

Г.П. Гайдар

Анізотропія термоерс і параметр термоефективності пружно деформованих германію і кремнію різних рівнів легування

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна, gaydar@kinr.kiev.ua

Найважливішими характеристиками, що визначають придатність термоелектрично-анізотропних матеріалів до їхнього практичного використання, є анізотропія термоерс $\Delta\alpha$ і параметр термоефективності Z_a . Перша з цих характеристик визначає напругу, що генерується анізотропним термоелементом, а друга — його коефіцієнт корисної дії. У роботі досліджено особливості змін анізотропії термоерс і параметра термоефективності пружно деформованих кристалів германію і кремнію при 85 К залежно від рівня їх легування. Виявлено, що в разі низького рівня легування анізотропія термоерс деформованих кристалів *n*-Si перевищує $\Delta\alpha$ кристалів *n*-Ge більше, ніж у 4 рази. Показано, що зі зростанням рівня легування спостерігається стрімкий спад $\Delta\alpha$ для *n*-Si. Одержано якісну подібність змін параметра термоефективності для пружно деформованих германію і кремнію з підвищенням концентрації носіїв заряду, хоча у випадку *n*-Ge максимум Z_a значно більший і досягається при вищому рівні легування, ніж у випадку *n*-Si. Одержані результати можуть бути корисними при розрахунках різних ефектів на основі теорії анізотропного розсіювання в широкому інтервалі концентрацій.

Ключові слова: германій, кремній, рівень легування, пружна деформація, анізотропія термоерс, параметр термоефективності.

Подано до редакції 07.06.2020; прийнято до друку 15.09.2020.

Вступ

В останні роки задача підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну набуває особливого значення у зв'язку з нагальними проблемами, зумовленими глобальними змінами клімату. Термоелектричні модулі, які безпосередньо перетворюють теплову енергію в електричну, одержують все більш широке практичне застосування і можуть зіграти ключову роль у вирішенні цих проблем [1-3].

На сьогодні до сучасних матеріалів електронної техніки, на основі яких виготовляють термоелектричні перетворювачі, висуваються досить складні вимоги. Ці вимоги рівною мірою стосуються як електронної, так і фононної підсистем [4, 5], оскільки безрозмірний коефіцієнт термоелектричної добротності $ZT = \alpha^2 \sigma T / \chi$ визначається

диференційною термоерс α , електропровідністю σ і коефіцієнтом теплопровідності χ матеріалу. Величину Z , що має розмірність оберненої температури, яка залежить тільки від фізичних властивостей матеріалу термоелектроперетворювача, іноді також називають термоелектричною добротністю або параметром термоефективності матеріалу.

Ефективні термоелектричні матеріали одночасно повинні характеризуватися високою електропровідністю і низькою теплопровідністю. Прийнято вважати, що через велику теплопровідність, яка збільшується зі зниженням температури, багатодолінні напівпровідники *n*-Ge та *n*-Si для термоелектричних застосувань в області знижених температур ($T < 300$ К) мало придатні, а для анізотропних термоелементів (як термоелектрично-ізотропні матеріали), в принципі, не застосовні [6].

Однак в умовах сильної одновісної пружної деформації в цих кристалах з'являється анізотропія термоерс [7, 8].

Найважливішими характеристиками, що визначають придатність термоелектрично-анізотропних матеріалів до їхнього практичного використання, є анізотропія термоерс і параметр термоефективності. Пошук нових методів створення анізотропії термоерс зумовлений низкою обставин: а) кількість термоелектрично-анізотропних матеріалів досить обмежена; б) значення анізотропії термоерс цих матеріалів в області кімнатних температур зазвичай не перевищує 200 - 300 мкВ/К [9]; в) у разі зниження температури їх анізотропія термоерс зменшується (а в деяких термоелектрично-анізотропних матеріалах навіть змінює знак [9, 10]), і при 150 - 200 К вона становить всього лише кілька десятків мкВ/К. Тому доцільно було використати здатність направленої пружної деформації істотно підвищувати анізотропію термоерс, щоб дослідити термоелектричні характеристики та з'ясувати можливості використання деформованих кристалів *n*-Ge та *n*-Si з різною концентрацією носіїв заряду для термоелектричних потреб.

Мета даної роботи полягала у встановленні особливостей змін анізотропії термоерс і параметра термоефективності одновісно пружно деформованих германію і кремнію *n*-типу залежно від їхнього рівня легування.

I. Експеримент

Дослідження проводили на кристалах *n*-Ge з концентрацією електронів у діапазоні $1,8 \cdot 10^{13} \leq n_e \leq 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та на кристалах *n*-Si в інтервалі концентрацій носіїв заряду $1,9 \cdot 10^{13} \leq n_e \leq 2,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При проведенні досліджень використовували установку, яка пройшла багаторічну апробацію [11] і яка давала можливість плавно встановлювати та знімати механічне напруження стиснення у діапазоні $0 \leq X \leq 1,2$ ГПа на досліджуваних зразках, що мали форму паралелепіпедів із розмірами $1 \times 1 \times 12$ мм. Похибка визначення кристалографічної орієнтації зразків не перевищувала 15'. Особливу увагу приділяли дотриманню плоско-паралельності протилежних граней, зокрема для торців зразка, до яких прикладали навантаження, відхилення не перевищувало 3'. Для створення температурного градієнту ∇T використовували градієнтну пічку з біфілярною намоткою константовим дротом, змонтовану на одному з торців зразка. Для зменшення зміни середньої температури зразка, що задається температурою навколишнього середовища, градієнт температури на зразку не перевищував 5 град/см. Для мінімізації конвекційних та поперечних теплових потоків у вимірювальній комірці зі зразком її об'єм відкачували до $\sim 1,3$ Па (10^{-2} мм. рт. ст.). Експерименти проводили за умов $\vec{X} \parallel \vec{j}$, $\nabla T \parallel [001]$ у випадку *n*-Si та за умов $\vec{X} \parallel \vec{j}$, $\nabla T \parallel [111]$ у випадку *n*-Ge (де \vec{j} – густина струму,

що пропускали крізь зразок при вимірюванні тензопору ρ_X/ρ_0 та електропровідності σ ; ∇T – градієнт температури, який використовували в процесі вивчення термоерс α і тензотермоерс α_X/α_0 при $T = 85$ К). Тензопір кристалів вимірювали при $T = 77$ К з використанням генератора струму, що давало можливість проводити експерименти зі зразками, провідність яких істотно змінювалася. Різницю температур у ході визначення термоерс і теплопровідності вимірювали за допомогою мідь-константанових термопар, припаяних до бічних граней зразка (на відстані близько 4 мм одна від одної). Термоерс визначали за різницею потенціалів на мідних контактах термопар. Для зразків германію контакти та термопари припаювали за допомогою олова. У випадку кремнію для нанесення контактів використовували евтектику Au+Si (ненасичену Si) при температурі 450 °С, після чого до утворених контактів підпаювали оловом мідні дрітики або мідь-константанові термопари. Контакти до зразків перевіряли на омичність як при кімнатній, так і при азотній температурах. Оскільки теплопровідність в умовах проведених експериментів практично не залежала від величини одновісної пружної деформації, то цей коефіцієнт визначали тільки для випадку $X = 0$. Питому електропровідність σ , рухливість μ і концентрацію носіїв заряду n_e визначали за вимірюваннями ефекту Холла і питомого опору. Вимірювання тензотермоерс у насиченні α_∞ проводили в разі накладання механічних напружень $X \geq 0,6$ ГПа, які забезпечували повне переселення носіїв із чотирьох (трьох) долин для *n*-Si (для *n*-Ge), що піднімаються в шкалі енергій під впливом деформації, у дві (одну) долини, що опускаються. Термоерс α_0 вимірювали за відсутності деформації ($X = 0$). Для вимірювання різниці потенціалів на електричних контактах досліджуваного зразка та термопар використовували диференціальні входні підсилювачі, вихідний сигнал яких за допомогою плати інтерфейсу з аналого-цифровими перетворювачами вводився до комп'ютера для подальшої обробки та аналізу.

Слід зазначити, що в тексті статті індексом (0) позначено величини, які вимірювали в умовах відсутності механічного навантаження на зразку (при $X = 0$), а індексом (∞) – величини, які вимірювали за таких значень механічного напруження $X \geq 0,6$ ГПа, що виводять ці величини на насичення.

II. Результати та обговорення

За звичайних умов в зоні провідності недеформованого *n*-Ge є чотири еквівалентних ізоенергетичних еліпсоїда, кожен з яких містить $n_0 = 0,25 n_e$ електронів, де n_e – повна концентрація носіїв заряду в зоні провідності кристала. Будемо називати такі кристали германію чотирьохдолинними (рис. 1, а). При накладанні на зразок *n*-Ge в кристалографічному напрямку $[111]$ механічного напруження стиснення ($\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [111]$) відбувається перерозподіл носіїв заряду між долинами, які



Рис. 1. Форма і розташування поверхонь сталої енергії: *a* – для чотирьох долин зони провідності, орієнтованих уздовж симетрично еквівалентних кристалографічних напрямків $\langle 111 \rangle$ в *n*-Ge; *б* – для шести долин зони провідності, орієнтованих уздовж напрямків $\langle 100 \rangle$ в *n*-Si.

деформаційно зміщуються (в шкалі енергій) у протилежних напрямках (одна – вниз, а три – вгору), що призводить до зростання питомого опору з підвищенням тиску *X*. За умов не дуже високих температур ($T < 90$ К) і при накладанні $X \geq 0,6$ ГПа на зразок усі вільні носії заряду переселяться в один мінімум енергії, який співпадає з напрямком осі деформації. Таким чином, сильна одновісна пружна деформація переводить кристал *n*-Ge з чотирьохдолинного в однодолинний стан.

Кремній *n*-типу за звичайних умов має шість ізоенергетичних еліпсоїдів в зоні провідності (рис. 1, б). Накладання сильної ($X \geq 0,6$ ГПа) одновісної пружної деформації в кристалографічному напрямку $[001]$ переводить кристал *n*-Si з шести- у дводолинний стан, що спричиняє виникнення анізотропії термоерс $\Delta\alpha$ у разі наявності електрон-фононного захоплення. У цьому випадку, як показав експеримент, величина $\Delta\alpha$ при $T = 85$ К може досягати 20 - 30 мВ/К, що в 100 - 200 разів більше відповідних значень анізотропії термоерс найпоширеніших матеріалів, які характеризуються природною термоелектричною анізотропією.

У пружно одновісно деформованих кристалах, коли $X \geq 0,6$ ГПа, електропровідність описується тензором:

$$\hat{\sigma} = \begin{vmatrix} \sigma_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel} \end{vmatrix},$$

де σ_{\parallel} і σ_{\perp} – електропровідність уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно. Тензор термоерс має аналогічну структуру:

$$\hat{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{vmatrix},$$

де α_{\parallel} і α_{\perp} – термоерс уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

Для того, щоб анізотропія термоерс (різниця компонентів термоерс вздовж α_{\parallel} і поперек α_{\perp} довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда) була відмінною від нуля ($\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \neq 0$), досить, щоб існувала нерівність $m_{\parallel} - m_{\perp} \neq 0$, де m_{\parallel} і m_{\perp} – поздовжня і, відповідно, поперечна ефективні маси електрона в ізоенергетичному еліпсоїді. Але навіть при $m_{\parallel} \neq m_{\perp}$,

анізотропія термоерс у кремнії і германії може з'явитися (тобто $\Delta\alpha \neq 0$) лише в умовах прояву ефекту електрон-фононного захоплення.

Типовий вигляд залежностей тензоопору $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ і тензотермоерс $\alpha_X/\alpha_0 = \varphi(X)$, одержаних на кристалах *n*-Si та *n*-Ge, представлено на рис. 2.

Термоелементи, залежно від принципу дії, можна розділити на звичайні (або ізотропні) й анізотропні термоелементи (створені на основі термоелектрично-анізотропних кристалів). Параметр термоефективності *Z* звичайного термоелемента визначається термоелектричною добротністю його гілок [12]:

$$Z = \left[\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1/\sqrt{Z_1} + \alpha_2/\sqrt{Z_2}} \right]^2, \quad (1)$$

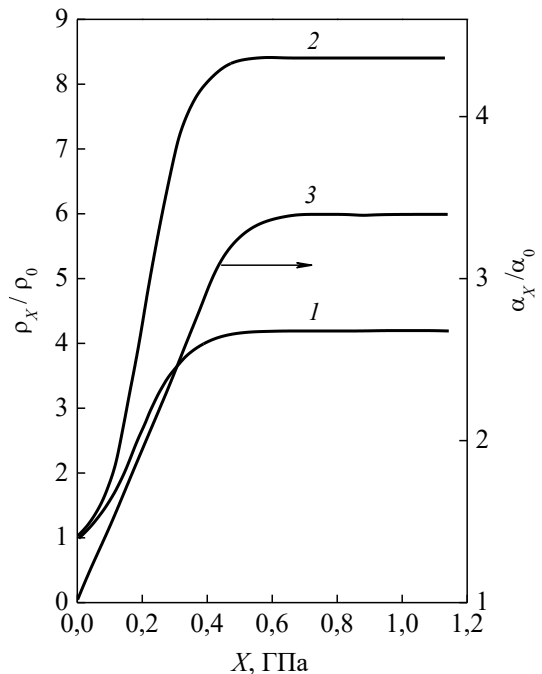


Рис. 2. Залежності поздовжнього тензоопору $\rho_X/\rho_0 = f(X)$, виміряного при $T = 77$ К на кристалах: 1 – *n*-Si ($\rho_{300\text{К}} \cong 100$ Ом·см; $\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [001]$); 2 – *n*-Ge ($\rho_{300\text{К}} = 0,75$ Ом·см; $\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [111]$); і тензотермоерс $\alpha_X/\alpha_0 = \varphi(X)$, виміряної при $T = 85$ К: 3 – *n*-Si.

при цьому:

$$Z_1 = \frac{\sigma_1}{\chi_1} \alpha_1^2, \quad Z_2 = \frac{\sigma_2}{\chi_2} \alpha_2^2 \quad (2)$$

(Z_i , α_i , σ_i і χ_i , де $i=1$ чи 2 , – термоелектрична добротність, термоерс, електропровідність і теплопровідність відповідної гілки термоелемента).

Параметр термоефективності анізотропних термоелементів визначається, в основному, анізотропією термоерс:

$$Z_a = \frac{\bar{\sigma}}{4\bar{\chi}} (\Delta\alpha)^2, \quad (3)$$

де $\Delta\alpha = \alpha_{ii} - \alpha_{kk}$ – анізотропія термоерс, яка визначається різницею головних значень тензора термоерс (α_{ii} і α_{kk}); $\bar{\sigma}$ і $\bar{\chi}$ – певні комбінації компонентів тензорів електро- і теплопровідності, які залежать від просторового розподілу вихрових струмів і теплових потоків. Вигляд цих комбінацій залежить як від властивостей напівпровідника, так і від конструкції термоелемента на його основі.

Для анізотропного термоелемента і деяких типів вихрових термоелементів [13] комбінація компонент тензорів електро- і теплопровідності, що входять в (3), може бути представлена у вигляді:

$$\bar{\sigma} = 2 \frac{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}, \quad \bar{\chi} = \frac{\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}}{2}, \quad (4)$$

де σ_i і χ_i ($i = \parallel$ та \perp) – головні значення тензорів електро- і теплопровідності. Тоді вираз (3) матиме такий вигляд:

$$Z_a = \frac{\sigma_{\parallel} \sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}} \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2}{2\chi}. \quad (5)$$

З виразу (5) випливають можливості підвищення Z_a . Термоефективність можна збільшити або за рахунок зменшення теплопровідності, або за рахунок збільшення анізотропії термоерс $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, або ж за рахунок збільшення як σ_{\parallel} , так і σ_{\perp} .

Значення $\sigma_{\parallel} = 1/\rho_{\parallel} = 1/\rho_{\infty}$ вимірювали безпосередньо на n -Ge та n -Si кристалах, сильно деформованих уздовж кристалографічних напрямків відповідно [111] та [001]. Тут ρ_{\parallel} – питомий опір уздовж довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда; ρ_{∞} – питомий опір при $X \geq 0,6$ ГПа і $\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [111]$ (для n -Ge) та $\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [001]$ (для n -Si). Значення σ_{\perp} обчислювали за формулою

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{2} (3\sigma_0 - \sigma_{\parallel}), \quad (6)$$

де σ_0 – питома електропровідність кристала при $X=0$. Значення анізотропії термоерс розраховували за методикою, описаною в [14].

Візьмемо до уваги, що фононна α^{ϕ} й електронна (дифузійна) α^e частини термоерс є адитивними, а $\Delta\alpha$ в області домішкової провідності (тобто в умовах одного сорту носіїв навіть у разі сильно вираженої анізотропії їхньої ефективної маси) визначається лише анізотропією фононної складової $\alpha^{\phi} = \alpha - \alpha^e$ (α – експериментально вимірювана термоерс).

Анізотропія термоерс в кубічних кристалах визначається різницею компонент фононної складової термоерс уздовж і поперек довгої осі

ізоенергетичного еліпсоїда, тобто $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \equiv \alpha_{\parallel}^{\phi} - \alpha_{\perp}^{\phi}$. Електронна складова термоерс розраховується за формулою

$$\alpha^e = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right] \quad [7], \quad \text{де } n_e -$$

концентрація носіїв заряду; e – заряд електрона; k – стала Больцмана; T – температура; h – стала Планка; $m^* = N^{2/3} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$ – ефективна маса густини станів; N – кількість ізоенергетичних еліпсоїдів: у разі n -Ge

$$N = \begin{cases} 4 & \text{при } X = 0 \\ 1 & \text{при } X \geq 0,6 \text{ ГПа, } \vec{X} \parallel [111] \end{cases}, \quad \text{у разі } n\text{-Si}$$

$$N = \begin{cases} 6 & \text{при } X = 0 \\ 2 & \text{при } X \geq 0,6 \text{ ГПа, } \vec{X} \parallel [001] \end{cases}.$$

Анізотропію термоерс $\Delta\alpha$ визначали за результатами вимірювань термоерс, тензотермоерс і тензоопору відповідно до формули

$$\Delta\alpha = (\alpha_{\infty}^{\phi} - \alpha_0^{\phi}) \left(1 + \frac{1}{2K} \right), \quad (7)$$

де $K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - \frac{1}{2}$ – параметр анізотропії

рухливості; ρ_0 і ρ_{∞} – питомий опір недеформованого кристала (при $X=0$) і в насиченні (за умов $X \geq 0,6$ ГПа, $\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [001]$ для n -Si та при $X \geq 0,6$ ГПа, $\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [111]$ для n -Ge); $\alpha_0^{\phi} = \alpha_0 - \alpha^e$ і $\alpha_{\infty}^{\phi} = \alpha_{\infty} - \alpha^e$ – фононні складові термоерс і тензотермоерс у недеформованих і деформованих зразках відповідно.

Значення Z_0 і Z_{∞} розраховували за допомогою виразів типу (2), а Z_a – з використанням виразу (5). Основні характеристики досліджуваних зразків германію і кремнію наведено на рис. 3–7, де α_0 і Z_0 та α_{∞} і Z_{∞} – значення термоерс і термоелектричної добротності недеформованих (позначені індексом 0) та сильно деформованих кристалів (∞); $\Delta\alpha$ і Z_a – анізотропія термоерс і параметр термоефективності анізотропного термоелемента на основі сильно деформованих n -Ge та n -Si.

Теплопровідність кремнію при 85 К складає порядку 11,5 Вт/см·К [15]. У разі підвищення рівня легування до максимального значення (із досліджуваних) спостерігалось незначне зменшення теплопровідності за рахунок деякого зростання ефективності розсіювання фононів на домішках, що лише позитивно могло позначитися на значеннях Z і Z_a .

З рис. 3 видно, що залежність $\alpha_0(n_e)$ (крива 1) в області концентрацій носіїв заряду $6 \cdot 10^{14} \leq n_e \leq 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ має слабко виражене "плато", зумовлене комбінованим проявом звичайного механізму утворення термоерс з ефектом електрон-фононного захоплення. У досліджуваному діапазоні концентрацій n_e у разі накладання на n -Si сильного деформуючого зусилля $X \geq 0,6$ ГПа як тензотермоерс α_{∞} (рис. 3, крива 2), так і добротність

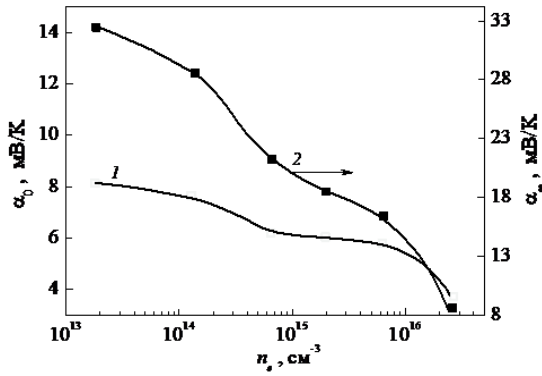


Рис. 3. Залежності термоерс $\alpha_0 = \alpha_0(n_e)$ (1) і тензотермоерс $\alpha_\infty = \alpha_\infty(n_e)$ (2) для n -Si при $T = 85$ К.

Z_∞ (рис. 4, крива 2) значно зростають, порівняно з термоерс α_0 і добротністю Z_0 за відсутності механічного навантаження (при $X = 0$). Спад значень Z_0 , Z_∞ (рис. 4) і Z_a (рис. 6, крива 1) з ростом концентрації носіїв n_e понад $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ пов'язаний із різким зменшенням термоерс α в області значень $n_e > 7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (див. рис. 3).

Зіставлення кривих 1 і 2 на рис. 5 показує, що у разі низького рівня легування анізотропія термоерс одновісно пружно деформованих кристалів n -Si перевищує анізотропію кристалів n -Ge більше, ніж у 4 рази. Однак зі зростанням рівня легування спостерігається більш стрімкий спад $\Delta\alpha$ для кристалів кремнію, ніж для германію, і при концентрації носіїв заряду порядку $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ значення анізотропії термоерс для обох кристалів майже збігаються.

Анізотропія термоерс, яка виникає в області електрон-фононного захоплення у разі пружного деформування кристалів n -Si ($\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$) і визначає чутливість анізотропного термоелемента, перевищує $\Delta\alpha$ традиційних термоелектрично-анізотропних матеріалів приблизно на два-три порядки (див. [9], с. 278). Проведені експерименти (див. рис. 6) дають змогу стверджувати, що на основі сильно одновісно пружно деформованих кристалів n -Si при $T = 85$ К можна створювати анізотропні термоелементи з коефіцієнтами корисної дії (к. к. д.), не гіршими від к. к. д. термоелементів, створюваних на основі інших відомих матеріалів, але з чутливістю, яка приблизно на два-три порядки перевищуватиме чутливість останніх.

Як впливає з рис. 5 (крива 2), анізотропія термоерс одновісно деформованого n -Ge зі зростанням концентрації зменшується від 6400 мкВ/К при $n_e = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ до 800 мкВ/К при $n_e = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Однак, незважаючи на монотонне зменшення $\Delta\alpha$ (з підвищенням рівня легування кристалів) і навіть на те, що $Z_a \sim (\Delta\alpha)^2$, параметр термоефективності Z_a зі зростанням концентрації n_e у досліджених зразках n -Ge (приблизно до $n_e \approx (2 - 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) зростає (рис. 6, крива 2). Така специфіка зміни Z_a пов'язана з тим, що в дослідженому концентраційному інтервалі питома

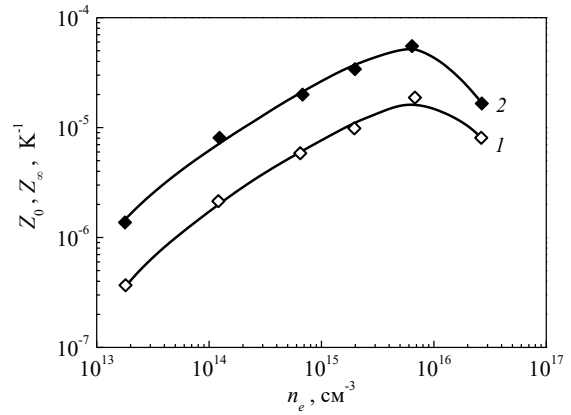


Рис. 4. Залежності при $T = 85$ К термоелектричної добротності від рівня легування кристалів n -Si за відсутності Z_0 (1) та при наявності Z_∞ (2) сильної одновісної пружної деформації.

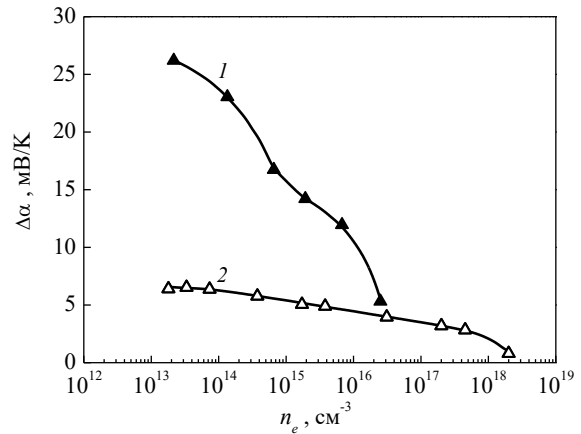


Рис. 5. Залежності анізотропії термоерс $\Delta\alpha = f(n_e)$ для n -Si ($\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [001]$) (1) і n -Ge ($\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [111]$) (2) при $T = 85$ К.

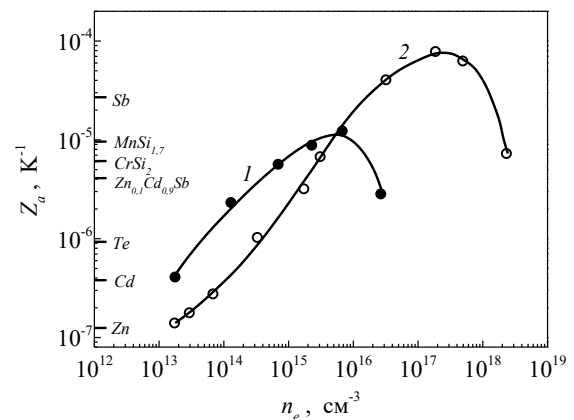


Рис. 6. Залежності $Z_a = f(n_e)$ при $T = 85$ К для n -Si ($\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [001]$) (1) і n -Ge ($\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [111]$) (2). Позначки на шкалі – Z_a для відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів (див. [9], с. 278).

електропровідність кристалів зростає в $\sim 10^4$ рази при теплопровідності, яка одночасно зменшується. Подальше зменшення Z_a з ростом n_e понад $4,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ пов'язано з різким спадом $\Delta\alpha$ в області таких великих концентрацій.

З отриманих результатів випливає, що одночасно пружно деформований n -Ge при $T = 85 \text{ K}$ має досить високі значення анізотропії термоерс $\Delta\alpha$ і, ймовірно, найбільш високий параметр термоефективності Z_a з числа відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів [9].

Особливістю зміни кривих 1 і 2 (рис. 6) є проходження через яскраво виражений максимум з подальшим зменшенням параметра термоефективності зі зростанням концентрації носіїв заряду. З рис. 6 видно якісну подібність форми залежностей $Z_a = Z_a(n_e)$ для одночасно пружно деформованих кристалів n -Si і n -Ge (криві 1 і 2). Однак максимальне значення параметра термоефективності для германію $Z_{a \text{ max}}^{\text{Ge}} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (крива 2) в 6,5 разів перевищує максимальне значення Z_a для кремнію $Z_{a \text{ max}}^{\text{Si}} = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (крива 1). Причому максимум Z_a для n -Ge спостерігається при значно вищому рівні легування ($n_e \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), ніж для n -Si ($n_e \approx 6,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

На осі ординат рис. 6 нанесено (для порівняння) значення Z_a найбільш використовуваних термоелектрично-анізотропних матеріалів [9]. Встановлено, що, незважаючи на велику теплопровідність, яка зростає в n -Si зі зниженням температури, ці кристали (в пружно деформованому стані) можуть мати параметр термоефективності, порівнянний із термоефективністю найбільш використовуваних термоелектрично-анізотропних матеріалів.

Для вирішення низки задач прикладного характеру (зокрема при створенні анізотропних термоелементів на основі одночасно пружно деформованого n -Si, що працюють у широкому діапазоні температур) необхідно мати інформацію щодо температурних залежностей термоелектричних характеристик. Для кристалів n -Si ($n_e = 1,75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) на рис. 7 наведено залежності анізотропії термоерс (крива 1) і параметра термоефективності (крива 2) від температури. Для порівняння на вставці показано також залежності $\Delta\alpha(T)$ відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}$ [10] і CdSb [9]. У цих матеріалах при температурі вищій за кімнатну анізотропія термоерс виникає завдяки наявності кількох сортів носіїв (при одному механізмі розсіяння) [8], тоді як в області низьких температур $\Delta\alpha$ зумовлена наявністю кількох механізмів розсіяння для CdSb або ефектом захоплення електронів (з анізотропною m^*) фононами для $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}$. У пружно деформованому n -Si у всьому досліджуваному діапазоні температур (від 80 до 360 K) анізотропія термоерс зумовлена дією лише одного механізму, пов'язаного з фононним захопленням електронів з анізотропною ефективною масою. Зі зниженням температури визначальна роль

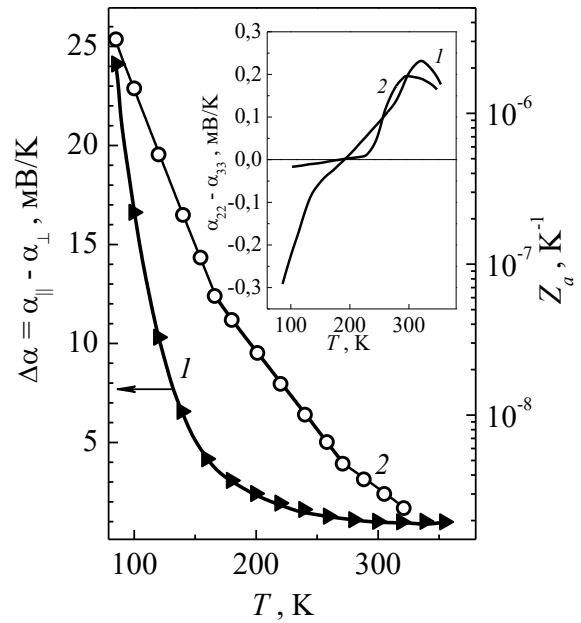


Рис. 7. Залежності анізотропії термоерс $\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$ (1) і параметра термоефективності Z_a (2) від температури для одночасно пружно деформованого n -Si ($n_e = 1,75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; $\vec{X} \parallel \vec{j} \parallel [001]$). На вставці – залежності анізотропії термоерс $\Delta\alpha = \alpha_{22} - \alpha_{33}$ від температури для термоелектрично-анізотропних матеріалів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}$ (1) і CdSb (2) [9, 10].

ефекту захоплення електронів фононами забезпечує зростання анізотропії термоерс в n -Si.

Як видно з рис. 7, у всьому дослідженому інтервалі температур анізотропія термоерс, якою визначається чутливість анізотропних термоелементів до градієнта температури пружно деформованого кремнію, значно перевищує $\Delta\alpha$ відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів. Так, в області низьких температур $\Delta\alpha$ деформованого кремнію більше, ніж на два порядки, перевищує анізотропію звичайних матеріалів вищого класу за відсутності деформації (0,2 мВ/К) і досягає значень порядку 24 мВ/К. І навіть в області високих температур анізотропія термоерс деформованого кремнію більше, ніж у три рази, перевищує максимальні значення $\Delta\alpha$ кращих термоелектричних матеріалів за відсутності деформації (рис. 7, криві 1 і 2 на вставці).

Залежність $Z_a = Z_a(T)$ (рис. 7, крива 2) розраховано за формулою (5) з використанням результатів вимірювань температурних залежностей відповідних параметрів. Аналіз одержаних результатів показав, що сильно деформований n -Si є хорошим низькотемпературним термоелектрично-анізотропним матеріалом. У дослідженому діапазоні температур він має досить високий параметр термоефективності Z_a , який істотно зростає зі зниженням температури (за рахунок зростання $\Delta\alpha$ (рис. 7, крива 1) і питомої електропровідності (від $1,42 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 320 K до $1,11 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$

при 85 К, як показав експеримент)).

Оскільки термоелектричні характеристики найбільш використовуваних матеріалів зі зниженням температури значно погіршуються [9], то можна зробити висновок, що одновісно пружно деформовані германій (однодолинний) і кремній (дводолинний) являють собою унікальні термоелектрично-анізотропні матеріали, які характеризуються високими значеннями анізотропії термоерс $\Delta\alpha$ і цілком прийнятними значеннями параметра термоефективності Z_a .

Висновки

У результаті проведених експериментів можна зробити такі висновки.

1. Встановлено особливості змін анізотропії термоерс $\Delta\alpha$ і параметра термоефективності Z_a для одновісно пружно деформованих (при $X \geq 0,6$ ГПа) *n*-Si та *n*-Ge в залежності від рівня їх легування.

2. Виявлено, що в разі низького рівня легування ($n_e \approx 1,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) анізотропія термоерс деформованих кристалів *n*-Si перевищує $\Delta\alpha$ кристалів *n*-Ge більше, ніж у 4 рази.

3. Показано, що зі зростанням рівня легування спостерігається стрімкий спад $\Delta\alpha$ для *n*-Si, і при концентрації носіїв заряду порядку $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ значення анізотропії термоерс для *n*-Si і *n*-Ge майже збігаються.

4. Одержано якісну подібність змін параметра термоефективності $Z_a = Z_a(n_e)$ для одновісно пружно деформованих германію і кремнію з підвищенням концентрації носіїв заряду, хоча у випадку *n*-Ge максимум Z_a значно більший (у 6,5 раза) і досягається при рівні легування ($n_e \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), який перевищує більше, ніж на порядок, відповідний рівень легування для *n*-Si ($n_e \approx 6,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

5. Показано, що одновісно пружно деформований *n*-Ge при 85 К має досить високі значення анізотропії термоерс, а його параметр термоефективності перевищує Z_a більшості відомих термоелектрично-анізотропних матеріалів.

Гайдар Г.П. – д.ф.-м.н., старший науковий співробітник, завідувач відділу радіаційної фізики.

- [1] X. Zhang, Li-D. Zhao, J. Materiomics 1(2), 92 (2015) (<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.01.001>).
- [2] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, Science 297(5590), 2229 (2002) (DOI: [10.1126/science.1072886](https://doi.org/10.1126/science.1072886)).
- [3] T.M. Tritt, M.A. Subramanian, MRS Bull. 31(3), 188 (2006) (<https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>).
- [4] Z.-G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng, J. Zou, Prog. Nat. Sci.-Mater. 22(6), 535 (2012) (<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.011>).
- [5] M. Mori, Y. Shimotsuma, T. Sei, M. Sakakura, K. Miura, H. Uono, Phys. Status Solidi A 212 (4), 715 (2015) (<https://doi.org/10.1002/pssa.201431777>).
- [6] А.А. Снарский, А.М. Пальти, А.А. Ащеулов, ФТП 31 (11), 1281 (1997) (<http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/32975>).
- [7] П.І. Баранський, Г.П. Гайдар, Термоелектрика (2), 29 (2012) (http://nbuv.gov.ua/UJRN/TE_2012_2_4).
- [8] Г.П. Гайдар, Фізика і хімія твердого тіла 14(1), 7 (2013) (<http://page.if.ua/uploads/pcss/vol14/1401-01.pdf>).
- [9] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник (Наукова думка, Киев, 1979).
- [10] И.С. Буда, И.М. Пилат, К.Д. Солийчук, ФТП 7(10), 1925 (1973).
- [11] П.І. Баранський, О.Є. Беляєв, Г.П. Гайдар, Кінетичні ефекти в багатодолинних напівпровідниках (Наукова думка, Київ, 2019).
- [12] А.Ф. Иоффе, Полупроводниковые термоэлементы (Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград, 1960).
- [13] Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор, Термоэлектричество. Т. IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы (Институт термоэлектричества, Киев-Черновцы, 2012).
- [14] G.P. Gaidar, P.I. Baranskii, Physica B 441, 80 (2014) (<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.02.011>).
- [15] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич, Полупроводниковая электроника. Справочник (Наукова думка, Киев, 1975).

Thermo-emf anisotropy and thermoefficiency parameter of the elastically deformed germanium and silicon with different doping levels

Institute for Nuclear Research of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua

The thermo-emf anisotropy $\Delta\alpha$ and the thermoefficiency parameter Z_a are the most important characteristics that determine the suitability of thermoelectrically anisotropic materials for their practical use. The first of these characteristics determines the voltage generated by the anisotropic thermoelement, and the second one determines its efficiency coefficient. In this work, the features of changes in the thermo-emf anisotropy and the thermoefficiency parameter of the elastically deformed germanium and silicon crystals at 85 K depending on their doping level were investigated. It was revealed that in the case of a low doping level, the thermo-emf anisotropy of the deformed *n*-Si crystals exceeds $\Delta\alpha$ of *n*-Ge crystals more than 4 times. It was shown that a rapid decrease in $\Delta\alpha$ for *n*-Si is observed with an increase in the doping level. A qualitative similarity is obtained between the changes in the thermoefficiency parameter for elastically deformed germanium and for silicon with an increase in the charge carrier concentration; although in the case of *n*-Ge the maximum Z_a is much larger and is achieved at the higher doping level than in the case of *n*-Si. The results obtained can be useful in calculating various effects based on the theory of anisotropic scattering in a wide range of concentrations.

Keywords: germanium, silicon, doping level, elastic deformation, thermo-emf anisotropy, thermoefficiency parameter.