УДК 537.311.31

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ЧИСТОГО ВИСМУТА В ОБЛАСТИ ФОНОННОГО УВЛЕЧЕНИЯ

Е. Е. Нариманов, К. А. Сахаров

Рассмотрено влияние особенностей поверхностного рассеяния на кинетические коэффициенты полуметаллов. Показано, что исследование температурной зависимости термоэдс фононного увлечения позволяет определить величину и знак поверхностного заряда, а также указать набор констант тензора деформационного потенциала (используемый при расчете кинетических коэффициентов), наиболее адекватно описывающий имеющуюся совокупность экспериментальных данных.

Исследование поверхностного рассеяния носителей тока в полуметаллах имеет принципиальное значение для понимания их термоэлектрических свойств в области температур, где соответствующие кинетические коэффициенты в основном определяются эффектом фононного увлечения. Последнее обстоятельство связано с тем фактом, что в строго компенсированных системах вследствие точного равенства концентраций электронов и дырок эффект фононного увлечения не влияет на кинетические коэффициенты, если рассеяние происходит только в рамках электрон-фононной системы. В то же время, как было показано в работе [1], наличие поверхности приводит к раскомпенсации электрон-фононной системы за счет дополнительного рассеяния на ней носителей. Особенности поверхностного рассеяния определяют в области гелиевых температур не только абсолютные значения термоэлектродвижущей силы, но и ее знаковые закономерности [2].

На первый взгляд термоэлектрические явления мало приспособлены для исследования свойств поверхности в силу их интегрального характера. Однако, как будет показано в настоящей работе, по измерениям температурной зависимости термоэдс фононного увлечения возможно определение величины приповерхностного изгиба зон в полуметаллах типа висмута и тем самым величины и знака поверхностного заряда. Поскольку висмут является наиболее изученным материалом, то все количественные расчеты проведены на его примере. При этом в качестве дополнительного результата установлено, что наиболее адекватными имеющейся совокупности экспериментальных данных по измерениям различных параметров набором констант тензора деформационного потенциала являются данные работы [3].

Естественно, что наибольшую информацию о свойствах поверхности путем измерения объемных кинетических коэффициентов можно получить в области температур, где длина пробега носителей относительно внутридолинного рассеяния сравнима или превосходит поперечный размер образца. Для чистых массивных монокристаллов висмута с размерами поперечного сечения порядка нескольких миллиметров соответствующий интервал температур определяется неравенством $0.05 < T < 1$ K. Что касается верхнего предела, то он связан с особенностями электрон-фононного рассеяния в висмуте [4, 5], тогда как нижняя граница отвечает значениям температуры, при которой термоэдс фононного увлечения превосходит диффузионную [6]. Указанный интервал имеет еще одно принципиальное отличие от области температур кипения жидкого гелия. Здесь процессы междолинного переброса носителей (в том числе и на поверхности) не влияют на значения кинетических коэффициентов, поскольку носители до следующего взаимодействия с поверхностью не успевают проявить свою принадлежность конкретной долине.

Цель настоящей работы состоит в исследовании температурной зависимости термоэдс фононного увлечения полуметаллов типа висмута в области сверхнизких температур в зависимости от величины и знака соответствующего изгиба зон у поверхности.

Линеаризованную систему кинетических уравнений для неравновесных частей функций распределения носителей сорта α — φ^α и фононов — χ можно записать в следующем виде:

$$v_z \frac{\partial \varphi^\alpha}{\partial z} - e^\alpha (\mathbf{E}\mathbf{v}) = I\{\varphi^\alpha, \chi\},$$

$$\frac{\partial F^0}{\partial T} \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{q}} \nabla T = I\{\chi, \chi\} + \sum_\alpha I\{\varphi^\alpha, \chi\}, \tag{1}$$

где символами $I\{\ldots\}$ обозначены интегралы столкновений электронов с фононами, фононов с фононами и фононов с электронами. Наличие приповерхностного изгиба зон $e^\alpha U$ учитывается в граничных условиях путем введения конуса досягаемости [7] для носителей соответствующего знака

$$\varphi^{\lessgtr\alpha}(\pm d) = \varphi^{\gtrless\alpha}(\pm d),$$

$$v_z^2/2\epsilon_{zz}^\alpha < e^\alpha U. \tag{2}$$

Рассеяние же собственно реальной поверхностью можно учесть стандартным образом

$$\varphi^{\lessgtr\alpha}(\pm d) = B^\alpha,$$

$$v_z^2/2\epsilon_{zz}^\alpha \geqslant e^\alpha U, \tag{3}$$

где величины B^α находятся из условия интегрального баланса потоков

$$\langle v_z \varphi^{<\alpha} \rangle^< = \langle v_z \varphi^{>\alpha} \rangle^>.$$

Поскольку в исследуемой области температур ($T < 1$ K) рассеяние является существенно неупругим, решение системы (1) необходимо искать вариационным методом [2]. Найденные таким образом функции φ^α имеют вид

$$\varphi^{\gtrless\alpha} = \bar{\varphi}^\alpha + \left[\frac{s^2\tau^{\mathrm{ph}}}{T}(\nabla T)_i \left(R_{iq}^{2\alpha}\left(\frac{1}{e}\right)_{qk}^\alpha - \frac{R_{iz}^{2\alpha}\tau_{zk}^\alpha}{l^\alpha}\sqrt{\frac{2E_F^\alpha}{e_{zz}^\alpha}}\right) + \right.$$

$$\left. + e^\alpha E_i \left(\tau_{ik}^\alpha - \left(\frac{\tau}{m}\right)_{iz}^\alpha \frac{\tau_{zk}^\alpha}{l^\alpha}\sqrt{\frac{2E_F^\alpha}{e_{zz}^2}}\right)\right]\left(1 - \exp\left(-\frac{d \pm z}{l^\alpha}\right)\right) v_k \tag{4}$$

для носителей, рассеиваемых собственно реальной поверхностью, и

$$\varphi^{\gtrless\alpha} = \bar{\varphi}^\alpha + \left[\frac{s^2\tau^{\mathrm{ph}}}{T}(\nabla T)_i \left(R_{iq}^{2\alpha}\left(\frac{1}{e}\right)_{qk}^\alpha - \frac{R_{iz}^{2\alpha}\tau_{zk}^\alpha}{l^\alpha}\sqrt{\frac{2E_F^\alpha}{e_{zz}^\alpha}}\right) + \right.$$

$$\left. + e^\alpha E_i \left(\tau_{ik}^\alpha - \left(\frac{\tau}{m}\right)_{iz}^\alpha \frac{\tau_{zk}^\alpha}{l^\alpha}\sqrt{\frac{2E_F^\alpha}{e_{zz}^\alpha}}\right)\right] v_k \tag{5}$$

для носителей, отражающихся в области пространственного заряда. Здесь через $\bar{\varphi}^\alpha$ обозначено

$$\bar{\varphi}^\alpha = \left(\frac{s^2\tau^{\mathrm{ph}}}{T}(\nabla T)_i R_{iz}^{2\alpha} + \frac{e^\alpha E_i \sigma_{iz}^\alpha}{n_0^\alpha l^\alpha}\right)\sqrt{\frac{2E_F^\alpha}{e_{zz}^\alpha}} \frac{z}{l^\alpha}, \tag{6}$$

τ^{ph} — эффективное время релаксации в фононной подсистеме; E_F — энергия Ферми; n_0^α — концентрация носителей долины α; ϵ_{ij}^α — тензор обратных эффективных масс; $R_{ij}^\alpha=(A^\alpha R A^{\alpha-1})_{ij}$ — преобразованная матрица R закона дисперсии фононов $\omega_\mathbf{q}=\hbar s\mid R_\mathbf{q}\mid$. Соответствующее преобразование A^α выбирается таким образом, чтобы полупространство $v_z>0$ оставалось неизменным; $l^\alpha=\sqrt{2E_F^\alpha/\epsilon_{zz}^\alpha}\,(\tau/m)_{zz}^\alpha$; τ_{ik}^α — тензор «времен релаксации» носителей, который не отвечает временам релаксации упругого рассеяния, а соответствует τ при формальной записи проводимости в стандартной форме $\sigma=ne^2\tau/m$ [5]

$$\sigma^\alpha=\frac{64\pi e^2 m\hbar E_F^{\alpha 3} s^5}{9\,(k_0T)^5\,V}\left(C^\alpha D_\varepsilon^\alpha H^\alpha D_\varepsilon^{\alpha-1} C^{\alpha-1}\right)^{-1}, \tag{7}$$

где D_ε^α — матрица, определяемая законом дисперсии носителей $\varepsilon=\hbar^2\mid D_\varepsilon\mathbf{k}\mid^2/2m$, а C^α отвечает матрице поворота из лабораторной в систему координат, связанную с долиной,

$$H_{ij}^\alpha=\int\limits_{|\mathbf{x}|^2=1}\frac{W_\alpha(C^\alpha D_\varepsilon^\alpha\mathbf{x})\,x_ix_j\mathcal{J}_5\left(2\,(2mE_F^\alpha)^{1/2}s\mid RC^\alpha D_\varepsilon^\alpha\mathbf{x}\mid/k_0T\right)}{\mid RC^\alpha D_\varepsilon^\alpha\mathbf{x}\mid^5}\,dS,$$

$$W_\alpha(\mathbf{x})=\frac{\pi}{4\rho V}\,(s\mid R\mathbf{x}\mid)^{-1}\left[\sum_{ij}D_{ij}^\alpha\,(x_ie_j(\mathbf{x})+x_je_i(\mathbf{x}))\right]^2, \tag{8}$$

$$\mathbf{x}=\mathbf{q}/\mid\mathbf{q}\mid.$$

Здесь V — объем кристалла, ρ — его плотность, D_{ij} — тензор констант деформационного потенциала, $\mathcal{J}_5(x)$ — блоховский интеграл.

Выражение для термоэдс можно получить стандартным образом, приравняв нулю полный ток I_i

$$I_i=\frac{1}{2d}\int\limits_{-d}^{d}\sum_{\alpha=1}^{N}e^\alpha\left\langle v_i\varphi^{>\alpha}+v_i^*\varphi^{<\alpha}\right\rangle dz.$$

Поскольку в рассматриваемой модели условия отражения на верхней и нижней поверхностях идентичны, поле E_z можно с большой точностью считать равным нулю. Тогда для термоэдс фононного увлечения получим

$$\alpha_{xx}^\Sigma=\frac{s^2\tau^{ph}}{T\sigma_{xx}^\Sigma}\sum_\alpha e^\alpha n_0^\alpha R_{xx}^{2\alpha}\left(1-\frac{R_{xz}^{2\alpha}\sigma_{xz}^\alpha}{R_{xx}^{2\alpha}\sigma_{zz}^\alpha}\right)\left(1-\left(1-\frac{3}{2}\lambda^\alpha+\frac{1}{2}(\lambda^\alpha)^3\right)\times\right.$$
$$\left.\times\frac{l^\alpha}{2d}\left(1-\exp\left(-\frac{2d}{l^\alpha}\right)\right)\right), \tag{9}$$

Таблица 1

Зависимость длин свободного пробега (в см) от температуры. Значения компонент l^α приведены в системе главных осей эллипсоидов (согласно данным работ [3] (I) и [9] (II))

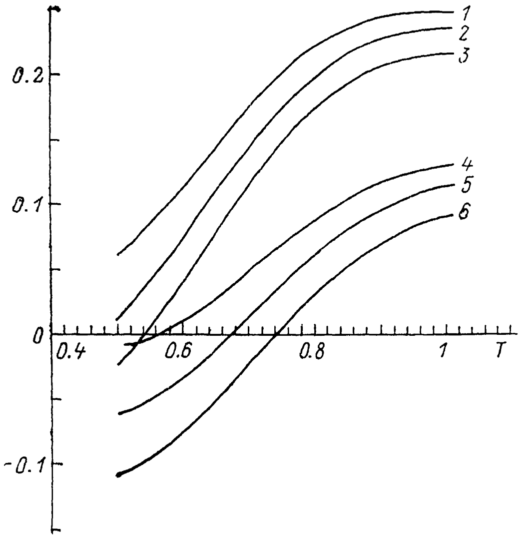
T, K	Электроны						Дырки			
	I			II			I		II	
	l_x	l_y	l_z	l_x	l_y	l_z	l_x, l_y	l_z	l_x, l_y	l_z
0.50	1.32	1.48	1.03	1.78	1.91	1.32	1.23	1.53	1.02	1.23
0.55	1.05	1.07	0.79	1.42	1.39	1.02	0.92	1.03	0.73	0.83
0.60	0.87	0.81	0.63	1.17	1.04	0.81	0.68	0.74	0.55	0.59
0.65	0.73	0.62	0.52	0.98	0.90	0.66	0.54	0.54	0.43	0.44
0.70	0.62	0.49	0.44	0.84	0.63	0.56	0.43	0.42	0.34	0.33
0.75	0.54	0.40	0.37	0.72	0.50	0.48	0.35	0.33	0.28	0.26
0.80	0.47	0.32	0.32	0.63	0.41	0.42	0.29	0.26	0.24	0.21

где

$$
\lambda^\alpha = \begin{cases} 1, & e^\alpha U \geqslant E_F^\alpha, \\ \sqrt{e^\alpha U / E_F^\alpha}, & 0 \leqslant e^\alpha U \leqslant E_F^\alpha, \\ 0, & e^\alpha U \leqslant 0. \end{cases}
$$

Этот результат в рамках вариационного метода решения системы кинетических уравнений (1) является точным для любых значений приповерхностного изгиба зон.

Следует отметить, что в интересующей нас области температур аналогичное выражение для α_{xx}^{Σ} невозможно получить с помощью фуксовских p-параметров, даже если рассматривать их как сложные функции от длины свободного пролега l^α и толщины образца. Результат (9) удается получить лишь в случае, когда $l/d \ll 1$ ($T \geqslant 2$ K), определив эффективное значение p^α в виде



Зависимость термоэдс (в единицах $s^2\tau^{\mathrm{ph}}\,|e|\,n_0/T\sigma_{xx}^{\Sigma}$) от температуры ($\mathbf{n} \parallel C_3$, $d=0.5$ см) для различных величин приповерхностного изгиба зон $|e|\,U$.

Расчет проведен с использованием значений констант тензора деформационного потенциала из работ [9] (кривые *1*—*3*) и [3] (кривые *4*—*6*). $|e|U$ (мэВ): *1*, *4* — 0.2; *2*, *5* — 0; *3*, *6* — (—0.4).

$$
p^\alpha = \frac{3}{2}\lambda^\alpha - \frac{1}{2}(\lambda^\alpha)^3 + p_0^\alpha\left(1 - \frac{3}{2}\lambda^\alpha + \frac{1}{2}(\lambda^\alpha)^3\right),
$$

где p_0^α — параметр, характеризующий рассеяние собственно реальной поверхностью (в отсутствие поверхностного заряда). Но в этой области температур принципиальное значение имеет учет поверхностного междолинного рассеяния носителей [2] и использование для термоэдс фононного увлечения формулы (9) недопустимо.

Для дальнейшего исследования выражения (9), которое можно выполнить только численными методами, требуется знание величины и температурной зависимости длин свободного пробега $l^\alpha(T)$. Поскольку окончательный результат получается путем вычитания близких больших

Таблица 2

Значения $|e|\,U$ в мэВ (I — рассчитанные по данным работы [3], II — вычисленные с помощью значений D_{ij}, приведенных в [9])

T, K	I		II	
	$\mathbf{n} \parallel C_2$	$\mathbf{n} \parallel C_3$	$\mathbf{n} \parallel C_2$	$\mathbf{n} \parallel C_3$
0.50	0.14	0.26	—0.44	—0.02
0.55	0.10	0.21	—0.79	—0.25
0.60	0.04	0.11	—1.76	—0.97
0.65	0.003	0.02	—3.24	—2.44
0.70	—0.03	—0.05	—5.19	—4.83
0.75	—0.17	—0.48	—7.54	—8.14
0.80	—0.49	—1.42	—10.16	—12.22

чисел, то точность соответствующих вычислений имеет принципиальное значение. При этом основная ошибка оказывается связанной с неточностью численных значений компонент тензора деформационного потенциала D^{α}_{ij}. Согласно данным работы [8], в настоящее время имеются две группы констант D^{α}_{ij} [3, 9], которые дают близкие значения длин свободного пробега. Поскольку однозначного критерия в пользу того или иного набора компонент D^{α}_{ij} по результатам измерений работы [8] сделать не удается, расчет проведен для каждой из этих групп. Полученные данные для l^{α} приведены в табл. 1. В свою очередь на рисунке представлены результаты вычисления термоэдс как функции температуры, ориентации исследуемого образца и величины поверхностного заряда. Как это следует из представленных данных, существует узкая область температур, где термоэдс меняет знак, что находится в согласии с экспериментальными результатами работы [6]. При этом температура, при которой термоэдс фононного увлечения обращается в нуль, оказывается существенно зависящей от величины изгиба зон. Соответствующие данные сведены в табл. 2. Отметим, что в работе [6] нуль термоэдс достигался в диапазоне 0.5—0.8 К в зависимости от ориентации образца по отношению к кристаллографической системе координат. Как это следует из данных табл. 2, расчет, основанный на значениях констант тензора деформационного потенциала из [9], дает для всех исследованных в [6] образцов отрицательный поверхностный заряд. Вычисления же по данным [3] в зависимости от направления в кристалле допускают как положительный, так и отрицательный знак приповерхностного изгиба зон.

Любопытно сравнить полученные результаты с экспериментальными данными по фокусировке носителей в магнитном поле [10]. Здесь в случае, когда ось C_3 была перпендикулярна поверхности, наблюдался отрицательный заряд; если же параллельной нормали к поверхности оказывалась ось C_2, зафиксирован положительный знак заряда.

Данный анализ позволяет сделать вывод о том, что значения констант тензора деформационного потенциала, установленные в работе [3], являются более адекватными имеющейся совокупности экспериментальных данных.

В заключение отметим, что по абсолютной величине для исследованных в [6] образцов плотность поверхностного заряда $\sim eU/l_{\text{экр}} \sim 10^{-5}$ Кл/м^2, если длина экранирования $l_{\text{экр}} \sim 100$ Å (величина, типичная для висмута).

Таким образом, исследование температурной зависимости термоэдс фононного увлечения позволяет получить информацию о свойствах поверхности без вмешательства извне.

Авторы выражают благодарность В. А. Козлову за постановку задачи и обсуждение результатов работы.

Список литературы

[1] Козлов В. А., Сахаров К. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 12. С. 3563—3568.
[2] Козлов В. А., Сахаров К. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 235—242.
[3] Лавренюк М. Ю., Минина Н. Я. // ФНТ. 1986. Т. 14. № 1. С. 52—57.
[4] Козлов В. А., Сахаров К. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1823—1829.
[5] Бельчик А. А., Козлов В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1479—1486.
[6] Uher C., Pratt W. // J. Phys. 1978. V. 8. N 9. P. 1979—1989.
[7] Эдельман В. С., Каганов М. Н. Электроны проводимости. М.: Наука, 1985. 416 с.
[8] Бельчик А. А., Козлов В. А., Лавренюк М. Ю., Минина Н. Я. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 1. С. 298—305.
[9] Walter K. // Phys. Rev. 1968. V. 174. N 3. P. 782—792.
[10] Свекло И. Ф. // Автореф. канд. дис. Черноголовка, ИФТТ АН СССР, 1990.

Московский
физико-технический институт

Поступило в Редакцию
26 июня 1991 г.