

Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов SmS

© В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.Kaminski@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 2000 г.)

На основании экспериментальных данных по изменению концентрации электронов проводимости при повышении температуры и теоретического рассмотрения ситуации в рамках модели мелкого примесного уровня показано, что в основе возникновения эффекта генерации электродвижущей силы в монокристаллах полупроводникового сульфида самария лежит накопление критической концентрации свободных электронов, приводящей к экранированию кулоновского потенциала примесных ионов Sm^{2+} , ответственных за образование в запрещенной зоне донорных уровней с энергией активации 0.045 eV.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 00-02-16947.

В [1] был обнаружен и исследован эффект генерации электродвижущей силы (ЭДС) при нагревании полупроводникового материала в условиях отсутствия внешних градиентов температуры. Эксперименты проводились на монокристаллах сульфида самария (SmS). Эффект объяснялся нами с привлечением модельных представлений о механизме фазового перехода полупроводник–металл, возникающего в SmS под действием всестороннего сжатия [2]. Предполагалось, что под действием нагрева в зоне проводимости накапливается некоторая критическая концентрация электронов, приводящая к экранировке электрического потенциала ионов Sm^{2+} , находящихся в междоузлиях кристаллической решетки SmS. Эти ионы ответственны за наличие примесных донорных уровней, отстоящих на $E_i \sim 0.045$ eV от дна зоны проводимости. В результате экранировки электроны с уровней E_i делокализуются ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$). Поскольку концентрация примесных междоузельных ионов Sm^{2+} не одинакова по объему образца, этот коллективный эффект происходит не одновременно по всему образцу. Возникающий при этом градиент концентрации свободных электронов приводит к появлению ЭДС. Следует, однако, заметить, что прямых исследований поведения концентрации электронов проводимости в температурной области возникновения эффекта генерации ЭДС (375–500 К) в [1] не проводилось. Не проводились они и в [2]. Целью настоящей работы являются восполнение этого пробела и возможное уточнение предлагаемой в [1] модели.

Температурная зависимость концентрации электронов проводимости n была получена из измерений коэффициента Холла R_H , проведенных в температурном интервале 290–475 К. Измерения проводились на монокристаллическом образце SmS размером $6 \times 9 \times 0.13$ mm, выколотом по плоскостям спайности $\{100\}$. При $T = 290$ К образец имел типичные для SmS электрические параметры: $n = 1.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и удельное электросопротивление $0.03 \Omega \cdot \text{cm}$. Как показано в [3], при таких

параметрах в SmS Холл-фактор отличается от единицы не более чем на 4%, и поэтому дрейфовая подвижность и истинная концентрация носителей заряда примерно равны холловским. Измерения проводились на постоянном токе в постоянном магнитном поле напряженностью $1.3 \cdot 10^6$ A/m. При определении R_H учитывалась поправка на соотношение геометрических размеров образца.

На рис. 1 представлена температурная зависимость R_H . При $T = 290$ –400 К зависимость носит активационный характер с энергией активации 0.046 eV, что хорошо согласуется с таковой для мелких примесных донорных уровней E_i . При $T > 400$ К наблюдается резкое уменьшение R_H , соответствующее увеличению n (рис. 2). При этих же температурах в монокристаллах SmS наблюдается возникновение генерации ЭДС. На рис. 2 приведены данные из [4] и результаты настоящей работы, полученные по аналогичной методике. По всей видимости, поведение температурной зависимости концентрации электронов проводимости может отражать

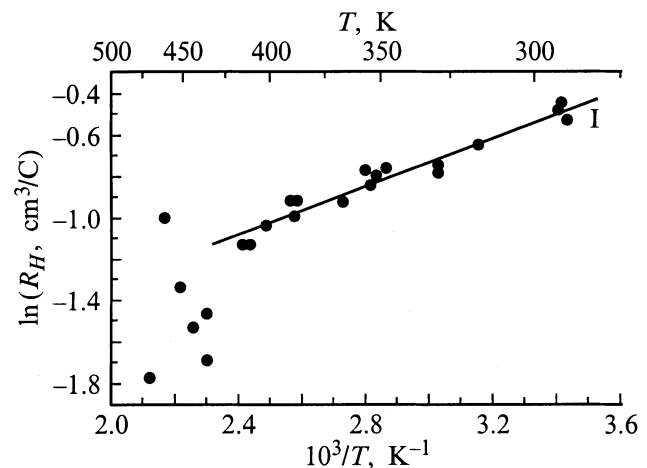


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла монокристалла SmS. Прямая I соответствует энергии активации электронов проводимости 0.046 eV.

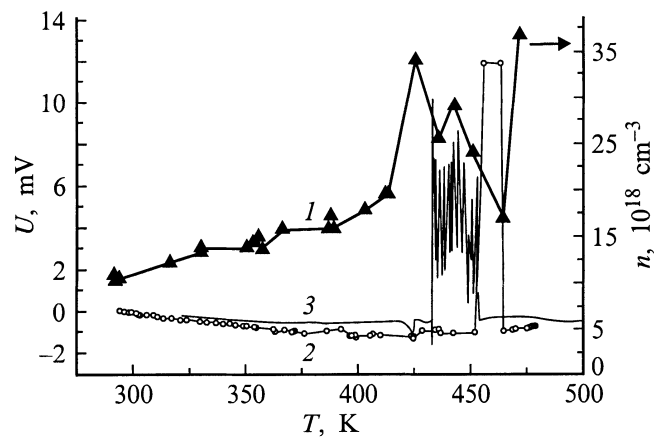


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации электронов проводимости в монокристалле SmS (1) и температурные зависимости ЭДС, возникающей при нагревании монокристаллов SmS, полученные в настоящей работе (2) и в [4] (3).

следующую ситуацию. При $T = 290\text{--}400$ К увеличение n с температурой происходит главным образом за счет активации электронов с уровней E_i . При $T \sim 400$ К величина n становится достаточной для того, чтобы при дальнейшем увеличении T и n в отдельных областях образца происходила полная делокализация электронов с уровней E_i из-за экранировки электрического потенциала этих примесей. Исходя из достигнутых при $T > 400$ К значений n представляется возможным оценить размеры областей полной делокализации электронов с уровней E_i . Согласно [5], концентрация этих уровней $N_i = (2 \pm 1) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Максимальное достигнутое значение $n = 3.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Отсюда следует, что объем указанных областей в нашем эксперименте мог составлять 10–40% объема образца.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с расчетной оценкой температуры образца, при которой должна происходить делокализация электронов с примесных уровней E_i . Эта температура должна соответствовать ситуации, когда электрический потенциал хотя бы некоторых из междоузельных ионов самария оказывается заэкранированным электронами проводимости.

Характерный размер области локализации валентного электрона на мелком донорном уровне E_i определяется эффективным боровским радиусом

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}, \quad (1)$$

где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость SmS, равная 18 [6], $m^* \sim m_0$ — эффективная масса электрона, e — его заряд. Получающаяся при этом энергия основного состояния примеси $E_i = -e^4 m^* / (2\varepsilon_0^2 \hbar^2) = -0.042 \text{ eV}$ хорошо согласуется с экспериментальной величиной. Последнее свидетельствует о том, что в нашем случае применимы теоретические представления о мелких примесных уровнях [7].

Следует отметить, что в действительности радиус области локализации валентного электрона примеси может быть несколько выше a_B при наличии достаточно большого количества электронов в зоне проводимости.

С другой стороны, кулоновский потенциал примесного иона подвержен электронному экранированию свободными носителями. Пространственная область, в которой валентный электрон еще находится под влиянием потенциала примеси, определяется дебаевским радиусом экранирования a_D . Дебаевский радиус экранирования, приводящего к зависимости потенциала примеси типа $\varphi = e \exp(-r/a_D) / (\varepsilon_0 r)$ аналогично случаю рассеяния электронов на заряженной примеси для произвольного вырождения, имеет вид [8]

$$a_D = \left[\frac{4\sqrt{2}e^2 m^{*3/2} (k_0 T)^{1/2}}{\pi \varepsilon_0 \hbar^3} F_{1/2}(\mu) \right]^{-1/2}, \quad (2)$$

где $F_{1/2}(\mu) = \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial x) x^{1/2} dx$, $f_0(x, \mu) = [1 + \exp(x - \mu)]^{-1}$ — интеграл Ферми, μ — приведенный химический потенциал. Для расчетной оценки величины a_D при различных температурах нами были взяты параметры SmS из концентрационной модели пьезосопротивления [5]: $m^* \approx m_0$, $E_i = 0.045 \text{ eV}$, концентрация этих примесей $N_i = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, глубина залегания $4f$ -уровней ионов самария $E_f = 0.23 \text{ eV}$, их концентрация $N_f = 1.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 3 приведена зависимость a_D от температуры, полученная в результате численного расчета по (2). Здесь же показано значение a_B , рассчитанное по (1). Величины a_B и a_D становятся равными при $T \approx 420$ К. Это означает, что при $T \geq 420$ К можно ожидать делокализации электронов с уровней E_i и как следствие возникновения генерации ЭДС. Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментальными данными рис. 1, 2.

Таким образом, в настоящей работе показано, что возникновение генерации при нагревании монокристал-

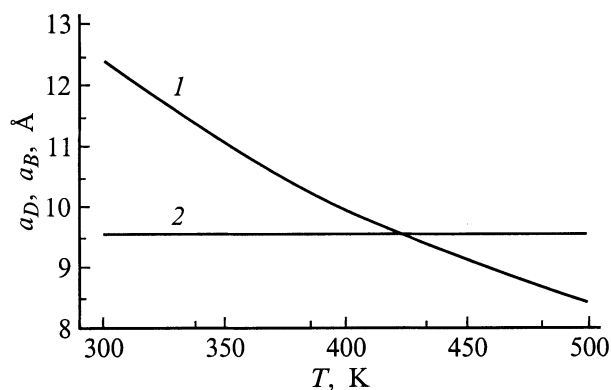


Рис. 3. Сравнение величин дебаевского радиуса экранирования при различных температурах (1), рассчитанных для примесных ионов Sm^{2+} в SmS, с величиной боровского радиуса (2) этих же примесей.

лов SmS в условиях отсутствия градиентов температуры обязано своим происхождением экранированию электрического потенциала междоузельных ионов Sm^{2+} электронами проводимости.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, 3, 39 (2001).
- [2] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 12, 3568 (1980).
- [3] В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, Л.Н. Васильев, Ю.Н. Харченко, И.А. Смирнов. ФТТ **27**, 1, 77 (1985).
- [4] М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ЖТФ **70**, 5, 136 (2000).
- [5] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский. ФТТ **36**, 4, 1172 (1994).
- [6] V. Zelezny, J. Petzelt, V.V. Kaminski, M.V. Romanova, A.V. Golubkov. Solid State Commun. **72**, 1, 43 (1989).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [8] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978).