5. Budjak J.S., Rarenko A.I. Kinetic theory of Seebeck effect in crystals// Journal of Thermoelectricity, 1998. N3. P.40-47. 6. Буджак Я.С. Термодинамічні потенціали нерівноважного електронного газу в кристалах та їх кінетичні властивості// Деп. В ДНТБ України. 22.03.99. №615. Укр.99. 7. Кекула М.Г., Хуцишвили Э.В. Твердые растворы полупроводников системы германий-кремний. Тбилиси: Мецниербса. 1985. 175с. 8. Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Вариационный метод в кинетической теории. К., 1992.

УДК 539.2

О.В. Фльорко, В.Ф. Чекурін

**Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача
НАН України**

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ДИФУЗІЇ В ДЕФОРМОВАНІЙ ГРАТЦІ

© О.В. Фльорко, В.Ф. Чекурін, 2000

Розглядається математична модель однокомпонентної дифузії в неоднорідно деформованій ґратці. Модель урахує деформаційні залежності коефіцієнта дифузії і хімічного потенціалу домішки. Наводяться результати числового аналізу одновимірної дифузії для випадку стаціонарного одновісного напруженого стану.

The paper deals with a mathematical model for one-component diffusion in non-uniformly strained lattice. The model takes into account strain dependence of the diffusion coefficient and chemical potential of the impurity atoms. The results of the numerical analysis of the one-component diffusion in case of one-axial stress state are presented.

Теоретичні дослідження впливу різних фізичних факторів на формування активних шарів твердотільних структур необхідні для оптимізації мікроелектронних технологій. Процеси дифузійного перерозподілу домішок та дефектів можуть робити істотний внесок у властивості приладних структур на різних стадіях технологічних процесів їх виготовлення. Тому розробка адекватних математичних моделей для опису дифузійних процесів у