

УДК. 53.536.2, 538.91, 538.94

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ ЕЛЕКТРОННОГО ГАЗУ У СИЛЬНОАНІЗОТРОПНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ ІЗ РІЗНИМИ МОДЕЛЯМИ ЕЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА. КВАЗІКЛАСИЧНИЙ ГАЗ

К. К. Товстюк

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра електронних засобів інформаційно-комп’ютерних технологій

© Товстюк К. К., 2014

Обчислено та зіставлено термодинамічні функції електронного газу у сильноанізотропних шаруватих напівпровідниках (GaSe , In_4Se_3) для трьох моделей залежності енергії від квазіімпульсу. Показано, що розрахунок термодинамічних функцій навіть для квазікласичного газу електронів виявляє недоліки моделі. Отримані залежності термодинамічних функцій від параметра перемішування узгоджуються із висновками інших авторів і вказують на звуження галузі застосовності теорії пружності та наближення Дебая в таких кристалах.

Ключові слова: сильно анізотропні шаруваті напівпровідники, термодинамічні функції, одночастинкові електронні спектри.

Вступ

Шаруваті матеріали забезпечили поступ у розвитку фотоелектронних та електронних пристроїв. Притаманна тільки таким кристалам процедура інтеркаляції відкрила нові обрії в галузі накопичувачів енергії, зокрема такі шаруваті напівпровідники, як A_3B_6 мають неабияку перспективу як матеріали для водневої енергетики. А, отже, важливо розуміти та вміти передбачати фізичні процеси, що відбуваються у таких напівпровідниках. Вихідним положенням для цього є знання коректної моделі одночастинкового спектра, що задовільно відображає особливості цих матеріалів. Шаруваті кристали містять у елементарній комірниці атоми двох або більше шарів, зв'язок між якими описується слабкою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією, яка згідно із [1] становить лише 2 – 3% від величини внутрішнього зв'язку. Для врахування такої особливості хімічного зв'язку у [2 – 4] був запропонований закон дисперсії, що містить косинусоїдальну залежність вздовж осі k_z , отриману із наближення сильного зв'язку. Така дисперсія добре узгоджується із висновками роботи [5], у якій досліджуються особливості кінетичних, гальваномагнітних та квантових осцилятивних властивостей шаруватого напівпровідника InSe , а також вивчається вплив інтеркаляції літієм та свинцем на його властивості у області температур 4,3 – 300 К. Теоретичний аналіз, проведений у [6], вказує на те, що внаслідок двовимірності електронного газу: а) повинен спостерігатися від'ємний коефіцієнт магнітоопору; б) повинна виконуватися умова $dr : -\ln(H)$ для слабого та $dr : \ln(H)$ для сильного поля. Обидва твердження підтверджені експериментальними даними [5]. У [7] отримано обидві особливості магнітоопору при $T < 10\text{K}$. Двовимірний характер провідності InSe при низьких температурах проявляється і у особливостях квантових осциляцій магнітоопору, які спостерігалися для кутів нахилу магнітного поля відносно осі С, менших від критичного, а частота осциляцій визначається лише компонентою магнітного поля паралельного С-осі. Тому автори [7] доходять висновку, що поверхня Фермі має форму циліндра із твірною, паралельною до С-осі. Про спостереження двовимірного електронного газу у InSe при низьких температурах свідчить і робота [8]. Тобто існує достатньо аргументів на користь одночастинкового спектра електронів, запропонованого у [2–4].

Однак велика кількість дослідників вважають, що достатньо для опису електронів у шаруватих напівпровідниках користатися звичайною параболічною дисперсією із відмінними

поперечною та поздовжньою ефективними масами. Інакше кажучи, що особливість хімічного зв'язку та фізичних властивостей таких матеріалів не проявляється у одночастинкових спектрах електронів [9]. Зіставлення термодинамічних функцій електронного газу, проведене у цій роботі, покаже, що насправді як параболічна, так і модель із сильного зв'язку дають збіжні результати у разі слабковиродженого газу електронів. Тобто, існує великий клас задач із фізичними параметрами (високі температури та низькі концентрації носіїв), для яких обидві моделі еквівалентні, а отже, доцільно використовувати простішу (параболічну) дисперсію.

Відомі роботи [10–12], в яких електронний спектр шаруватого напівпровідника In_4Se_3 подається у вигляді суми, що містить складові квазіімпульсу у другому та четвертому порядках. Можна розглядати такий запис як розклад рівняння для ізоенергетичної поверхні за поліномами, що повинен бути тим досконалішим, чим вищого порядку поліном використовується. Знаходження термодинамічних функцій для електронного газу, що описується такою дисперсією, дозволяють дійти висновку щодо використаних коефіцієнтів розкладу.

Аналіз термодинамічних величин сильновиродженого електронного газу дає змогу зробити такі висновки.

Моделі одночастинковий спектрів

Розглянемо електронний газ із ізоенергетичними поверхнями, що описуються трьома моделями.

1. Параболічною, наприклад [13–15]

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 a_i k_i^2, \quad \left(a_i = \frac{\hbar^2}{2m_i^*} \right). \quad (1)$$

2. Моделлю, отриманою із наближення сильного зв'язку [2–4]

$$E(\mathbf{k}) = ak_{\perp}^2 + g(1 - \cos z). \quad (2)$$

3. Моделлю, отриманою при розкладі ізоенергетичної поверхні за поліномами [10–12].

$$E(\mathbf{k}) = -a_1 k_x^2 - a_2 k_y^2 - a_3 k_z^2 + b_1 k_x^4 + b_2 k_y^4 + b_3 k_z^4 + C. \quad (3)$$

Модель 3 автори [10 – 12] використовують для опису електронного спектра у In_4Se_3 – прямозонного напівпровідника, плівки якого мають великі перспективи використання у фотовольтаїчних пристроях [16]. Обчислення термодинамічних функцій проводилися із значеннями ефективних мас та параметрів, наведених у [10–12].

Статистична сума моделі 1 відома, наприклад [13, 14]

$$Z_1 = \frac{2V}{h^3} (2pq)^{2/3} m_i \sqrt{m_i}. \quad (4)$$

Для моделі 2 вираз для статистичної суми (Z) доводиться у [17]

$$Z_2(q) = Aq \exp\{-d\} \int_0^{\pi} \exp\{d \cos(x)\} dx \quad (5)$$

$$A = \frac{4VL_z m_i}{h^2 d^2}, \quad d = \frac{g}{q},$$

де m_i – ефективна маса у площині шару, d – стала ґратки у напрямку k_z , V – об'єм та L_z – розмір зразка у напрямку, перпендикулярному до шарів.

Для моделі 3 вираз для статистичної суми вперше отримано у [18]:

$$Z = 16Vp^{3/2} \prod_i \frac{1}{a_i (b_i^{**})^{-1/4}} \exp\left\{ \frac{(a_i^{**})^2}{8b_i^{**}} \right\} D_{-1/2}\left(\frac{-a_i^{**}}{\sqrt{2b_i^{**}}} \right); \quad a_i^{**} = \frac{a_i p^2}{q a_i^2}; \quad b_i^{**} = \frac{b_i p^4}{q a_i^4}, \quad (6)$$

$D_n(x)$ – функція параболічного циліндра, a_i – сталі ґратки In_4Se_3 , α_i – коефіцієнти у $E(k)$ при k^2 , β_i – коефіцієнти у $E(k)$ при k^4 .

Внутрішня енергія слабковиродженого газу електронів

Для квазікласичного (слабковиродженого) газу вираз для внутрішньої енергії у разі параболічної дисперсії відомий. Для моделі 2 ми отримали вираз для внутрішньої енергії у [19]

$$U_2 = Nq \left(1 + d \left(1 - \frac{I_1(d)}{I_0(d)} \right) \right) \tag{7}$$

$$I_n(d) = \int_0^{\pi} (\cos(x))^n \exp\{d \cos(x)\} dx.$$

Для моделі 3, з огляду на складний вираз статистичної суми, наводимо лише числові обчислення внутрішньої енергії. Отримані значення внутрішньої енергії та її зміни із температурою подаємо на рис. 1. Як бачимо із рис. 1, хоча вираз для внутрішньої енергії (7) виглядає геть відмінним від $1,5q$ (значення внутрішньої енергії для класичного та параболічного газу), для всієї області зміни ми отримуємо практично збіжні числові значення для моделей 1 та 2. Дійсно, адже у квазікласичного газу внутрішня енергія визначається лише ступенями вільності, однаковими для всіх трьох моделей.

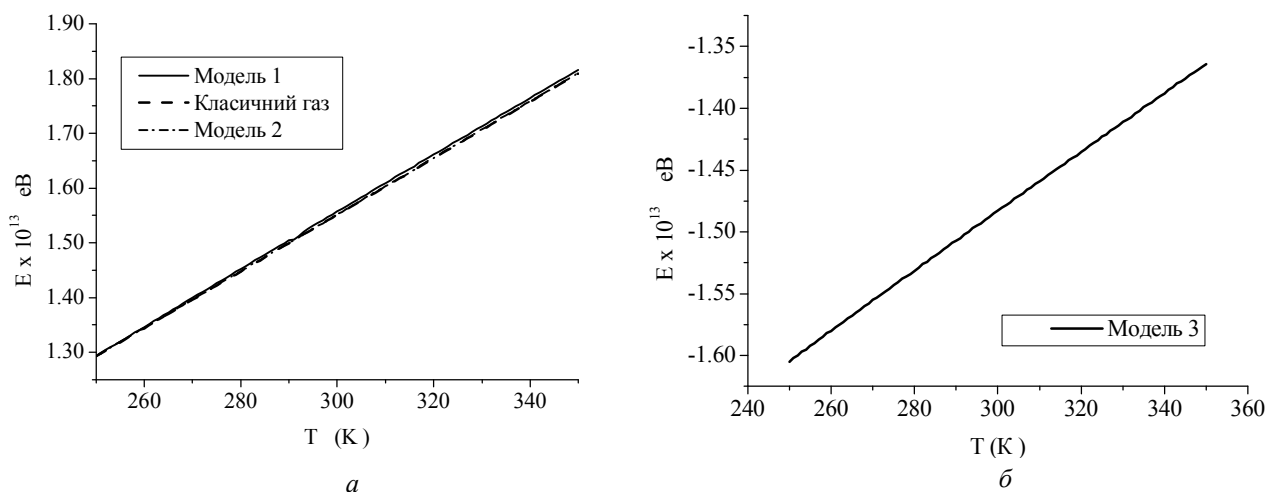


Рис. 1. Зміна внутрішньої енергії із температурою:
 а – для класичного випадку, параболічного спектра та моделі 2; б – для моделі 3

Щодо моделі 3, то отримані нами від’ємні значення внутрішньої енергії не можна зрозуміти фізично (це якийсь “віртуальний” газ, для створення якого потрібно затратити енергію). Для пояснення отриманих розбіжностей розглянемо детально ізоенергетичну поверхню у зоні Бріллюена для моделі 3 в околі точки Γ (рис. 2). Як бачимо, записаний у (3) закон дисперсії із параметрами [10–12] описує зону провідності, у якій мінімум зміщується із точки $\Gamma(0\ 0\ 0)$ у деяку загальну точку із координатами $(0,109\ 0,1211\ 0,0324)$ у безрозмірних одиницях. Значення внутрішньої енергії, що збігаються із моделями 1, 2, можна отримати для моделі 3, якщо провести інтегрування, починаючи від точки $0,0723$, оминаючи точку Γ (рис.3). У такому разі, як бачимо, отримано збіжні значення внутрішньої енергії для всіх трьох моделей. Однак, при цьому вилучена із розгляду найцікавіша та найважливіша точка мінімум зони провідності (Γ). Очевидно таке протиріччя пов’язане із погано заданими параметрами моделі 3. Отже, доходимо висновку, що знаходження термодинамічних функцій навіть для слабковиродженого газу електронів дозволяє виявити недоліки моделей одночастинкового спектра.

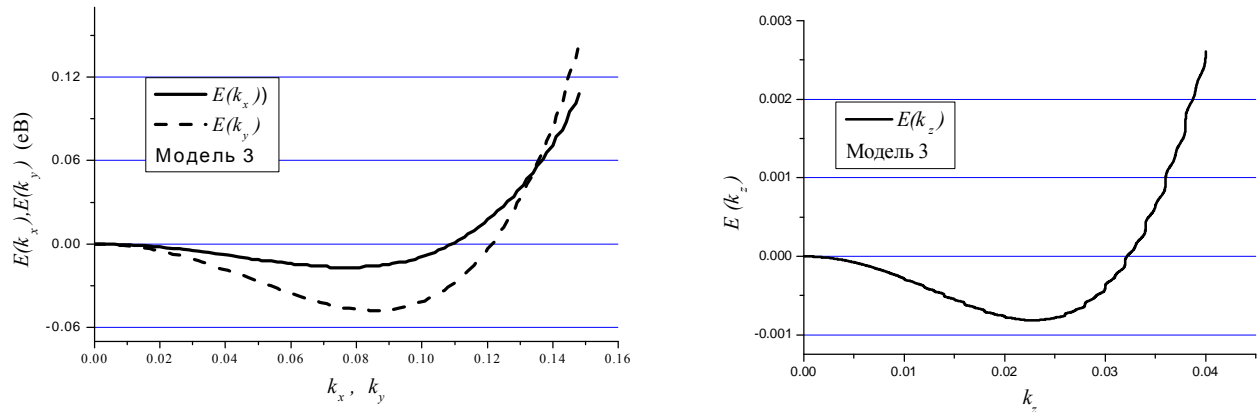


Рис. 2. Ізоенергетичні поверхні моделі 3 в околі точки Г

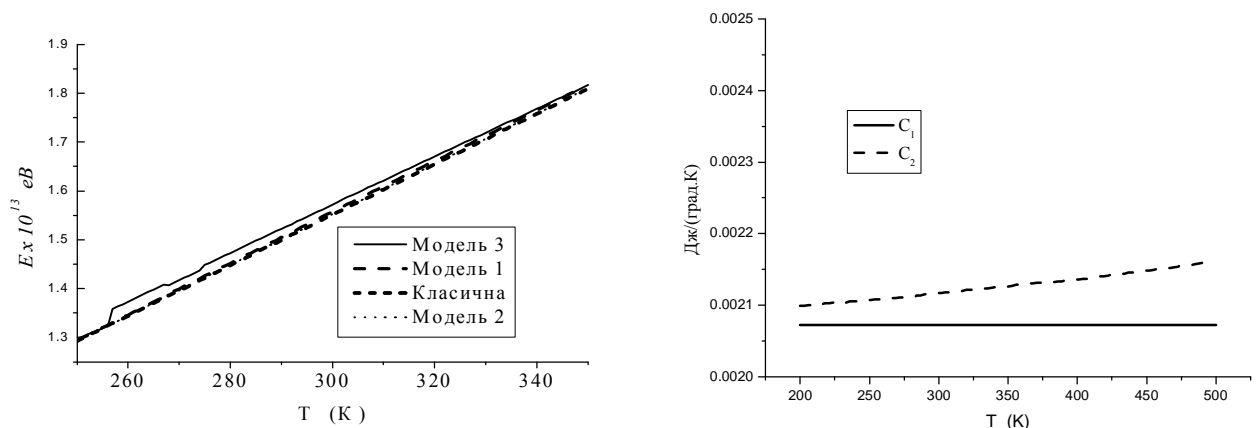


Рис. 3. Внутрішня енергія для 1, 2 та "підправленої" 3

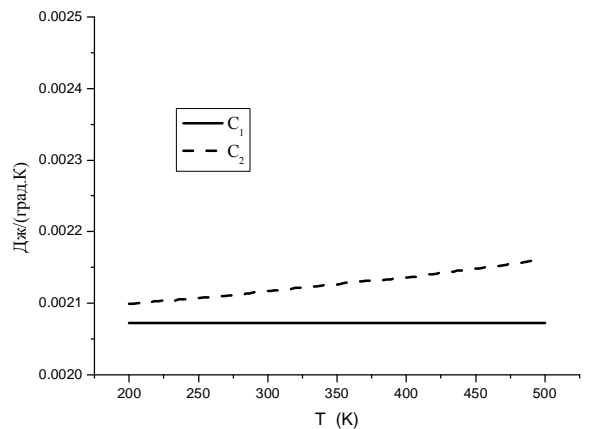


Рис. 4. Зміна з температурою теплоємності електронного газу моделей 1 та 2

Інші термодинамічні функції квазікласичного газу електронів

Отже, відкладемо до кращих часів модель 3 і обмежимо наступні зіставлення моделями 1 та 2. Використаємо при обчисленнях параметри GaSe, наведені у [20]. У [21] доводиться вираз для термодинамічного потенціалу Гіббса слабковиродженого газу, записаного через статистичну суму

$$-\Omega = pV = Nq \left[1 + \frac{N}{2} \frac{Z\left(\frac{2}{q}\right)}{Z^2\left(\frac{1}{q}\right)} \right] \quad (8)$$

Який для моделі 2 набуде вигляду [22]:

$$-\Omega_2 = Nq \left(1 + \frac{N}{4Aq} \frac{I_0(2d)}{(I_0(d))^2} \right) \quad (9)$$

А ентропія, обчислена як похідна від (9) за температурою така:

$$S_2 = Nk \left(1 + \frac{Nd}{2Aq} \left(\frac{I_0(2d)I_1(d)}{(I_0(d))^3} - \frac{I_1(2d)}{(I_0(d))^2} \right) \right) \quad (10)$$

Обчислений за виразом (9) термодинамічний потенціал порівнюється із Ω_1 . Ми отримуємо різні значення. Термодинамічний потенціал моделі (2) за модулем менший від термодинамічного потенціалу моделі (1) приблизно на 2,8 – 2,9 %. Частково таку відмінність можна пояснити

“неповноправним” ступенем вільності, що є у моделі 2. Ентропія моделі 1 та моделі 2 – (10) практично збігаються, відносна різниця S_2 від S_1 становить $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ при 250 К та $3,7 \cdot 10^{-5}\%$ при 550 К. Для обох моделей ентропія слабо змінюється із температурою – відносна зміна S_1 при 550 К по відношенню до 250 К становить $3,1 \cdot 10^{-6}\%$, аналогічна відносна зміна S_2 становить $7,9 \cdot 10^{-5}\%$.

Теплоємність для моделі 2, обчислена як похідна від (7) за температурою така:

$$C_2 = Nk \left(1 + d^2 \left(\frac{I_2(d)}{I_0(d)} - \left(\frac{I_1(d)}{I_0(d)} \right)^2 \right) \right) \quad (11)$$

На рис. 4 показана зміна із температурою теплоємності (11) та теплоємності, отриманої із моделі (1).

Як бачимо (рис. 4), отримано дещо вищі значення для теплоємності електронного газу моделі 2. Однак це близькі за величиною значення: відносні відхилення від C_1 зростають від 1,32% при $T = 200 \text{ K}$ до 4,34% при $T=550 \text{ K}$. Окрім того, теплоємність електронного газу моделі 2, сильніше залежить від температури. Опосередковані пояснення залежності $C_2(T)$ слабковиродженого газу електронів знаходимо у [20] при простеженні зміни температури Дебая з температурою.

Залежність термодинамічних функцій від параметра перемішування

Зазначимо, що модель 2 приваблива тим, що містить параметр g – параметр перемішування, який визначається як матричний елемент гамільтоніана на електронних станах атомів різних шарів. У шаруватих матеріалах відбувається насичення зв’язків у межах шару, в той час як між шарами хвильові функції перекриваються незначно, що приводить до малості цього параметра. Фізичний зміст параметра – ширина дозволеної зони на границі зони Бріллюена у напрямку $k_z(T)$. Існує велика кількість експериментальних даних, що вказують на те, що інтеркаляції приводять до розширення елементарної комірки, за рахунок збільшення віддалі між шарами [23, 24].

Вважаємо, що кількість інтеркальованих атомів не істотно впливає на концентрацію електронів, однак змінює g у (2) [25]. На рис. 5 показано залежності внутрішньої енергії та теплоємності від g . Числові значення та термодинамічного потенціалу практично не змінювалися із зміною g .

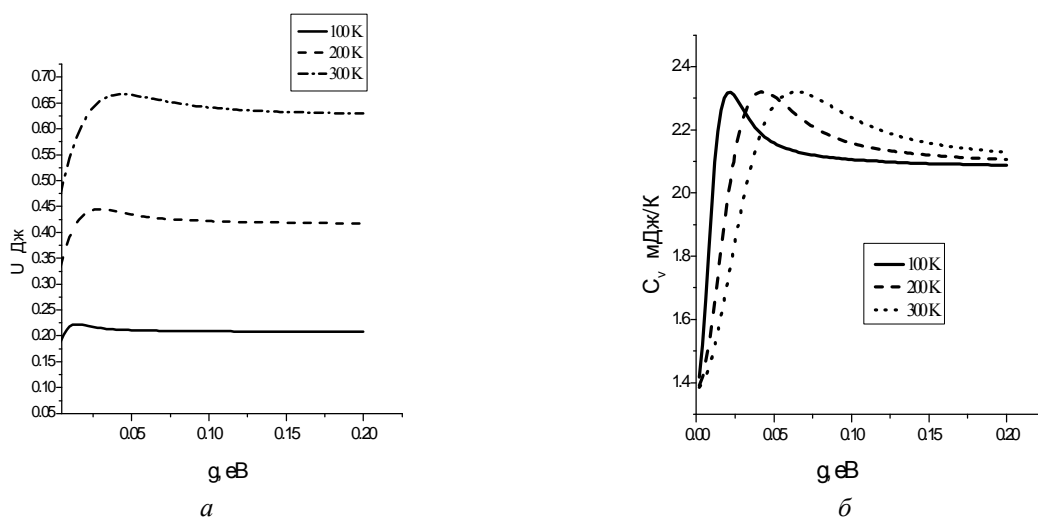


Рис. 5. Залежності внутрішньої енергії (а)

та теплоємності (β) від температури в моделі 2

Як очевидно з рис. 5, зміна цього параметра у електронному спектрі приводить до немонотонностей у енергії та теплоємності. Наявність таких особливостей можна пояснити переходом Ліфшиця [26–28] від замкнених до відкритих ізоенергетичних поверхонь, які є у таких кристалах. З рис. 5. б бачимо, що зміна g істотно впливає на енергії відкритих ізоенергетичних поверхонь, і значно менше змінює енергію замкнених ізоенергетичних поверхонь. Такий висновок підтверджується роботою [29], в якій досліджується вплив гідростатичного тиску на енергетичний спектр InSe і показано істотне зростання енергій зон з малою дисперсією в напрямку [001], порівняно із іншими.

У залежності теплоємності слабко вродженого електронного газу у шаруватому напівпровіднику від параметра γ бачимо, чітко виражений максимум. Наявність такого максимум пов'язана із переходом від замкненої до відкритої ізоенергетичної поверхні, тобто особливістю ван – Хова. Із зростанням анізотропії положення максимуму зміщується в область низьких температур, тобто перехід від замкнених до відкритих ізоенергетичних поверхонь має місце при все менших значеннях енергії. Це означає, що межа застосовності параболічної дисперсії із зростанням анізотропії зменшується. Цікаво, що отриманий висновок узгоджується із висновками, отриманими із дослідження фононного спектра. Відомо [30 – 32], що у сильно анізотропних кристалах границя застосовності Дебаєвого наближення та теорії пружності істотно зменшується порівняно із звичайними тривимірними кристалами.

Висновки

Із проведеного дослідження доходимо таких висновків:

- розрахунок навіть найпростіших термодинамічних величин дозволяє виявити недосконалості моделей;
- числові значення термодинамічних величин для параболічної та моделі, отриманої із сильного зв'язку для слабковиродженого газу практично збігаються. Отже, поки не проводиться інтеркаляція, та дослідження проводять при високих температурах та малих концентраціях носіїв струму цілком достатньо використовувати параболічну модель, вирази для якої відомі;
- вже для слабковиродженого електронного газу бачимо залежність теплоємності від температури. Це узгоджується із відомими в літературі змінами температури Дебая від температури;
- зміна внутрішньої енергії від параметра перемішування (шаруватості) містить явно виражений максимум, який можна пояснити переходом Ліфшиця від замкнених до відкритих ізоенергетичних поверхонь;
- зміна параметра перемішування (шаруватості) істотно впливає на енергії відкритих ізоенергетичних поверхонь, і значно менше змінює енергію замкнених ізоенергетичних поверхонь;
- зміна теплоємності від параметра перемішування також містить максимум. Цікаво, що із зростанням анізотропії положення максимуму зміщується в область низьких температур, тобто перехід від замкнених до відкритих ізоенергетичних поверхонь відбувається при все менших значеннях енергії. Це вказує на обмеженість можливості використання параболічної дисперсії із зростанням анізотропії;
- отримані залежності дозволяють підтримати висновки, зроблені в літературі щодо фононного спектра у шаруватих напівпровідниках, про те, що у сильно анізотропних кристалах границя застосовності Дебаєвого наближення та теорії пружності істотно зменшується порівняно із звичайними тривимірними кристалами.

[1] Whittingham M.S. Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts // Prog. in sol. St. Chem. vol. 12, (1978) 41–99.

- [2] Fivaz R.F., Mosser E. Electron – phonon interaction in semiconducting layer structures // *Phys. Rev.*, v.136, №3, (1964) 833–836.
- [3] Fivaz R.F. Theory of layered structures // *J. Phys. and Chem. Solids*, v.28, №4 (1967) 839-852.
- [4] Fivaz R.F., Schmidt Ph. E. Transport properties of layered semiconductors // *Optical and Electrical properties of material with layer structures.* – Dordrecht-Holland: D. Reidel Publ. C., (1976) P. 343–384.
- [5] Дмитриев А.И., Ковалюк З.Д., Лазоренко В.И., Лашкарев Г.В., Товстюк К.Д. Размерность электронного газа и особенности кинетических свойств слоистого полупроводника InSe в области температур 4,3 – 300 К. // *К. Ин – т пробл. Материаловедения АН УССР*, № 2 (1989) 20 с.
- [6] Альтушер Б.Л., Аронов А.Г., Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. Об аномалии магнитосопротивления в полупроводниках // *Журн. эксп. и теор. физики*, т.81, № 2(8) (1981) 768–783.
- [7] Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Ковалюк З.Д., Лашкарев Г. В. Двухмерная проводимость в InSe при низких температурах // *Физ. и техн. полупр.*, т. 21, № 6, (1987) 1230–1234.
- [8] Беленький Г.Л., Годжаев М.О., Зверев В.Н. Наблюдение областей двумерного электронного газа в слоистом селениде индия // *Письма в ЖЭТФ*, т.43, № 12 (1986) 594–597.
- [9] Razbirin V.S., Starukhin A.N., Gamarts E.M., Karaman V.I., Mushinskii V.P. Magnetic Stark effect in layered GaSe crystals // *JETP. Lett.*, 27, No. 6 (1978) 321–323.
- [10] Sznajder M., Bercha D.M. and Kharkhalis L. Yu. Band Structure and the model of disorder in the In₄Se₃ crystal // *Opto-Electr. Rev.*, v.5, no. 2 (1997) 123–128.
- [11] Берча Д.М., Хархалис Л.Ю., Берча А.И., Шнайдер М. Низкоэнергетическая непараболичность и конденсонные состояния в кристаллах In₄Se₃ // *ФТП*, т.31, № 11 (1997) 1299–1303.
- [12] Берча Д.М., Шнайдер М., Хархалис Л.Ю., Берча А.И. Роль і природа піскоподібних густин станів у фізиці сильно анізотропних напівпровідників // *Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, № 2 (1998) 88–92.
- [13] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 791с.
- [14] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, том V. – М.: Наука, 1964. – 567 с.
- [15] Товстюк К.Д. Полупроводниковое материаловедение. – К.: Наукова думка, 1984. – 264 с.
- [16] Guesdon, V. Kobbj, Julien C. and Balkanski M. *Phys. Stat.sol.* 102 (1987) 327.
- [17] Tovstyuk K.D., Tovstyuk C.C. Problems of the intercalated Layer Structure // *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage/ Netherlands: Kluwer Academic Publishers*, 2002. – P. 629–632.
- [18] Товстюк К.К., Гордон Д.І., Саган І.І., Цегольник І.З. Термодинамічні функції квазікласичного газу електронів у сильно анізотропних напівпровідниках // *Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка” “Електроніка”*, № 734 (2012) 167– 172.
- [19] Tovstyuk C.C. Thermodynamic function of an electron gas in strongly anisotropic crystals for different models of electron spectrum // *Chem. Met. Alloys*, v. 4, (2011) p. 58– 62.
- [20] Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Gruppe III. Kristall- und Festkörperphysic. Band Halbleiter. Teilband f. Physic der nicht-tetraedrisch gebunden Verbindungen II. Springer-Verlag Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo, 1983. – 546 p.
- [21] Самойлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика. М.: ГИЗ Техн.- теор. лит., 1955. – 366 с.
- [22] Tovstyuk C.C. Thermodynamical Values of Electron Gas in Layered Crystals // *Molec. Phys. Reports*, v.23 (1999) 197 – 199.
- [23] Кошкин В.М. Интеркалированные соединения полупроводников и диэлектриков // *Изв. АН Латв.*, № 6 (1981) 90–98.
- [24] Григорчак І.І. Интеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи // *Фізика і хімія твердого тіла*, т. 2, № 1 (2001) 7–55.
- [25] Лукиянец Б.А., Товстюк К.К. Спектр интеркалированных слоистых полупроводников // *ФТП*, т. 16 № 5 (1982) 945.
- [26] Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур // *ЖЭТФ*, 22, № 4 (1952) 475–486.
- [27] Лифшиц И.М. О теплоемкости тонких пленок и игл при низких температурах // 22, № 4 (1952) 471–474.
- [28] Лифшиц И.М. Об аномалии электронных характеристик металла в области больших давлений // 38, № 5 (1952) 475–486.
- [29] Olguin D., Canatarero A., Ulrich C., Syassen K. Effect of pressure on structural properties and energy band gaps of γ -InSe // *Phys. Stat. sol (b)*, 235, No. 2 (2003) 456–463.

- [30] Сыркин Е.С., Гельфгат И.М. Поверхностные волны в слоистом кристалле // Физика низких температур, т. 4, № 2 (1978) 672–574.
- [31] Сыркин Е.С., Гельфгат И.М. Спектр колебаний полуограниченного слоистого кристалла // Физика низких температур, т. 5, № 2 (1979) 181–185.
- [32] Господарев И.А., Феодосьев С.Б., Котляр А.В., Кравченко К.В., Манжелей Е.В., Сыркин Е.С. Кроссовер Иоффе-Регеля и бозонные пики в неупорядоченных твердых растворах и аналогичные им аномалии в гетерогенных кристаллических структурах // Физика низких температур, т. 34, № 8 (2008) 829–843.

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF ELECTRON GAS IN STRONGLY ANISOTROPIC SEMICONDUCTORS WITH DIFFERENT MODELS OF ELECTRON SPECTRUM. QUASICLASSICAL GAS

C. C. Tovstyuk

Lviv Polytechnic National University,
Department of Electronics and Computer Technologies

© *Tovstyuk C. C., 2014*

We evaluated and compared the thermodynamic functions of electron gas in strong anisotropic layered semiconductors (GaSe, In₄Se₃) for three models of energy depending on quasimomentum. It is shown that evaluation of thermodynamic function even for quasi classical gas reveals the flaws of the models. The received dependences of thermodynamic functions on mixing parameter consist with the results of other authors and indicate the restriction of application area for elastic theory and Debye approximation in such crystals.

Key words: strongly anisotropic layered crystals, thermodynamic functions, one-particle electron spectrum.