

ТЕРМОЭДС В КВАНТУЮЩЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С МНОГОЭЛЛИпсоИДНОЙ ЗОНОЙ

В. С. Львов

Показано, что дифференциальная термоэдс $\alpha(\mathbf{H})$ ($\nabla T \perp \mathbf{H}$) в нулевом приближении по рассеянию в проводниках с многоэллипсоидной зоной проводимости связана с s -энтропией в расчете на один электрон проводимости так же, как и в случае простой или непараболической зоны: $\alpha(\mathbf{H}) = -\frac{s}{e}$. Далее вычисляется $\alpha(\mathbf{H})$ в приближении статистики Больцмана. Учитывается спин электрона. Полученные результаты можно легко сравнить с экспериментом.¹

Как было показано впервые Образцовым [1], дифференциальная термоэдс в квантующем магнитном поле в проводниках с простой зоной проводимости (энергия $\varepsilon \sim k^2$) в нулевом приближении по рассеянию равна

$$\alpha(\mathbf{H}) = -\frac{s}{e}, \quad (1)$$

где s — энтропия в расчете на один электрон проводимости, $(-e)$ — заряд электрона. Ансельм, Образцов и Тарханян [2] показали, что формула (1) справедлива и в случае непараболической зоны типа InSb. При этом они поправку, связанную с диамагнитными токами [3], добавляли к току, вычисленному по методу Ансельма и Аскерова [4].

В настоящей работе таким же способом находится связь между энтропией и термоэдс для полупроводников с многоэллипсоидной зоной. При этом имеется в виду не только подтверждение формулы (1) для этого случая, но и оправдание метода [4]. Пользуясь формулой (1), можно рассчитать $\alpha(\mathbf{H})$ при произвольном вырождении. Однако мы ограничимся невырожденным случаем, когда получаются особенно простые и наглядные результаты, применяемые далее для конкретных зонных структур типа n -Ge и n -Si.

1. Для вычисления тока необходимо иметь волновые функции и уровни энергии электрона, характеризующегося тензором обратных эффективных масс $m_{\alpha\beta}^{-1}$, в скрещенных магнитном и электрическом полях. В задаче существенно наличие двух выделенных взаимно ортогональных направлений. Систему координат XYZ выбираем так, что $\mathbf{H} = \{0, 0, H\}$; $\mathbf{E} = \{E, 0, 0\}$. Уравнение Шредингера для электрона (в системе единиц $\hbar = 1$)

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha} K_{\beta} m_{\alpha\beta}^{-1} + eEx \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

¹ Когда работа была уже закончена, нам стала известна статья Г. И. Гусевой [7], посвященная этому же вопросу. В связи с тем что в нашей работе учитывается спиновый парамагнетизм электронов проводимости, который может оказаться существенным, мы решили кратко опубликовать наши результаты.

где $\varphi_n(x)$ — осцилляторная функция, $\alpha = \{n, x_0, p_x\}$ и уровни энергии (из (7))

$$\varepsilon_\alpha = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_x^2}{2m_x} + eEx_0 - \frac{1}{2} m_{xx}^{-1} \left(\frac{eE}{\omega} \right)^2. \quad (11)$$

Для учета спина электрона к гамильтониану (2) необходимо добавить член $\mu_0(\sigma \mathbf{H})$, где $\mu_0 = \frac{eg}{m_0c}$, g — фактор спектроскопического расщепления, m_0 — масса свободного электрона, σ — матрицы Паули. При этом

$$\psi_{\alpha, +1} = \psi_\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \psi_{\alpha, -1} = \psi_\alpha \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \varepsilon_{\alpha, \sigma} = \varepsilon_\alpha + \sigma g \omega_0, \quad (12)$$

где $\psi_{\alpha, \sigma}$ и $\varepsilon_{\alpha, \sigma}$ — волновые функции и уровни энергии электрона при учете спина, $\omega_0 = \frac{eH}{m_0c}$, $\sigma = \pm 1$.

2. При вычислении плотности тока $\mathbf{j}$ обычно исходят непосредственно из уравнения Шредингера, конструируя уравнение типа неразрывности $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0$. Однако вектор тока здесь определяется с точностью до ротора произвольного вектора; для непараболической зоны типа InSb эта неоднозначность существенна [2]. Следовательно, лучше воспользоваться другим методом, свободным от этого недостатка. Ландау и Лифшиц [3] при вычислении $\mathbf{j}$ предлагают исходить из формулы

$$\delta \varepsilon = - \frac{1}{c} \int \mathbf{j} \delta \mathbf{A} dV, \quad (13)$$

определяющей изменение энергии распределенного в пространстве тока при варьировании векторного потенциала. Применим ее к среднему значению гамильтониана (2) со спиновой добавкой

$$\bar{\mathcal{H}} = \int \psi_{\alpha, \sigma}^* \left[\frac{1}{2} \sum_{i, k} K_i K_k m_{ik}^{-1} + eEx + \mu_0(\sigma \mathbf{H}) \right] \psi_{\alpha, \sigma} dV. \quad (14)$$

После интегрирования по частям

$$\begin{aligned} \delta \bar{\mathcal{H}} = & - \frac{ie}{2c} \int \sum_i \delta A_i \sum_k m_{ik}^{-1} \left(\psi_{\alpha, \sigma}^* \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_{\alpha, \sigma} - \psi_{\alpha, \sigma} \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_{\alpha, \sigma}^* \right) dV + \\ & + \left(\frac{e}{c} \right)^2 \int \sum_i \delta A_i \sum_k A_k m_{ik}^{-1} \psi_{\alpha, \sigma}^* \psi_{\alpha, \sigma} dV - \\ & - \mu_0 \int \delta \mathbf{A} \text{rot} (\psi_{\alpha, \sigma}^* \sigma \psi_{\alpha, \sigma}) dV. \end{aligned} \quad (15)$$

Сравнивая с (13), имеем

$$\begin{aligned} j_i = & \frac{ie}{2} \sum_k m_{ik}^{-1} \left(\psi_{\alpha, \sigma}^* \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_{\alpha, \sigma} - \psi_{\alpha, \sigma} \frac{\partial}{\partial x_k} \psi_{\alpha, \sigma}^* \right) - \\ & - \frac{e^2}{c} \sum_k m_{ik}^{-1} A_k \psi_{\alpha, \sigma}^* \psi_{\alpha, \sigma} - \frac{ge}{m_0} \text{rot}_i (\psi_{\alpha, \sigma}^* \sigma \psi_{\alpha, \sigma}). \end{aligned} \quad (16)$$

Вычисление плотности тока обычным методом в нашем случае приводит к тому же результату. Подставляя в (16) выражения (3)—(5), (10) и (12), получим для составляющей тока j_y

$$j_y = -e\omega(x - x_0) \frac{m_{xx}}{m^*} \varphi_n^2 + \frac{eg}{m_0} \frac{d}{dx} \varphi_n^2 + \frac{ecE}{H} \varphi_n^2. \quad (17)$$

где $K_\alpha = \hat{P}_\alpha + \frac{e}{c} A_\alpha$ — оператор обобщенного импульса, $\hat{P}_\alpha = -i \frac{\partial}{\partial x_\alpha}$ — оператор импульса; $\mathbf{A}$ — векторный потенциал — возьмем в виде функции, зависящей только от x ,

$$\mathbf{A} = \{a + bx, Hx, 0\}, \quad (3)$$

где a и b — произвольные пока постоянные. Теперь переменные в (2) разделяются и

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp[i(p_y y + p_z z)] \varphi(x - x_0),$$

где x_0 — произвольная постоянная. Функция $\varphi(x - x_0)$ удовлетворяет уравнению (2) после замены операторов $\hat{P}_y$ и $\hat{P}_z$ на их собственные значения p_y и p_z соответственно. Если выбрать

$$\left. \begin{aligned} a &= -\left(\frac{c}{em_{xx}^{-1}}\right)(p_z m_{xx}^{-1} + p_y m_{xy}^{-1}), \\ b &= -\frac{Hm_{xy}^{-1}}{m_{xx}^{-1}}, \\ x_0 &= -\left(\frac{c}{eH}\right) \left[p_y + p_z \frac{m_{xx}^{-1} m_{zy}^{-1} - m_{xz}^{-1} m_{xy}^{-1}}{m_{xx}^{-1} m_{yy}^{-1} - (m_{xy}^{-1})^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{cE}{H} \frac{m_{xx}^{-1}}{m_{xx}^{-1} m_{xy}^{-1} - (m_{yy}^{-1})^2} \right], \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

то уравнение для $\varphi(x - x_0)$ уже не будет содержать операторов $\hat{P}_x$ и $(x\hat{P}_x + \hat{P}_x x)$ и примет вид

$$\frac{1}{2} [\hat{P}_x^2 m_{xx}^{-1} + m_{xx} \omega^2 (x - x_0)^2] \varphi(x - x_0) = \varepsilon' \varphi(x - x_0),$$

т. е. уравнения для осциллятора. Здесь введены обозначения

$$\frac{eH}{m^* c} = \omega, \quad (5)$$

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)^2 = m_{xx}^{-1} m_{yy}^{-1} - (m_{xy}^{-1})^2; \quad (6)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon - \frac{p_z^2}{2m_z} - eEx_0 + \frac{1}{2} m_{xx}^{-1} \left(\frac{eE}{\omega}\right)^2 = \omega \left(n + \frac{1}{2}\right); \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_z (m^*)^2} &= m_{xx}^{-1} m_{yy}^{-1} m_{zz}^{-1} + 2m_{xy}^{-1} m_{xz}^{-1} m_{yz}^{-1} - m_{yy}^{-1} (m_{xz}^{-1})^2 - \\ &\quad - m_{xx}^{-1} (m_{yz}^{-1})^2 - m_{zz}^{-1} (m_{xy}^{-1})^2 = \frac{1}{m_1 m_2 m_3}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\frac{1}{m_i}$ — собственные значения тензора $m_{\alpha\beta}^{-1}$. Непосредственным вычислением (из (6)) можно убедиться, что

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)^2 = \frac{m_1 a_1^2 + m_2 a_2^2 + m_3 a_3^2}{m_1 m_2 m_3}, \quad (9)$$

где a_i — направляющие косинусы магнитного поля относительно главных осей эллипсоида энергии. Следовательно,

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \exp[i(p_y y + p_z z)] \varphi_n(x - x_0), \quad (10)$$

Подставляя в левую часть (24) явное выражение для Ω и сравнивая с (22), получим

$$-\beta_{yx} = \frac{c}{H} S - c \frac{dM}{dT}.$$

Так как $\sigma_{yx} = \frac{ecN}{H}$, то для $\alpha(\mathbf{H})$ опять получаем (1), откуда следует, что $\alpha(\mathbf{H})$ не зависит от ориентации ∇T относительно кристалла (при условии, что $\nabla T \perp \mathbf{H}$). В отличие от полупроводников с простой или непараболической зоной типа InSb это обстоятельство не тривиально, так как в нашем случае энергетический спектр носителей не обладает сферической симметрией.

4. Вычислим энтропию электронов проводимости для полупроводника с многоэллипсоидной зоной. Учитывая, что в невырожденном случае $\exp\left(\frac{\zeta}{kT}\right) \ll 1$, из (23) имеем

$$\Omega = -kT \exp\left(\frac{\zeta}{kT}\right) \sum_{j, \alpha, \sigma} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\alpha\sigma}^j}{kT}\right).$$

Дифференцируем по T

$$ST = NkT - \zeta T + \exp\left(\frac{\zeta}{kT}\right) \sum_{j, \alpha, \sigma} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\alpha\sigma}^j}{kT}\right).$$

Так как

$$N = \exp\left(\frac{\zeta}{kT}\right) \sum_{j, \alpha, \sigma} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\alpha\sigma}^j}{kT}\right) = 2 \operatorname{ch} y_0 \sum_{\alpha, j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\alpha}^j}{kT}\right), \quad (25)$$

где

$$y_0 = \frac{g\omega_0}{kT}, \quad (26)$$

то

$$\begin{aligned} -\frac{S}{eN} = -\frac{k}{e} \left\{ 1 + \left[\sum_{j, \alpha} \varepsilon_{\alpha}^j \exp\left(\frac{-\varepsilon_{\alpha}^j}{kT}\right) \right] \times \right. \\ \left. \times \left[kT \sum_{\alpha, j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{\alpha}^j}{kT}\right) \right]^{-1} - y_0 \operatorname{th} y_0 - \frac{\zeta}{kT} \right\}. \end{aligned} \quad (27)$$

Учитывая, что

$$\sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\alpha}^j}{kT}\right) = 2 \sqrt{m_1 m_2 m_3} \left(\frac{kT}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{y_j}{\operatorname{sh} y_j}, \quad (28)$$

где

$$y_j = \frac{\omega_j}{2kT}, \quad (29)$$

из (1) получим

$$\alpha(\mathbf{H}) = -\frac{k}{e} \left[\frac{3}{2} + \frac{\sum_j \left(\frac{y_j}{\operatorname{sh} y_j}\right) y_j \operatorname{cth} y_j}{\sum_j \frac{y_j}{\operatorname{sh} y_j}} - y_0 \operatorname{th} y_0 - \frac{\zeta}{kT} \right]. \quad (30)$$

Химический потенциал определяется выражением (из (25) и (28))

$$\exp\left(\frac{\zeta}{kT}\right) = \frac{2N}{\sqrt{m_1 m_2 m_3}} \left(\frac{\pi}{2kT}\right)^{3/2} \left[\operatorname{ch} y_0 \sum_j \frac{y_j}{\operatorname{sh} y_j} \right]^{-1}, \quad (31)$$

3. Если ∇T направлен вдоль оси X , то выражения для токов имеют вид

$$\begin{cases} \mathcal{J}_x = \sigma_{xx} E_x^* + \sigma_{xy} E_y^* - \beta_{xx} \nabla_x T, \\ \mathcal{J}_y = \sigma_{yx} E_x^* + \sigma_{yy} E_y^* - \beta_{yx} \nabla_x T, \end{cases} \quad (18)$$

где $\mathbf{E}^* = \nabla \left(\frac{\zeta}{e} - \varphi \right)$ и ζ — химический потенциал. Термоэдс в нулевом приближении по рассеянию равна

$$\alpha(\mathbf{H}) = \frac{E_x^*}{\nabla_x T} \simeq \frac{\beta_{yx}}{\sigma_{yx}}. \quad (19)$$

Вычислим β_{yx} по методу [4]. Полагаем $\mathbf{E} = 0$, $\nabla_x T \neq 0$ и $T = T(x_0)$. Разложим функцию распределения Ферми $f(\varepsilon_{\alpha\sigma}^j)$ в ряд по x_0^j (зависимость ζ от температуры не учитывается, ибо неоднородность, связанная с ней, входит в $\mathbf{E}_x^* = \nabla_x \left(\frac{\zeta}{e} - \varphi \right)$)

$$f(\varepsilon_{\alpha\sigma}^j) = f(\varepsilon_{\alpha\sigma}^j) \Big|_{x_0^j=0} - \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon_{\alpha\sigma}^j - \zeta}{T} x_0^j \nabla_x T. \quad (20)$$

Здесь $\varepsilon_{\alpha\sigma}^j$ — энергия электрона, находящегося в j -м эллипсоиде энергии ($j=1, 2 \dots m$) в состоянии σ , $\alpha = \{n, x_0, p_z\}$

$$\varepsilon_{\alpha\sigma}^j = \omega_j \left(n + \frac{1}{2} \right) + \sigma g \omega_0 + \frac{p_z^2}{2m_x}. \quad (21)$$

Ток от всех электронов

$$\mathcal{J}_y = \sum_{j, \alpha, \sigma} j_y(j, \alpha, \sigma) f(\varepsilon_{\alpha\sigma}^j).$$

Подставляя сюда (16) и (20), суммируя по x_0^j , получим при сравнении с (18)

$$\beta_{yx} = \frac{e}{2\pi^2} \sum_{j, \sigma} \sum_{n=0}^{\infty} \int dp_z \left[\omega_j \left(n + \frac{1}{2} \right) + \sigma g \omega_0 \right] \frac{\varepsilon_{\alpha\sigma}^j - \zeta}{T} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}. \quad (22)$$

С другой стороны, термодинамический потенциал большого канонического множества для электронов проводимости равен [6]

$$\begin{aligned} \Omega &= -kT \sum_{j, \alpha, \sigma} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\zeta - \varepsilon_{\alpha\sigma}^j}{kT} \right) \right] = \\ &= - \frac{kTeH}{2\pi^2 c} \sum_{j, \sigma} \sum_{n=0}^{\infty} \int dp_z \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\zeta - \varepsilon_{\alpha\sigma}^j}{kT} \right) \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

Намагниченность M и энтропия S равны

$$M = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{\zeta, T}; \quad S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\zeta, H}.$$

Заметим, что

$$cH \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\Omega}{H} \right)_{\zeta, T} \right]_{\zeta, H} = -c \frac{dM}{dT} + \frac{c}{H} S. \quad (24)$$

а учет спина приводит в $\alpha(\mathbf{H})$ к слагаемому

$$-\frac{k}{e} [\ln(\operatorname{ch} y_0) - y_0 \operatorname{th} y_0].$$

В квадратичном приближении по всем y_j из (30) и (31)

$$\alpha(\mathbf{H}) = -\frac{k}{e} \left[\frac{5}{2} - \frac{\zeta}{kT} \right] - \frac{k}{e} \left[\frac{1}{6m} \sum_{j=1}^m y_j^2 - \frac{y_0^2}{2} \right], \quad (32)$$

где

$$\exp\left(\frac{\zeta}{kT}\right) = \frac{\frac{2N}{m}}{\sqrt{m_1 m_2 m_3}} \left(\frac{\pi}{2kT}\right)^{3/2}. \quad (33)$$

Первая скобка в (32) дает результат, известный из кинетического уравнения для предельного случая сильного поля.

5. Для применения полученных формул к реальным полупроводникам необходимо для каждого j -го эллипсоида выписать a_j^j проекции магнитного поля на его главные оси. Далее из (9), (26), (5) и (29) находят все y_j , фигурирующие в окончательных формулах (30) и (31). Если энергетический спектр кристалла состоит из эллипсоидов вращения, то $m_1 = m_2 = m_{\perp}$; $m_3 \equiv m_{\parallel}$ и в формулах остается только угол между H и осью вращения эллипсоидов ($a_3^j \equiv a_j$)

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_j = \frac{m_{\perp} + (m_{\perp} - m_{\parallel}) a_j^2}{m_{\perp}^2 m_{\parallel}}.$$

Для n -Ge, где эллипсоиды вращения ориентированы по [111], имеем

$$\begin{aligned} \sqrt{3} a_1 &= \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3; & \sqrt{3} a_2 &= -\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3; \\ \sqrt{3} a_3 &= \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3; & \sqrt{3} a_4 &= \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3, \end{aligned}$$

где γ_i — направляющие косинусы H в системе кристалла. Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= y_{\text{Ge}} [(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)^2 (\beta - 1) + 3]^{1/2}; & \beta &= \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}}, \\ y_2 &= y_{\text{Ge}} [(-\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)^2 (\beta - 1) + 3]^{1/2}; & y_{\text{Ge}} &= \frac{eH}{2kTc \sqrt{3m_{\perp} m_{\parallel}}}, \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Подставляя y_j из (34) в (30) и (31), получим термоэдс в n -Ge при произвольном направлении H . Например, для поля по [100]

$$y_j = \frac{eH}{2kTc} \left[\frac{2m_{\perp} + m_{\parallel}}{3m_{\perp}^2 m_{\parallel}} \right]^{1/2} = \tilde{y}$$

и

$$\alpha_{100}(H) = -\frac{k}{e} \left[\frac{3}{2} + \tilde{y} \operatorname{cth} \tilde{y} - y_0 \operatorname{th} y_0 - \frac{\zeta}{kT} \right]. \quad (35)$$

В квазиклассическом приближении (из (32) и (34))

$$\alpha_{\text{кв.}}(\mathbf{H}) = \alpha_{\text{кл.}} - \frac{k}{e} \left[\frac{\tilde{y}^2}{6} - \frac{y_0^2}{2} \right] \quad (36)$$

и $\alpha(\mathbf{H})$ не зависит от ориентации $\mathbf{H}$ относительно кристалла. В n -Si эллипсоиды вращения ориентированы по [100], следовательно,

$$a_j = \gamma_j \quad \text{и} \quad y_j = \frac{eH}{2kTc} \left[\frac{\gamma_j^2 (\beta - 1) + 1}{m_{\perp} m_{\parallel}} \right]^{1/2}, \quad j=1, 2, 3.$$

Для поля, направленного по [111], $y_j = \tilde{y}$ и $\alpha_{111}(H)$ определяется из (36). В кристаллах с более низкой симметрией (например, в Bi_2Te_3 , группа D_{3d}) термоэдс оказывается зависящей от направления магнитного поля уже в квадратичном приближении по y_j .

В заключение пользуюсь случаем выразить глубокую признательность А. И. Ансельму за предоставленную тему и руководство работой.

Литература

- [1] Ю. Н. Образцов. ФТТ, 7, 568, 1965.
- [2] А. И. Ансельм, Ю. Н. Образцов, Р. Г. Тарханян. ФТТ, 6, 3620, 1964.
- [3] Ю. Н. Образцов. ФТТ, 6, 414, 1964.
- [4] А. И. Ансельм, Б. М. Аскеров. ФТТ, 2, 2310, 1960.
- [5] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ФМ, 1963.
- [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая механика. ГИТТЛ, М., 1964.
- [7] Г. И. Гусева. ФММ, 18, 321, 1964.

Ленинградский
государственный университет

Поступило в Редакцию
7 декабря 1964 г.