

На правах рукописи



Обухов Сергей Владимирович

***AB INITIO* ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ**

01.04.10 – Физика полупроводников

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский государственный педагогический университет», на кафедре общей физики, в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», в научно-образовательном центре «Наноэлектроника», в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», на кафедре экспериментальной физики.

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор
Тютерев Валерий Григорьевич
доктор физико-математических наук, профессор
Брудный Валентин Натанович

Официальные оппоненты:

Зиненко Виктор Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория кристаллофизики, главный научный сотрудник

Сачков Виктор Анатольевич, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, комплексный научно-исследовательский отдел региональных проблем, научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово.

Защита состоится 17 декабря 2015г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.07, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/ObuhovSV17122015.html>

Автореферат разослан «__» октября 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киреева
Ирина Васильевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Теория колебаний кристаллической решётки является одной из востребованных теорий современной физики твердого тела, и многие успехи, сделанные в последние десятилетия, достигнуты благодаря хорошей теоретической базе. Динамические характеристики кристаллической решётки позволяют описать и предсказать важнейшие физические свойства твердых тел, таких как тепловое излучение; тепловое расширение и теплопроводность; а также явления связанные с электрон-фононным взаимодействием, такие как удельное сопротивление металлов, сверхпроводимость, температурная зависимость оптических спектров и это лишь немногие из них.

За последние годы электрон-фононные процессы с участием длинноволновых фононов в пределах одного экстремума (долины) в электронном спектре полупроводников, были достаточно хорошо изучены [1*, 2*]. Для многих полупроводниковых материалов имеются надежные значения параметров внутридолинного электрон-фононного взаимодействия полученных из эксперимента, которые подтверждаются теоретическими расчетами в различных моделях. Что касается процессов рассеяния электронов на коротковолновых фононах, то они изучены недостаточно. В тоже время существует внушительный круг электронных процессов, в которых определяющую роль играют именно коротковолновые фононы [2*]. Во многих полупроводниках электроны, возбужденные в одной из долин лазерным импульсом или сильным электрическим полем могут перейти в другую долину с поглощением или испусканием коротковолнового фонона. Этот процесс называют междолинным рассеянием. Междолинное рассеяние определяет многие оптические и транспортные свойства полупроводников и приборных структур на их основе, а также объясняет широко используемые явления, например такие как эффект Ганна [3*].

Междолинное рассеяние до сих пор исследовалось в рамках феноменологических моделей, а именно таких как метод эмпирического псевдопотенциала и модель жестких ионов. А в тоже время для интерпретации экспериментальных данных использовались эмпирические параметры, причем разброс которых составлял до 100%. Для бинарных полупроводников $A^{III}B^V$ теоретические исследования деформационных потенциалов проводились лишь для отдельных каналов рассеяния в рамках метода замороженных фононов, причем их экспериментальные значения определены не для всех каналов рассеяния. В свою очередь эти константы нужны для того, чтобы обеспечить надежные исходные данные для моделирования Монте-Карло, что требует развития точных теоретических методов расчета.

Выбор кремния для исследований обусловлен тем, что он является наиболее изученным материалом электронной техники и в определенной степени используется как модельный материал для проверки точности теоретических расчетов. Германий, хотя и в значительной степени уступил свои позиции, в последние годы широко используется в сочетании прежде всего с кремнием при разработке фотоприемников на квантовых точках, а также солнечных элементов на основе сплавов с кремнием. При этом полупроводники группы III–V по своей значимости занимают место вслед за кремнием.

Цель работы: Теоретически исследовать процессы рассеяния электронов на фононах с произвольной длиной волны в полупроводниках четвертой группы и соединениях группы $A^{III}B^V$. Рассчитать вклад процессов электрон-фононного взаимодействия в термоэлектрические характеристики Si. Установить связь ширины спектральной линии прямого экситона в Ge с процессами электрон-фононного рассеяния.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести на систематической основе вычисления вероятностей рассеяния электронов на коротковолновых фононах в бинарных полупроводниковых кристаллах $A^{III}B^V$.

2. Построить методику и провести расчеты вероятностей рассеяния электронов на фононах с произвольной длиной волны в простых полупроводниках Si и Ge.

3. Исследовать вклад электрон-фононных процессов в термоэлектрические характеристики и произвести беспараметрический (первопринципный) расчет вклада электрон-фононных процессов в термоэлектрические характеристики кремния.

4. Построить теорию распада прямого экситона в Ge. Исследовать влияние процессов электрон-фононного рассеяния на время жизни и ширину спектральной линии прямого экситона в условиях всестороннего сжатия.

Научная новизна работы:

1. Для полупроводниковых кристаллов группы $A^{III}B^V$ проведен систематический анализ рассеяния электронов зоны проводимости на коротковолновых фононах на основе первопринципного ab initio расчета методом функционала электронной плотности (DFT). Получены значения деформационных потенциалов для актуальных переходов $\Gamma - X$, $\Gamma - L$, $X - L$, $X - \tilde{X}$, $L - \tilde{L}$ в зоне проводимости кристаллов со структурой сфалерита – AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InSb, InAs.

2. Разработана методика первопринципного расчета вероятностей рассеяния электронов на фононах с произвольной длиной волны в кристаллах кремния, в том числе для переходов, запрещенных в первом порядке теории возмущений.

3. Построена теория и рассчитана зависимость времени релаксации электронов для рассеяния на междолинных фононах в германии под давлением.

4. Проведены вычисления с выходом за пределы приближения времени релаксации для определения термоэлектрических характеристик полупроводников. Наличие методики первопринципных расчетов позволило наиболее полно учесть вклад рассеяния электронов на фононах в подвижность электронов и коэффициент Зеебека в кремнии.

5. Построена теория распада прямого экситона в германии за счет рассеяния на междолинных фононах. Наши результаты, основанные на DFPT, хорошо согласуются с известной из эксперимента зависимостью ширины спектральной линии экситона от давления в этом материале.

Научная значимость работы. Проведен систематический анализ процессов рассеяния электронов в зоне проводимости на коротковолновых фонах в бинарных полупроводниках с тетраэдрическим окружением. Исследованы закономерности подвижности электронов и коэффициента Зеебека в кремнии при комнатной температуре. Изучен распад прямого экситона в германии под давлением.

Практическая значимость работы. Константы взаимодействия электронов с фононами, вычисленные из первых принципов, являются параметрами, которые необходимы для целей моделирования оптических и транспортных свойств исследуемых в работе кристаллов четвертой группы и бинарных полупроводниковых соединений.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Метод функционала плотности и метод DFPT позволяют адекватно описать процессы рассеяния электронов на коротковолновых фонах в кристаллах Si, Ge и бинарных соединениях типа $A^{III}B^V$.

2. Вычисление первопринципных деформационных потенциалов для междолинного рассеяния электронов весьма важно для адекватного построения теории процессов переноса заряда и тепла, поскольку уменьшает число феноменологических параметров при моделировании.

3. Время жизни и ширина спектральной линии прямого экситона в Ge определяются вероятностью его диссоциации за счет процессов рассеяния электронов на коротковолновых фонах.

4. Зависимость ширины спектральной линии прямого экситона от давления в Ge обусловлена зависимостью каналов электрон-фононного рассеяния от изменения относительного положения L , Δ и X минимумов в электронном спектре кристалла.

Достоверность представленных в диссертации результатов обеспечивается использованием апробированных и зарекомендовавших себя методов DFT и псевдопотенциала. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и имеющимися теоретическими расчетами других авторов. Сформулированные выводы являются взаимно согласованными и не содержат внутренних противоречий.

Личный вклад. Автор принимал активное участие в расчетах электронных и фононных спектров, а также констант электрон-фононного взаимодействия для Ge, Si и $A^{III}B^V$. Обсуждение результатов проводилось совместно с научными руководителями. В работах, опубликованных с соавторами, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах.

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XII «Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Наука и образование» (Томск, 2008), X Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2008), Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2009), International conference «Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy»

(Ontario, Canada, 2009), Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Кемерово–Томск, 2009), Шестнадцатой Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-16» (Волгоград, 2010), Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ-17» (Екатеренбург, 2011).

Диссертационная работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-02-00640-а и АВЦП Рособразования № 01.2.007.01695.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 15 печатных изданиях, из которых 6 работ опубликованы в журналах, включенных в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (из них 3 статьи в зарубежных журналах, включенных в библиографическую базу данных цитирования Web of Science, и 2 статьи в российских журналах, переводные версии которых включены в библиографическую базу данных цитирования Web of Science), 2 статьи в научных журналах, 7 публикаций в сборниках трудов и материалов международных и всероссийских научных конференций (из них 1 публикация в сборнике материалов зарубежной конференции), 2 научные статьи, депонированные в ВИНТИ РАН.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и 5 приложений. Полный объем диссертации 134 страниц текста с 52 рисунками и 15 таблицами. Список литературы содержит 139 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы, описана структура диссертации.

В первой главе описана теория функционала электронной плотности (DFT), приближение локальной плотности (LDA) для описания зонной структуры, и теория возмущения функционала электронной плотности в базисе плоских волн (DFPT) [4*] использованная при вычислении фононных частот и соответствующих возмущений самосогласованного кристаллического потенциала. Рассмотрена методика расчета вероятностей рассеяния электронов на колебаниях решетки с произвольной длиной волны [5*].

Рассеяние электрона из точки k в n -й зоне проводимости в точку k' в n' -й зоне с поглощением или испусканием фонона (верхний или нижний знак) должно удовлетворять законам сохранения энергии и квазиимпульса $k' = k \pm q$, $E_{n'k'} = E_{nk} \pm \hbar\omega_{\lambda q}$. Здесь E_{nk} и энергии электрона до и после рассеяния, $\omega_{\lambda q}$ – частота фонона ветви λ с волновым вектором \vec{q} . Вероятность рассеяния в пренебрежении когерентными процессами записывается в виде [6*]

$$W_{nk,n'k\pm q} = \frac{2\pi}{\hbar} |n, k \langle \Delta V_{\lambda q} | n', k \pm q \rangle|^2 \left(N_{\lambda q} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \delta(E_{nk} - E_{n'k\pm q} \pm \hbar\omega_{\lambda q}). \quad (1)$$

Здесь $N_{\lambda q}$ – фононная функция распределения. Амплитуда рассеяния дается матричным элементом $\langle n, k | \Delta V | n', k \pm q \rangle$, где $|n, k\rangle$ и $|n', k \pm q\rangle$ – Кон-Шэмовские электронные состояния и $\Delta V_{\lambda q}$ – возмущение Кон-Шэмовского самосогласованного потенциала, вызванное данным фононом. Характеристикой рассеяния является деформационный потенциал, связанный с амплитудой рассеяния соотношением [6*]

$$D_{nk, n'k \pm q}^{\lambda} = \sqrt{\frac{2V\rho \omega_{\lambda q}}{\hbar}} |n, k \langle \Delta V_{\lambda q} | n', k \pm q \rangle|^2, \quad (2)$$

где ρ и V – соответственно плотность и объем кристалла.

Во второй главе представлены результаты расчетов равновесных значений постоянных решетки кристаллов $A^{III}B^V$, их электронных и колебательных спектров и констант электрон-фононного рассеяния, которые выполнены в рамках метода функционала электронной плотности.

Зависимость полной энергии кристалла от постоянной решетки определяется самосогласованным образом с выбранными нами потенциалами с использованием пакета программ Espresso 3.2 [7*]. Фактор обрезания E^{cut} при расчете равновесного значения постоянной решетки для всех соединений принят равным 45 Rb, что обеспечивает хорошую сходимость полной энергии кристалла от величины E^{cut} .

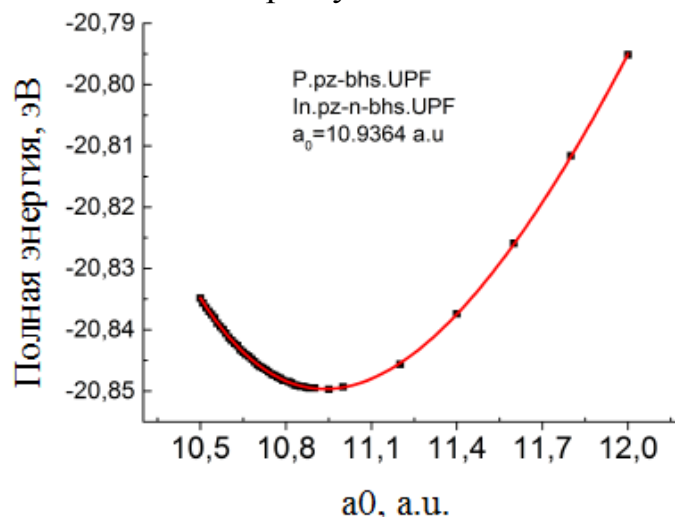


Рисунок 1. Зависимость полной энергии кристалла InP от постоянной решетки

Зависимость полной энергии кристалла от постоянной решетки представлена на рисунке 1 на примере InP.

Зонные и фононные спектры соединений $A^{III}B^V$ вычислены с использованием Espresso 3.2 [7*] самосогласованным образом при расчетных значениях постоянной решетки. Наши расчеты равновесной постоянной решетки находятся в хорошем согласии с экспериментом (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение вычисленных и экспериментальных значений постоянной решетки (Å) кристаллов $A^{III}B^V$

	AlP	AlSb	AlAs	GaP	GaSb	GaAs	InP	InSb	InAs
Расчет	5.401	6.096	5.589	5.337	6.057	5.604	5.785	6.387	5.970
Эксп.[8*]	5.467	6.136	5.66	5.450	6.096	5.653	5.869	6.479	6.058

Расчетная ширина запрещенной зоны в полупроводниках оказывается заниженной по сравнению с экспериментальным значением, что является известным недостатком метода функционала электронной плотности. При этом топологическая структура зоны проводимости достаточно хорошо воспроизводится, а рассчитанные из первых принципов фононные спектры находятся в согласии с экспериментом и расчетами других авторов [4*].

Рассеяние электронов на фононах между минимумами, расположенными на одной и той же линии Δ , в котором участвуют Δ -фононы называется g -процессами [2*]. В соответствии с правилами отбора [2*, 14*, 15*] в кремнии в g -процессах принимает участие LO фонон с симметрией Δ'_2 . Процесс рассеяния между неэквивалентными минимумами Δ носит название f -процесса. В нем принимают участие фононы линии Σ и в соответствии с правилами отбора разрешенными являются TO и LA фононы с симметрией Σ_1 .

Параметры рассеяния получаемые при обработке различных экспериментов в кремнии, обладают большим разбросом (таблица 4), значения деформационных потенциалов для g -процессов лежат в диапазоне $3 \cdot 10^8 \div 11 \cdot 10^8$ эВ/см, для f -процессов они колеблются в пределах от $3.4 \cdot 10^8 \div 6.85 \cdot 10^8$ эВ/см.

Таблица 4. Энергии междолинных фононов в кремнии (эквивалентная температура T в градусах К) и деформационные потенциалы D (10^8 эВ/см) для разрешенных переходов. Экспериментальные данные, полученные подгонкой под различные эксперименты цитируются по работам [16*] (A, B) и [17*] (a, b, c, d)

	g-процесс		f-процессы			
	Δ'_2 (LO)		Σ_1 (TO)		Σ_1 (LA)	
	T	D	T	D	T	D
A	700	3.0	630	4.	500	3.4
B	–	–	680	6.85	–	–
a	720	11	685	2.0	550	2.0
b		7.5		2.0	550	4.3
c		8.0		8.0	–	–
d		6.0		1.5	550	3.5
Наш расчет	721	4.73	669	4.44	554	2.51

Таблица 5. Деформационные потенциалы для междолинного рассеяния. Эффективные деформационные потенциалы и фононные частоты из статьи [18*] (ст. 3 и 4) и усредненные ab initio деформационные потенциалы (ст. 4). Рассчитанные частоты – в последних двух столбцах. а) из таблицы VI статьи. [18*]; б) рассеяние в первом порядке («запрещенный» переход); с) рассеяние в нулевом порядке

Тип фонона		Якобони и Реджиани (a)		Наш расчет		
		D (эВ/Å)	ω (K^0)	D (эВ/Å)	ω (K^0)	ω (ТГц)
g-процессы	TA	0.5	140	0.61 (b)	138	2.88
	LA	0.8	215	1.22 (b)	226	4.72
	TO			1.26 (b)	698	14.56
	LO	11.0	720	4.18 (c)	720	15.01
f-процессы	TA1	0.3	220	0.18 (b)	217	4.52
	TA2			0.20 (b)	263	5.48
	LA	2.0	550	1.12 (c)	521	10.86
	LO			2.08 (b)	569	11.86
	TO1	2.0	685	2.40 (b)	658	13.72

Актуальными для анализа процессов переноса, являются запрещенные по симметрии переходы на f-TA и g-LA. Указанные процессы запрещены правилами отбора по симметрии в нулевом порядке, когда волновой вектор \vec{q} строго равен вектору, соединяющему дно двух долин Δ или Δ' . Процессы рассеяния становятся разрешенными в случае, когда векторы фононов связывают точки в окрестности точек Δ или Δ' (процессы первого порядка). Зависимость D от волнового вектора в окрестности запрещенных по симметрии переходов весьма сложная. Для расчета интегральных характеристик использованы усредненные по окрестности минимума значения D (таблица 5).

В четвертой главе изложена теория и расчеты зависимости времени релаксации электронов для рассеяния на междолинных фононах в Ge в условиях гидростатического давления.

Вероятность рассеяния в единицу времени из центрального минимума в точке Γ в зоне проводимости в боковые долины представлена как сумма вкладов от нескольких каналов электрон-фононного рассеяния. Эти каналы мы получили в результате анализа изменений зонного спектра от величины всестороннего сжатия. Для Ge имеется восемь L – долин и по шесть долин типа X и Δ . Парциальный вклад в вероятность перехода в единицу времени в i – ю долину, записывается в виде [19*]

$$W_i(P) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar}{2MN} \sum_{q\lambda} \frac{1}{\omega_{\lambda k_i+q}} \left| D_{n\Gamma, n'k_i+q}^\lambda \right|^2 (2n(\omega_{\lambda q k_i+q}, \tau) + 1) \delta(E_\Gamma^n - E_{k_i+q}^{n'}), \quad (3)$$

здесь k_i – положение минимума в зоне Бриллюэна, q – отклонение от точки минимума. E_Γ^n – энергия электрона в точке Γ n -й зоны проводимости, $E_{k_i+q}^{n'}$ – зонная энергия ветви n' в окрестности ее i -го бокового минимума, M – масса элементарной ячейки, N – число ячеек, $D_{n\Gamma, n'k_i+q}^\lambda$ – деформационный потенциал (2) для рассеяния электрона из точки Γ n - зоны проводимости в q - окрестность минимума k_i зоны номера n' с участием фонона ветви λ с волновым вектором $k_i + q$ и частотой $\omega_{\lambda k_i \pm q}$. Число заполнения фононов $n(\omega_{\lambda k_i \pm q}, \tau)$ зависит от температуры кристалла.

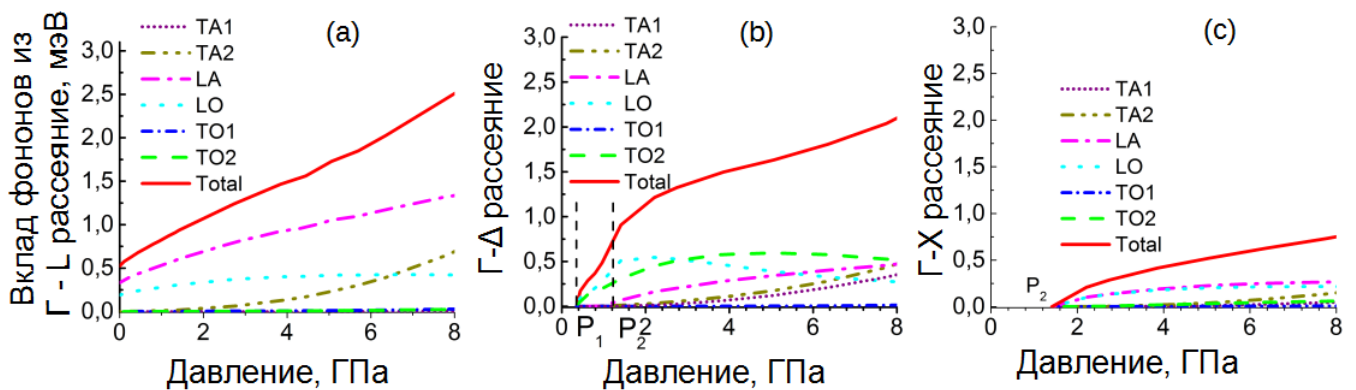


Рисунок 4. Вклад фононов в темп релаксации электронов. Слева направо – вклад от рассеяния из долины в Γ долины L , Δ и X соответственно [19*]

Проведенный анализ каналов рассеяния показал, что LO фононы дают существенный вклад при малых давлениях, что не учитывалось в ранних теориях. Рассчитанные нами вклады от всех шести фононных ветвей рассеяния представлены на рисунке 4. При рассеянии в L – долину вклады LA и LO фононов в полный темп электронной релаксации при нормальном давлении составляют соответственно 0.3 и

0.2 мэВ (рисунок 4 (а)). Зависимость этих вкладов от давления различна, и составляет 0.45 мэВ (LA) и 0.25 мэВ (LO) когда давление достигает P_1 . При давлениях выше P_1 начинают давать вклад в рассеяние долины Γ в Δ поперечные (TO) фононы (рисунок 4 (b)). При давлении P_2 , вклады Γ -X и Γ - Δ рассеяния в темп электронной релаксации составляют 0.8 мэВ (LO), 0.65 мэВ (LA), и 0.35 мэВ (TO). При более высоких давлениях становится возможным рассеяние Γ -X, которое в основном определяется вкладом LA и LO фононов (рисунок 4 (c)). Наконец, при давлениях, превышающих P_2 , все фононы дают вклад в рассеяние электронов. Один из выводов состоит в том, что при нормальном давлении междолинное рассеяние обусловлено в основном LA и LO фононами, и что большая часть остальных фононов постепенно вовлекается в рассеяние в промежутке между значениями давления 2 ГПа и 8 ГПа, так что три четверти вклада в темп электронной релаксации при 8 ГПа обусловлены LA и TA рассеянием. Зависимость времени междолинного рассеяния от давления и отдельные вклады от трех долин в полную величину времени релаксации электронов показаны на рисунке 5. Рассчитанное время междолинного рассеяния при низких давлениях и низких температурах оказалось равным 1.3 пс (рисунок 5).

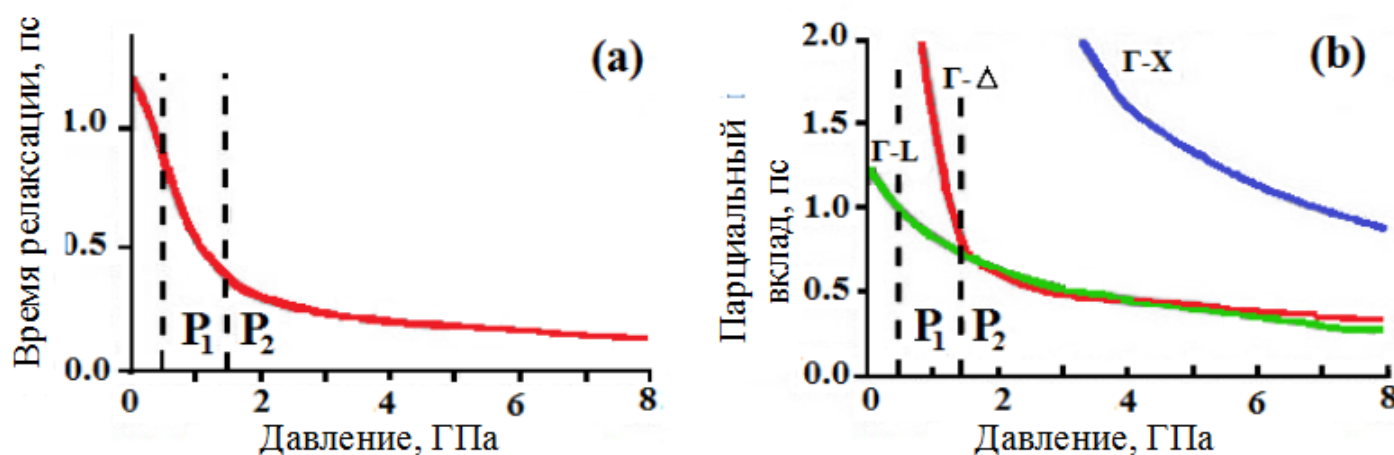


Рисунок 5. а) Время релаксации электрона в Γ – минимуме зоны проводимости Ge при разных значениях внешнего давления; б) Парциальный вклад во время релаксации от разных каналов рассеяния [19*]

Наш результат для темпа релаксации электронов в условиях гидростатического давления может использоваться для интерпретации экспериментов по лазерному возбуждению, если установить соответствие энергии возбуждения электрона в pump-probe эксперименте и его теоретического значения за счет наличия давления.

Обратимся к температурной зависимости τ . Вычисленное нами значение τ при комнатной температуре составляет примерно половину от его низкотемпературного значения. При нормальных давлении и температуре теоретическое значение времени жизни оказалось равным 0.54 пс, при давлении $P=P_1$ оно составляет 0.45 пс. В статье [20*] время перехода $\tau_{\Gamma-L}$ при комнатной температуре равно 0.25 ± 0.03 пс, что находится в хорошем согласии с расчетами.

В пятой главе представлены результаты применения рассчитанных параметров электрон-фононного взаимодействия при исследовании физических

процессов, на примерах расчета ширины спектральной линии прямого экситона в Ge и термоэлектрических характеристик Si.

Исследование процессов переноса заряда и тепла в кремнии на основе ab initio расчетов. Используя ab initio методы расчета вклада от электрон-фононного рассеяния мы смогли вычислить термоэлектрические транспортные свойства для Si.

На рисунке 6 представлена зависимость подвижности электронов от концентрации в кремнии, которая указывает на хорошее совпадение теории и эксперимента [24*] во всем диапазоне концентраций носителей заряда. Кроме того, получена зависимость коэффициента Зеебека Q как функция концентрации носителей (рисунок 7).

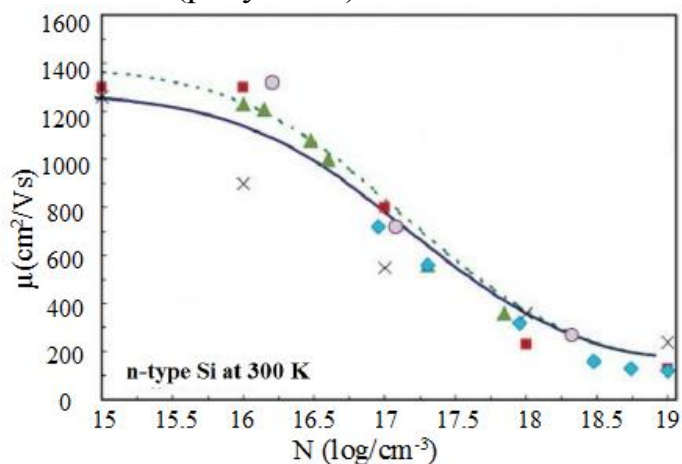


Рисунок 6. Зависимость подвижности электронов μ от их концентрации N для n-Si (300K). Сплошная и штриховая линии - рассчитанные нами результаты. Крестики - теоретические расчеты [18*]. Квадраты, треугольники, кружки и ромбы - экспериментальные результаты [21*]

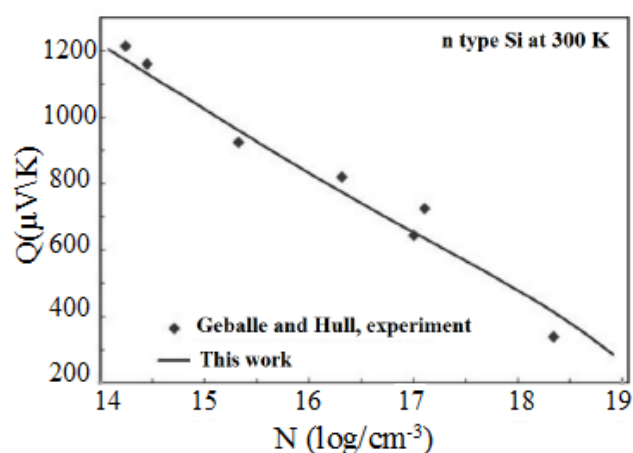


Рисунок 7. Коэффициент Зеебека Q как функция концентрации носителей заряда для n-типа Si (300K). Сплошная линия - наш расчет. Ромбы - экспериментальные данные [22*]

Проведен систематический расчет подвижности электронов μ , электронной проводимости σ , коэффициента Зеебека Q и теплопроводности K как функции

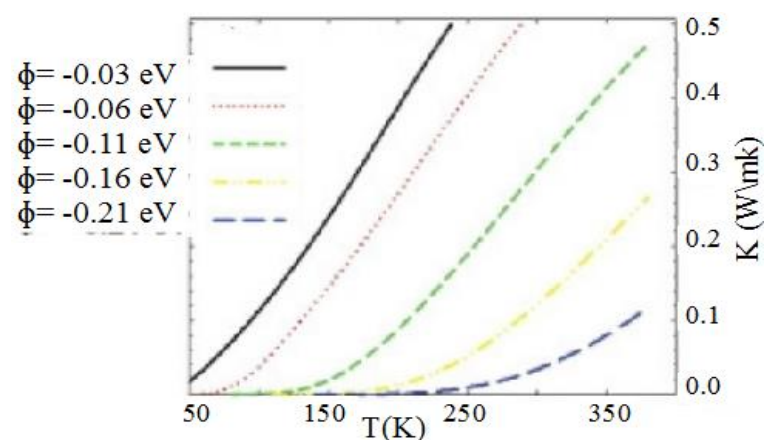


Рисунок 8. Электронный вклад в теплопроводность (K) для n-Si как функция температуры (T) при пяти значениях химического потенциала (ϕ)

температуры и концентрации примесей. В качестве примера представлена зависимость теплопроводности K от температуры для пяти различных значений химического потенциала ϕ (рисунок 8). Следует отметить, что хотя кремний не относится к числу перспективных термоэлектрических материалов, полученные нами результаты могут определять направление для исследования материалов с большим коэффициентом полезного действия.

С точки зрения сформулиро-

ванных во введении основных целей нашего исследования наиболее важным представляется то, что разработанная нами методика первопринципного расчета междолинных переходов полностью исключает феноменологическую параметризацию в части, относящейся к электрон-фононной связи. Тем самым существенно уменьшается число феноменологических параметров в теории процессов переноса. Становится оправданным появление в теории «запрещенных» по симметрии каналов рассеяния. Получил обоснование и разработанный нами метод расчета соответствующего вклада в рассеяние.

Расчет ширины спектральной линии прямого экситона в Ge под давлением.

Известно, что при высоком давлении в кристаллах со структурой сфалерита и алмаза дискретные уровни прямого экситона имеют конечное время жизни, связанное с возможностью безызлучательной диссоциации экситона [21*, 23*]. При высоких давлениях в кристаллах Ge появляются дополнительные условия, способствующие распаду прямого экситона на свободную электрон-дырочную пару [21*]. Механизм распада экситонного состояния во всех этих случаях связан с испусканием коротковолновых фононов с большими волновыми векторами, порядка размеров зоны Бриллюэна. В связи с этим данные оптического эксперимента по зависимости времени жизни экситона от давления представляют благоприятную возможность для проверки теоретических представлений о процессах электрон-фононного взаимодействия. Задача о вероятности распада прямого экситона в непрямозонном материале сводится к вычислению вероятности «горизонтального» перехода с участием коротковолнового фонона из одночастичного блоховского состояния электрона в центре зоны Бриллюэна в боковые минимумы.

Поскольку существует вероятность диссоциации экситона в процессе рассеяния с испусканием или поглощением фонона, то связанное состояние обладает конечным временем жизни, что проявляется в эксперименте в уширении ширины спектральной линии поглощения экситона. Эксперимент по измерению зависимости ширины спектральной линии прямого экситона в Ge от гидростатического сжатия рассматривался в работе Кардоны с сотрудниками [23*].

В теории выражение для полуширины линии можно записать, как сумму вкладов от нескольких каналов электрон-фононного рассеяния. Для Ge имеется восемь L – долин и по шесть долин типа X и Δ . Парциальный вклад в полуширину спектральной линии $\Gamma_i(P) = \frac{\hbar}{2} W_i(P)$ выражается через вероятности перехода в единицу времени в i -ю долину, которые были определены в четвертой главе. На рисунке 9(a) приведены данные нашего расчета в сравнении с экспериментом, которые хорошо согласуются между собой.

Рассчитанное время междолинного рассеяния при низких давлениях и температурах оказалось равным 1.3 пс. Время жизни, которое можно определить из экспериментального значения ширины спектральной линии прямого экситона оказывается несколько меньшим (рисунке 9(a)), что является следствием неоднородного уширения экспериментальной линии которое связано с изотопическим разупорядочением германия [24*]. Обращает на себя внимание на быстрое уменьшение времени жизни для давлений, превышающих нормальное.

Отдельные вклады от трех долин в полную величину ширины спектральной линии экситона показаны рисунке 9(b). Вклад рассеяния из долины Γ в X – долину в ширину линии составляет 20% при $P = 8$ ГПа. Далее, при эффективном давлении, более 2 ГПа наши расчеты несколько превышают экспериментальные данные. Мы связываем это расхождение с завышенным значением плотности конечных состояний электронов в наших расчетах. При рассеянии в L – долину вклады LA и

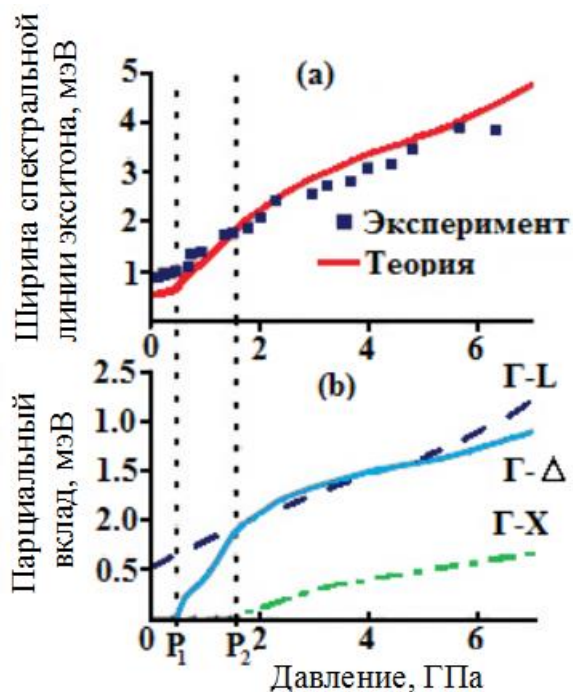


Рисунок 9. а) Зависимость ширины спектральной линии прямого экситона в Ge от внешнего гидростатического сжатия, б) Парциальный вклад трех долин в полную ширину спектральной линии прямого экситона в Ge.

экситона, LA фононы дают 40% вклад. Один из выводов данного исследования состоит в том что при нормальном давлении междолинное рассеяние обусловлено в основном LA и LO фононами, и что большая часть остальных фононов постепенно вовлекается в рассеяние в промежутке давлений между $P = 2$ ГПа и $P = 8$ ГПа, так что три четверти вклада в ширину спектральной линии экситона при $P = 8$ ГПа обусловлены LA и TA рассеянием.

В заключение следует отметить, что непосредственное измерение параметров электрон-фононной связи в каком-либо эксперименте не представляется возможным. Поэтому проведенный нами выше анализ экспериментальной зависимости ширины спектральной линии экситона в широком диапазоне всесторонних давлений в Ge является косвенным, но достаточно убедительным доказательством обоснованности методики первопринципного беспараметрического расчета процессов взаимодействия между электронной и колебательной системами кристалла.

Заключение содержит основные результаты и выводы.

1. Развита методика, позволяющая из первых принципов рассматривать процессы рассеяния электронов зоны проводимости на коротковолновых фонах в простых и бинарных полупроводниках. Показано, что междолинное рассеяние хорошо описывается в рамках метода теории возмущений функционала электронной плотности (DFPT).

2. Для бинарных полупроводниковых кристаллов впервые проведен систематический анализ процессов рассеяния электронов в зоне проводимости на коротковолновых фонах между высокосимметричными точками зоны Бриллюэна.

3. Самосогласованным образом рассчитаны вероятности рассеяния электронов на колебаниях решетки. Рассчитаны деформационные потенциалы для актуальных переходов $\Gamma - X$, $\Gamma - L$, $X - L$ и для рассеяния между неэквивалентными долинами $X - \tilde{X}$, $L - \tilde{L}$ в зоне проводимости кристаллов AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InSb, InAs.

4. Комбинируя кинетическое уравнение Больцмана с первопринципными вычислениями констант электрон-фононной связи для междолинного рассеяния для кремния нам удалось улучшить точность вычислений за пределами приближения времени релаксации при определении термоэлектрических характеристик полупроводников. Достигнуто количественное согласие с экспериментом. Рассчитанная подвижность электронов и коэффициент Зеебека в кремнии при комнатной температуре хорошо согласуются с экспериментальными данными. Проведены систематические исследования влияния температуры и легирования, ранее не исследовавшиеся.

5. Построена теория и рассчитаны время релаксации электронов для рассеяния из Γ долины в X , L и Δ долины междолинными фонами в германии под давлением. Учет дисперсии деформационного потенциала оказывается необходимым, что не учитывалось в ранних упрощенных подходах. Полученные результаты, основанные на методе DFPT находятся в хорошем согласии с экспериментально измеренной шириной спектральной линии прямого экситона в Ge. Вклады от каналов рассеяния $\Gamma - X$ и $\Gamma - \Delta$ разделены и идентифицированы фононы, отвечающие за эти процессы. В частности, показано, что LO фононы дают существенный вклад при малых давлениях и температурах, несмотря на то, что оптический деформационный потенциал для виртуального перехода является запрещенным по симметрии. Время междолинного рассеяния рассчитанное при низких и комнатных температурах согласуется с данными оптических экспериментов при 20 и 300 К.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в журналах, включенных в Перечень российских рецензируемых журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, и в библиографическую базу Web of Science:

1. Никитина Л. Н. Самосогласованный расчет деформационных потенциалов для междолинных переходов с участием фононов в кристаллах $A^{III}B^V$ / Л. Н. Никитина, С. В. Обухов, В. Г. Тютюрев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51, № 12. – С. 99–99b. – 0.56 / 0.15 п.л.

2. Никитина Л. Н. Ab initio расчет деформационных потенциалов для

междолинных переходов с участием фононов в кристаллах $A^{III}B^V$ со структурой сфалерита / Л. Н. Никитина, **С. В. Обухов**, В. Г. Тютюрев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – Т. 52, № 7. – С. 78–83. – 0.6 / 0.2 п.л.

в переводной версии журнала:

Nikitina L. N. Ab initio calculations of the deformation potentials for intervalley phonon-assisted transitions in $A^{III}B^V$ crystals with sphalerite structure / L. N. Nikitina, **S. V. Obukhov**, V. G. Tyuterev // Russian Physics Journal. – 2009. – Vol. 52, Is. 7. – P. 742–748. – 0.6 / 0.2 pp. – DOI: 10.1007/s11182-009-9289-1

3. **Обухов С. В.** Ab initio расчет деформационных потенциалов для междолинных фононов в кремнии / С. В. Обухов, В. Г. Тютюрев // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 6. – С. 1051–1054. – 0.48 / 0.24 п.л.

в переводной версии журнала:

Obukhov S. V. Ab Initio Calculation of the Deformation Potentials for Intervalley Phonons in Silicon / S. V. Obukhov, V. G. Tyuterev // Physics of Solid State. – 2009. – Vol. 51, Is. 6. – P. 1110–1113. – 0.48 / 0.24 p.p. – DOI: 10.1134/S1063783409060031

4. Wang Z. Thermoelectric transport properties of silicon: Toward an ab initio approach / Z. Wang, V. Tyuterev, **S. Obukhov** et al. // Physical Review B. – 2011. – Vol. 83. – P. 205208. – 0.6 / 0.06 p.p. – DOI: 10.1103/PhysRevB.83.205208

5. Tyuterev V. G. Ab initio calculation of electron-phonon scattering time in germanium / V. G. Tyuterev, **S. V. Obukhov**, N. Vast, J. Sjakste // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – P. 035201-1–035201-6. – 0.65 / 0.15 p.p. – DOI: 10.1103/PhysRevB.84.035201

6. Jani H. Ab initio study of the effects of pressure and strain on electron-phonon coupling in IV and III-V semiconductors / H. Jani, **S. Obukhov**, V. Tyuterev et al. // Physica Status Solidi (B) Basic Research. – 2013. – Vol. 250(4). – P. 716–720. – 0.47 / 0.03 p.p. – DOI: 10.1002/pssb.201200526

Публикации в других научных изданиях:

7. Никитина Л. Н. Ab initio расчет деформационных потенциалов для междолинных переходов с участием фононов в кристаллах $A^{III}B^V$ со структурой сфалерита / Л. Н. Никитина, **С. В. Обухов** // X Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике : материалы конференции. Санкт-Петербург, 1 – 5 декабря 2008 г. – Санкт-Петербург, 2008. – Т. 1. – С. 106–107. – 0.1 / 0.05 п.л.

8. **Обухов С. В.** АВ-INITIO расчет деформационных потенциалов коротковолновых фононов в кристаллическом кремнии / С. В. Обухов, В. Г. Тютюрев // Образование, наука, инновации – вклад молодых исследователей : материалы 3 (35) международной научно практической конференции. Кемерово, 21 – 26 апреля 2008 г. – Кемерово, 2008. – Вып. 9, т. 1. – С. 485–488. – 0.4 / 0.2 п.л.

9. Никитина Л. Н. Рассеяние электронов на коротковолновых фононах в полупроводниках группы $A^{III}B^V$ / Л. Н. Никитина, **С. В. Обухов**, В. Г. Тютюрев // Наука и образование: материалы 12 Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 21-25 апреля 2008 г. – Томск, 2008. – Т. 1. – С. 64–65. – 0.1 / 0.05 п.л.

10. Никитина Л. Н. Междолинное рассеяние электронов на фононах в кристаллах $A^{III}B^V$ / Л. Н. Никитина, **С. В. Обухов**, В. Г. Тютюрев // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Серия Физико-математические науки. – 2009. – № 2(77). – С. 34–38. – 0.37 / 0.12 п.л.

11. **Обухов С. В.** Рассеяние электронов на коротковолновых фононах в полупроводниковых соединениях / С. В. Обухов, В. Г. Тютерев // ВНКСФ-15: материалы Пятнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. Кемерово–Томск, 26 марта – 02 апреля 2009 г. – Екатеринбург–Томск, 2009. – Т. 1. – С. 213. – 0.08 / 0.04 п.л.

12. Tyuterev V. G. Electron-Short Wave Phonon Interaction Parameters in Semiconductors and Structures from Density Functional Theory / V. G. Tyuterev, N. Vast, J. Sjakste, **S. V. Obukhov**, L. N. Nikitina // Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy: Proc. 14th Canadian Semiconductor Technology Conference. – Hamilton, August 10-14, 2009. – Hamilton, 2009. – P. 302. – 0.12 / 0.02 p.p.

13. Пермякова М. Ю. Междолинные деформационные потенциалы в кристалле GaN кубической и гексагональной модификации / М. Ю. Пермякова, **С. В. Обухов**, Ю. О. Лобода // ВНКСФ – 16: сборник материалов Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных. Волгоград, 22-29 апреля 2010 г. – Екатеринбург, 2010. – Т. 1. – С. 219–220. – 0.08 / 0.02 п.л.

14. **Obukhov S. V.** On the radiationless decay of a direct exciton in an indirect cap semiconductor / S. V. Obukhov, V. G. Tyuterev // Вестник Томского государственного педагогического университета. – 2011. – № 8. – С. 49–52. – 0.65 / 0.3 п.л.

15. **Обухов С. В.** Расчет ширины спектральной линии прямого экситона в Ge под давлением / С. В. Обухов, В. Г. Тютерев // ВНКСФ-17: сборник материалов Семнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных. Екатеринбург, 25 марта – 01 апреля 2011 г. – Екатеринбург, 2011. – Т. 1. – С. 196–197. – 0.08 / 0.04 п.л.

Статьи, депонированные в ВИНТИ:

16. **Обухов С. В.** Расчет ширины спектральной линии прямого экситона в полупроводнике с непрямой запрещенной зоной / С. В. Обухов, В. Г. Тютерев // Рукопись деп. в ВИНТИ 24.08.2011, № 391-В2011. – 20 с. – 1.19 / 0.6 п.л.

17. Никитина Л. Н. Самосогласованный расчет деформационных потенциалов для междолинных переходов с участием фононов в кристаллах $A_{III}B_V$ / Л. Н. Никитина, **С. В. Обухов**, В. Г. Тютерев // Рукопись деп. в ВИНТИ 31.10.2008, № 845-В2008. – 19 с. – 0.76 / 0.26 п.л.

Список цитируемой литературы

1*. Ridley В.К. Quantum Processes in Semiconductors 4th Edition / В.К. Ridley// – Oxford Science Publications, 1999. – P. 436.

2*. Гантмахер В.Ф. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. / В.Ф. Гантмахер, И.Б Левинсон.- М. Наука, ФМЛ. – 1984. – P. 352.

3*. Gunn В. The Gunn effect / В. Gunn // Solid State Commun. – 1963. – Vol. 1. – P. 88–92.

4*. Baroni S. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // Rev. of Mod. Phys. – 2001. — Vol. 73. — P. 515–562.

5*. Tyuterev G. Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy / G. Tyuterev, N. Vast // Comp. Mat. Science. – 2006. – Vol. 38. – P. 350–353.

6*. Обухов С.В. Ab initio расчет деформационных потенциалов для междолинных переходов с участием фононов в кристаллах $A_{III}B_V$ со структурой сфалерита / Л.Н.Никитина, С.В.Обухов, В.Г.Тютюрев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – Т. 52, №7. – С.78-83.

7*. Программный пакет Quantum ESPRESSO [Электронный ресурс]. – URL: http://www.qe-forge.org/gf/project/q-e/frs/?action=FrsReleaseBrowse&frs_package_id=18 (дата обращения: 10.10.2015).

8*. Landolt-Bornstein Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology / Landolt-Bornstein. No. 22a. – New series. edition. – Springer-Verlag/ – 1987. – P. 451.

9*. Wang J.Q. Intervalley Γ -X deformation potentials in III-V zinc-blende semiconductors by ab initio pseudopotential calculations / J.Q. Wang, Z.Q. Gu, M.F. Li, W.Y. Lai // Phys.Rev. B. – 1992. – Vol. 46. – P. 12358–12364.

10*. Zollner S. Microscopic theory of intervalley scattering in GaAs: k dependence of deformation potentials and scattering rates / S. Zollner, S. Gopalan, M. Cardona // J.Appl.Phys. – 1990. – Vol. 68.– P. 1682–1685.

11*. Zollner S. Are Transverse Phonons Important for Γ -X-Intervalley Scattering? / S. Zollner, J. Kircher, M. Cardona, S. Gopalan // Solid-State Electron.– 1989.– Vol. 32.– P. 1585–1592.

12*. Zollner S. Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical-point parameters of GaP / S. Zollner, et al. // Phys. Rev. B.– 1993.– Vol. 48.– P. 7915-7929.

13*. Гриняев С.Н. Псевдопотенциальный расчет междолинных потенциалов рассеяния / С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев, В.Г. Тютюрев, В.А. Чалдышев // ФТТ. – 1988. – Т.30, вып. 9. – С. 2753–2756.

14*. Tsai M.H. Local-density-pseudofunction theory of bulk Si / M.H. Tsai , J. Dow, R. Kasovsky // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38. – P. 2176.

15*. Tsyplenkov V.V. Relaxation of excited donor states in silicon with emission of intervalley phonons / V.V. Tsyplenkov, E. Demidov, K.A. Kovalevsky, N. Shastin // Semiconductors. – 2008. – Vol. 42. – P. 1016-1022.

16*. Ashe M. Electron-Phonon Interaction in n-Si/ M. Ashe, O.G Sarbei // Phys.Stat.Sol.(b). – 1981 – Vol. 103 – P. 11.

17*. Pop E. Analytic band Monte Carlo model for electron transport in Si including acoustic and optical phonon dispersion / E. Pop, R. Dutton and K. E. Goodson // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96. – P. 4998.

18*. Jacoboni C. The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials / C. Jacoboni, L. Reggiani // Rev. Mod. Phys. – 1983. – no. 55. – P. 645–705.

19*. Obukhov S.V. Ab initio calculation of electron-phonon scattering time in germanium / V.G. Tyuterev , S.V. Obukhov, N. Vast , J. Sjakste // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 035201–1–035201-6.

20*. Zhou X.Q. Femtosecond kinetics of photo excited carriers in germanium / X.Q. Zhou, H.M. van Driel, G. Mak // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 5226.

21*. Patrick W.J./ W.J. Patrick // Solid-State Electron. – 1966. – Vol. 9.– P. 203.

22*. Geballe T.H. Seebeck effect in silicon / T.H. Geballe, G.W. Hull // Phys.Rev. – 1955. – Vol. 98. – P. 940.

23*. Li G.H. Intervalley scattering potentials of Ge from direct exciton absorption under pressure / G.H. Li, A.R. Goni, K. Syassen, M. Cardona // *Phys.Rev. B.* – 1994. – Vol. 49. – P. 8017–8023.

24*. Wang D. First-principles investigation of organic semiconductors for thermoelectric applications / D. Wang, L. Tang, M. Long, Z Shuai // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 131. – P. 224704.