

Я.С. Буджак

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки

## КОЕФІЦІЄНТ ЕФЕКТУ ЗЕСБЕКА ТА ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ В PbSe В УМОВАХ ЕКРАНУВАННЯ ДОМІШКІВ

© Буджак Я.С., 2005

Вияснено вплив ефекту екранування домішкових центрів з малими енергіями активації на значення приведенного хімічного потенціалу  $\mu^*$  та значення коефіцієнта ефекту Зесбека  $\alpha$ . Показано, що за наявності ефекту екранування в кристалах за певних умов можна спостерігати немонотонну залежність  $\alpha$  від температури. Це пов'язано з відомою в літературі залежністю енергії іонізації домішків від концентрації носіїв зарядів. У роботі дані аналітичні висновки і числові оцінки впливу цієї залежності на коефіцієнти  $\alpha$  та  $\mu^*$ .

The influence of effect of screening of doping centers with small activation energies on chemical potential  $\mu^*$  and Zeebeck coefficient  $\alpha$  is investigated. It is shown that screening effect in crystal at defined conditions can lead non-monothonic dependence of  $\alpha$  on temperature. It is caused by dependence of doping ionization on carrier concentration. The analytical conclusions and numerical estimation is considered at the paper.

### Вступ

Розраховано хімічний потенціал  $\mu^*$  та коефіцієнт ефекту Зесбека в анізотропних кристалах, в яких носії заряду анізотропно розсіюються на однотипних дефектах кристалічної ґратки, а їх закон дисперсії

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

відповідає умовам симетрії кристалічної ґратки і в сферичній системі координат імпульсного простору допускає таке зображення:

$$p = \Psi(\vartheta, \varphi) \cdot P(\varepsilon) \quad (2)$$

У цих формулах  $p$  – модуль вектора квазіімпульсу носія заряду,  $\vartheta, \varphi$  – кути його напрямку,  $\varepsilon$  – енергія носія заряду, а  $\Psi(\vartheta, \varphi)$  і  $P(\varepsilon)$  – розмірні функції кутів напрямку 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 коефіцієнт ефекту Зесбека має таке значення:

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

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 ґратки,  $r=2$ , для розсіювання на іонізованих домішках),  $\mu^*$  – приведений хімічний потенціал.

Формула (3) показує, що за описаних вище умов спостереження коефіцієнт ефекту Зеебека в домішкочивій області провідності анізотропних кристалів є скаляр, який залежить від структури енергетичного спектра (2), від механізмів розсіювання та від приведеного хімічного потенціалу  $\mu^*$ .

Закон дисперсії носіїв зарядів в кристалах та їх механізми розсіювання – це важливі квантово-механічні проблеми фізики твердого тіла, а приведений хімічний потенціал  $\mu^*$  є коренем рівняння нейтральності, структура якого залежить від природи кристала та від природи і концентрації його домішків.

Для кристалів  $n$ -типу провідності, легованих одностипними донорами і акцепторами з відповідними концентраціями  $N_d$  і  $N_a$  в інтервалі температури, в якому відсутні власні переходи, рівняння нейтральності має такий вигляд:

$$Z(\mu^*, T) = n(\mu^*, T) - \frac{N_D}{1 + 2 \exp(E_D^* + \mu^*)} + N_A = 0, \quad (4)$$

де  $E_D^* = \frac{E_D}{kT}$  – приведена енергія активації донорних домішків,  $n(\mu^*, T)$  – концентрація електронів провідності. Вона має таке значення:

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

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

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

У роботах [1,2] показано, що в кристалах з високою концентрацією домішків з мілкими енергетичними рівнями відбувається екранування, а енергію активації цих домішків описують такою формулою:

$$E_{D_i} = E_D F(y) \quad (7)$$

У цій формулі  $F(y)$  – відома функція екранування,  $y$  – параметр екранування, який має таке значення:

$$y = \frac{1}{a_0 e} \sqrt{\frac{kT}{\pi \chi}} \left( \frac{m_c^*}{m_0} \right) \left( \frac{dn}{d\mu^*} \right)^{-1/2} \quad (8)$$

де  $m_0$  – маса вільного електрона,  $\chi$  – діелектрична постійна кристала,  $a_0$  – радіус атома водню.

Функція екранування  $F(y)$  має такі властивості:  $F(y) < 0$  для  $y < 2$ ;  $F(y) = 0$  для  $y = 2$ ;  $F(y) \rightarrow 1$  для  $y \gg 2$ .

У роботі [2] показано, що в умовах екранування рівняння нейтральності (4) набуває такого вигляду:

$$n(\mu^*, T) = \frac{N_D}{1 + 2\Phi(y-2)\exp(E_{Dc}^* F(y) + \mu^*)} - N_A \quad (9)$$

де  $\Phi(y-2)$  – функція Хевісайда, яка має такі значення:  $\Phi(y-2) = 1$  для  $y \geq 2$  і  $\Phi(y-2) = 0$  для  $y < 2$ .

За умови  $y \gg 2$  функція екранування  $F(x, y) \rightarrow 1$ , а  $\Phi(y-2) = 1$ , тому рівняння (9) перетворюється в рівняння (4), яке існує за відсутності екранування.

Отже, значення  $y \gg 2$  можна вважати умовою відсутності процесів екранування в легованих кристалах. Легко можна показати, що ця умова реалізується в кристалах з невиродженими носіями струму, а концентрація легуючих домішків задовольняє таку умову:

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

Кристали з такими концентраціями легуючих домішків можна називати слабо легованими. У таких кристалах відсутні ефекти екранування домішок носіями струму і існує рівняння нейтральності (4), яке не допускає сильного виродження газу носіїв зарядів, навіть, в сильно легованих кристалах, а нерівність (10) можна називати умовою слабого легування. Якщо ця умова не виконується, то тоді треба враховувати ефекти екранування.

Якщо  $y < 2$ , то  $\Phi(y-2) = 0$  і тоді рівняння (9) має тривіальний вигляд

$$n(\mu^*, T) = N_D - N_A \quad (11)$$

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

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

Цю нерівність можна вважати критерієм сильного легування.

Рівняння нейтральності (4) і (11) та їх корені  $\mu^*$  сильно відрізняються між собою.

Якщо для легованого кристала існує рівняння (4), то графічна залежність від температури кореня цього рівняння, приведенного 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, визначаються із такої системи рівнянь:

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

Аналіз цієї системи рівнянь показує, що вона завжди має розв'язок, а її корені мають значення  $\mu_e^*$  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 [3] до інтеграла в лівій частині цього рівняння, отримаємо такий загальний алгоритм для розрахунку значення хімічного потенціалу:

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

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

У цих формулах  $\mu_0$  – 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 (4) 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  $\mu_0$ . Рівень Фермі визначається рівнянням (14).

Якщо для кристала реалізується рівняння (4), то приведений хімічний потенціал у домішковій області провідності має в своїй температурній залежності максимум, який показує, що газ носіїв зарядів далекий від сильного виродження ( $\mu^* < +4$ ) навіть за умови, що кристал сильно легований.

### Висновки

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

$$p = \Psi(\vartheta, \varphi) \cdot P(\varepsilon) = \sqrt{2m} \cdot \sqrt{\varepsilon(1 + \varepsilon/E_g)} \quad (16)$$

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

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

Результати здійснених розрахунків у роботі показані на рис. 1а, б та 2а, б. Вони показують, що процеси екранування домішків в кристалах носіями струму дуже впливають на їх властивості.

$$N_D = 5.37 \cdot 10^{18}$$

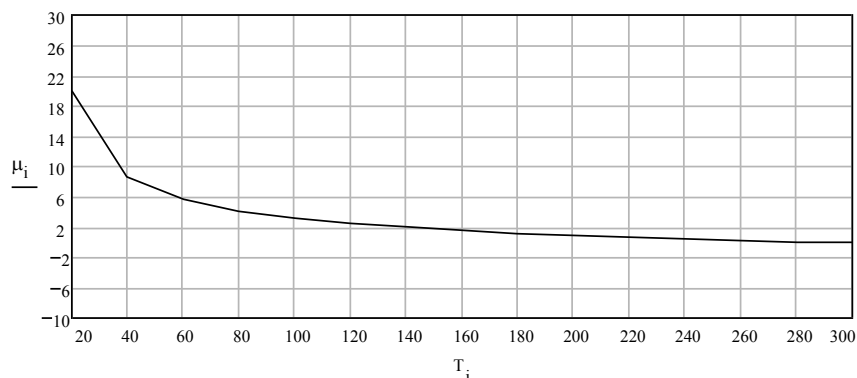


Рис.1а-залежність приведенного хімічного потенціалу від температури в умовах екранування домішків носіями струму.

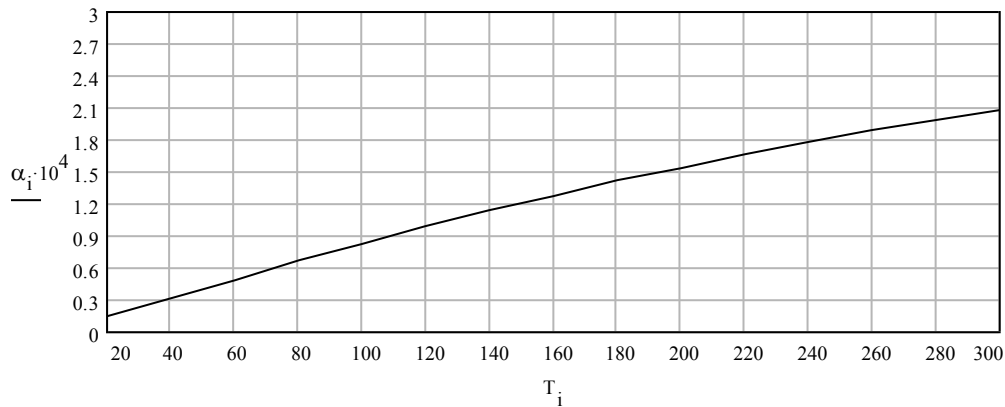


Рис.1б-залежність коефіцієнта Зеебека від температури в умовах екранування домішків носіями струму.

Ці розрахунки показують, що сильно леговані кристали селенистого свинцю без врахування умов екранування домішків далекі від сильного виродження і вони зберігають важливі характерні ознаки напівпровідникових кристалів (рис. 2а, б). Експериментальні дослідження спростовують такі розрахунки і показують, що сильно леговані кристали мають металічні властивості, які добре описуються графіками на рис. 1а, б.

1. Буджак Я.С., Дружинін А.О. *Питомий опір кремнію р-типу провідності в умовах екранування домішкових центрів.* //1-ша Українська наук. конф. з фізики напівпровідників. Україна, Одеса, 10–14 вересня 2002 р. Тез. доп. Т.1. Одеса: Астропринт. 2002.

2. Буджак Я.С. *Ефекти екранування в легованих кристалах.* // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Електроніка. 2004. – №513. – с.112–117.

3. Жирифалько Л. *Статистическая физика твердого тела.* – М.: Мир. 1975.