

ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

*ՎԱՀԱՆՅԱՆ ԱՐՏՅՈՄ ԸՆԶԱԿԻ*

ԲԱԶՄԱՀՈՎՏԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ  
ԵՎ ՋԵՐՄԱԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա.04.10 “Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա” մասնագիտությամբ ֆիզիկա-  
մաթեմատիկական գիտությունների դոկտորի զիտական աստիճանի հայցման  
ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

Ե Ր Ե Վ Ա Ն 2012

---

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РА  
ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*ВАГАНЯН АРТЕМ ИНДЗАКОВИЧ*

ВЛИЯНИЕ МНОГОДОЛИННОСТИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических  
наук по специальности 01.04.10 «Физика полупроводников»

Ереван 2012

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի պետական համալսարանում

Գիտական խորհրդատու՝ ՀՀ ԳԱԱ ակադեմիկոս, ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Վլադիմիր Միքայելի Հարությունյան

Պաշտոնական ընդիմախոսներ՝

ՀՀ ԳԱԱ թղթ. անդամ, ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Հ.Ս. Կարայան  
Ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր, Հ.Ն. Երիցյան  
տեխ. գիտ. դոկտոր, Գ.Շ. Շմավոնյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ Հայ-Ռուսական (Սլավոնական) Համալսարան

Պաշտպանությունը կայանալու է 2012 թ. սեպտեմբերի "15"-ին ժամը 12.00-ին ԵՊՀ-ում գործող ԲոՀ-ի ֆիզիկայի թիվ 049 մասնագիտական խորհրդի նիստում (հասցե՝ 0025, ք. Երևան, Ա. Մանուկյան 1)

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ-ի գրադարանում  
Սեղմագիրը առաքվել է 15 հուլիսի 2012 թ.

Մասնագիտական խորհրդի  
գիտական քարտուղար՝

ֆիզ. - մաթ. գիտ. թեկնածու, դոցենտ

Վ.Պ. Քալանթարյան

---

Тема диссертации утверждена в Ереванском государственном университете

Научный консультант - Академик НАН РА,  
доктор физ.-мат. наук, проф. Владимир Михайлович Арутюнян

Официальные оппоненты -

Член-корр. НАН РА, доктор физ.-мат. наук, проф. Г.С. Караян  
Доктор физ.-мат. наук, Г.Н. Ерицян  
Доктор тех. наук, Г.Ш. Шмавонян

Ведущая организация - Российско-Армянский (Славянский) Университет

Защита диссертации состоится "15" сентября 2012 г. в 12.00 часов на заседании Специализированного Совета ВАК по физике номер 049, действующий при Ереванском государственном университете (0025, г. Ереван, ул. А. Манукян 1)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЕГУ  
Автореферат разослан 15 июля 2012 г.

Ученый секретарь

Специализированного Совета:

кандидат физ.-мат. наук, доцент

В.П. Калантарян

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Современная электроника предъявляет к полупроводниковым материалам сложные и разнообразные требования. Такие требования уже не могут быть полностью удовлетворены только с помощью элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений. В связи с этим перспективными материалами становятся полупроводниковые твердые растворы. Это обусловлено широким диапазоном изменения их свойств, а также новых эффектов, связанных с особенностями их зонной структуры. Среди полупроводниковых соединений особое место занимают соединения типа  $A^3B^5$ , в частности, фосфиды индия и галлия и их твердые растворы, интерес к которым особенно возрос в связи с возможностью изготовления на их основе высокоэффективных источников излучения, диодов Ганна и других приборов. К настоящему времени имеется значительное количество работ, посвященных оптическим и фотоэлектрическим свойствам этих материалов. Для создания новых приборов и повышения их эффективности необходимо располагать сведениями и о других физических свойствах. Поэтому всестороннее исследование электрофизических и тепловых свойств твердых растворов, в частности,  $In_{1-x}Ga_xP$  является весьма актуальной задачей.

При исследовании кинетических явлений очень важно иметь данные о подвижности носителей заряда, которая зависит от механизмов рассеяния. Поэтому оценка влияния механизмов рассеяния на подвижность и исследование изменения подвижности в зависимости от температуры и состава также являются актуальными.

Когда исходные соединения твердого раствора имеют качественно различное строение зонной структуры, всегда имеется область, где две и более долины располагаются довольно близко по энергии. В таких случаях наблюдаемые явления, связанные с концентрацией носителей заряда, отражают эффект одновременного действия этих долин. Поэтому рассмотрение температурной зависимости общей концентрации носителей заряда с учетом многодолинного строения зонной структуры также актуально.

Исследование подобных систем значительно облегчает введение понятия однодолинной эквивалентной зоны, т.е. когда зона проводимости или валентная зона многодолинного полупроводника заменяются однодолинной эквивалентной зоной. При этом устанавливаются соотношения между соответствующими параметрами этих зон.

В последнее время возрос интерес к исследованию термоэлектрических явлений. В связи с этим внимание исследователей также привлекают сложные полупроводниковые соединения и твердые растворы с многодолинной зонной структурой. В таких полупроводниках носители заряда, находясь в различных долинах зоны проводимости или валентной зоны, обладают различными эффективными массами. Следовательно, получение выражения коэффициента термоэдс для многодолинного полупроводника также является актуальной задачей.

Одной из важнейших задач является получение термоэлектрических материалов с высокой добротностью. В настоящее время для добротности достигнуты значения  $(3 \div 3,5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Однако уже сейчас поставлена задача в ближайшее время достичь значения  $10^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Следовательно, исследование новых термоэлектрических материалов, в частности, твердых растворов на основе соединения  $A^IVB^6$ , также является актуальной задачей.

### Цель работы

- Получить общее выражение для температурной зависимости концентрации носителей заряда для невырожденных многодолинных полупроводников в интервале температур, где собственной концентрацией носителей заряда можно пренебречь.
- Предложить модель, где зона проводимости или валентная зона многодолинного полупроводника заменяется однодолинной эквивалентной зоной и на основе полученных выражений вывести соотношения, связывающие параметры этих зон (эффективной плотности состояний, наблюдаемой эффективной массы, наблюдаемой энергии ионизации).
- Получить аналитическое выражение для уровня Ферми невырожденного многодолинного полупроводника для частично компенсированного и некомпенсированного случаев в температурном интервале, где собственной концентрацией носителей заряда можно пренебречь.
- Показать принципиальную возможность определения некоторых параметров многодолинных полупроводников, с использованием полученных соотношений (эффективной массы плотности состояний в различных долинах, энергетических расстояний между долинами, энергий ионизации донорных и акцепторных уровней, связанных с этими долинами, а при известном зонном строении также отдельных концентраций доноров и акцепторов).
- Предложить новый подход определения положения минимумов зоны проводимости в главных направлениях  $\vec{k}$ -пространства в зависимости от состава твердого раствора.
- Исследовать и уточнить закономерность изменения постоянной решетки в зависимости от состава твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$ .
- Предложить новый метод измерения коэффициента теплопроводности.
- Исследовать теплопроводность системы  $In_{1-x}Ga_xP$  и выявить основные механизмы рассеяния фононов, ограничивающие теплопроводность решетки в зависимости от состава и температуры.
- С учетом различных механизмов рассеяния исследовать и выявить доминирующие механизмы рассеяния электронов, ограничивающих подвижность в зависимости от состава и температуры. Полученные результаты сравнить с экспериментальными данными.
- Теоретически исследовать поведение твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  в сильных электрических полях.
- Получить общее выражение коэффициента термоэдс для невырожденного многодолинного полупроводника.

- На основе термодинамических соотношений между коэффициентами термоэлектрических явлений представить выражения коэффициентов Пельтье и Томсона для невырожденного многодолинного полупроводника.
- Показать, что путем измерений температурной зависимости коэффициентов термоэдс и Холла можно определить параметр рассеяния невырожденного многодолинного полупроводника.
- На основе измерений температурных зависимостей термоэлектрических параметров исследовать термоэлектрические свойства некоторых составов твердых растворов на основе висмута и свинца с целью получения материалов с высокой добротностью.
- Исследовать побочные явления, которые наблюдаются в ходе измерения температурных зависимостей термоэлектрических параметров.
- Исследовать влияние облучения быстрыми электронами на добротность термоэлементов.

### **Научная новизна**

- Получено общее выражение для температурной зависимости общей концентрации носителей заряда многодолинного полупроводника в интервале температур, где собственной концентрацией носителей заряда можно пренебречь.
- Предложена модель, где зона проводимости или валентная зона многодолинного полупроводника заменяется однодолинной эквивалентной зоной. Определены соотношения, связывающие параметры этих зон.
- Предложен новый подход для определения положений минимумов зоны проводимости в зависимости от состава твердых растворов.
- Предложен новый метод измерения коэффициента теплопроводности полупроводников.
- Исследована теплопроводность твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  и выявлены основные механизмы рассеяния фононов, ограничивающие теплопроводность решетки в зависимости от состава твердых растворов и температуры.
- Исследована температурная зависимость подвижности электронов твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  и выявлены доминирующие механизмы рассеяния электронов в зависимости от состава твердых растворов и температуры.
- Получено общее выражение для коэффициента термоэдс невырожденного многодолинного полупроводника. Показано, что это выражение можно представить параметрами одной конкретной долины. На основе термодинамических соотношений между коэффициентами термоэлектрических явлений представлены выражения для коэффициентов Пельтье и Томсона для невырожденного многодолинного полупроводника.

### **Научно-практическая ценность**

1. Получено общее выражение для температурной зависимости электронов и дырок для невырожденного многодолинного полупроводника в области температур, где собственными концентрациями носителей заряда можно

- пренебречь. Полученное выражение может найти широкое применение при расчетах различных величин кинетических явлений.
2. Предложена модель, в которой зона проводимости или валентная зона многодолинного полупроводника заменяется однодолинной эквивалентной зоной. Получены соотношения, связывающие параметры этих зон. На основе этой модели можно определить уровень Ферми в многодолинных полупроводниках.
  3. Предложенная модель и полученные выражения в принципе дают возможность определить некоторые параметры многодолинного полупроводника, такие как эффективная масса плотности состояний в различных долинах, энергетические расстояния между долинами, энергии ионизации донорных и акцепторных уровней, связанных с этими долинами, а при известном зонном строении также отдельные концентрации доноров и акцепторов.
  4. Предложен новый подход для определения изменения положений минимумов зоны проводимости в главных направлениях  $\vec{k}$  – пространства в зависимости от состава твердых растворов.
  5. Исследованы и уточнены закономерности изменения постоянной решетки твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$  в зависимости от состава.
  6. Предложен новый метод измерения коэффициента теплопроводности полупроводников, который обеспечивает высокую точность и воспроизводимость.
  7. Исследовано изменение коэффициента теплопроводности твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  в зависимости от состава и температуры. Выявлены основные механизмы рассеяния фононов, ограничивающие теплопроводность решетки. Показано, что теплопроводность исходных соединений в основном ограничивается фонон-фононным взаимодействием, а в твердых растворах также рассеянием на разупорядоченностях сплава.
  8. Выполнено подробное исследование влияния различных внутридолинных и междолинных механизмов рассеяния на подвижность электронов в системе  $In_{1-x}Ga_xP$ .
  9. Теоретически исследовано влияние сильных электрических полей на плотность тока, скорость дрейфа и коэффициент диффузии электронов в твердом растворе  $In_{1-x}Ga_xP$ . Показано, что в рассчитанных составах ( $x < 0.68$ ) наблюдается область отрицательной дифференциальной проводимости на вольт-амперной характеристике. Показано, что составы, близкие по составу к  $x = 0.2$  твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$ , проявляют хорошие свойства для использования в качестве материалов для изготовления диодов Ганна.
  10. Получено общее выражение коэффициента термоэдс для невырожденного многодолинного полупроводника. Полученные выражения представлены также параметрами одной долины. Приведены выражения для коэффициентов Пельтье и Томсона на основе термодинамических соотношений.
  11. Исследованы термоэлектрические свойства твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  и некоторых твердых растворов на основе свинца. Измерены температурные зависимости коэффициентов термоэдс, электропроводности, теплопроводнос-

ти и эффекта Холла. На их основе получена температурная зависимость добротностей этих материалов. На полученных кривых наблюдались явления, указывающие на фазовый переход вблизи комнатной температуры с сохранением кристаллического строения. На этих кривых наблюдались нестандартные и уникальные изменения, которым даны определенные объяснения.

### **Основные положения, вынесенные на защиту**

1. Получение общего выражения для температурной зависимости концентрации носителей заряда невырожденного многодолинного полупроводника в области температур, где собственной концентрацией носителей заряда можно пренебречь.
2. Предложение модели, в которой зона проводимости или валентная зона многодолинного полупроводника заменяются однодолинной эквивалентной зоной. Получение соотношений, связывающих параметры этих зон.
3. Получение аналитического выражения для уровня Ферми невырожденных многодолинных полупроводников для частично компенсированного и некомпенсированного случаев (как для  $n$ -типа, так и для  $p$ -типа проводимости).
4. Показ принципиальной возможности определения эффективных масс в различных долинах, энергетического расстояния между долинами, энергии ионизации примесных уровней, отщепленных от каждой долины, а также при известном зонном строении отдельных концентраций доноров и акцепторов.
5. Предложение нового подхода к определению положений минимумов зоны проводимости в главных направлениях  $\vec{k}$ -пространства.
6. Получение зависимости изменения постоянной решетки и его представление в аналитической форме в зависимости от состава твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  на основе рентгеноструктурного анализа.
7. Предложение метода измерения коэффициента теплопроводности полупроводников в широком интервале температур. Изучение закономерности изменения теплопроводности  $In_{1-x}Ga_xP$  в зависимости от состава и температуры и выявление основных механизмов рассеяния фононов, ограничивающих теплопроводность решетки на основе температурной зависимости коэффициента теплопроводности.
8. Исследование влияния различных внутримолиновых и межмолиновых механизмов рассеяния на подвижность электронов в системе  $In_{1-x}Ga_xP$  в зависимости от состава и температуры. Анализ полученных результатов.
9. Исследование влияния сильных электрических полей на плотность тока, скорость дрейфа и коэффициент диффузии в твердых растворах  $In_{1-x}Ga_xP$  методом усреднения кинетического уравнения Больцмана. Показано, что составы вблизи  $x=0.2$  твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$  проявляют хорошие свойства для использования в качестве материалов для изготовления диодов Ганна.
10. Получение выражения для дифференциальной термоэдс невырожденного многодолинного полупроводника в общем виде. Представление полученного

выражения параметрами одной долины.

11. Представление выражения коэффициентов Пельтье и Томсона для невырожденного многодолинного полупроводника с помощью термодинамических соотношений, связывающих коэффициенты термоэлектрических явлений.
12. Экспериментальное исследование температурных зависимостей термоэлектрических параметров твердых растворов на основе висмута и свинца с целью получения материалов с высокой добротностью.
13. Исследование влияния облучения на добротность термоэлектрических материалов, облученных быстрыми электронами с энергией 10 МэВ и с различными дозами. Показано, что при определенных условиях наблюдается повышение добротности на 37 % (в данном случае), которое со временем исчезает.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры физики полупроводников и диэлектриков (ныне кафедры физики полупроводников и микроэлектроники) и НИЛ физики полупроводниковых материалов и приборов (ныне Центр полупроводниковых приборов и нанотехнологий) ЕГУ, научных сессиях профессорско-преподавательского состава университета, на заседании Совета по полупроводникам АН Армении, на первой и второй (1997 г., 1999 г. Дилижан) конференции по полупроводниковой микроэлектронике, на Юбилейной сессии 25-летия основания радиофизического факультета ЕГУ (2001 г. Ереван), на третьей (2001 г. Севан) и четвертой (2003 г. Цахкадзор) национальных конференциях по полупроводниковой микроэлектронике, на международной научной конференции (2002 г. Страсбург, Франция), на пятой (2005 г. Агверан), на шестой (2007 г. Цахкадзор), седьмой (2009 г. Цахкадзор) и восьмой (2011 г. Ереван), международных конференциях по полупроводниковой микро- и нанозлектронике.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 29 работ, список которых приведен в конце **автореферата**.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения и шести глав. Первая глава состоит из 2-х, вторая - из 7, третья - из 4-х, четвертая - из 6, пятая - из 3-х, шестая - из 5-ти параграфов. Каждая глава заканчивается кратким выводом. Дается заключение и приводится список используемой литературы. Диссертация изложена на 248 страницах машинописного текста, включая 59 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 259 наименований отечественных и зарубежных работ.

### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, ее практическая ценность и научная новизна. Приводятся цель и основные положения, вынесенные на защиту. Раскрывается структура и содержание диссертации.

**В первой главе** приведены основные данные относительно физических свойств фосфидов индия и галлия и их твердых растворов. Описано строение зонной структуры фосфида индия, фосфида галлия и изменение положений основных минимумов зоны проводимости в зависимости от состава  $In_{1-x}Ga_xP$ . Указано, что система  $In_{1-x}Ga_xP$  представляет большой практический и научный интерес с точки зрения строения зонной структуры.

Приведен обзор литературы, посвященный добротности современных полупроводниковых термоэлектрических материалов. Приведены данные о добротности наиболее перспективных материалов на сегодняшний день. Проведен анализ исследований термоэлектрических материалов и обсуждены перспективы их применения в различных областях. Особое внимание уделяется анализу значений термоэлектрической добротности (эффективности)  $z$  и общеизвестного критерия  $zT$ . Приведенные ссылки к соответствующим публикациям позволяют детально ознакомиться с технологиями изготовления, методикой измерения и физическими процессами в таких материалах. Особое внимание уделено новым термоэлектрическим материалам, а также приведены данные о добротности термоэлектрических материалов.

**Вторая глава** посвящена статистике электронов многодолинных полупроводников. Во многих твердых растворах, когда исходные соединения имеют качественно различное строение зонной структуры, с изменением состава две и более долины могут располагаться довольно близко по энергии. В §2.1 приводится вывод общего выражения температурной зависимости концентрации

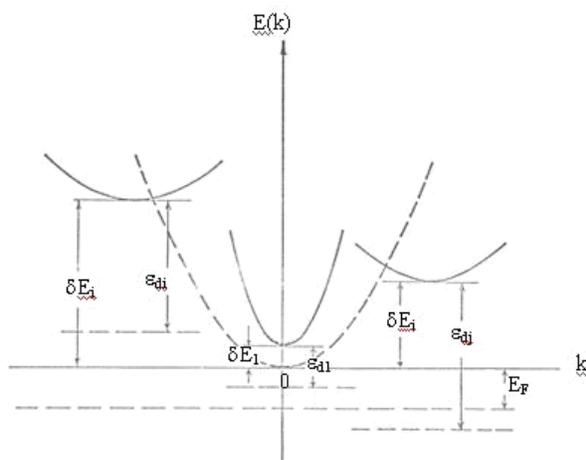


Рис. 1 Схематическая энергетическая диаграмма многодолинного полупроводника n-типа

электронов (или дырок) многодолинного полупроводника.

Рассмотрен случай невырожденного полупроводника с одним типом однократно ионизованных доноров и компенсирующих их акцепторов. Для простоты принимается, что изоэнергетические поверхности каждой долины вблизи минимумов обладают сферической симметрией. Учитывается также, что от каждой долины отщепляется свой донорный уровень, энергия которого отсчитывается от дна

этой долины. Пользуясь выражением электронейтральности многодолинного полупроводника, учитывая, что если ширина запрещенной зоны полупроводника настолько велика или температура настолько низка, что в рассматриваемом интервале температур собственная проводимость еще не играет доминирующей роли (в этом случае уровень Ферми находится в области донорных уровней), уравнение электронейтральности имеет вид:

$$\sum_i n_i + \sum_i n_{di} = N_d - N_a, \quad (1)$$

где  $n_i$  – концентрация свободных электронов в  $i$ - долине,  $n_{di}$  – концентрация неионизованных доноров, связанных с  $i$  – долиной,  $N_d$  и  $N_a$  – концентрации однократно ионизированных доноров и компенсирующих их акцепторов, соответственно.

Если отсчет вести из дна каждой  $i$  – долины, то энергетическое расстояние до уровня Ферми можно представить в виде  $(\delta E_i - E_F)$  (рис. 1) и тогда с учетом вероятности заполнения донорного уровня, связанного с  $i$  - долиной для концентрации неионизованных доноров получим

$$n_{di} = \frac{N_d - \sum' n_{dj}}{1 + \beta_i^{-1} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{di} - \delta E_i + E_F}{kT}\right)}, \quad (2)$$

где  $E_i = -\varepsilon_{di}$ , а  $\beta_i$  - число, учитывающее спиновое вырождение  $i$ - го уровня,  $\sum' n_{dj}$  есть концентрация неионизованных доноров, связанных с остальными долинами. Штрих у знака суммы указывает, что член с  $j = i$  отсутствует.

Очевидно,

$$\sum_i n_{di} = \sum_j' n_{dj} + n_{di}. \quad (3)$$

Подставив (2) в (1) с учетом (3), после математических преобразований, получим

$$\frac{n(n + N_a)}{N_d - N_a - n} = \left[ \sum_i \frac{c_i}{\beta_i^{-1} N_{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{di}}{kT}\right)} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где  $c_i$  - относительная заселенность  $i$  – долины. Эта формула представляет собой общее выражение для температурной зависимости концентрации электронов многодолинного полупроводника в низкотемпературной области. Из (4) при  $i = 1$ , как частный случай, вытекает известное для невырожденных полупроводников выражение

$$\frac{n(n + N_a)}{N_d - N_a - n} = \beta^{-1} N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{kT}\right). \quad (5)$$

Аналогичные рассуждения можно провести относительно многодолинного полупроводника  $p$ -типа.

С помощью выражения (4) зону проводимости многодолинного полупроводника можно представить в виде однодолинной эквивалентной зоны, параметры которой связаны с параметрами многодолинного полупроводника.

Если подобно (5) правую часть выражения (4) обозначить через  $(\beta^*)^{-1} N_c^* \exp\left(-\frac{\varepsilon_d^*}{kT}\right)$ , то получится

$$\frac{n(n + N_a)}{N_d - N_a - n} = (\beta^*)^{-1} N_c^* \exp\left(-\frac{\varepsilon_d^*}{kT}\right), \quad (6)$$

т.е. зона проводимости многодолинного полупроводника заменяется эквивалентной однодолинной зоной с эффективной плотностью состояний  $N_c^*$  (эффективной массой плотности состояний  $m^*$ ) и эффективной энергией ионизации донорных уровней  $\varepsilon_d^*$ .

Если минимум эквивалентной зоны поместить на нулевом уровне, то можно получить определенные связи между параметрами многодолинного полупроводника и эквивалентной зоны. Из очевидного условия  $n = \sum_i n_i$  следует

$$N_c^* \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) = \sum_i N_{ci} \exp\left(-\frac{\delta E_i - E_F}{kT}\right), \quad (7)$$

откуда

$$N_c^* = \sum_i N_{ci} \exp\left(-\frac{\delta E_i}{kT}\right). \quad (8)$$

Если учесть соотношение  $\frac{c_i}{c_j}$ , то

$$N_c^* = \frac{N_{cj}}{c_j} \exp\left(-\frac{\delta E_j}{kT}\right), \quad (9)$$

где  $c_j$  и  $N_{cj}$ , соответственно, относительная заселенность и эффективная плотность состояний любой конкретной  $j$ -ой долины ( $j = 1, 2, 3, \dots, m$ ).

Из выражений (8) и (9) легко найти связь между эффективными массами плотности состояний

$$(m^*)^{3/2} = \sum_i M_i m_i^{3/2} \exp\left(-\frac{\delta E_i}{kT}\right), \quad (10)$$

или

$$(m^*)^{3/2} = \frac{M_j}{c_j} m_j^{3/2} \exp\left(-\frac{\delta E_j}{kT}\right), \quad (11)$$

где  $M_{i(j)}$  - число эквивалентных минимумов  $i(j)$ -ой долины. Отсюда видно, что наблюдаемая эффективная масса плотности состояний эквивалентной долины  $m^*$  не постоянна и меняется в зависимости от температуры, т.е. от относительной заселенности долин.

Можно установить также связь между энергиями ионизации донорных уровней, связанных с эквивалентной зоной  $\varepsilon_d^*$  и каждой из  $i$  долин  $\varepsilon_{di}$ , в виде

$$\beta^* \exp\left(\frac{\varepsilon_d^*}{kT}\right) = \sum_i \beta_i \exp\left(\frac{\varepsilon_{di} - \delta E_i}{kT}\right). \quad (12)$$

Следовательно, наблюдаемая энергия ионизации донорных уровней многодолинного полупроводника зависит от зонной структуры и энергии ионизации донорных уровней, отщепленных от отдельных долин и изменяется с температурой. Если положить  $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_m = \beta^*$ , то равенство (12) примет вид

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_d^*}{kT}\right) = \sum_i \exp\left(\frac{\varepsilon_{di} - \delta E_i}{kT}\right). \quad (13)$$

Предложенная модель однодолинной эквивалентной зоны дает возможность определить положение уровня Ферми в невырожденном многодолинном полупроводнике. В работе рассматривается два случая - частично компенсированного и некомпенсированного полупроводников. В случае частично компенсированного полупроводника, когда выполняется неравенство  $N_d > N_a \gg n$ , получим

$$E_F = kT \ln \frac{N_d - N_a}{N_a} - kT \ln \sum_i \beta_i \exp\left(-\frac{\delta E_i - \varepsilon_{di}}{kT}\right). \quad (14)$$

В случае, когда отсутствует компенсация, справедливо неравенство  $N_d \gg n \gg N_a$ , тогда

$$E_F = \frac{1}{2} kT [\ln N_d - \ln \beta N_c] + \delta E - \frac{\varepsilon_d}{2}. \quad (15)$$

В многодолинных полупроводниках при достаточно низких температурах электроны из верхних долин переходят в наинизшую долину. В этом случае в верхних долинах электронов практически нет, и многодолинный полупроводник проявляет себя как однодолинный. Если отчет вести от дна зоны проводимости, т.е. если  $\delta E = 0$  и при  $\beta = 2$ , уровень Ферми частично компенсированного многодолинного полупроводника будет равен

$$E_F = -\varepsilon_d + kT \ln \frac{N_d - N_a}{2N_a}, \quad (16)$$

а для некомпенсированного полупроводника

$$E_F = -\frac{\varepsilon_d}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_d}{2N_c}. \quad (17)$$

Эти выражения с точностью совпадают с известными выражениями положения уровня Ферми для однодолинного полупроводника.

В §2.3 показана возможность определения уровня Ферми многодолинных полупроводников. В §2.4 показана принципиальная возможность определения параметров зонной структуры многодолинных полупроводников (эффективной массы плотности состояний, энергетических расстояний между минимумами, энергии ионизации примесных уровней, отщепленных от различных минимумов). В §2.5 показана возможность определения отдельных концентраций доноров и акцепторов в многодолинных полупроводниках. В §2.6 на примере твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$  иллюстрируется определение указанных параметров.

В §2.7 рассмотрены изменения положения основных минимумов в зависимости от составов твердых растворов. Многими авторами оно определяется по квадратичному закону  $\varepsilon(x) = a + bx + cx^2$ , где постоянные  $a$ ,  $b$  и  $c$  определяются экспериментально.

В работе предложен новый подход для определения положений экстремумов в зависимости от состава. Если для соединений  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  построить зависимости  $\ln \frac{\varepsilon_{gi}}{a^3}$  от изменения постоянной решетки, то для определенных групп соединений значения  $\ln \frac{\varepsilon_{gi}}{a^3}$  располагаются на одной прямой. Если предположить, что такая закономерность имеет место и для твердых растворов, то

$$\varepsilon_g(x) = \varepsilon_{g0} \left( \frac{a_x}{a_0} \right)^3 \exp[k(a_x - a_0)]. \quad (18)$$

Как видно из выражения (18), определяемые значения  $\varepsilon_g(x)$  сложным образом зависят от постоянных решеток исходного соединения и определяемого состава. Преимущество предложенного подхода в том, что, во-первых,  $\varepsilon_g(x)$  определяется с высокой точностью, т.к. достаточно иметь значения  $\varepsilon_g(0)$  и  $\varepsilon_g(1)$ , а также постоянных решеток исходных соединений, во-вторых, независимо от положения  $\varepsilon_g(0)$  и  $\varepsilon_g(1)$ , формула (18) дает точные результаты и, в-третьих, (18) не требует дополнительного экспериментального определения постоянных  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

Чтобы определить насколько предложенная формула правильно отображает изменения минимумов в зависимости от составов твердых растворов, были вычислены положения  $\Gamma$ ,  $X$  и  $L$  минимумов для некоторых твердых растворов  $A^3B^5$ . Полученные результаты согласуются с имеющимися в литературе наиболее достоверными данными.

**В третьей главе** в §3.1 описана методика получения образцов твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$ . Кристаллы исходных соединений фосфида индия и фосфида галлия выращивались из расплава индия и галлия, соответственно, путем насыщения парами фосфора. Синтез твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  проводился методом кристаллизации из раствора под давлением паров фосфора. При этом были получены объемные кристаллы небольших размеров. Образцы специально не легировались, тип проводимости - электронный. Концентрация свободных электронов при комнатной температуре порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Цвет их плавно изменялся от черного со стороны  $InP$  к темно-красному в средней части системы и оранжево-желтому вблизи  $GaP$ .

В §3.2 приведены результаты исследований постоянной решетки в зависимости от состава, который представляет особый интерес, как с научной, так и с практической точки зрения. Поскольку относительно изменения постоянной решетки в системе  $In_{1-x}Ga_xP$  в литературе имеются разноречивые данные, в настоящей работе выполнено тщательное рентгеноструктурное исследование с целью уточнения этой зависимости. Рентгеноструктурный анализ выполнен методом Дебая-Шерера при  $Cu K\alpha$  излучении. Наблюдается положительное отклонение от закона Vegarda со стороны фосфида индия и отрицательное – со стороны фосфида галлия. Точка перегиба согласно экспериментальной кривой соответствовала  $x_0 = 0.52$  (рис.2).

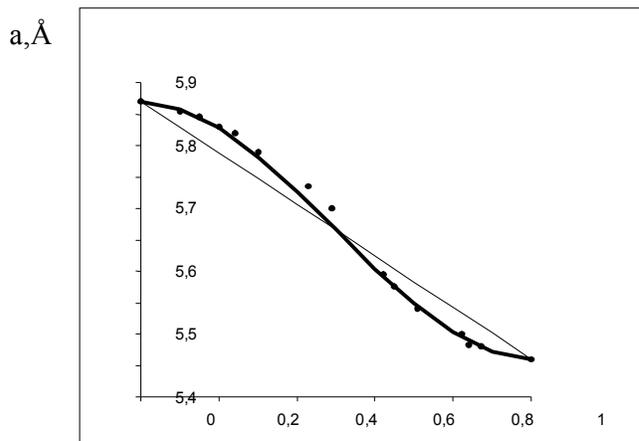


Рис.2. Зависимость постоянной решетки от состава твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$

Сравнительно простая форма

полученной кривой дает возможность с некоторым приближением аналитически выразить изменение постоянной решетки твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$  в зависимости от состава. Эта формула имеет вид  $a(x) = a_1 - kx^2(3 - 2x)$ . Построенная по этой формуле кривая согласуется с экспериментальными точками.

В §3.3 приведен метод измерения теплопроводности, предложенный автором. Метод в принципе является абсолютным стационарным методом. Он основан на уравнении Фурье, которое для стационарного случая можно представить в виде

$$\chi = \frac{(W - q)l}{S\Delta t}, \quad (19)$$

где  $W$  – мощность нагревателя,  $\Delta t$  – разность температур, контролируемая при помощи дифференциальной термопары,  $l$  и  $S$  – длина и площадь поперечного сечения образца, соответственно,  $q$  – поправка к мощности нагревателя. Поскольку между концами измеряющей термопары и торцами образца имеются металлические слои и слои смазывающего вещества, которые представляют собой определенное тепловое сопротивление, строго учитывается падение температуры на указанных сопротивлениях. Кроме того, учитываются тепловые потери через свободные поверхности образца и нагревателя  $q_0$ , а также через питающие и измеряющие провода  $q_{np}$ . При учете всех этих потерь  $q$  будет иметь вид

$q = q_1 + q_2 = q_0 + q_{np} + q_2$ , где  $q_2$  – поправка, учитывающая падение температуры в приконтактных областях и на слоях смазывающего вещества. Учитывая, что разность температур между концами термопары складывается из падения температуры непосредственно на концах образца  $\Delta t_0$ , падения температуры на слоях смазывающего вещества  $\Delta t_1$  и падения температуры на металлических слоях  $\Delta t_2$ , получим  $\Delta t = \Delta t_0 + \Delta t_1 + \Delta t_2$ .

Подставив значения  $\Delta t_0$ ,  $\Delta t_1$  и  $\Delta t_2$  из соответствующих выражений типа (19), получим

$$\Delta t = \frac{(W - q_1)l}{S\chi} \left[ 1 + \left( \frac{l_1}{\chi_1} + \frac{l_2}{\chi_2} \right) \frac{\chi}{l} \right], \quad (20)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  – толщины смазывающего вещества и металлических слоев, соответственно,  $\chi_1$  и  $\chi_2$  – коэффициенты теплопроводностей смазывающего вещества и материала источника тепла и теплоприемника.

Обозначив  $\frac{l_1}{\chi_1} + \frac{l_2}{\chi_2} = k$ , получим  $\Delta t = \Delta t_0 \left( 1 + k \frac{\chi}{l} \right)$ .

Используя значение  $\Delta t$ , для коэффициента теплопроводности, окончательно получим

$$\chi = \frac{(W - q_1)l}{S\Delta t - k(W - q_1)}. \quad (21)$$

Метод обеспечивает хорошую воспроизводимость и при целесообразном выборе длины и площади поперечного сечения образцов, погрешность измерения составляет 3-5%.

Коэффициент теплопроводности образцов системы  $In_{1-x}Ga_xP$  в интервале 100 - 400 К измерен указанным выше методом. Оценка по формуле Видемана-Франца показала, что измеренные величины коэффициента теплопроводности соответствуют решеточной составляющей.

Далее в §3.4 приведены некоторые сведения из теории теплопроводности и формулы, согласно которым выполнены теоретические расчеты

$$\chi = \frac{k}{2\pi^2 v_s} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \tau_c \frac{x^4 \exp x dx}{(\exp x - 1)^2}, \quad (22)$$

где  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ ,  $\Theta$ - характеристическая температура Дебая,  $\tau_c = \left( \sum_i \tau_i^{-1} \right)^{-1}$  - полное время релаксации,  $\tau_i$ - время релаксации при отдельном типе рассеяния.

Для расчета  $\chi$  необходимо иметь  $\tau_c$ , поэтому в настоящей работе рассматриваются различные типы рассеяния фононов: рассеяние на границах кристалла, рассеяние на дефектах и фонон-фононные взаимодействия, а в твердых растворах также на разупорядоченностях сплава.

При рассеянии фононов на границах кристалла обратное время релаксации имеет вид  $\tau_{ep}^{-1} = \frac{v_s}{L}$ , где  $L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} S^{1/2}$  - характеристическая длина рассеяния Казимира.

Этот тип рассеяния не зависит от частоты и температуры. Его роль становится значительной при малых частотах или очень низких температурах, когда по мере «вымораживания» остальных процессов рассеяния длина свободного пробега фононов становится сравнимой с размерами образца.

Важную роль в теплопроводности решетки играют различного рода дефекты, существующие во всех реальных кристаллах. Рассеяние фононов может происходить на любых дефектах, при которых локально изменяются массы атомов и межатомные силы.

Согласно Клеменсу вероятность рассеяния фононов на точечных дефектах не зависит от температуры и пропорциональна  $\omega^4$ ; т.е.  $\tau_{def}^{-1} = A\omega^4$ , где  $A = \frac{V}{4\pi v_s^3} \times \Gamma$ , параметр рассеяния  $\Gamma = \sum \Gamma_i$ ,  $V$ -объем, приходящийся на один атом.

Если радиус атомов примеси в матрице представить через радиус в собственной решетке  $\delta_i$ , то параметр рассеяния можно представить в виде

$$\Gamma_i = \sum f_i \left[ \left( \frac{\Delta M_i}{\bar{M}} \right)^2 + \varepsilon \left( \frac{\Delta \delta_i}{\bar{\delta}} \right)^2 \right], \quad (23)$$

где  $f_i$ - относительная концентрация  $i$ -го дефекта,  $\Delta M_i = M_i - \bar{M}$  - локальное изменение массы,  $\Delta G_i = G_i - \bar{G}$  - локальное изменение межатомных сил. Параметр  $\varepsilon$  различен для различных веществ. Для Ge и Si и соединений типа  $A^3B^5$   $\varepsilon = 39 - 40$ .

В качестве дефектов в исследуемой системе рассмотрены природные изотопы, электроактивные примеси, а в твердых растворах - разупорядоченность

сплава. В исследуемой системе электроактивные примеси в кристаллах имеют концентрацию порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Как показали расчеты, примеси с такой концентрацией практически не вносят изменения в величины фактора рассеяния.

Наличие у многих химических элементов природных изотопов, обладающих различной массой атомов, приводит к рассеянию фононов. При этом, естественно, межатомные силы не изменяются и выражение для фактора рассеяния упрощается

$$\Gamma_i = \sum f_i \left( \frac{\Delta M_i}{M} \right)^2. \quad (24)$$

Изотопический фактор рассеяния для кристаллов  $In_{1-x}Ga_xP$  рассчитан по формуле

$$\Gamma_{из}(In_{1-x}Ga_xP) = \frac{1-x}{2} \left( \frac{M_{In}}{M} \right)^2 \Gamma(In) + \frac{x}{2} \left( \frac{M_{Ga}}{M} \right)^2 \Gamma(Ga) + \frac{1}{2} \left( \frac{M_P}{M} \right)^2 \Gamma(P), \quad (25)$$

где  $\Gamma(In)$ ,  $\Gamma(Ga)$  и  $\Gamma(P)$ - изотопический фактор рассеяния индия, галлия и фосфора, соответственно, рассчитанные по формуле (24). Учитывая распределение природных изотопов в индие, галлии и фосфоре, получено  $\Gamma(In) = 0.137 \times 10^{-4}$ ,  $\Gamma(Ga) = 1.984 \times 10^{-4}$  и  $\Gamma(P) = 0$ , т.к. фосфор не имеет изотопов.

Известно, что расчет теплопроводности при рассеянии фононов на дефектах затруднен ввиду расходимости интеграла (22) при малых частотах. Чтобы обойти эту трудность и оценить вклад рассеяния на дефектах, расчет выполнен при совместном действии рассеяния на дефектах и границах кристалла  $\tau_c^{-1} = \tau_{из}^{-1} + \tau_{сп}^{-1}$ .

Результаты расчетов приведены на рисунке 3. В частности, кривые «3» соответствуют совместному действию рассеяния на изотопах и границах кристалла. Поскольку рассеяние на границах кристалла в рассматриваемом интервале температур на два порядка слабее отражается на теплопроводности решетки (на рисунке они не представлены), результаты расчета в основном характеризуют теплопроводность при рассеянии на изотопических атомах.

Вероятность рассеяния фононов при фонон-фононных взаимодействиях (трехфононное рассеяние) в общем случае имеет вид

$$\tau_N^{-1} = B_N \omega^k \left( \frac{T}{\vartheta} \right)^m.$$

Эти процессы называются нормальными процессами. При этом соблюдаются законы сохранения энергии ( $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ) и импульса ( $\mathbf{\alpha}_3 = \mathbf{\alpha}_1 + \mathbf{\alpha}_2$ ), и этот тип рассеяния не вносит вклад в теплопроводность.

Другой тип фонон-фононного взаимодействия описывается вероятностью

$$\tau_u^{-1} = B_u \omega^k \left( \frac{T}{\vartheta} \right)^m \exp\left(-\frac{\vartheta}{\alpha T}\right),$$

где  $B_u = \frac{c\hbar\gamma^2}{m_a v_s^2}$  - коэффициент пропорциональности,  $c$  - постоянная порядка

единицы,  $m_a$  - масса атома, которая для соединений в первом приближении можно заменить средней массой атомов,  $\gamma$  - постоянная Грюнайзена. Такой тип рассеяния называется процессами переброса. Здесь закон сохранения энергии соблюдается ( $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ), а закон сохранения импульса изменяется скачкообразно ( $\mathbf{\alpha}_3 = \mathbf{\alpha}_1 + \mathbf{\alpha}_2 + \mathbf{g}$ ), где  $\mathbf{g}$  - вектор обратной решетки. Когда полный импульс

фононной системы не сохраняется, то это приводит к возникновению конечного теплового сопротивления в кристалле.

Таким образом, при учете перечисленных типов рассеяния в исходных соединениях,  $\tau_c^{-1} = \tau_{\text{фон}}^{-1} + \tau_{\text{из}}^{-1} + \tau_{\text{сп}}^{-1}$  теплопроводность решетки полностью согласуется с экспериментальными данными. При этом, как видно из рис. 3, для исходных соединений кривые «2» почти сливаются с кривыми «1». Это указывает на то, что в данном случае фонон-фононные взаимодействия являются определяющими в теплопроводности решетки.

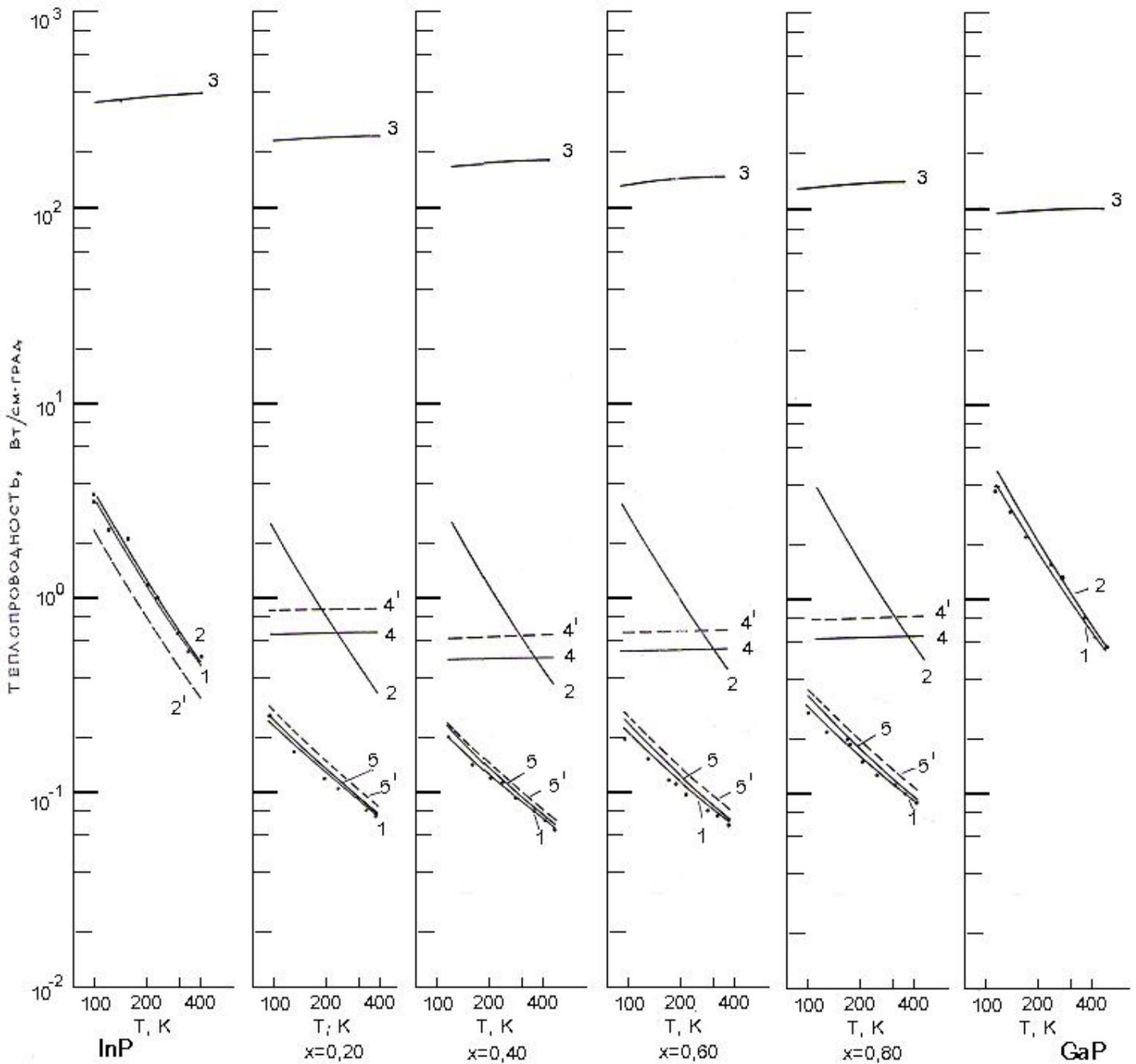


Рис.3. Теплопроводность системы  $\text{InP-GaP}$

Влияние изотопических атомов несущественно (кривые «3»), а рассеяние на границах кристалла совершенно незначительно. В твердых растворах, помимо рассмотренных типов рассеяния, учитывается также разупорядоченность сплава. В этом случае фактор рассеяния можно представить в виде

$$\Gamma_{p.n.}(In_{1-x}Ga_xP) = x(1-x) \left[ \left( \frac{M_{In} - M_{Ga}}{M} \right)^2 + \varepsilon \left( \frac{\delta_{InP} - \delta_{GaP}}{\delta_{In_{1-x}Ga_xP}} \right)^2 \right], \quad (26)$$

где  $\delta_{InP}$ ,  $\delta_{GaP}$  и  $\delta_{In_{1-x}Ga_xP}$  - кубический корень из объема, приходящегося на один атом, соответственно для  $InP$ ,  $GaP$  и  $In_{1-x}Ga_xP$ . Коэффициент  $\varepsilon$  принят равным 39.

Чтобы выяснить влияние разупорядоченности, расчет теплопроводности решетки выполнен при совместном действии рассеяния на разупорядоченностях сплава и границах кристалла, т.е.  $\tau_c^{-1} = \tau_{p.n.}^{-1} + \tau_{sp}^{-1}$ . Поскольку рассеяние на границах кристалла пренебрежимо мало по сравнению с рассеянием на разупорядоченностях сплава (в данном случае на четыре порядка), кривые «4» на рис.3 фактически характеризуют теплопроводность при рассеянии фононов на разупорядоченностях сплава твердых растворов. Кривые «2» практически отражают теплопроводность решетки, когда имеет место только трехфононное рассеяние.

Таким образом, теплопроводность решетки (кривые «1») для составов твердых растворов  $x=0,2$ ,  $x=0,4$ ,  $x=0,6$  и  $x=0,8$ , т.е.  $\tau_c^{-1} = \tau_{фон}^{-1} + \tau_{из}^{-1} + \tau_{p.n.}^{-1} + \tau_{sp}^{-1}$  при учете перечисленных типов рассеяния согласуются с экспериментальными данными. При этом определяющим типом рассеяния является совместное действие трехфононного рассеяния и рассеяния на разупорядоченностях сплава. Кривые «5», рассчитанные при  $\tau_c^{-1} = \tau_{фон}^{-1} + \tau_{p.n.}^{-1}$  почти сливаются с кривыми «1». С другой стороны ни тот, ни другой тип рассеяния не определяет теплопроводность решетки твердых растворов (кривые «2» и «4»). Укажем, что при вычислении фактора разупорядоченности в данном случае учет второго слагаемого в формуле (26) точнее отражает теплопроводность решетки. Для сравнения на рис. 3 пунктирными линиями приведены кривые «4'» и «5'», рассчитанные без учета влияния межатомных сил. При этом величина коэффициента теплопроводности получается несколько завышенной.

**Четвертая глава** посвящена исследованию подвижности электронов твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  с учетом различных механизмов рассеяния в зависимости от температуры и состава. В §4.1 представлены измерения температурных зависимостей коэффициента Холла и электропроводности системы  $In_{1-x}Ga_xP$  во всем концентрационном интервале составов в области температур от 100 до 500 К. Для интерпретации полученных результатов по эффекту Холла и электропроводности и выявления вклада доминирующих механизмов рассеяния электронов выполнен расчет подвижности при учете различных механизмов рассеяния.

Параграф §4.2 отводится обзору рассматриваемых механизмов рассеяния электронов, и приводятся основные формулы, используемые при расчетах. Рассмотрены следующие основные механизмы рассеяния: рассеяние на

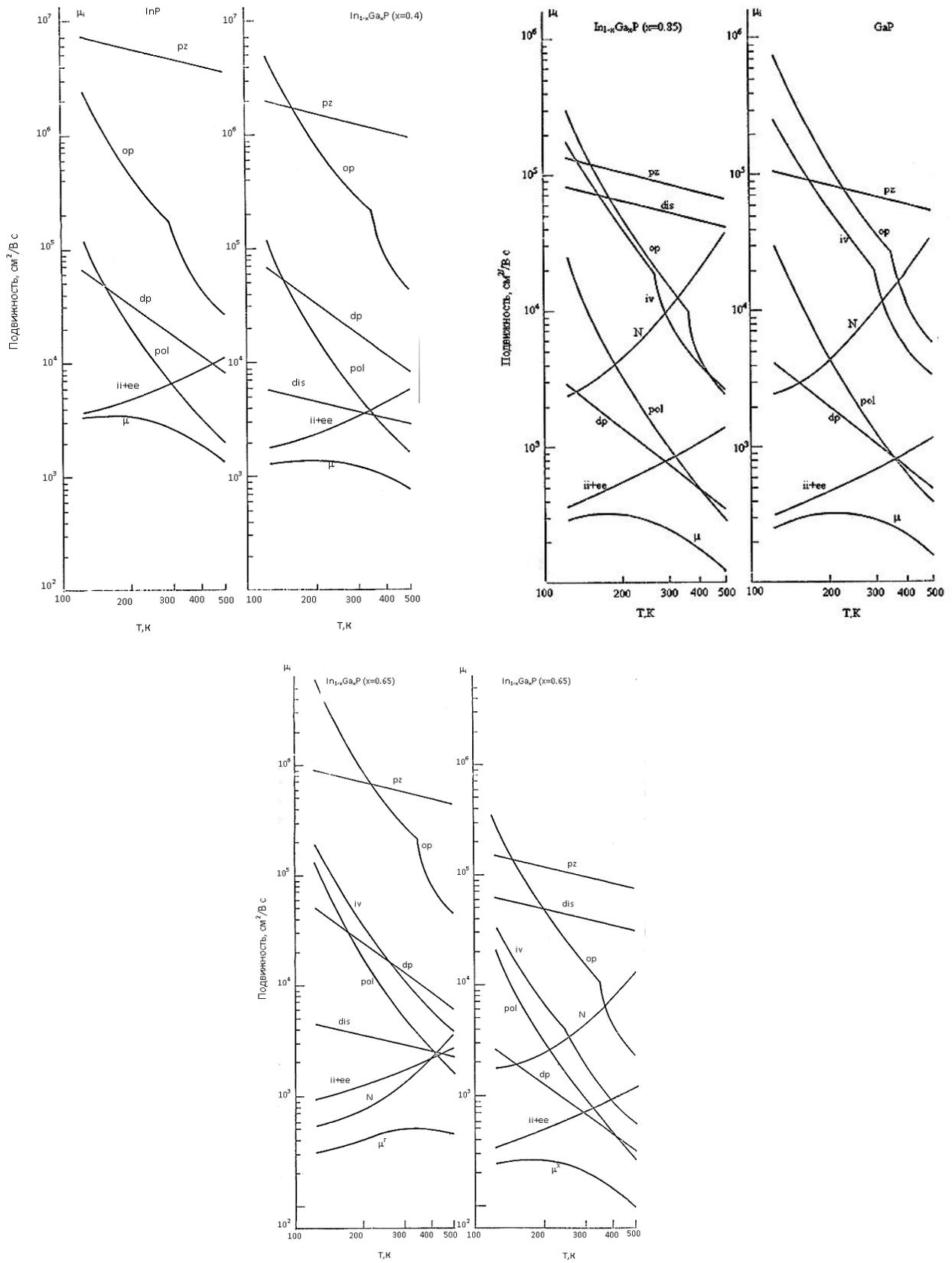


Рис.4. Расчетные кривые подвижности электронов

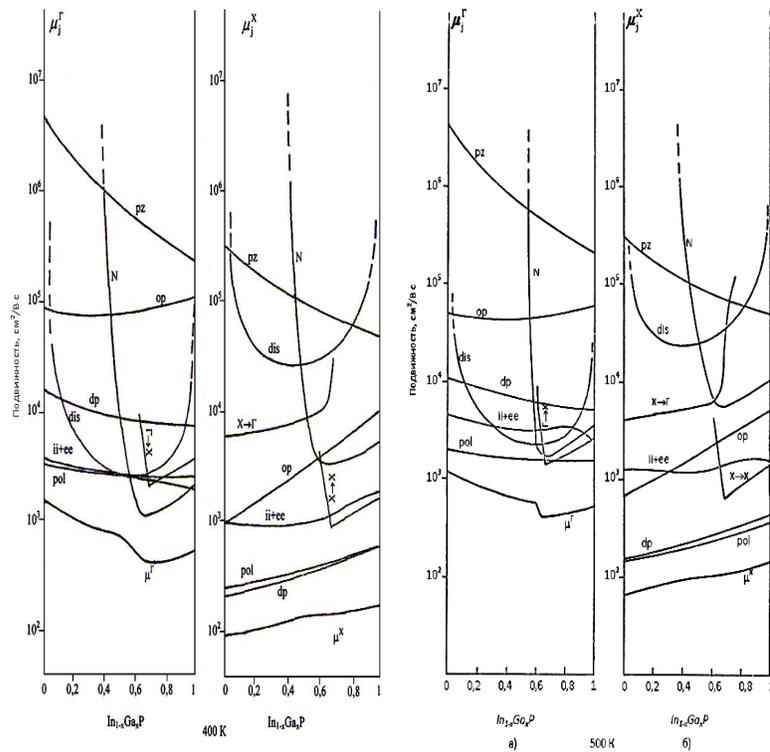
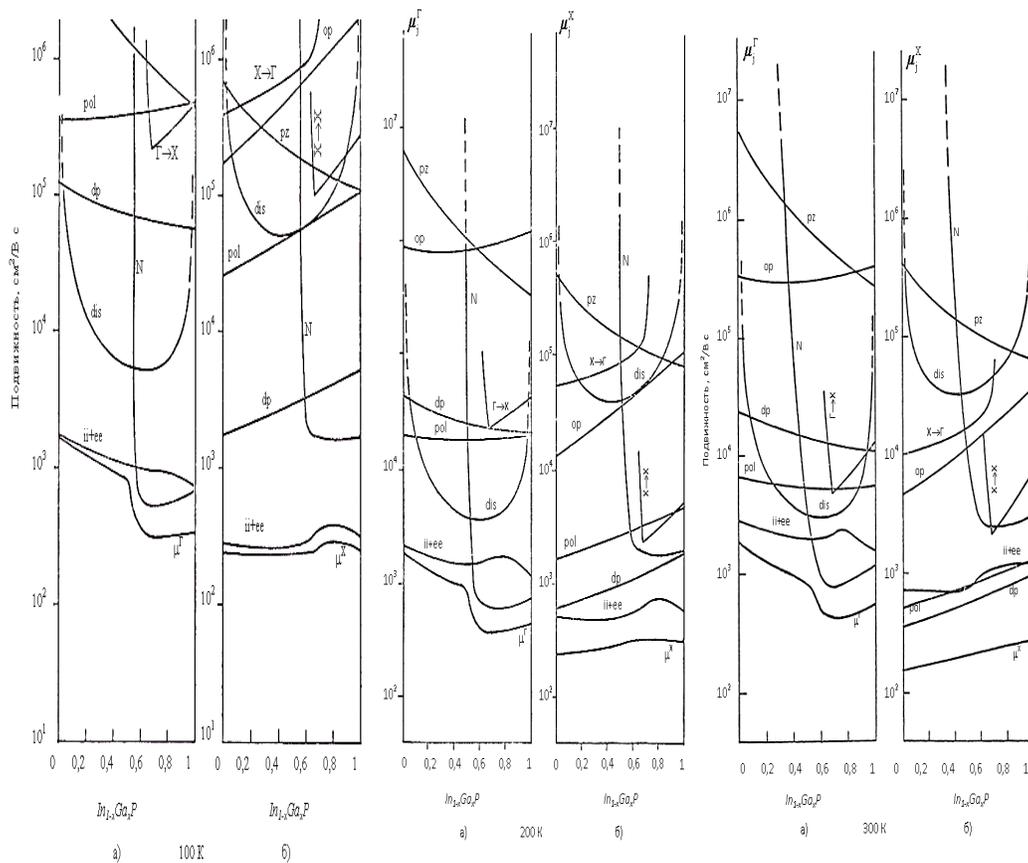


Рис.5. Подвижность электронов  $\Gamma$  долины (а) и  $X$  долины (б) в зависимости от состава при  $T=100\text{ K}$ ,

деформационном потенциале акустических колебаний решетки, пьезоэлектрическое рассеяние, полярные и неполярные оптические фононы, нейтральные и ионизованные атомы примеси с учетом электрон - электронного взаимодействия, разупорядоченность сплава твердых растворов и междолинное рассеяние. На рисунках 4 и 5 приводятся расчетные кривые подвижности электронов для каждого типа рассеяния как в зависимости от температуры, так и от состава. Суммарные подвижности в каждом минимуме определены в приближении  $\mu^{-1} = \sum \mu_i^{-1}$ .

В §4.3 и 4.4 приведены результаты измерения эффекта Холла, электропроводности и подвижности системы  $In_{1-x}Ga_xP$  в зависимости от температуры и состава. В §4.5 проведен анализ междолинного рассеяния в системе  $In_{1-x}Ga_xP$ . Из анализа полученных расчетных кривых и сравнения с экспериментальными результатами делается следующий вывод. Для всех составов  $In_{1-x}Ga_xP$  при низких температурах доминирующим является рассеяние на ионизованных атомах примеси с учетом электрон-электронного взаимодействия. При высоких температурах для образцов твердых растворов, близких к  $InP$ , подвижность ограничивается рассеянием на полярных оптических фононах. В твердых растворах значительна также роль разупорядоченности сплава. Для образцов, близких к  $GaP$ , к полярному рассеянию почти в равной мере накладывается деформационный потенциал акустических колебаний решетки.

В промежуточной двухзонной области составов учитывается рассеяние как в  $\Gamma$ -, так и в  $X$ - минимумах и изменение перераспределения электронов между минимумами в зависимости от состава и температуры. Показано, что, как и в предыдущих случаях, рассеяние на ионизованных атомах примеси ограничивает подвижность электронов при низких температурах. В центральном минимуме роль нейтральных примесей может быть не только значительной, но и преобладающей, т. к. в этих составах имеются нейтральные примеси, которые сильнее рассеивают  $\Gamma$ -электроны, чем  $X$ . Кроме того, следует отметить, что при высоких температурах междолинное рассеивание играет значительную роль, причем тем большую, чем меньше энергетическое расстояние между минимумами.

Исходя из конкретных параметров каждого образца и анализа кривых подвижности электронов, с учетом вклада каждого механизма рассеяния, построены и сравнены с экспериментальными результатами расчетные кривые температурной зависимости коэффициента Холла и электропроводности для некоторых типичных составов  $In_{1-x}Ga_xP$ . Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных, что указывает на правильность проведенного анализа.

На рис.6 приведены расчетные кривые температурной зависимости подвижности электронов в отдельности в  $\Gamma$ - и  $X$ - минимумах для состава  $In_{0,35}Ga_{0,65}P$ , а также суммарная кривая подвижности, рассчитанная по формуле  $\mu = c_1\mu_1 + c_2\mu_2$  с учетом изменения относительной заселенности долин от температуры (индекс «1» относится к  $\Gamma$ -долине, «2» - к  $X$ -долине). Из рисунка видно, что при низких температурах характер изменения суммарной кривой подвижности ближе к кривой подвижности для  $\Gamma$ -минимума, поскольку

большинство электронов находится в центральной долине. Однако с переходом электронов в  $X$ -минимумы характер изменения подвижности становится подобным кривой для  $X$ - минимума. Ясно, что чем больше  $\delta E$ , тем суммарная кривая будет ближе к кривой  $\Gamma$ , и наоборот.

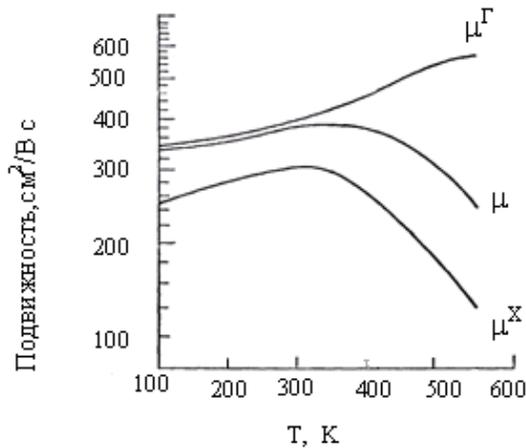


Рис. 6. Температурная зависимость подвижности электронов в  $In_{0.25}Ga_{0.65}P$

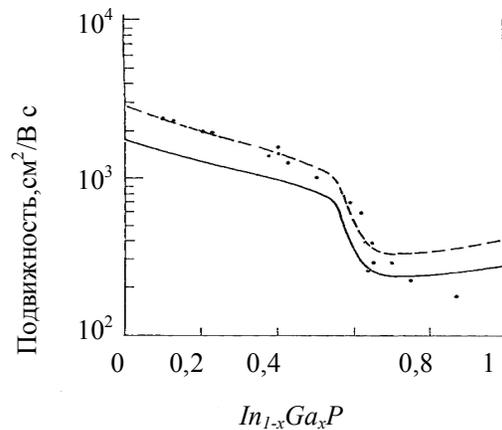


Рис.7. Суммарные кривые дрейфовой (сплошная) и холловской (пунктирная) подвижностей и результаты экспериментальных данных (точки) при 300 К

С учетом заселенности долин при комнатной температуре, построена суммарная кривая подвижности электронов системы  $In_{1-x}Ga_xP$  в зависимости от состава (рис.7, сплошная линия). Построена также суммарная кривая холловской подвижности (пунктирная кривая). Делается вывод, что в однозонных областях составов подвижность электронов изменяется по плавной кривой, так как в этих областях изменение подвижности в основном зависит от параметров вещества. В двухзонной области составов наблюдается резкое изменение подвижности, что главным образом является результатом перераспределения электронов между долинами.

В §4.6 методом усреднения кинетического уравнения Больцмана теоретически исследовано влияние сильных электрических полей на плотность тока, скорость дрейфа и коэффициент диффузии электронов в твердом растворе  $In_{1-x}Ga_xP$ . Показано, что вышеупомянутые характеристики изменяются с изменением зонной структуры твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$ . В различных составах обнаружена область отрицательной дифференциальной проводимости, обусловленная перебросом электронов из  $\Gamma$ -долины в  $L$ -долину вследствие разогрева электронов в сильном электрическом поле. Показано, что, ввиду указанного свойства твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$ , близкие по составу к  $x = 0.2$  обладают хорошими параметрами для использования в качестве диодов Ганна. Поскольку ширина запрещенной зоны этих материалов больше, чем у фосфида индия, приборы на их основе могут работать в более широком интервале температур.

**Пятая глава** посвящена исследованию термоэдс многодолинных полупроводников. В §5.1 приводится вывод коэффициента термоэдс

невырожденного многодолинного полупроводника с любым количеством долин. Для определенности рассматривается невырожденный многодолинный полупроводник  $n$ -типа, зона проводимости которого имеет  $m$  долин в различных точках  $k$  - пространства и в температурном интервале, где одновременно действуют несколько долин.

Как было показано в главе 2, зону проводимости невырожденного многодолинного полупроводника можно заменить однодолинной эквивалентной зоной, параметры которой связаны с соответствующими параметрами многодолинного полупроводника определенными соотношениями. В частности, эффективную плотность состояний можно представить в виде формул (8) и (9).

Если зону проводимости многодолинного полупроводника заменить однодолинной эквивалентной зоной с плотностью состояний  $N_c^*$ , то пользуясь выражением коэффициента термоэдс для однодолинного случая можно записать

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[ r^* + 2 + \ln \frac{N_c^*}{n} \right], \quad (28)$$

где  $r^*$  отражает общее влияние механизмов рассеяния всех долин. Если представить, что  $r^* = \sum_j r_j$ , то после преобразований выражение (28) примет вид

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[ \frac{\sum_{i,j} \sigma_i r_j + 2 \sum_i \sigma_i + \ln \frac{N_c^*}{n} \sum_i \sigma_i}{\sum_i \sigma_i} \right]. \quad (29)$$

Обратимся к выражению  $\sum_{i,j} \sigma_i r_j$ , где  $\sigma_i$  - электропроводность, обусловленная электронами  $i$ -ой долины, а  $r_j$  - параметр рассеяния  $j$ -ой долины. Очевидно, что процессы рассеяния в  $j$ - долине не влияют на электропроводность  $i$ -ой долины. Следовательно, в выражении  $\sum_{i,j} \sigma_i r_j$  вклад тех членов суммы, в которых  $i \neq j$  равны нулю, откуда получим, что  $\sum_{i,j} \sigma_i r_j$  в данном случае равносильна  $\sum_i \sigma_i r_i$ . Если подставить это значение в (29), а также учесть, что в числителе все члены выражения суммированы по  $i$ , будем иметь

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[ \frac{\sum_i \sigma_i \left( r_i + 2 + \ln \frac{N_{ci}}{c_i n} \exp \left( -\frac{\delta E_i}{kT} \right) \right)}{\sum_i \sigma_i} \right]. \quad (30)$$

Так как выражение в круглых скобках, умноженное на множитель  $-\frac{k}{e}$ , является значением коэффициента термоэдс  $i$ -ой долины, то для коэффициента термоэдс многодолинного полупроводника окончательно получим

$$\alpha_i = \frac{\sum_i \sigma_i \alpha_i}{\sum_i \sigma_i}, \quad (31)$$

где  $\sigma_i$ - и  $\alpha_i$ - коэффициенты электропроводности и термоэдс  $i$ -ой долины, соответственно.

Формулу (29) для коэффициента термоэдс также можно представить в виде

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[ \frac{\sum_i \sigma_i r_i}{\sum_i \sigma_i} + 2 + \frac{\sum_i \sigma_i \ln \frac{N_{ci}}{c_i n} \exp\left(-\frac{\delta E_i}{kT}\right)}{\sum_i \sigma_i} \right]. \quad (32)$$

Как видно из формулы (32), термоэдс многодолинного полупроводника зависит не только от концентрации носителей, эффективной плотности состояний в долинах и температуры, как это имеет место в однодолинном случае, но и от зонной структуры, т.е. от расположения долин и распределения электронов в них.

Однако в многодолинном случае не всегда располагаем параметрами всех долин. Поэтому задача значительно упрощается, если удастся сократить число параметров, используемых при расчетах. С этой точки зрения очень полезно выразить выражение термоэдс через параметры одной конкретной  $j$ - долины.

Если иметь в виду (9), то выражение (8) для термоэдс можно представить через параметры одной конкретной  $j$ - ой долины

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[ r^* + 2 + \ln \frac{N_{cj}}{n_j} \exp\left(-\frac{\delta E_j}{kT}\right) \right]. \quad (33)$$

Рассмотрен также случай двухдолинного полупроводника, представляющего большой практический интерес. И в двухдолинном случае коэффициент термоэдс можно представить параметрами одной конкретной долины. При  $j = 1$ ,  $\delta E = 0$  и, следовательно,

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[ r^* + 2 + \ln \frac{N_{c1}}{n_1} \right], \quad (34)$$

а при  $j = 2$ ,  $\delta E_2 = \delta E$ , соответственно, получим

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[ r^* + 2 + \ln \frac{N_{c2}}{n_2} \exp\left(-\frac{\delta E}{kT}\right) \right] = -\frac{k}{e} \left[ r^* + 2 - \frac{\delta E}{kT} + \ln \frac{N_{c2}}{n_2} \right]. \quad (35)$$

Далее, пользуясь термодинамическими соотношениями, связывающими коэффициенты термоэлектрических явлений, приведено выражение коэффициента Пельтье и Томсона для невырожденного многодолинного полупроводника.

При анализе полученных экспериментальных данных термоэлектрических свойств очень важно иметь значение параметра рассеяния  $r$ . В §5.2 получены общие выражения для температурной зависимости параметра рассеяния  $r$  невырожденного многодолинного полупроводника, а также изменения  $\Delta r$  в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ .

В §5.3 обобщены понятия об оптимальных значениях коэффициента термоэдс, концентрации носителей и электропроводности для невырожденного многодолинного полупроводника.

**Шестая глава.** В §6.1 исследовано изменение термоэдс системы  $In_{1-x}Ga_xP$  в температурном интервале от 100 до 500 К. Показано, что в области составов  $0.6 < x < 0.7$  экспериментальные результаты необходимо интерпретировать в

двухдолинном приближении. Показано, что в зависимости от  $\delta E$  происходит перераспределение электронов между долинами, вследствие чего изменяется характер температурной зависимости термоэдс. Отметим, что самое высокое значение коэффициента термоэдс наблюдается при  $\delta E = 0$ , когда эффективная плотность состояний достигает своего максимального значения.

В §6.2 исследованы термоэлектрические свойства твердого раствора  $PbSe_{0.5}Te_{0.5}$ . На основе экспериментальных данных рассчитаны добротности этих материалов. Полученные результаты добротности  $1,65 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $T=310 \text{ K}$  близки к наилучшим значениям, имеющимся в литературе. При  $T=300 \text{ K}$  наблюдается резкий скачок электропроводности, что свидетельствует о наличии фазового перехода. Т.к. в температурных зависимостях коэффициента термоэдс и концентрации электронов резких изменений не наблюдается, то можно сделать вывод, что изменение электропроводности есть следствие соответствующего изменения подвижности. Это дает основание сделать вывод, что резкое возрастание подвижности является результатом замедления релаксационных процессов при фазовом переходе.

Одним из самых перспективных материалов являются твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . В §6.3 экспериментально исследованы температурные зависимости термоэлектрических параметров, а также коэффициента Холла твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , легированного  $Cd$  (как  $p$ -, так и  $n$ -типа проводимости) в интервале температур  $100-440 \text{ K}$ . Для образца  $p\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Cd \rangle$  максимум значения добротности при комнатной температуре составил  $1,95 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Вблизи комнатной температуры наблюдался скачок коэффициента электропроводности от  $100$  до  $400 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Показано, что это связано с резким изменением подвижности, которое, также является следствием замедления релаксационных процессов, т.е. с увеличением времени релаксации  $\tau$  из-за перехода материала в нестабильное состояние при фазовом переходе. В работе детально анализированы экспериментальные результаты на основе двухдолинности строения зонной структуры для образца  $p\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Cd \rangle$ . Для оценки возможностей данного материала с точки зрения добротности на основе оптимальных значений коэффициента термоэдс и концентрации носителей рассчитаны значения добротности. При реализации оптимальных значений концентрации дырок и коэффициента термоэдс показана возможность увеличения эффективности данного материала в зависимости от температуры до значений  $(4-6) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Что касается образца  $n\text{-}Pb_{1-x}Sn_xTe\langle Cd \rangle$ , то здесь обнаружены высокие значения коэффициента термоэдс ( $400-450 \text{ мкВ/К}$ ). Полученные экспериментальные данные, а также теоретические расчеты с учетом двухдолинного характера зоны проводимости показали, что имеется достаточно широкая область температур, где сохраняется указанное высокое значение коэффициента термоэдс. Это дает основание предположить, что исследуемый материал можно использовать в качестве датчиков теплового излучения.

В §6.4 исследованы термоэлектрические свойства твердого раствора  $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te\langle Ge \rangle$  в температурном интервале  $140-440 \text{ K}$ . Получено максимальное значение для добротности  $2,13 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $440 \text{ K}$ . В температурной зависимости

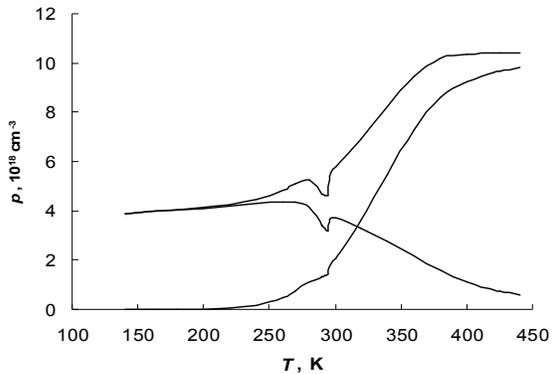


Рис. 8. Температурная зависимость общей концентрации дырок  $p$  и отдельных концентраций дырок  $p_1$  и  $p_2$  твердого раствора  $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te<Ge$  (6,5 ат %)»

идентичное изменение концентрации тяжелых дырок с общей концентрацией и слабое изменение концентрации легких дырок с некоторым их уменьшением с температурой (рис.8). В температурной зависимости коэффициента Холла в области фазового перехода, в узком интервале наблюдается пик, который определенным образом отражается на концентрационных зависимостях тяжелых и легких дырок. Указанный пик почти не влияет на ход кривой тяжелых дырок и очень четко наблюдается на ходе кривой легких дырок. Этот факт указывает на то, что изменение параметра рассеяния приводит к изменению концентрации легких дырок. Это явление можно объяснить захватом легких дырок (с меньшей энергией) акцепторными уровнями с последующим их освобождением.

В §6.5 исследовано влияние облучения быстрыми электронами на добротность термоэлемента. В их состав входят соединения  $n$ -типа  $Bi_2Te_3$  (80%) +  $Bi_2Se_3$  (20%) и  $p$ -типа  $Bi_2Te_3$  (74%) +  $Sb_2Te_3$  (26%). Облучение проводилось быстрыми электронами с энергией 10 МэВ и дозами облучения  $2 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup>,  $7 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup> и  $10^{14}$  эл/см<sup>2</sup>. Были измерены термоэлектрические параметры до и после облучения. Показано, что облучение дозами  $2 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup> и  $10^{14}$  эл/см<sup>2</sup> не дали положительных результатов. А при облучении дозой  $7 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре добротность повышалась примерно на 37 %, которая постепенно уменьшалась. Выше 400 К добротность становилась ниже добротности необлученного материала. Измерения тех же параметров через 3 года показали, что повышение добротности не сохраняется.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

Основные результаты диссертационной работы сводятся к следующему:

1. Получены общие выражения температурных зависимостей концентраций электронов и дырок для невырожденного многодолинного полупроводника  $n$ - и

коэффициента термоэдс наблюдается резкое падение при температуре 290 К, которое является следствием изменения механизмов рассеяния. Интересно отметить, что в температурной зависимости  $R(T)$  после фазового перехода наблюдалось возрастание коэффициента Холла с температурой, как бы указывая на уменьшение концентрации дырок. Однако наблюдаемое противоречие исчезает, если указанный ход изменения концентрации рассматривается в двухдолинном приближении. Наблюдается почти

- p*-типа проводимости в температурном интервале, где собственной концентрацией носителей можно пренебречь.
2. Предложена модель, в которой зона проводимости или валентная зона многодолинного полупроводника заменяется однодолинной эквивалентной зоной. Установлены соотношения, связывающие параметры этих зон.
  3. Используя введенное понятие однодолинной эквивалентной зоны, получено аналитическое выражение уровня Ферми многодолинного невырожденного полупроводника для частично компенсированного и некомпенсированного случаев в температурном интервале, где собственной концентрацией носителей заряда можно пренебречь.
  4. Предложен новый подход определения положений минимумов зоны проводимости в главных направлениях  $k$ -пространства в зависимости от состава.
  5. Методом выращивания кристаллов из расплава индия или галлия путем насыщения парами фосфора получены кристаллы фосфидов индия и галлия, а синтез кристаллов  $In_{1-x}Ga_xP$  проводился методом кристаллизации из расплава заданного состава под давлением паров фосфора во всем концентрационном интервале. Чистота соответствовала концентрации свободных электронов при комнатной температуре порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ .
  6. Рентгенографическим методом Дебая-Шерера при  $\text{Cu } K_\alpha$  излучении определено изменение постоянной решетки в зависимости от состава  $In_{1-x}Ga_xP$ .
  7. Предложен новый метод измерения теплопроводности полупроводниковых материалов. Погрешность измерения составляла 3-5%.
  8. В результате измерения теплопроводности образцов твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  в области температур от 100-500 К и анализа результатов на основе теории рассеяния фононов показано, что в фосфиде индия и фосфиде галлия теплопроводность решетки ограничивается фонон-фононным взаимодействием, а в твердых растворах – совместным действием фонон-фононного взаимодействия и рассеяния на разупорядоченностях сплава.
  9. Проведен анализ подвижности электронов с учетом влияния различных механизмов рассеяния. Для сравнения теоретических выводов с экспериментальными данными проведены измерения электропроводности и коэффициента Холла образцов твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  во всем концентрационном интервале составов в области температур от 100-500 К.
  10. Методом усреднения кинетического уравнения Больцмана теоретически исследовано влияние сильных электрических полей на плотность тока, скорость дрейфа и коэффициент диффузии электронов в твердом растворе  $In_{1-x}Ga_xP$ . В различных составах обнаружена область отрицательной дифференциальной проводимости. Показано, что состав  $x=0,2$  обладает хорошими свойствами для изготовления диодов Ганна.
  11. Получено общее выражение коэффициента термоэдс невырожденного многодолинного полупроводника. Коэффициент термоэдс многодолинного полупроводника представлен также параметрами одной конкретной долины.

12. Получено общее выражение для температурной зависимости параметра рассеяния невырожденного многодолинного полупроводника. Показано, что эти величины можно определить с помощью экспериментальных измерений температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Холла.
13. Исследованы температурные зависимости термоэлектрических параметров, а также коэффициента Холла твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$ ,  $PbSe_{0.5}Te_{0.5}$  и некоторых образцов  $Pb_{1-x}Sn_xTe < Cd >$ . Рассчитаны добротности указанных материалов, для которых получены средние и выше среднего значения. В образцах  $PbSe_{0.5}Te_{0.5}$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe < Cd >$  вблизи комнатной температуры наблюдался фазовый переход с резким изменением коэффициента электропроводности. Сделан вывод, что происходит фазовый переход без структурного изменения. Показано также, что при фазовом переходе из-за перехода материала в относительно нестабильное состояние релаксационные процессы замедляются.
14. Исследованы температурные зависимости термоэлектрических параметров, а также коэффициента Холла твердого раствора  $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te < Ge 5 at \% >$  в температурном интервале 140-440 К. На их основе рассчитаны значения добротности. При температуре 290 К обнаружен ряд интересных нестандартных изменений в кривых  $R(T)$  и  $\alpha(T)$ . Характер указанных изменений свидетельствует о том, что происходит фазовый переход без структурного изменения. Последний вывод основан на том, что твердый раствор  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  кристаллизуется кубической решеткой типа натрия хлор и что после фазового перехода при 300 К проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что решетка остается кубической. Результаты экспериментальных данных можно объяснить в рамках двухдолинного строения зонной структуры твердого раствора  $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te < Ge 5 at \% >$ . Получены кривые концентраций легких и тяжелых дырок. В частности, показано, что падение общей концентрации дырок и его восстановление в температурном интервале 290-300 К связано с захватом легких дырок и их дальнейшим освобождением с акцепторных уровней.
15. Исследовано влияние облучения быстрыми электронами на добротность термоэлемента. Объектом исследования выбраны термоэлементы  $n$ -типа  $Bi_2Te_3(80\%) + Bi_2Se_3(20\%)$  и  $p$ -типа  $Bi_2Te_3(74\%) + Sb_2Te_3(26\%)$ . Облучение проводилось быстрыми электронами с энергией 10 МэВ и дозами облучения  $2 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup>,  $7 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup> и  $10^{14}$  эл/см<sup>2</sup>. Из указанных доз положительные результаты получены при облучении дозой  $7 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup>, которое приводит к повышению добротности при комнатной температуре примерно на 37 %. Измерения тех же параметров через 3 года показали, что повышение добротности не сохранилось.

**Основное содержание диссертации овящено в следующих публикациях:**

1. Г.М. Авакьянц, А.И. Ваганян, М.Л. Бегларян, “Электрофизические свойства твёрдых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$ ”, Докл. АН Арм. ССР, 50, 273 – 277 (1970).

2. А.И. Ваганян, “Метод измерения теплопроводности полупроводников”, Уч. записки ЕГУ, Естеств. науки, № 2 (60), 60-64 (1976).
3. А.И. Ваганян, “Об определении некоторых параметров многодолинных полупроводников на основе температурной зависимости концентрации носителей тока”, Уч. Записки ЕГУ, Естеств. Науки, № 2 (138), 64 – 69 (1978).
4. Г.М. Авакьянц, А.И. Ваганян, М.Л. Димаксян, “О механизмах рассеяния электронов в твердых растворах  $In_{1-x}Ga_xP$ ”, Изв. АН Арм.ССР, Физика 13, № 2, 118-126 (1978).
5. А.И. Ваганян, М.Л. Димаксян, “Теплопроводность системы  $In_{1-x}Ga_xP$ ”, Изв. АН Арм.ССР, Физика 15, № 2, 131-138 (1980).
6. А.И. Ваганян, М.Л. Димаксян «Изменение подвижности электронов в твердых растворах  $In_{1-x}Ga_xP$  в зависимости от состава», Сборник материалов Юбилейных научных сессий (к 60-летию ЕГУ), 148-158 (1981).
7. А.И. Ваганян, «Определение некоторых параметров зонной структуры многодолинных полупроводников», ФТП, 16, № 3 , 520-523 (1982).
8. А.И. Ваганян, М.Л. Димаксян, Е.М. Багиян, «Определение некоторых параметров зонной структуры  $In_{1-x}Ga_xP$  в двухзонной области составов», Уч. записки ЕГУ, Естеств. науки, № 2(159), 69-73 (1985).
9. А.И. Ваганян, М.Л. Димаксян, “Междолинное рассеяние электронов в твердых растворах  $In_{1-x}Ga_xP$ ”, Уч. записки ЕГУ, Естеств. науки, № 1(158), 62-66 (1985).
10. А.И. Ваганян, «О термоэдс многодолинных полупроводников», Изв. АН Арм.ССР, Физика, 6, 341-343 (1985).
11. А.И. Ваганян, М.Л. Димаксян, В.Ш. Заргарян, В.П. Слдоян, «Исследование термоэдс в системе  $In_{1-x}Ga_xP$ », Уч. записки ЕГУ, Естеств. науки, N3(160), 72-74 (1985).
12. А.И. Ваганян, М.Л. Димаксян, А.Б. Димаксян, Г.Е. Григорян, А.А. Киракосян, «Исследование твердого раствора  $In_{0.8}Ga_{0.2}P$  в сильных электрических полях», Изв. АН Арм.ССР, Физика, 2, 84-87 (1986).
13. В.М. Арутюнян, М.Л. Димаксян, А.И. Ваганян, Г.Е. Григорян, А.Б. Димаксян, «Исследование твердых растворов  $In_{1-x}Ga_xP$  в сильных электрических полях», Изв. АН Арм.ССР, Физика, 3, 166-170 (1987).
14. В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян, Ф.В. Гаспарян, Е.М. Багиян, «Полупроводниковые соединения  $Pb_{1-x}Sn_xTe<Cd>$  с высокими значениями термоэдс, Материалы 2-ой конф. "Полупроводниковая микроэлектроника", Дилижан, май 21-24, 103-105 (1999).
15. А.И. Ваганян, Ю.А. Абрамян, «Получение новых высокоэффективных термоэлектрических материалов и исследование влияния многодолинности на их термоэлектрические свойства», Сб. статей юбилейной сессии 25-летия основания Радиофизического ф-та ЕГУ, 81-84 (2001).
16. А.И. Ваганян, Е.М. Багиян, В.А. Вагаршакян, Ю.А. Абрамян, «Исследование влияния облучения быстрыми электронами на эффективность термоэлемента», Материалы 3-ей конф. "Полупроводниковая микроэлектроника", Севан, 151-154 (2001).
17. А.И. Ваганян, Е.М. Багиян, А.О. Епремян, Ю.А. Абрамян, «О возможности повышения эффективности твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe <Cd>$ », Материалы 4-

- ой конф. "Полупроводниковая микроэлектроника", Цахкадзор, май 29-31, 101-105 (2003).
18. А.И. Ваганян, Е.М. Багиян, А.О. Епремян, Ю.А. Абрамян, «Исследование термоэдс  $p\text{-Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te} <Cd>$ », Материалы 4-ой конф. "Полупроводниковая микроэлектроника", Цахкадзор, май 29-31, 106-108 (2003).
  19. F.V. Gasparyan, V.M. Harutiounian, Yu.A. Abrahamian, A.I. Vahanyan, Thermoelectric coefficient of the non-homogeneously doped p-n junction made om Si and  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ , Proc. Of EMRS-2003, Strasburg, France, June 10-13.
  20. F.V. Gasparyan, V.M. Harutiounian, Yu.A. Abrahamian, A.I. Vahanyan, Thermoelectric coefficient of the non-homogeneously doped p-n junction made om Si and  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ , Sensors and Actuators A 113, 370-375 (2004).
  21. V.M. Aroutionian, A.I. Vahanyan, E.M. Baghiyan, A.O. Yepremyan, Yu.A. Abrahamian, Materials Science & Engineering B, v. 107, 78-83 (2004).
  22. А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян, «Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов», Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики, 7-18 (2005)
  23. А.И. Vahanyan, Е.М. Baghiyan, А.Н. Yepremyan, «Investigation of thermoelectric properties of solid solution  $\text{PbSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ », Proc. of the 5-th Int.l conf. "Semicond. Microelectr.", Agveran, September 16-18, 62-65 (2005).
  24. А.И. Vahanyan, "A method for the thermal conductivity measurement of semiconductors", Measurement 39, 447-450 (2006).
  25. А.И. Ваганян, «Изменение положений основных минимумов зоны проводимости твердых растворов в зависимости от их состава», Уч. записки ЕГУ, Естеств. науки 2, 59-63 (2007).
  26. А.И. Vahanyan, "The determination of spreading parameter in multi-valley semiconductors", Proc. of the 6-th Int. conf. "Semicond. mikro- and Nano electronics", Tsakhcadzor, September 18-20, 7-11 (2007).
  27. V.M. Aroutionian, A.I. Vahanyan, E.M. Baghiyan, A.O. Yepremyan, Yu.A. Abrahamian, "Of thermoelectric figure of merit of  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te} <Ge>$ ", Journal of Alloys and Compounds, 463, 480-483 (2008).
  28. А.И. Vahanyan, "On optimal values of thermoelectric parameters of many-valley semiconductors", Proc. of the 8-th Int. conf. "Semicond. mikro- and Nano electronics", Yerevan, Armenia, July 1-3, 79-81 (2011).
  29. А.И. Ваганян, "О термоэдс многодолинного полупроводника", Известия НАН РА, Физика, 47, 1, 52-55 (2012).

## Ա Մ Փ Ո Փ ՈՒ Մ

1. Էլեկտրաչեզոքության հավասարման հիման վրա ստացված է բազմահովիտ կիսահաղորդչներում լիցքակիրների ընդհանուր կոնցենտրացիայի ջերմաստիճանային կախման արտահայտությունը ջերմաստիճանների այն տիրույթում, որտեղ լիցքակիրների սեփական կոնցենտրացիան կարելի է անտեսել:
2. Առաջարկված է մոդել, որտեղ բազմահովիտ կիսահաղորդչի հաղորդականության կամ վալենտական գոտին փոխարինվում է միահովիտ համարժեք գոտով: Ստացված են այդ գոտիների պարամետրերի կապն արտահայտող առնչությունները:

3. Օգտագործելով միահովիտ համարժեք գոտու հասկացությունը, ստացված են Ֆերմիի մակարդակի անալիտիկ արտահայտությունները չայլասերված  $n$ - և  $p$ -տիպի բազմահովիտ կիսահաղորդիչներում, մասնակիորեն կոնպենսացված և չկոնպենսացված դեպքերի համար:
4. Առաջարկված է նոր մոտեցում  $k$  - տարածության գլխավոր ուղղություններով հաղորդականության գոտու մինիմումների դիրքի որոշման համար կախված պինդ լուծույթի բաղադրությունից:
5. Աձեցված են ինդիումի և գալիումի ֆոսֆիդների բյուրեղներ: Դրանց հիման վրա ընտրված բաղադրության հալույթից ֆոսֆորի գոլոշիների ճնշման տակ սինթեզվել է  $In_{1-x}Ga_xP$  պինդ լուծույթների բյուրեղներ ամբողջ կոնցենտրացիոն միջակայքում: Մաքրությունը համապատասխանել է սենյակային ջերմաստիճանում ազատ էլեկտրոնների  $10^{17}$  սմ<sup>-3</sup> կոնցենտրացիային:
6. Դեբայ-Շերերի ռենտգենակառուցվածքային մեթոդով որոշված է ցանցի հաստատունի փոփոխության կախումը  $In_{1-x}Ga_xP$  պինդ լուծույթի բաղադրությունից:
7. Առաջարկված է նոր մեթոդ կիսահաղորդիչ նյութերի ջերմահաղորդականության չափման համար: Չափման ճշտությունը կազմում է 3-5%:
8. Չափված է  $In_{1-x}Ga_xP$  պինդ լուծույթի նմուշների ջերմահաղորդականությունը 100-500 Կ ջերմաստիճանային միջակայքում: Ֆոնոնների ցրման տեսության հիման վրա կատարված է ստացված արդյունքների վերլուծություն: Ցույց է տրվել, որ ինդիումի և գալիումի ֆոսֆիդներում ցանցային ջերմահաղորդականությունը պայմանավորված է ֆոֆոն-ֆոնոնային ցրմամբ, իսկ պինդ լուծույթներում ֆոնոն-ֆոնոնային ցրման և անկարգավորվածությունների վրա ցրման համատեղ ազդեցությամբ:
9. Կատարված է էլեկտրոնների շարժունակության վերլուծություն հաշվի առնելով տարբեր ցրման մեխանիզմների ազդեցությունները: Տեսական եզրակացությունների և էքսպերիմենտալ տվյալների համեմատության համար չափված են  $In_{1-x}Ga_xP$  պինդ լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը և Հոլի գործակիցը ամբողջ կոնցենտրացիոն միջակայքում ջերմաստիճանային 100-500 տիրույթում:
10. Բուլցմանի կինետիկ հավասարման միջինացման մեթոդով տեսականորեն ուսումնասիրված է ուժեղ էլեկտրական դաշտերի ազդեցությունը հոսանքի խտության, դրեյֆի արագության և դիֆուզիայի գործակցի վրա  $In_{1-x}Ga_xP$  պինդ լուծույթներում: Տարբեր բաղադրություններում նկատվել է բացասական դիֆերենցիալ հաղորդականության տիրույթ: Ցույց է տրված, որ  $x = 0.2$  բաղադրությունը օժտված է լավ հատկություններով Գանի դիոդներ պատրաստելու տեսակետից:
11. Ստացված է չայլասերված բազմահովիտ կիսահաղորդիչի ջերմաէլեկտրոն գործակցի ընդհանուր արտահայտությունը: Բազմահովիտ կիսահաղորդիչի ջերմաէլեկտրոն գործակիցը ներկայացված է նաև մեկ կոնկրետ հովտի պարամետրերի միջոցով:
12. Ստացված է ցրման պարամետրի ընդհանուր արտահայտությունը չայլասերված բազմահովիտ կիսահաղորդիչների համար: Ցույց է տրվել,

որ այդ մեծությունները կարելի է որոշել ջերմաէլեկտրի գործակցի և Հոլի գործակցի ջերմաստիճանային կախումների չափման միջոցով:

13. Ուսումնասիրված են  $In_{1-x}Ga_xP$ ,  $PbSe_{0.5}Te_{0.5}$  և  $Pb_{1-x}Sn_xTe < Cd >$  մի քանի նմուշների ջերմաէլեկտրական հատկությունները: Չափված են այդ նմուշների ջերմաէլեկտրական պարամետրերի, ինչպես նաև Հոլի գործակցի ջերմաստիճանային կախումները: Դրանց հիման վրա հաշվված է բարորակությունը: Սենյակայինին մոտ ջերմաստիճանում դիտվել է էլեկտրահաղորդականության կտրուկ աճ: Ցույց է տրվել, որ տեղի է ունեցել իզոկառուցվածքային ֆազային անցում, որի դեպքում նյութի անկայուն վիճակի անցնելու հետևանքով ռելաքսացիոն պրոցեսները դանդաղում են:
14. Ուսումնասիրված է  $p-Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te < Ge 5 am \% >$  պինդ լուծույթի ջերմաէլեկտրական պարամետրերի ջերմաստիճանային կախումները 140-440 K տիրույթում: Հաշվված են բարորակության արժեքները:  $R(T)$  և  $\alpha(T)$  կորերի ջերմաստիճանային կախումներում նկատված են մի շարք ոչ ստանդարտ փոփոխություններ 290 K ջերմաստիճանում: Վերլուծությունը ցույց է տվել, որ տեղի է ունեցել իզոկառուցվածքային ֆազային անցում: Այդ եզրակացությանը հիմնված է այն բանի վրա, որ  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  պինդ լուծույթը բյուրեղացվում է NaCl տիպի խորանարդային ցանցով և որ ֆազային անցումից հետո 300 Կ ջերմաստիճանում կատարված ռենտգենակառուցվածքային ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ ցանցը մնում է անփոփոխ: Ցույց է տրվել նաև, որ էքսպերիմենտալ արդյունքները կարելի է բացատրել  $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te < Ge 5 am \% >$  պինդ լուծույթի գոտիական կառուցվածքի երկհովիտ պայմանների դեպքում: Ստացված են թեթև և ծանր խոռոչների կոնցենտրացիաների կորերը: Ցույց է տրված, որ ընդհանուր կոնցենտրացիայի անկումը և դրա հետագա վերականգնումը ջերմաստիճանային նեղ միջակայքում պայմանավորված է ակցեպտորային մակարդակների կողմից թեթև խոռոչների գրավմամբ և դրանց հետագա ազատմամբ:
15. Ուսումնասիրված է արագ էլեկտրոններով ճառագայթման ազդեցությունը ջերմաէլեմենտների բարորակության վրա: Որպես ուսումնասիրության նմուշ վերցված է հետևյալ բաղադրությամբ  $n-Bi_2Te_3(80\%) + Bi_2Se_3(20\%)$  և  $p-Bi_2Te_3(74\%) + Sb_2Te_3(26\%)$  ջերմաէլեմենտներ: Ճառագայթումը կատարվել է  $10 M\text{eV}$  էներգիայով արագ էլեկտրոններով հետևյալ դոզաներով  $2 \times 10^{13}$  Ձ/սմ<sup>2</sup>,  $7 \times 10^{13}$  Ձ/սմ<sup>2</sup> և  $10^{14}$  Ձ/սմ<sup>2</sup>: Նշված դոզաներից դրական արդյունքներ տվել է  $7 \times 10^{13}$  Ձ/սմ<sup>2</sup> դոզայով ճառագայթված նմուշը: Դրա բարորակությունը սենյակային ջերմաստիճանում աճել է մոտ 37 %-ով: Տևական ընդմիջումից հետո /երեք տարի/ կատարված չափումները ցույց են տվել, որ բարորակության աճը չի պահպանվում:

## SUMMARY

1. The expression of temperature dependence of total concentration of the charge carrier in multivalley semiconductors is obtained, where intrinsic concentration may be ignored.
2. Proposed a model, in which the conduction band or valence band of the multivalley semiconductor replaced by an equivalent mono-valley area. The relations connecting the parameters of these bands are obtained.
3. Using the concept of equivalent mono-valley zone, the analytical expression of the Fermi level of multi - valley non excited semiconductor for partially compensated and uncompensated cases are obtained in the temperature range, where the concentration of its own carriers can be neglected.
4. Proposed a new approach determining the positions of the minima of the conduction band in the main directions of k- space, depending on the composition.
5. By the method of crystal growth from the melt of indium or gallium by phosphorus saturation vapor obtained crystals of indium phosphide and gallium, and the synthesis of  $In_{1-x}Ga_xP$  crystal's was carried out by crystallization from a melt of given composition of phosphorus vapor pressure in the whole concentration range. Purity corresponded to the concentration of free electrons at room temperature of the order  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .
6. By roentgenographic Debye-Scherrer method with  $\text{Cu } K_\alpha$  radiation the change of the lattice constant depending on composition of  $In_{1-x}Ga_xP$  is determined.
7. Proposed a new method of measurement thermal conductivity of semiconductor materials. The measurement error was 3-5%.
8. Results of measurement of the thermal conductivity of samples of solid solutions in the temperature range 100-500 K and the analysis results based on the theory of phonon scattering are shown, that in indium phosphide and gallium phosphide lattice thermal conductivity limited by phonon-phonon interaction, and in solid solutions - combined effect of phonon-phonon interaction and scattering in the disordered alloy.
9. The analyses of the electron mobility are carried out by taking into account the influence of different scattering mechanisms. For comparison theoretical conclusions with experimental data, measurements of electrical conductivity and Hall coefficient of samples of solid solutions in the whole concentration range of compositions in the temperature range of 100-500 K are carried out.
10. By the averaging method of the Boltzmann kinetic equation theoretically investigated the influence of strong electrical fields on the current density, drift velocity and diffusion coefficient of electrons in the solid solution  $In_{1-x}Ga_xP$ . It is

shown that the composition  $x = 0.2$  has good properties for the production of Gunn diodes.

11. General expression of the thermoelectric power multi-valley non-excited semiconductor is obtained. The Seebeck coefficient of the semiconductor multi-valley represented by the parameters of one particular valley.
12. General expression for the temperature dependence of the scattering of a multi-valley nonexcited semiconductor is obtained. It is shown that these quantities can be determined by experimental measurements of the temperature dependence of the thermopower and Hall coefficient.
13. The temperature dependences of the electrical conductivity, thermopower and thermal conductivity and Hall coefficient of solid solutions, and some  $Pb_{1-x}Sn_xTe < Cd >$  samples are investigated. Calculated Q-factor of these materials, for which the average and higher than average values are obtained. In samples  $PbSe_{0.5}Te_{0.5}$  and  $Pb_{1-x}Sn_xTe < Cd >$  phase transition with a sharp change in the coefficient of electrical conductivity was observed near room temperature. It is concluded that a phase transition occurs without structural changes. Also shown that the phase transition due to the transition of the material in a relatively unstable state relaxation processes are slowed down.
14. The temperature dependences of the thermoelectric parameters  $\alpha(T)$ ,  $\sigma(T)$ ,  $\chi(T)$  and  $R(T)$  of the solid solution in the temperature range 140-440K are investigated. On the basis of their calculated values figure of merit. At a temperature of 290 K revealed some interesting changes in the non-standard curves  $R(T)$  and  $\alpha(T)$ . The nature of these changes indicates that the phase transition occurs without structural changes. Last conclusion is based on the fact, that the solid solution crystallizes cubic lattice type of sodium chloride, and that after the phase transition at 300 K carried out by X-ray diffraction analysis showed that the lattice is cubic. The results of the experimental data can be explained by the condition of the two valley structure of the energy band of the solid solution  $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te < Ge 5 am \% >$ . Curves of the light and heavy holes were obtained. In particular it is shown, that the fall of the total concentration of holes and its recovery in the temperature range 290-300 K is associated with the capture of light holes and their further release of acceptor levels.
15. The effect of radiation with fast electrons at the Q-factor of the thermoelement is investigated. The object of investigation chosen n-  $Bi_2Te_3(80\%) + Bi_2Se_3(20\%)$  and p-  $Bi_2Te_3(74\%) + Sb_2Te_3(26\%)$  thermo elements. Irradiation was carried out by fast electrons with energies and doses of radiation  $2 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup>,  $7 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup> and  $10^{14}$  эл/см<sup>2</sup>. From the stated doses of the positive results obtained with irradiation dose  $7 \times 10^{13}$  эл/см<sup>2</sup>, which leads to an increase in Q factor at room temperature for

about 37%. Measurements of the same parameters after 3 years showed that the increase in Q factor is not preserved.