

До питання про просторове квантування в тонких плівках германію p -типу провідності

Д.т.н., проф. Я. Буджак

Національний університет "Львівська політехніка" вул. С. Бандери 12, м. Львів-13, 79013, Україна

Abstract. The thesis grounds the influence of hole gas energy spectrum spatial quantization on its concentration and Seebeck coefficient in thin lamellar crystals.

Key words: crystal film, the dispersion law, film thickness.

Вступ

Елементи теорії нерівноважних процесів в кристалах. Кінетичні властивості провідних кристалів зумовлюються концентрацією „вільних носіїв” заряду в кристалах і характером їх руху в міжвузлях кристалічної ґратки. У стані термодинамічної рівноваги "вільні" носії заряду рухаються хаотично, їх середня енергія зберігається, а ентропія всієї сукупності носіїв заряду має максимальне значення. Це термодинамічно рівноважний газ носіїв заряду.

Наявність в кристалі дрейфових збурень, а саме електричного поля з напруженістю \vec{E} та градієнта температури $\nabla_r T$ (ці збурення можуть існувати в кристалі одночасно) зумовлює вихід газу носіїв заряду із стану термодинамічної рівноваги і перетворює його в нерівноважний ансамбль частинок. Отже, сукупність носіїв зарядів у кристалах, за наявності дрейфових полів, перетворюється у великий канонічний нерівноважний ансамбль із змінною кількістю частинок, який в статистичній нерівноважній термодинаміці описується великим канонічним розподілом Гіббса.

Статистична сума такогo великого канонічного нерівноважного ансамблю частинок дорівнює [1]

$$Z_{bc} = \prod_{\vec{p}} \left\{ 1 + \exp \left(\frac{\mu + \Delta \varepsilon_{\vec{p}} - \varepsilon_{\vec{p}}}{kT} \right) \right\}, \quad (1)$$

В цій формулі \vec{p} – вектор квазіімпульсу носія заряду, $\varepsilon_{\vec{p}}$ – закон дисперсії носіїв зарядів, μ – їх хімічний потенціал, а $\Delta \varepsilon_{\vec{p}}$ – зміна енергії однієї частинки під дією збурень, які виводять кристал із стану термодинамічної рівноваги, у відсутності таких збурень $\Delta \varepsilon_{\vec{p}} = 0$, k – постійна Больцмана, T – температура кристала. Значення $\Delta \varepsilon_{\vec{p}}$ розраховане у роботах [1-3], в яких показано, що $\Delta \varepsilon_{\vec{p}}$ є непарна функція вектора \vec{p} .

Такий великий канонічний ансамбль, враховуючи спінове виродження, характеризується великим термодинамічним потенціалом Гіббса

$$\Omega_e = -2kT \ln Z_{bc} = -2kT \sum_{\vec{p}} \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{\mu + \Delta \varepsilon_{\vec{p}} - \varepsilon_{\vec{p}}}{kT} \right) \right\}. \quad (2)$$

Далі, користуючись методами статистичної термодинаміки, розрахуємо загальну кількість нерівноважних

носіїв зарядів N в кристалі та їх густину струму \vec{j} і густину теплового потоку \vec{q} у випадку невеликого відхилення кристала від стану термодинамічної рівноваги, коли має місце закон Ома:

$$N = - \left(\frac{d\Omega}{d\mu} \right) = 2 \sum_{\vec{p}} f_0(\varepsilon_{\vec{p}}); \quad (3)$$

$$\vec{j} = \left(\sigma_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right) \vec{E} - \left(\beta_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right) \nabla_r T; \quad (4)$$

$$\vec{q} = \left(\gamma_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right) \vec{E} - \left(h_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right) \nabla_r T. \quad (5)$$

де f_0 – одночастинкова рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака.

Рівняння (4) і (5) – узагальнені рівняння електропровідності (4) та теплопровідності (5). У цих рівняннях $\left(\sigma_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right)$, $\left(\beta_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right)$, $\left(\gamma_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right)$, $\left(h_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right)$ – це тензори кінетичних коефіцієнтів відповідних рівнянь, які розраховані статистичними методами для провідного середовища за допомогою кінетичної теорії.

У кінетичній теорії вони описуються такими загальними формулами:

$$\left(\sigma_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right) = en \frac{\sum_{\vec{p}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} \cdot p_i \cdot \left(u_{ij}(\vec{B}) \right) \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\sum_{\vec{p}} f_0}; \quad (6)$$

$$\left(\beta_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right) = en \left(\frac{k}{ze} \right) \frac{\sum_{\vec{p}} \eta \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} \cdot p_i \cdot \left(u_{ij}(\vec{B}) \right) \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\sum_{\vec{p}} f_0}; \quad (7)$$

$$\left(\gamma_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right) = en \left(\frac{k}{ze} \right) T \frac{\sum_{\vec{p}} \eta \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} \cdot p_i \cdot \left(u_{ij}(\vec{B}) \right) \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\sum_{\vec{p}} f_0}; \quad (8)$$

$$\left(h_{ij}^{(st)}(\vec{B}) \right) = en \left(\frac{k}{ze} \right)^2 T \frac{\sum_{\vec{p}} \eta^2 \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i} \cdot p_i \cdot \left(u_{ij}(\vec{B}) \right) \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\sum_{\vec{p}} f_0}; \quad (9)$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{V} \sum_{\vec{p}} f_0(\varepsilon_{\vec{p}}). \quad (10)$$

В цих рівняннях $\eta = \frac{\varepsilon(\vec{p}) - \mu}{kT}$, $\left(u_{ij}(\vec{B}) \right)$ – розмірна тензорна функція розсіювання з розмірністю рухливості; вона описує вплив процесів розсіювання носіїв зарядів в кристалічній ґратці на кінетичні властивості кристалів, V – об'єм кристала. Як показано в роботі [1], ця функція дорівнює:

$$(u_{ij}(\vec{B})) = \left(\frac{u_i \delta_{ij} + B_i B_j u_1 u_2 u_3 + z u_i u_j \delta_{ij} B_l}{\vec{B} \left(\frac{1}{u_i} \delta_{ij} \right) \vec{B} u_1 u_2 u_3} \right). \quad (11)$$

Тут компонент тензора u_i має таке значення:

$$u_i = \frac{e \tau_i}{m_i} = \frac{e \tau_i}{p_i} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\vec{p}}}{\partial p_i}, \quad (11a)$$

де τ_i – компонента класичного тензора часу релаксації в процесах електронного розсіювання на дефектах кристалічної ґратки.

Функція розсіяння $(u_{ij}(\vec{B}))$, згідно з формулою (11), складається із симетричної $(u_{ij}^{(sts)}(\vec{B}))$ і антисиметричної $(u_{ij}^{(sta)}(\vec{B}))$ частин. Симетрична частина є парна функція вектора магнетної індукції \vec{B} , а антисиметрична – непарна. Ці частини:

$$(u_{ij}^{(sts)}(\vec{B})) = \left(\frac{u_i \delta_{ij} + B_i B_j u_1 u_2 u_3}{\vec{B} \left(\frac{1}{u_i} \delta_{ij} \right) \vec{B} u_1 u_2 u_3} \right); \quad (12)$$

$$(u_{ij}^{(sta)}(\vec{B})) = \left(\frac{z u_i u_j \delta_{ij} B_l}{\vec{B} \left(\frac{1}{u_i} \delta_{ij} \right) \vec{B} u_1 u_2 u_3} \right). \quad (13)$$

Отже, згідно з формулами (11) – (13), функція розсіяння $(u_{ij}(\vec{B}))$ дорівнює:

$$(u_{ij}(\vec{B})) = (u_{ij}^{(sts)}(\vec{B})) + (u_{ij}^{(sta)}(\vec{B})). \quad (14)$$

Таку саму структуру мають тензори кінетичних коефіцієнтів, які описуються формулами (6)–(9). Від цих тензорів залежать тензори кінетичних властивостей кристалів.

Дальше послідовні статистичні розрахунки показують, що в неквантуючому магнітному полі тензор питомого опору кристала $(\rho_{ij}(\vec{B}))$, тензор ефекта Холла $(R_{ij}(\vec{B}) \delta_{ij} B_l)$, тензор ефекта Зеебека $(\alpha_{ij}(\vec{B}))$, тензор ефекта Нернста-Еттінгсгаузена $(N_{ij}(\vec{B}) \delta_{ij} B)$, тензор ефекта Пельтьє $(\pi_{ij}(\vec{B}))$ та тензор теплопровідності носіїв зарядів $(\chi_{ij}(\vec{B}))$ описуються такими загальними формулами:

$$(\rho_{ij}(\vec{B})) = (s_{ij}(\vec{B})) \quad (15)$$

$$(\hat{R}_{ij}(\vec{B})) = (R_{ij}(\vec{B}) \delta_{ij} B_l) = (\alpha_{ij}(\vec{B})); \quad (16)$$

$$(\alpha_{ij}(\vec{B})) = (s_{ij}(\vec{B}) \beta_{ij}^{(sts)}(\vec{B}) + a_{ij}(\vec{B}) \beta_{ij}^{(sta)}(\vec{B})); \quad (17)$$

$$(\hat{N}_{ij}(\vec{B})) = (N_{ij}(\vec{B}) \delta_{ij} B_l) = (s_{ij}(\vec{B}) \beta_{ij}^{(sts)}(\vec{B}) + a_{ij}(\vec{B}) \beta_{ij}^{(sta)}(\vec{B})); \quad (18)$$

$$(\pi_{ij}(\vec{B})) = (\gamma_{ij}^{(sts)}(\vec{B}) s_{ij}(\vec{B}) + \gamma_{ij}^{(sta)}(\vec{B}) a_{ij}(\vec{B})); \quad (19)$$

$$(\chi_{ij}(\vec{B})) = (\hat{h}_{ij}^{(sts)}(\vec{B}) - \gamma_{ij}^{(sts)}(\vec{B}) s_{jm}(\vec{B}) \beta_{mj}^{(sts)}(\vec{B}) - \gamma_{ij}^{(sts)}(\vec{B}) a_{jm}(\vec{B}) \beta_{mj}^{(sta)}(\vec{B}) - \gamma_{ij}^{(sta)}(\vec{B}) s_{jm}(\vec{B}) \beta_{mj}^{(sta)}(\vec{B}) - \gamma_{ij}^{(sta)}(\vec{B}) a_{jm}(\vec{B}) \beta_{mj}^{(sts)}(\vec{B})). \quad (20)$$

Загальний аналіз тензорів кінетичних властивостей (15)–(20) показує, що їх симетрія та величина сильно залежить від величини та напрямку вектора магнетної індукції \vec{B} . Найпростішу симетрію ці тензори мають, коли вектор магнетної індукції спрямований уздовж однієї головної осі енергетичної долини. Тоді всі симетричні тензори

$(s_{ij}(\vec{B}))$, $(\sigma_{ij}(\vec{B}))$, $(\gamma_{ij}^{(sts)}(\vec{B}))$, $(\beta_{ij}^{(sts)}(\vec{B}))$ стають діагональними, а антисиметричні $(a_{ij}(\vec{B}))$, $(\gamma_{ij}^{(sta)}(\vec{B}))$, $(\beta_{ij}^{(sta)}(\vec{B}))$ – мають найпростішу форму. Так, наприклад, якщо позначити головні координатні осі декартової системи координат індексами “ijl”, а вектор магнетної індукції спрямувати вздовж осі “l”, то тензори $(s_{ij}(B_l))$ і $(a_{ij}(B_l))$ для однодолинних кристалів мають такі компоненти:

$$s_{ii}(B_l) = \frac{1}{\sigma_{ii}^{(sts)}(B_l) \Delta(B_l)}, s_{jj}(B_l) = \frac{1}{\sigma_{jj}^{(sts)}(B_l) \Delta(B_l)}, s_{ll}(B_l) = \frac{1}{\sigma_{ll}^{(sts)}(0)} = s_{ll}(0) \quad (21)$$

$$a_{ij}(B_l) = -a_{ji}(B_l) = -\frac{\sigma_{ij}^{(sta)}(B_l)}{\sigma_{ii}^{(sts)}(B_l) \sigma_{jj}^{(sts)}(B_l) \Delta(B_l)}; \quad (22)$$

$$\Delta(B_l) = 1 + \frac{\sigma_{ij}^{(sta)}(B_l)^2}{\sigma_{ii}^{(sts)}(B_l) \sigma_{jj}^{(sts)}(B_l)}. \quad (23)$$

Всі інші тензори у відношеннях (15)–(20) вже описані формулами (6)–(9).

Рівняння (15)–(23) обґрунтовують загальні розрахункові алгоритми важливих кінетичних властивостей однодолинних кристалів з довільним законом дисперсії $\varepsilon_{\vec{p}} = \varepsilon(\vec{p})$ носіїв зарядів, що розсіюються на довільних дефектах кристалічної ґратки і це розсіювання описується функцією розсіювання (11). Ці алгоритми допускають розрахунки кінетичних властивостей кристалів в яких може спостерігатися просторове квантування енергетичного спектру носіїв зарядів.

1. Постановка задачі

Дальше використаємо алгоритми (10) і (17) для діагностики масивного кристала германію p-типу провідності, який характеризується коефіцієнтом ефекта Зеебека, описаним на рис. 4 експериментальною кривою позначеною ромбиками.

Діагностика цього кристала показує, що він містить $Na = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ акцепторів з енергією активації 0.022 eV. Якщо із такого матеріала синтезувати кристалічну плівку товщиною $d \approx 10^{-5} \text{ cm}$, то хімічний потенціал дірок і коефіцієнт Зеебека в такому

плівковому кристалі залежать від його товщини, як показано на рис. 2 і рис. 3.

Із квантової механіки відомо, що в тонкій кристалічній пластині з мікроскопічною товщиною d може спостерігатися так зване просторове квантування енергетичного спектру носіїв струму, яка приводить до того, що багато властивостей тонкої пластини мають кореляційну залежність від d .

Згідно з розрахунковими алгоритмами (10) і (17), у випадку просторового квантування спектру дірок в кристалі, то їх концентрація і коефіцієнт ефекта Зеебека такого кристалу описуються такими формулами [4–8]:

$$n(d, \mu, T) = \frac{x_0}{2d^3} \sum_{n=1}^{n_{\max}} \ln \left(\exp \left(\mu^* - \frac{\pi}{(1+p_0)^2 x_0} n^2 \right) + 1 \right); \quad (24)$$

$$\alpha(d, \mu^*, T) = \left(\frac{k}{e} \right) \cdot \left\{ \frac{\int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{\left(2y + \frac{\pi}{(1+p_0) \cdot x_0} \cdot n^2 \right)}{\exp \left(y + \frac{\pi}{(1+p_0) \cdot x_0} \cdot n^2 - \mu^* \right)} dy}{\sum_{n=1}^{n_{\max}} \ln \left[\exp \left(\mu^* - \frac{\pi}{(1+p_0) \cdot x_0} \cdot n^2 \right) + 1 \right]} - \mu \right\}. \quad (25)$$

У цих формулах p_0 – безрозмірний параметр, який має таке значення: $p_0 = \frac{h}{2\pi d} \sqrt{\frac{2}{mU}}$, U – глибина потенціальної ями, в якій може бути $n = 1, 2, 3, \dots, n_{\max}$ квантових рівнів енергії за їх зростанням, $n_{\max} = \text{floor}(\frac{2}{\pi p_0} + 1)$, m – ефективна маса носія струму, $x_0 = \frac{8\pi m d^2 k T}{h^2}$, $\mu^* = \frac{\mu}{kT}$, де k – постійна Больцмана, T – температура кристалу, μ – хімічний потенціал носіїв струму.

У роботах [6,7] показано, що для носіїв струму з хімічним потенціалом, який відповідає умові $-\infty \leq \mu^* \leq 1.2$ формула (24) апроксимується з точністю до 3% таким наближенням:

$$n(d) \approx \frac{n_0(\mu^*, T)}{1 + 0.27 e^{\mu^*}} \cdot \Omega(p_0, x_0) \approx n(\mu, T) \Omega(p_0, x_0), \quad (26)$$

де

$$n(\mu^*) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*),$$

$$\Omega(p_0, x_0) = \frac{2}{x_0^{1/2}} \cdot \sum_{n=1}^{n_{\max}} \exp \left(- \frac{\pi}{(1+p_0) x_0} \cdot n^2 \right).$$

Функція $\Omega(p_0, x_0)$ через посередництво параметрів p_0 і x_0 залежить від температури T , товщини кристалічної плівки d та глибини потенціальної ями U .

На рис.1 показано графік залежності цієї функції від товщини d для кристалу з глибиною потенціальної ями $U = 5eV$, що дорівнює деякій середній роботі виходу електрона з кристалу при температурі $T = 300^\circ K$.

Для числових розрахунків концентрації носіїв струму в кристалічних структурах та коефіцієнта Зеебека приведений хімічний потенціал розраховувався за допомогою класичного рівняння нейтральності в умовах просторового квантування і відсутності власних переходів. Підсумкові розрахунки подаються в роботі у вигляді таблиць і графіків.

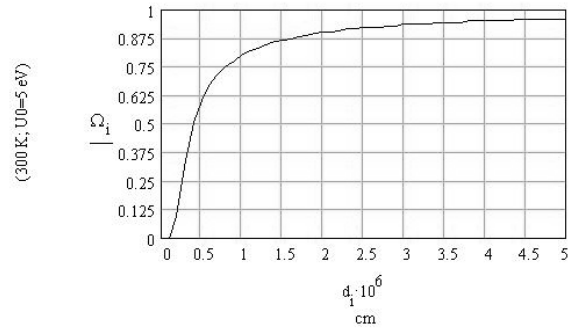


Рис. 1. Залежність $\Omega(p_0, x_0)$ від товщини d кристалічної пластинки.

$$M^{<0>} := d \quad M^{<1>} := \mu p \quad M^{<2>} := a, p$$

	0	1	2	3	4	5	6	7
$M^T =$	0	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
	1	-0.458	-0.648	-0.703	-0.729	-0.745	-0.755	-0.762
	2	$2.34 \cdot 10^{-4}$	$2.471 \cdot 10^{-4}$	$2.509 \cdot 10^{-4}$	$2.528 \cdot 10^{-4}$	$2.539 \cdot 10^{-4}$	$2.546 \cdot 10^{-4}$	$2.551 \cdot 10^{-4}$

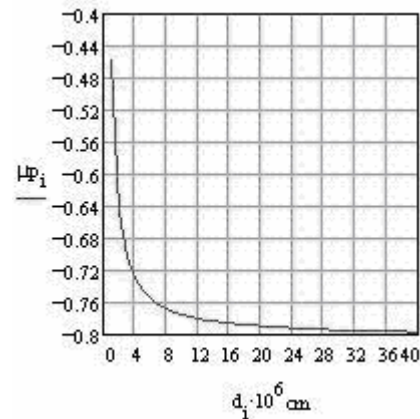


Рис. 2. Залежність прив. х. п. від d при 300 K.

На рис.4. і 5 пунктирними лініями позначені фізичні величини для масивного кристалу германію p -типу провідності з описаними параметрами. Суцільні криві позначають ці самі фізичні величини для плівкового кристалу товщиною $d = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$. Крім того на рис. 4. крива, яка позначена ромбиками, – це експериментальні значення коефіцієнта ефекту Зеебека в масивному досліджуваному кристалі.

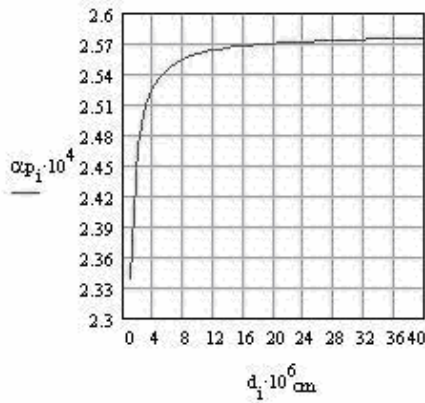


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Зеебека від d при 300 К.

$T := M^{<0>} \quad a_e := M^{<1>} \quad M^{<2>} := a_p \quad M^{<3>} := \mu_p \quad M^{<4>} := \mu p1 \quad M^{<5>} := a p1$

	0	1	2	3	4	5	6	7
M^T	173	223	273	323	373	423	473	523
1	$2 \cdot 10^{-4}$	$2.38 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.68 \cdot 10^{-4}$	$2.75 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3.12 \cdot 10^{-4}$
2	$2.2305 \cdot 10^{-4}$	$2.403 \cdot 10^{-4}$	$2.516 \cdot 10^{-4}$	$2.633 \cdot 10^{-4}$	$2.746 \cdot 10^{-4}$	$2.855 \cdot 10^{-4}$	$2.959 \cdot 10^{-4}$	$3.057 \cdot 10^{-4}$
3	-0.406	-0.55	-0.713	-0.875	-1.03	-1.176	-1.312	-1.44
4	1.008	0.601	0.283	0.018	-0.212	-0.415	-0.598	-0.765
5	$1.504 \cdot 10^{-4}$	$1.703 \cdot 10^{-4}$	$1.877 \cdot 10^{-4}$	$2.033 \cdot 10^{-4}$	$2.177 \cdot 10^{-4}$	$2.311 \cdot 10^{-4}$	$2.436 \cdot 10^{-4}$	$2.553 \cdot 10^{-4}$

Основні параметри досліджуваного кристала: $m_p = 0,37$, $E_a = 0,022$, $N_a = 0,37 \cdot 10^{18}$, $N_d = 3,123 \cdot 10^{16}$, $d = 5 \cdot 10^7$:

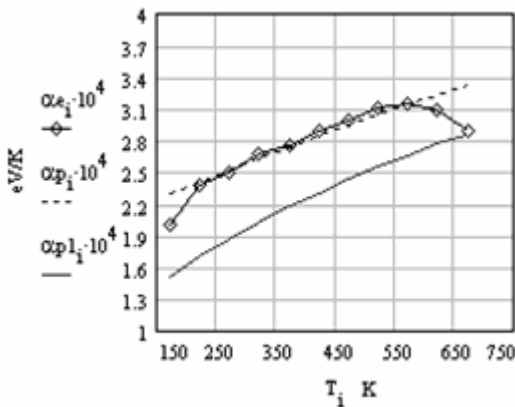


Рис. 4. Залежність a_e , a_p , $a p1$ від температури

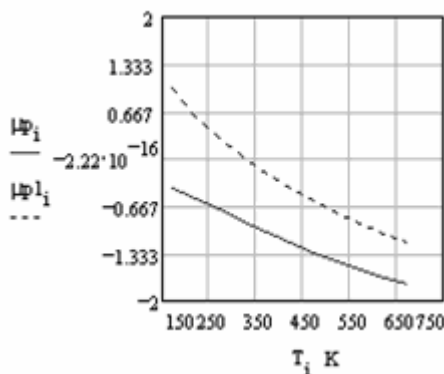


Рис. 5. Залежність μ_p , $\mu p1$ від температури

Висновки

1. Проведені дослідження і розрахунки в даній роботі показують, що в тонких кристалах існують потенціальні ями обмеженої глибини, в яких існує обмежена кількість дискретних і енергетичних рівнів. Це при певних умовах спостереження може стати причиною випромінювання неперервного і дискретного спектру світла пластинковими кристалами.

2. Згідно з формулами (3) і (4) збільшення товщини пластинкового кристала веде до збільшення кількості енергетичних рівнів в потенціальній ямі. При товщині d , яка відповідає умові

$$d \gg \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{2}{mU}}$$

в потенціальній ямі обмеженої глибини $U = 5eV$ виникає велика кількість дискретних енергетичних рівнів. Це означає, що рух електрона вздовж вісі z , яка паралельна товщині кристала, стає квазінеперервним і просторове квантування спектру поступово зникає. Цей процес математично описується графіком на рис.1.

[1]. Буджак Я.С. Исследование явлений переноса в полупроводниках со сложным зонным спектром. Автореферат докторской диссертации физико-математических наук, Ленинград, 1985.

[2]. Я.С. Буджак. Термодинамические методы в исследовании кинетических свойств полупроводников.// Термодинамика и материаловедение полупроводников. Четвертая всесоюзная конференция. (Тезисы докладов). Часть 1. С. 56-57, июнь 1989 г. Москва 1989 г.

[3]. Я. С. Буджак, Е.Н. Каретникова. Исследование кинетических свойств полупроводников с элементами программирования на алгоритмическом языке «Бейсик». Киев УМК ВО 1988

[4]. Я. С. Буджак. До питання про просторове квантування в тонких плівках // Фізика і хімія твердого тіла. Т.4. № 2 (2003) С. 234-236.

[5]. Я. С. Буджак. Елементи статистичної теорії кінетичних властивостей тонких плівок // Фізика і хімія твердого тіла. Т. 6. № 3(2005) С. 366-371.

[6]. Я. С. Буджак, Д. М. Фреїк, В.Ф.Пасічняк. До питання про кореляційні залежності кінетичних властивостей тонких плівок від їх товщини // Фізика і хімія твердого тіла. Т.8. № 3 (2007). С. 463-465.

[7]. Я. С. Буджак. Хімічний потенціал як важлива характеристика електронного переносу в легованих кристалах // Фізика і хімія твердого тіла. Т.9. № 4 (2008). С. 686-689.

[8]. Я. С. Буджак, О. В. Зуб. Тонка кристалічна плівка як квантова розмірна структура // Східно-Європейський журнал передових технологій, м. Харків . – № 2(44). – 2010.– С. 7-10.



Біля витоків Товариства (зл. напр.): Йосип Петрович, Василь Чабан, Віктор Прохоренко, Ігор Куритник (гість), Zenon Gotra, Богдан Стадник