УДК 537.33

Я.С. Буджак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

КОЕФІЦІЄНТ ЕФЕКТУ ЗЕЄБЕКА ЯК ІНДИКАТОР ВАЖЛИВИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДОМІШКОВИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ

© Буджак Я.С., 2006

Вияснено вплив ефекту екранування домішкових центрів з малими енергіями активації на значення хімічного потенціалу μ^* та значення коефіцієнта ефекту Зеєбека α. Показано, що за відсутності ефектів екранування в домішкових кристалах експериментальні значення коефіцієнта Зеєбека дають можливість розрахувати всі важливі внутрішні характеристики таких кристалів.

The influence of effect of screening of doping centers with small actication energies on chemical potential μ^* and Zeebeck coefficient α is investigated. It is shown that when screening effects are absent in doped crystals, the experimental data of Zeebeck coefficient allows to calculate all important internal characteristics of such crystals.

Вступ

У цій роботі розрахований коефіцієнт ефекту Зеєбека в анізотропних кристалах, в яких носії заряду анізотропно розсіюються на однотипних дефектах кристалічної ґратки, а їх закон дисперсії

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon(p, \vartheta, \varphi) \tag{1}$$

відповідає умовам симетрії кристалічної гратки і в сферичній системі кординат імпульсного простору допускає таке подання:

$$p = \Psi(\vartheta, \varphi) \cdot P(\varepsilon) \tag{2}$$

У цих формулах p – це модуль вектора квазіімпульсу носія заряду, ϑ, φ – кути його напрямку, ε – енергія носія заряду, а $\Psi(\vartheta, \varphi)$ і $P(\varepsilon)$ – розмірні функції кутів нарямку вектора квазіімпульсу та енергії носія заряду. Добуток розмірностей цих функцій має розмірність імпульсу.

Необхідно відмітити, що досить загальною формулою (2) описуються закони дисперсії для великої кількості різноманітних кристалів (але не для всіх), зокрема і для кристалів германію і кремнію n- та p-типу провідності.

За цих умов спостереження кофіцієнт ефекту Зеєбека має таке значення:

$$\alpha = \left(\frac{k}{ze}\right)\left(\frac{\int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) P(\varepsilon)^{2r} \left(\frac{d\varepsilon}{dP}\right)^2 \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) d\varepsilon}{\int_0^\infty P(\varepsilon)^{2r} \left(\frac{d\varepsilon}{dP}\right)^2 \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) d\varepsilon} - \mu^*\right) \tag{3}$$

У цій формулі k – стала Больцмана, e – величина заряду електрона, z – знак носія заряду, f_0 – функція Фермі-Дірака, r – показник розсіювання, який залежить від механізмів розсіювання носіїв зарядів у кристалах (наприклад, r=0, для розсіювання на акустичних фононах кристалічної гратки, r=2, для розсіювання на іонізованих домішках), μ^* –приведений хімічний потенціал.

Формула (3) показує, що за описаних вище умов спостереження коефіцієнт ефекту Зеєбека в домішковій області провідності анізотропних кристалів є скаляр, який залежить від структури енергетичного спектра (2), від механізмів розсіювання та від наведеного хімічного потенціалу μ^*.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Закон дисперсії носіїв зарядів в кристалах та їх механізми розсіювання – це важливі квантово-механічні проблеми фізики твердого тіла, а наведений хімічний потенціал μ^* можна визначити за експериментальними даними коефіцієнта (3), або розрахувати за допомогою рівняння нейтральності, для якого μ^* є його алгебричним коренем. Структура рівняння нейтральності залежить від природи кристала та від природи і концентрації його домішків.

У роботі [1] було показано, що за умов екранування домішків носіями струму, для кристалів n-типу провідності, легованих однотипними донорами і акцепторами з відповідними концентраціями N_d і N_a в інтервалі температури, в якому відсутні власні переходи, рівняння нейтральності має такий вигляд :

$$n(\mu^*,T) = \frac{N_D}{1+2\Phi(y-2)\exp\left(E_{Dt}^* F(y)+\mu^*\right)} - N_A \tag{4}$$

У цьому рівнянні $n(\mu^*,T)$ – концентрація електронів провідності. Вона має таке значення:

$$n(\mu^*,T) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m_c^*}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty P(\varepsilon)^3\left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right)d\varepsilon \tag{5}$$

У цій формулі h – стала Планка, а m_c^* – ефективна маса густини станів. Для закону дисперсії (2) вона дорівнює

$$m_c^* = \left(\frac{1}{4\pi 2^{3/2}}\int \Psi(\vartheta,\varphi)^3 d\Omega\right)^{2/3} \tag{6}$$

Величина $E_D^* = \frac{E_D}{kT}$ – наведена енергія активації донорних домішків, $\Phi(y-2)$ – функція Хевісайда, $F(y)$ – функція екранування, y – параметр екранування, який має таке значення:

$$y = \frac{1}{a_0 e}\sqrt{\frac{kT}{\pi\chi}}\left(\frac{m_c^*}{m_0}\right)\left(\frac{dn}{d\mu^*}\right)^{-1/2} \tag{7}$$

де m_0 – маса вільного електрона, χ – діелектрична стала кристала, a_0 – радіус атома водню.

Функція Хевісайда має такі значення : $\Phi(y-2)=1$ для $y \geq 2$ і $\Phi(y-2)=0$ для $y<2$, а функція екранування $F(y)$ має такі властивості : $F(y)$ <0 для y<2; $F(y)$ =0 для y=2; $F(y)$ $\to 1$ для y>>2. (8)

За умови y>>2 функція екрануваня $F(y)\to 1$, а $\Phi(y-2)=1$, тому рівняння (4) перетворюється в рівняння (9), яке існує за відсутності процесів екранування домішків носіями струму

$$Z(\mu^*,T) = n(\mu^*,T) - \frac{N_D}{1+2\exp\left(E_D^*+\mu^*\right)} + N_A = 0\ , \tag{9}$$

У роботі [1] показано, що умова y >>2 реалізується в легованих кристалах з невиродженими носіями струму, а концентрація легуючих домішків задовольняє таку умову:

$$\left(N_D - N_A\right) << \frac{kT}{4\pi e^2 a_0^2 \chi}\left(\frac{m_n^*}{m_0}\right)^2 = 1.7\cdot 10^{18}\left(\frac{m_n^*}{m_0}\right)^2 \frac{T}{\chi}\left[\frac{cm^{-3}}{K}\right]. \tag{10}$$

Кристали з такими концентраціями легуючих домішків можна називати слабко легованими. У таких кристалах відсутні ефекти екранування домішок носіями струму і існує рівняння нейтральності (9), яке, за умови 10, не допускає виродження газу носіїв струму навіть в сильно легованих кристалах.

У зв'язку з цим нерівність (10) можна називати умовою слабкого легування. Якщо ця умова не виконується, то тоді треба враховувати ефекти екранування.

Якщо y<2 , то $\Phi(y-2)=0$ і тоді рівняння (4) має тривіальний вигляд

$$n(\mu^*,T) = N_D - N_A \tag{11}$$

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Але, як показано в роботі [1], умова y<2 реалізується в кристалах з виродженими носіями струму і концентраціями легуючих домішків , які задовольняють таку нерівність :

$$\left(N_D - N_A\right) > 1.7 \cdot 10^{18} \left(\frac{m_n^*}{m_0}\right)^2 \frac{T}{\chi} \left(\frac{d\ln(n)}{d\mu^*}\right)^{-1} \left[\frac{cm^{-3}}{K}\right] \tag{12}$$

Цю нерівність можна вважати критерієм сильного легування.

Рівняння нейтральності (9) і (11) та їх корені μ^* сильно відрізняються між собою.

Якщо для легованого кристала існує рівняння (9), то графічна залежність від температури кореня цього рівняня – наведеного хімічного потенціалу $\mu^*(T)$, описується кривою з максимумом $\mu_e^*(T_e)$.Значення $\mu_e^*(T_e)$ та температура T_e, за якої хімічний потенціал $\mu^*(T)$ досягає свого максимального значення, визначають із такої системи рівнянь:

$$\begin{cases} Z(\mu^*, T) = 0 \\ \dfrac{dZ(\mu^*, T)}{dT} = 0 \end{cases} \tag{13}$$

Аналіз цієї системи рівнянь показує, що вона завжди має розв'язок, а її корені мають значення μ_e^* та T_e.

Якщо для домішкових кристалів реалізується рівняння нейтральності (11), тобто концентрація легуючих домішків відповідає умові (12), а носії струму вироджені, то застосувавши наближення Зоммерфельда [2] до інтеграла в лівій частині цього рівняння, отримаємо такий загальний алгоритм для розрахунку значення хімічного потенціалу :

$$\int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) d\varepsilon = (N_D - N_A) \tag{14}$$

$$\mu(T) = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6} \frac{(kT)^2}{g(\mu_0)} \frac{dg(\mu_0)}{d\mu_0} \tag{15}$$

У цих формулах μ_0 – рівень Фермі, а $g(\varepsilon) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m_c^*}{h^2}\right)^{3/2} P(\varepsilon)^2 \frac{dP(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ – густина енергетичних рівнів.

Аналіз цих рівнянь показує, що корінь $\mu(T)$ рівняння нейтральності (11) відрізняється від кореня рівняння (9), як за своїми числовими значеннями, так і за характером температурної залежності.

Якщо в напівпровідниковому кристалі за певних умов спостереження існує рівняння (11), то хімічний потенціал $\mu(T)$, як видно із формул (14) та (15), в такому кристалі має максимальне значення при нулі градусів Кельвіна, яке дорівнює рівню Фермі μ_0, і це значення з підвищенням температури монотонно зменшується. Рівень Фермі визначається рівнянням (14) .

Отже, аналітичні властивості хімічного потенціалу за формулою (15) дуже відрізняються від аналітичних властивостей хімічного потенціалу, визначеного за рівнянням (11), який при температурі кристала T_e має максимальне значення. Легко можна показати, що при цій температурі абсолютне значення коефіцієнта ефекту Зеєбека теж має екстремальне (мінімальне) значення. Це дає можливість за експериментальними значеннями цього коефіцієнта розраховувати T_e та μ_e.

Взагалі, якщо для цього кристала відомий закон дисперсії (2) для носіїв струму, які розсіюються на відомих дефектах кристалічної гратки з відомим показником розсіювання r, то за експериментальними значеннями коефіцієнта ефекту Зеєбека α можна розрахувати хімічний потенціал μ^*, а після цього за формулою (5) розрахувати концентрації носіїв струму при відповідних температурах.

Отже, якщо при температурі кристала $T_1 < T_2 < T_3$, хімічний потенціал має значення $\mu_1^*, \mu_2^* \mu_3^*$, а концентрація носіїв струму дорівнює n_1, n_2, n_3, то, розписавши рівняння (9) для цих

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

температур, одержимо систему трьох нелінійних рівнянь для визначення концентрацій легуючих дюмішків N_D, N_A та енергії активації E_D.

Таку систему рівнянь в середовищі MathCAD можна розв'язати за допомогою відповідних вичислювальних блоків. Але для цього необхідно задати початкові значення для всіх трьох невідомих, які не повинні дуже відрізнятися від своїх точних значень. А це зробити досить важко. Тому за допомогою цієї системи рівнянь легко можна обгрунтувати одне нелінійне рівняння для визначення E_D і систему двох лінійних рівнянь для визначення N_D та N_A. Ці рівняння мають такий вигляд:

$$\frac{n_3 - n_1}{n_3 - n_2} - \frac{f(E_D)_3 - f(E_D)_1}{f(E_D)_3 - f(E_D)_2} = 0 \tag{16}$$

$$\begin{cases} N_D f(E_D)_1 - N_A = n_1 \\ N_D f(E_D)_2 - N_A = n_2 \end{cases} \tag{17}$$

У цих рівняннях для зручності записів використано таке позначення:

$$f(E_D)_i = \frac{1}{1 + 2\exp\left(\frac{E_D}{kTi} + \mu^*_i\right)} \tag{18}$$

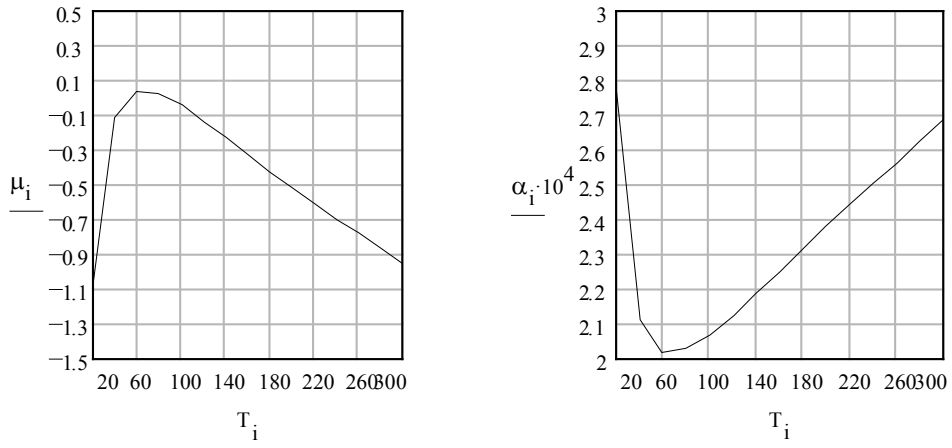
У середовищі MathCAD величину E_D легко можна визначити з рівняння (16) за допомогою вичислювальних блоків для нелінійних алгебричних рівнянь, а після цього система рівнянь (17) стає лінійною, за допомогою якої вичислювальними блоками для лінійних систем рівнянь легко визначити значеня концентрацій домішків N_D та N_A.

Застосуємо окремі висновки наведеної теорії до селенистого свинцю, в якому закон дисперсії (2) описується такою формулою:

$$p = \Psi(\vartheta, \varphi) \cdot P(\varepsilon) = \sqrt{2m} \cdot \sqrt{\varepsilon(1 + \varepsilon / E_g)} \tag{19}$$

У цій формулі $m = 0.31 m_0 -$ параметр ефективної маси електрона або дірки, $E_g = 0.17 eV -$ ширина забороненої зони кристала. Отже , згідно з формулою (2) маємо, що $\Psi(\vartheta, \varphi) = \sqrt{2m}$, а функція $P(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon(1 + \varepsilon / E_g)}$.

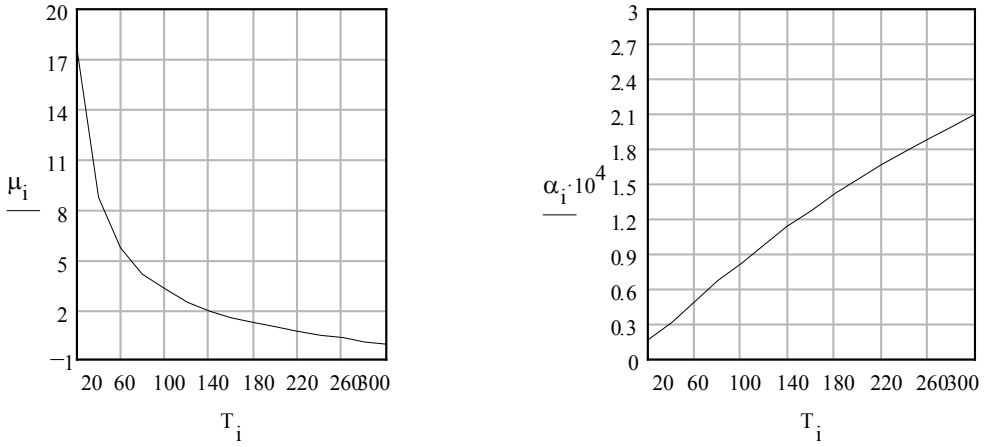
Діелектрична стала селенистого свинцю дорівнює $\chi = 250$, а модельний кристал легований донорними домішками з концентрацією $N_D = 5.37 \cdot 18^{18} cm^{-3}$ і енергією активації $E_D \approx 0.01 eV$.



а) *б)*

Рис. 1. Залежність хімічного потенціалу (а) та коефіцієнта Зеєбека (б) від температури в селенистому свинці без урахування процесів екранування домішків носіями струму

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua



а) *б)*

Рис. 2. Залежність хімічного потенціалу (а) та коефіцієнта Зеєбека (б) від температури в селенистому свинці з урахуванням процесів екранування домішків носіями струму

Результати проведених розрахунків у цій роботі показані на рис. 2. Вони показують, що процеси екранування домішків у кристалах носіями струму мають дуже великий вплив на їх властивості.

Висновки

Показано, що за допомогою трьох вимірювань коефіцієнта ефекту Зеєбека α при різних температурах $T1 < T2 < T3$, можна визначитити важливі внутрішні параметри кристала N_D, N_A та E_D, які визначають природу його макроскопічних властивостей. Крім того показано, що процеси екранування домішків в кристалах носіями струму значно впливають на ці властивості.

1. Буджак Я.С. Ефекти екранування в легованих кристалах. // Електроніка. Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". №513 (2004). – С. 112–117.

2. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua