

Решеточная модель термоэдс при прыжковой проводимости: применение к нейтронно-легированному кристаллическому германию

© Н.А. Поклонский, С.Ю. Лопатин

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2001 г.)

Для описания прыжковой термоэдс развита модель, по которой в кристаллической матрице основная и компенсирующая примеси совместно образуют простую кубическую решетку. Дан расчет термоэдс в режиме прыжков дырок (электронов) по водородоподобным примесям с учетом их возбужденных состояний. Результаты расчетов сравниваются с известными экспериментальными данными по низкотемпературной термоэдс Ge:Ga и теплоемкости Si:P на диэлектрической стороне перехода изолятор–металл.

Дифференциальная термоэдс α равна отношению разности потенциалов к разности температур двух "точек" полупроводникового образца при измерении в режиме холостого хода. Если более низкой температуре соответствует более высокий электрический потенциал, то $\alpha > 0$. При этом в режиме короткого замыкания термоэлектрический ток внутри полупроводника направлен от горячей точки к холодной, т.е. обусловлен миграцией положительно заряженных частиц [1–4].

Термоэдс, обусловленная прыжковым переносом электронов (дырок) по водородоподобным примесям в ковалентных кристаллических полупроводниках [5–9], исследована в меньшей степени, чем случай прыжкового движения поляронов малого радиуса в решетке ионных кристаллов и стекол, содержащих ионы переходных металлов [10–14]. Это отчасти обусловлено тем, что в кристаллических полупроводниках прыжковая проводимость по мелким примесям (Ge:Ga) наблюдается при гелиевых температурах [8], и только по глубоким примесям (InP:Mn) — в области температур жидкого азота [15].

Если узел кристаллической решетки ионного кристалла может быть занят лишь одним электроном, то термоэдс при прыжковом переносе поляронов малого радиуса равна [10,11]

$$\alpha_{pol} = -\frac{k_B}{q} \left\{ \ln \left(\beta \frac{1-C}{C} \right) + \frac{S_i^*}{k_B} \right\} = -\frac{1}{q} (S_c^* + S_i^*), \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, q — модуль заряда электрона, $C = n_p/N_s$ — отношение числа поляронов n_p к числу узлов решетки N_s в единице объема, S_i^* — колебательная энтропия, соответствующая ионам, окружающим полярон (узел кристаллической решетки с захваченным электроном), β — фактор вырождения, включающий как орбитальное, так и спиновое вырождение полярона, $S_c^* = k_B \ln[\beta(1-C)/C]$ — конфигурационная энтропия, $S_i^* + S_c^*$ — энтропия, переносимая одним поляроном.

Заметим, что выражение (1) в целом описывает экспериментальные данные по термоэдс поляронов в стеклах [13] при не слишком низких температурах. Далее (1) используется только для построения аналогии между

термоэдс поляронов и термоэдс при прыжках носителей заряда по примесям в ковалентных полупроводниках, когда тепловая энергия $k_B T$ больше ширины примесной зоны W .

Во многих случаях можно констатировать подобие моделей, описывающих некогерентные прыжки поляронов малого радиуса по узлам решетки ионных кристаллов и прыжки по примесям (точечным дефектам решетки) электронов и дырок в ковалентных кристаллах. Так, в работах [10,11] указывается, что некогерентная миграция поляронов малого радиуса по узлам кристаллической решетки требует "приготовления" барьера для прыжка, т.е. выравнивания энергий окружающих электрон атомных конфигураций на двух узлах решетки. Подобное предположение положено в основу расчета [16] прыжковой электропроводности по водородоподобным примесям, формирующим простую кубическую решетку в температурно-однородном (изотермическом) кристалле.

Цель работы — применить модель прыжкового переноса электронов (дырок) по узлам примесной решетки [16] к случаю наличия градиента температуры с учетом возбужденных состояний и конечной степени компенсации примесной зоны в кристаллических ковалентных полупроводниках.

1. Прыжковый ток при наличии градиента температуры

Для определенности рассмотрим случай прыжков дырок между водородоподобными акцепторами, находящимися только в зарядовых состояниях (0) и (–1). Компенсирующие доноры полностью ионизованы (находятся в зарядовом состоянии (+1)) и напрямую в прыжковой проводимости не участвуют. Объемную концентрацию основной легирующей примеси обозначим N .

Предположим, что акцепторы с концентрацией $N = N_0 + N_{-1}$ и доноры с концентрацией KN совместно формируют в кристаллической матрице простую кубическую решетку с периодом трансляции $R_h = [(1+K)N]^{-1/3}$, где $0 < K < 1$ — степень компенсации. При этом акцепторы и доноры занимают

узлы решетки случайным образом. Тогда у каждого примесного атома имеется шесть ближайших соседей (первая координационная сфера примесной решетки). Кристаллическая матрица рассматривается как сплошная среда с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, где ε_0 — электрическая постоянная. Уравнение электронейтральности примесной решетки и матрицы есть $N_{-1} = KN$.

Пусть внешним источником в однородном кристаллическом образце создан градиент температуры, направленный вдоль оси OX (большим x соответствует большая температура). В результате возникает термоэлектрическое поле с напряженностью $E_i = -d\varphi/dx$, где $\varphi(x)$ — электрический потенциал вдоль OX .

Ориентацию системы координат выберем так, что ребро куба элементарной ячейки примесной решетки ориентировано параллельно оси OX , т.е. градиенту температуры. Примем, что прыжки дырок происходят только между ближайшими акцепторами, т.е. длина прыжка дырки с акцептора в зарядовом состоянии (0) на акцептор в зарядовом состоянии (−1) равна R_h .

Средние вероятности того, что в произвольном узле примесной решетки с координатой x находится нейтральный акцептор, а в узле с координатой $(x + R_h)$ — ионизованный акцептор, есть $fN_0(x)/N$ и $fN_{-1}(x+R_h)/N$ соответственно, где $f = 1/(1+K)$ — корреляционный множитель (доля атомов легирующей примеси в узлах примесной решетки). Аналогично, для акцептора в зарядовом состоянии (0) с координатой $(x + R_h)$ вероятность иметь ближайшим соседом с координатой x акцептор в зарядовом состоянии (−1) есть $fN_{-1}(x)/N$. Поверхностные концентрации нейтральных акцепторов на перпендикулярных оси OX плоскостях примесной решетки, проходящих через узлы с координатами x и $(x + R_h)$, суть $R_h N_0(x)$ и $R_h N_0(x + R_h)$.

Под действием градиента температур и возникающего термоэлектрического поля концентрации зарядовых состояний (0) и (−1) акцепторов и частоты прыжков дырок изменяются вдоль оси OX . Разность между средним числом дырок, прыгающих по акцепторам вдоль OX и в противоположном направлении, определяет плотность прыжкового тока $J_{0,-1} = J_h$ как

$$J_h = qR_h f \left[N_0(x) \frac{N_{-1}(x+R_h)}{N} \Gamma(x; x+R_h) - N_0(x+R_h) \frac{N_{-1}(x)}{N} \Gamma(x+R_h; x) \right], \quad (2)$$

где $\Gamma(x; x+R_h)$ и $\Gamma(x+R_h; x)$ — зависящие от координаты x и расстояния R_h между узлами примесной решетки средние частоты прыжков дырок в направлении оси OX и против нее соответственно; $N_0(x) + N_{-1}(x) = N$.

Отметим, что в отсутствие градиента температуры равновесная частота прыжков дырок в одном направлении $\Gamma(x; x+R_h) = \Gamma(x+R_h; x) = \Gamma_h/2$, концентрация нейтральных акцепторов $N_0(x) = N_0(x+R_h)$, так что плотность тока $J_h = 0$.

Для случая слабого термоэлектрического поля имеем

$$N_0(x+R_h) \approx N_0(x) + R_h dN_0(x)/dx,$$

$$N_{-1}(x+R_h) \approx N_{-1}(x) + R_h dN_{-1}(x)/dx,$$

$$\Gamma(x+R_h; x) - \Gamma(x; x+R_h) \approx R_h d\Gamma/dx,$$

так что из (2) в линейном приближении плотность тока дырок, прыгающих с акцепторов в зарядовом состоянии (0) на акцепторы в зарядовом состоянии (−1), есть

$$J_h = qN_h \left[-fR_h^2 \frac{d\Gamma}{dx} - D_h \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{N_0}{N_{-1}} \right) \right], \quad (3)$$

где $N_h(x) = N_0(x)N_{-1}(x)/N$ — эффективная концентрация прыгающих между акцепторами дырок, $D_h = fR_h^2 \Gamma_h/2$ — коэффициент диффузии дырок по примесной решетке; $dJ_h/dx = 0$.

Учтем в (3) то обстоятельство, что частота прыжков дырки Γ и концентрация нейтральных акцепторов $N_0 = N - N_{-1}$ являются функциями электрического потенциала $\varphi(x)$, уровня Ферми $E_F(x)$ и температуры $T(x)$ и только через них зависят от координаты x . В качестве независимых переменных для Γ выберем φ и T , т.е. $\Gamma(\varphi, T)$, а для $N_0 - E_F$ и T , т.е. $N_0(E_F, T)$, так что имеем

$$\frac{d\Gamma}{dx} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right) \frac{d\varphi}{dx} + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) \frac{dT}{dx},$$

$$\frac{dN_0}{dx} = -\frac{dN_{-1}}{dx} = \left(\frac{\partial N_0}{\partial E_F} \right) \frac{dE_F}{dx} + \left(\frac{\partial N_0}{\partial T} \right) \frac{dT}{dx}, \quad (4)$$

где считается, что энергетические барьеры для миграции дырки по акцепторам не зависят от градиента температуры, обуславливающего поток фононов и дырок в кристалле.

Подставляя соотношение (4) в (3), получаем плотность термоэлектрического тока

$$J_h = qN_h M_h \left\{ -\frac{d\varphi}{dx} - \frac{D_h}{M_h} \left(\frac{\partial}{\partial E_F} \ln \frac{N_0}{N_{-1}} \right) \frac{dE_F}{dx} - \frac{D_h}{M_h} \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{N_0}{N_{-1}} + \frac{2}{\Gamma_h} \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right) \frac{dT}{dx} \right\}, \quad (5)$$

где $M_h = fR_h^2 \partial \Gamma / \partial \varphi > 0$ — дрейфовая подвижность прыгающих по акцепторам дырок.

Отметим, что параметры кристалла, примесных атомов и прыгающих дырок, входящие в (5), рассчитываются в предположении локального термодинамического равновесия.

В изотермическом образце ($dT/dx = 0$) при наличии только внешнего электрического поля $E = -d\varphi/dx$ из (5) следует плотность постоянного прыжкового тока дырок по акцепторам [16]

$$J_h = J_{0,-1} = qN_h \left[M_h E - D_h \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{N_0}{N_{-1}} \right) \right] = \sigma_h E - qD_h \frac{dN_0}{dx},$$

где $\sigma_h = qN_h M_h = qK(1-K)NM_h$ — прыжковая электропроводность.

2. Термоэдс прыгающих по водородоподобным акцепторам дырок

Рассмотрим случай относительно слабо легированного полупроводника с классической примесной зоной, т.е. когда энергетический разброс уровней примесей много больше квантового "резонансного" уширения их уровней [6]. Ориентируемся на кристаллический *p*-Ge с концентрацией атомов галлия $N = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и степенью их компенсации $K = 0.35$ в интервале температур $T = 0 - 10 \text{ К}$. Для $K = 0.35$ концентрация атомов Ga в германии, соответствующая переходу изолятор–металл, $N_c = 1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [17].

Будем считать, что энергетические уровни акцепторов E_a в запрещенной зоне кристалла имеют нормальную (гауссову) плотность распределения [18]

$$g = \frac{1}{W\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E_a - \bar{E}_a)^2}{2W^2}\right), \quad (6)$$

где $\bar{E}_a > 0$ — средняя энергия термической ионизации нейтрального акцептора, отсчитанная от потолка ν -зоны нелегированного кристалла, W — среднеквадратичная флуктуация энергии ионизации нейтрального акцептора (энергии сродства дырки ν -зоны к отрицательно заряженному акцептору).

Эффективная ширина акцепторной зоны W при учете только чисто кулоновского взаимодействия ионизованного акцептора с ионами в первой и второй координационных сферах примесной решетки по модели [16] равна

$$W = \frac{q^2\sqrt{24}}{4\pi\epsilon} \left(\frac{K}{1+K}\right)^{1/2} [(1+K)N]^{1/3}. \quad (7)$$

Отметим, что если учитывать взаимодействие каждого акцептора в зарядовом состоянии (-1) только с ионами первой координационной сферы простой кубической примесной решетки, W будет в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем по формуле (7).

Рассмотрим вначале термоэдс прыгающих в акцепторной зоне дырок при низких температурах, когда реализуются только основные состояния нейтральных акцепторов, а затем для высоких температур учтем их возбужденные состояния.

1) Уравнение электронейтральности изотермического кристалла с учетом разброса энергий ионизации основных состояний нейтральных акцепторов по (6) имеет вид

$$N_{-1} = N \int_{-\infty}^{+\infty} g f_{-1} dE_a = N \bar{f}_{-1} = N(1 - \bar{f}_0) = KN, \quad (8)$$

где $f_0 = 1 - f_{-1} = 1/\{1 + \beta_a^{-1} \exp[(E_F - E_a)/k_B T]\}$ — вероятность того, что акцептор с энергией ионизации

$E_a > 0$ находится в нейтральном зарядовом состоянии (заполнен дыркой), $E_F > 0$ — уровень Ферми, отсчитанный от потолка ν -зоны (в запрещенной зоне кристалла *p*-типа), β_a — фактор вырождения энергетического уровня ($\beta_a = 4$ для Ge:Ga), $\bar{f}_{-1} = N_{-1}/N = (1 - \bar{f}_0) = K$ — средняя по примесной решетке вероятность того, что наудачу выбранный акцептор ионизован, $k_B T$ — тепловая энергия.

Средняя энергия ионизации нейтрального акцептора \bar{E}_a без учета сдвига и разброса по энергии состояний потолка ν -зоны кристалла есть [19]

$$\bar{E}_a = I_a - \frac{3q^2}{16\pi\epsilon(\lambda + R_h)}, \quad (9)$$

где I_a — энергия ионизации одиночного (изолированного) акцептора, $R_h = [(1+K)N]^{-1/3}$ — минимально возможное расстояние между ионами в примесной решетке, λ — длина (радиус) экранирования электростатического поля иона [20]

$$\lambda^{-2} = \frac{q^2 N}{\epsilon k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} g f_0 f_{-1} dE_a \equiv \frac{q^2 K(1-K)N}{\epsilon \xi_h k_B T}. \quad (10)$$

Согласно [16,20], увеличение параметра

$$\xi_h = \frac{qD_h}{k_B T M_h} = K(1-K) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g f_0 f_{-1} dE_a \right]^{-1} \geq 1 \quad (11)$$

с ростом амплитуды флуктуаций электростатического потенциала W отражает то обстоятельство, что прыжковая подвижность дырок M_h уменьшается сильнее, чем их коэффициент диффузии D_h . Дело в том, что реальная траектория диффундирующей по акцепторам дырки в среднем проходит через более низкие барьеры по сравнению с теми, которые "навязываются" дырке внешним электрическим полем и определяют ее дрейфовую подвижность M_h (ср. с анализом диффузии атомов в неупорядоченных системах [21]).

Далее полагаем, что положение центра акцепторной зоны \bar{E}_a относительно потолка ν -зоны не зависит от температуры и определяется по (9)–(11) для случая широкой акцепторной зоны ($W \gg k_B T$). Тогда квадрат длины экранирования [20] $\lambda^2 = \epsilon W \sqrt{2\pi} \exp(\eta^2)/(q^2 N)$, где η находится из уравнения электронейтральности (8) в виде $2K = 1 + \text{erf}(\eta)$.

Поскольку в теории линейного переноса [1–4] не находящиеся под знаком дифференцирования по x величины считаются равновесными (не зависящими от x), из (8) и (11) следует

$$\frac{D_h}{M_h} \frac{\partial}{\partial E_F} \left(\ln \frac{N_0}{N_{-1}} \right) = -\frac{1}{q}. \quad (12)$$

Тогда выражение (5) с учетом (12) принимает вид

$$J_h = \sigma_h \left\{ \frac{d}{dx} \left(\frac{E_F}{q} - \varphi \right) - \alpha_h \frac{dT}{dx} \right\}, \quad (13)$$

где α_h — дифференциальная термоэдс прыгающих по акцепторам дырок.

Из (13) и (5) с учетом соотношения $\partial N_{-1}/\partial T = -\partial N_0/\partial T$ термоэдс при $J_h = 0$ есть

$$\alpha_h = \frac{d(E_F/q - \varphi)/dx}{dT/dx} = \frac{\xi_h k_B T}{q} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{N_0}{N_{-1}} + \frac{2}{\Gamma_h} \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right\} \\ = \alpha_{h1} + \alpha_{h2}, \quad (14)$$

где $\alpha_{h1} = \frac{\xi_h k_B T}{q N_h} \frac{\partial N_h}{\partial T}$, $\alpha_{h2} = \frac{\xi_h k_B T}{q} \frac{2}{\Gamma_h} \frac{\partial \Gamma}{\partial T}$.

Установим смысл α_{h1} и α_{h2} , т.е. выразим их через равновесные параметры акцепторной зоны и кристаллической матрицы.

Термодинамическое соотношение для дифференциала электрохимического потенциала дырок в акцепторной зоне ($E_F - q\varphi$) при постоянном давлении и $J_h = 0$ имеет вид [12]

$$-dE_F = -S_h dT - q d\varphi, \quad (15)$$

где S_h — энтропия дырки в акцепторной зоне, $E_F > 0$ — уровень Ферми.

Из (15) получаем дифференциальную термоэдс

$$\alpha_h = \frac{1}{q} \frac{d(E_F - q\varphi)}{dT} = \frac{S_c + S_t}{q}, \quad (16)$$

где по аналогии с формулой (1) приходящаяся на одну дырку энтропия S_h равна сумме конфигурационной S_c и тепловой (колебательной) S_t энтропий.

Установим соответствие кинетического и термодинамического подходов к вычислению термоэдс прыгающих по акцепторам дырок α_h , т.е. между формулами (14) и (16).

Первое слагаемое в формуле (14) с учетом (8), (11) и соотношения $\partial f_0/\partial T = (E_F - E_a)f_0 f_{-1}/(k_B T^2)$ равно

$$\alpha_{h1} = \frac{1}{qT} \left[E_F - \frac{\xi_h}{K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} g E_a f_0 f_{-1} dE_a \right] \\ \equiv \frac{1}{qT} (E_F - Q_a), \quad (17)$$

где

$$Q_a = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} g E_a f_0 f_{-1} dE_a}{\int_{-\infty}^{+\infty} g f_0 f_{-1} dE_a}.$$

Для высоких температур ($k_B T \gg W$), когда по (6) плотность распределения энергетических уровней акцепторов $g \rightarrow \delta(E - \bar{E}_a)$ можно аппроксимировать δ -функцией Дирака, $Q_a = \bar{E}_a$. При этом из урав-

нения электронейтральности (8) получаем, что уровень Ферми $E_F = \bar{E}_a - k_B T \ln[(1-K)/(\beta_a K)]$ при $K = 0.35$ и $\beta_a = 4$ с ростом температуры сдвигается в глубь запрещенной зоны. Тогда из (17) следует, что $\alpha_{h1} = (E_F - \bar{E}_a)/(qT) = (k_B/q) \ln[\beta_a K/(1-K)]$, т.е. для узкой акцепторной зоны α_{h1} принимает вид, подобный первой части формулы (1) для термоэдс поляронов малого радиуса.

Для низких температур ($W \gg k_B T$), когда $f_0 f_{-1} \rightarrow k_B T \delta(E_a - E_F + k_B T \ln \beta_a)$, из (17) имеем [19]: $Q_a = E_F - k_B T \ln \beta_a$, так что $\alpha_{h1} = (k_B/q) \ln \beta_a$ при $T \rightarrow 0$.

Итак, по аналогии с формулой (1) из температурного поведения α_{h1} по (17) заключаем, что $q\alpha_{h1} = S_c$. Таким образом, часть α_{h1} термоэдс дырок по (14) определяется конфигурационной энтропией размещения дырок по акцепторам в примесной решетке S_c .

Покажем, что тепловая энтропия S_t , которую из сравнения (16) и (14) можно связать с α_{h2} , определяется приходящейся на одну дырку теплоемкостью C_h акцепторной зоны при постоянном давлении.

Температурная зависимость средней энергии нейтрального акцептора

$$E_h = \frac{1}{1-K} \int_{-\infty}^{+\infty} g E_a f_0 dE_a$$

определяет по (8) теплоемкость (на одну дырку в акцепторной зоне)

$$C_h = -\frac{dE_h}{dT} = \frac{-1}{1-K} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g E_a \frac{\partial f_0}{\partial T} dE_a + \frac{dE_F}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} g E_a \frac{\partial f_0}{\partial E_F} dE_a \right] > 0. \quad (18)$$

Используя соотношение $d\bar{f}_0/dT = \partial \bar{f}_0/\partial T + (\partial \bar{f}_0/\partial E_F)(dE_F/dT) = 0$, из (18) получаем теплоемкость дырки акцепторной зоны

$$C_h = \frac{1}{(1-K)k_B T^2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g E_a^2 f_0 f_{-1} dE_a - \frac{\xi_h}{K(1-K)} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} g E_a f_0 f_{-1} dE_a \right)^2 \right]. \quad (19)$$

Из (19) находим тепловую энтропию дырки S_t и соответствующую ей термоэдс

$$\alpha_{h2} = \frac{S_t}{q} = \frac{1}{q} \int_0^T \frac{C_h}{T_*} dT_*. \quad (20)$$

Для низких температур ($W \gg k_B T$) из (19) следует: $C_h = \gamma T$, где γ — некоторая постоянная. С учетом аппроксимации $C_h = \gamma T$ из (20) получаем: $\alpha_{h2} = C_h/q$.

2) Учтем влияние на величину прыжковой термоэдс возбужденных состояний только нейтральных акцепторов.

Энергия ионизации нейтрального водородоподобного акцептора в l -ом возбужденном состоянии есть E_a/l^2 . Кратность вырождения энергетического уровня E_a/l^2 равна $\beta_a l^2$, где $\beta_a = 4$ — кратность вырождения основного ($l = 1$) уровня энергии E_a акцептора. Вероятность того, что акцептор находится в зарядовом состоянии (0) и возбужденном состоянии $l \leq l_i$, согласно [2,4,6], равна

$$f_0(l) = \frac{\beta_a l^2 \exp[(1-l^2)E_a/l^2 k_B T]}{\beta_a(l_i) + \exp[(E_F - E_a/k_B T)]}, \quad (21)$$

где $\beta_a(l_i) = \beta_a \sum_{l=1}^{l_i} l^2 \exp[(1-l^2)E_a/l^2 k_B T]$ — эффективный фактор вырождения акцепторного уровня E_a .

Отметим, что параметр l_i в (21) выбирается так, чтобы боровский радиус $a_H(l_i) = l_i^2 q^2 / (8\pi\epsilon \bar{E}_a)$ возбужденного состояния дырки на акцепторе не превышал среднего расстояния между атомами легирующей примеси [22]. В дальнейшем при расчетах термоэдс ограничимся лишь основным и тремя возбужденными состояниями ($l_i = 4$), так как уже при $l_i = 5$ боровский радиус больше параметра примесной решетки R_h .

При учете l_i возбужденных состояний по (21) вероятность того, что акцептор не ионизован, равна

$$f_0(l_i) = \sum_{l=1}^{l_i} f_0(l) = \left\{ 1 + [\beta_a(l_i)]^{-1} \times \exp[(E_F - E_a)/k_B T] \right\}^{-1} = 1 - f_{-1}(l_i),$$

и уравнение электронейтральности (8) принимает вид

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} g f_{-1}(l_i) dE_a = \overline{f_{-1}(l_i)} = 1 - \overline{f_0(l_i)}, \quad (22)$$

где уровень Ферми $E_F > 0$ зависит от числа реализующихся возбужденных состояний l_i каждого нейтрального акцептора.

Формула (17) для конфигурационной термоэдс дырок с учетом (22) приобретает вид

$$\alpha_{h1}(l_i) = \frac{1}{qT} \left[E_F(l_i) - \frac{\xi_h(l_i)}{K(1-K)} \times \int_{-\infty}^{+\infty} g E_a f_0(l_i) f_{-1}(l_i) \frac{\gamma_a(l_i)}{\beta_a(l_i)} dE_a \right], \quad (23)$$

где

$$\xi_h(l_i) = K(1-K) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} g f_0(l_i) f_{-1}(l_i) dE_a \right)^{-1},$$

$$\gamma_a(l_i) = \beta_a \sum_{l=1}^{l_i} \exp \left[\frac{(1-l^2)E_a}{l^2 k_B T} \right].$$

Температурная зависимость средней энергии нейтрального акцептора

$$E_h(l_i) = \frac{1}{1-K} \int_{-\infty}^{+\infty} g E_a \sum_{l=1}^{l_i} l^{-2} f_0(l) dE_a = \frac{1}{1-K} \int_{-\infty}^{+\infty} g E_a f_0(l_i) \frac{\gamma_a(l_i)}{\beta_a(l_i)} dE_a$$

определяет теплоемкость на одну дырку в акцепторной зоне

$$C_h(l_i) = -\frac{dE_h(l_i)}{dT} = \frac{-1}{1-K} \int_{-\infty}^{+\infty} g E_a \frac{d}{dT} \left[f_0(l_i) \frac{\gamma_a(l_i)}{\beta_a(l_i)} \right] dE_a > 0, \quad (24)$$

где $dE_F(l_i)/dT = -\partial \overline{f_0(l_i)}/\partial T / (\partial \overline{f_0(l_i)}/\partial E_F)$.

Тогда термоэдс, соответствующая тепловой энтропии с учетом возбужденных состояний нейтральных акцепторов по (21), есть

$$\alpha_{h2}(l_i) = \frac{1}{q} \int_0^T \frac{C_h(l_i)}{T_*} dT_*. \quad (25)$$

При учете только основного состояния нейтрального акцептора ($l_i = 1$) формулы (22)–(25) переходят в (8), (17)–(20).

3. Сравнение расчетов с экспериментальными данными для Ge:Ga

На рис. 1 приведены расчеты температурной зависимости E_F из уравнений электронейтральности (8) и (22), а также теплоемкости C_h по (19) и (24) — без учета и с учетом возбужденных состояний нейтральных акцепторов соответственно. Как видно из рис. 1, влияние возбужденных состояний на положение E_F и значение C_h заметно проявляется лишь при $T > 6$ К для Ge:Ga ($N = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $K = 0.35$).

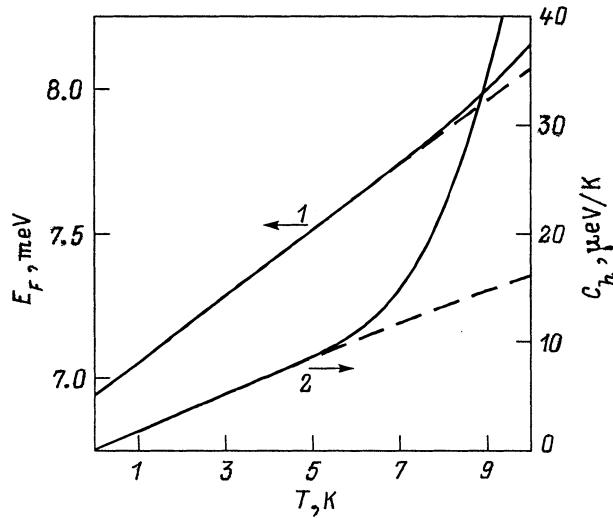


Рис. 1. Температурные зависимости уровня Ферми по (8) и (22) (1), а также теплоемкости на одну дырку (2) в акцепторной зоне Ge:Ga по (19) и (24) с учетом только основного (штриховая линия) и трех возбужденных состояний (сплошная линия) нейтральных атомов галлия в германии для $N = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $K = 0.35$.

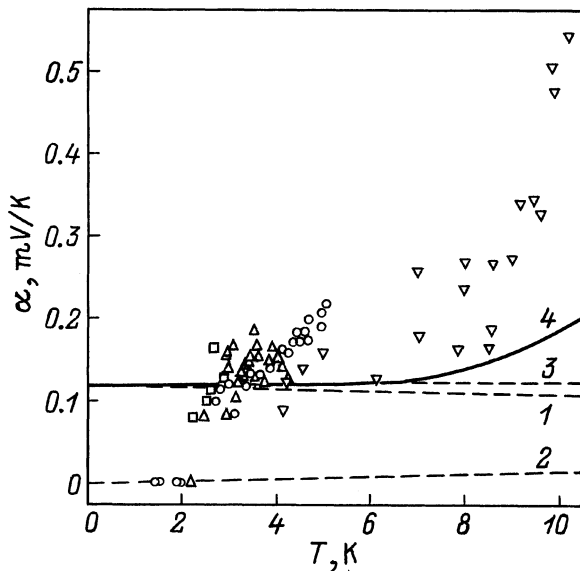


Рис. 2. Рассчитанные по (17), (23) и (20), (25) температурные зависимости прыжковой термоэдс α_h для Ge:Ga ($N = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $K = 0.35$, объем образца $13 \times 2.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$). Кривые 1, 2 и 3 — α_{h1} , α_{h2} и $\alpha_h = \alpha_{h1} + \alpha_{h2}$ соответственно (без учета возбужденных состояний), 4 — α_h с учетом трех возбужденных состояний нейтральных атомов Ga. Точки — экспериментальные значения термоэдс α из [7,8].

Расчет зависимости прыжковой термоэдс α_h от температуры (рис. 2) по (17) и (20), (23) и (25) проведен для Ge:Ga ($\varepsilon_r = 15.4$, $I_a = 11.32 \text{ meV}$ [23]). Из рис. 2 следует, что при учете возбужденных состояний нейтральных акцепторов (подгоночный параметр $l_i = 4$) можно

объяснить увеличение прыжковой термоэдс с ростом температуры. Видно, что основной вклад в прыжковую термоэдс Ge:Ga в исследуемом интервале температур вносит конфигурационная компонента $\alpha_{h1} \gg \alpha_{h2}$.

Резкий рост экспериментальных значений термоэдс α при $T > 9 \text{ K}$ можно связать с появлением дырок в ν -зоне и их увлечением фононами [24].

4. Обсуждение результатов

1) Рассмотрим термоэдс, порождаемую прыжками электронов между водородоподобными донорами с концентрацией $N = N_0 + N_{+1}$ в зарядовых состояниях (0) и (+1), когда полностью ионизованные акцепторы с концентрацией KN являются компенсирующей примесью. Уравнение электронейтральности кристалла без учета возбужденных состояний нейтральных доноров имеет вид

$$N_{+1} = N \int_{-\infty}^{+\infty} g f_{+1} dE_d = N \bar{f}_{+1} = N(1 - \bar{f}_0) = KN,$$

где $1 - f_{+1} = f_0 = \{1 + \beta_d \exp[-(E_F + E_d)/k_B T]\}^{-1}$ — вероятность того, что донор с энергией ионизации $E_d > 0$ находится в нейтральном зарядовом состоянии (заполнен электроном), $E_F < 0$ — уровень Ферми, отсчитанный от дна c -зоны (в запрещенной зоне кристалла n -типа), β_d — фактор вырождения энергетического уровня донора, g — плотность распределения энергетических уровней в донорной зоне — определяется (6), (7).

Плотность термоэлектрического прыжкового тока электронов по донорам, исходя из формул (3) и (13), есть

$$J_{0,+1} = qN_h \left[fR_h^2 \frac{d\Gamma}{dx} + D_h \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{N_0}{N_{+1}} \right) \right] = \sigma_h \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{E_F}{q} - \varphi \right) - \alpha_h \frac{dT}{dx} \right], \quad (26)$$

где $N_h = K(1 - K)N$ — эффективная концентрация прыгающих между донорами в зарядовых состояниях (0) и (+1) электронов с дрейфовой подвижностью $M_h = -fR_h^2 \partial \Gamma / \partial \varphi > 0$ и коэффициентом диффузии $D_h = fR_h^2 \Gamma_h / 2$.

После преобразований, аналогичных (14)–(20), из (26) при $J_{0,+1} = 0$ получаем дифференциальную термоэдс электронов донорной зоны

$$\alpha_h = \alpha_{h1} + \alpha_{h2} = -\frac{\xi_h k_B T}{q} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{N_0}{N_{+1}} + \frac{2}{\Gamma_h} \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right\},$$

где

$$\alpha_{h1} = \frac{1}{qT} \left[E_F + \frac{\xi_h}{K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} gE_d f_0 f_{+1} dE_d \right],$$

$$\alpha_{h2} = \frac{1}{q} \int_0^T \frac{C_h}{T_*} dT_*,$$

$$\xi_h = K(1-K) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} g f_0 f_{+1} dE_d \right)^{-1} \geq 1,$$

$$C_h = \frac{1}{(1-K)k_B T^2} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g E_d^2 f_0 f_{+1} dE_d - \frac{\xi_h}{K(1-K)} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} g E_d f_0 f_{+1} dE_d \right)^2 \right] > 0. \quad (27)$$

Из расчетов по (27) для Si:P ($\epsilon_r = 11.5$, $I_d = 45.59 \text{ meV}$ [23], $\beta_d = 1/2$) следует, что зависимость C_h от T при низких температурах ($W \gg k_B T$) близка к линейной. Например, для $N = 3.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и $K = 0.01$ из (27) имеем $C_h/T \approx 1.4 \mu\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mole}^{-1}$. Это коррелирует с результатами экспериментов [25,26] по электронной теплоемкости образцов Si:P на диэлектрической стороне перехода изолятор–металл ($N < N_c = 3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, см. данные по N_c в [27]).

Расчеты C_h по (27) согласуются также с результатами моделирования [28] методом Монте-Карло тепловых возбуждений электронов внутри донорной зоны полупроводника со степенью компенсации $K = 0.5$. Так, для $N = 3.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при температуре $T \approx 2.6 \text{ K}$ теплоемкость, приходящаяся на один нейтральный донор в Si, по [28] есть $C_h \approx 4 \mu\text{eV/K}$ (ср. рис. 1).

2) Известно [29,30], что в легированном кристаллическом полупроводнике акцепторы одного сорта при низких температурах могут находиться в трех зарядовых состояниях: $+1$, 0 , -1 . Полная концентрация акцепторов равна $N = N_{+1} + N_0 + N_{-1}$, уравнение электронейтральности: $N_{-1} = N_{+1} + KN$, где KN — концентрация компенсирующих акцепторы доноров, полностью находящихся в зарядовом состоянии $(+1)$. Тогда энергетические уровни акцепторов образуют две энергетические полосы¹ A^0 и A^+ в запрещенной зоне [29], так называемую нижнюю (b) и верхнюю (t) зоны Хаббарда. В этом случае наряду с прыжком дырки с акцептора в зарядовом состоянии (0) на (-1) возможен прыжок дырки с акцептора в зарядовом состоянии $(+1)$ на (0) . Плотность тока дырок $J_{+1,0}$ в A^+ -зоне, согласно [31],

в изотермическом образце с напряженностью внешнего электрического поля E принимает вид

$$J_{+1,0} = qN_{+1,0} \left[M_{+1,0} E - D_{+1,0} \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{N_{+1}}{N_0} \right) \right], \quad (28)$$

где $N_{+1,0} = N_{+1}N_0/N$ — концентрация дырок, прыгающих между акцепторами в зарядовых состояниях $(+1)$ и 0 , $M_{+1,0} = fR_h^2 \partial \Gamma_{+1,0} / \partial \varphi > 0$ и $D_{+1,0} = fR_h^2 \Gamma_{ht} / 2$ — дрейфовая подвижность и коэффициент диффузии дырок в A^+ -зоне, $\Gamma_{ht} / 2$ — равновесная частота прыжков дырки в A^+ -зоне в одном направлении оси OX , $f = 1/(1+K)$, $R_h = [(1+K)N]^{-1/3}$.

Без учета возбужденных состояний дырок вероятность того, что акцептор с энергией E_k находится в одном из трех зарядовых состояний $k = -1, 0, +1$, есть [2,32]

$$f_k = \left\{ \sum_{s=-1}^{+1} \frac{\beta_s}{\beta_k} \exp \left[\frac{(k-s)E_F + E_k - E_s}{k_B T} \right] \right\}^{-1}, \quad (29)$$

где $E_{-1} - E_0 = E_b > 0$ и $E_0 - E_{+1} = E_t > 0$ — энергетические уровни акцептора, формирующие A^0 - и A^+ -зоны соответственно, $E_F > 0$ — уровень Ферми в запрещенной зоне кристалла p -типа, $\beta_0/\beta_{-1} = \beta_{+1}/\beta_0 = 4$ — факторы вырождения уровней E_b и E_t для Ge:Ga.

Плотности распределения g_b и g_t уровней E_b и E_t относительно \bar{E}_b и \bar{E}_t , соответствующих центрам A^0 - и A^+ -зон, по аналогии с (6) запишем в виде

$$g_{b(t)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}W_{b(t)}} \exp \left[-\frac{(E_{b(t)} - \bar{E}_{b(t)})^2}{2W_{b(t)}^2} \right], \quad (30)$$

где индекс b обозначает A^0 -зону, индекс t — расположенную ближе к валентной зоне A^+ -зону, $W_b = W_t \geq W$.

Средняя по кристаллу концентрация акцепторов в зарядовом состоянии $k = -1, 0, +1$ с учетом (29), (30) есть

$$N_k = N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_b g_t f_k dE_b dE_t. \quad (31)$$

Действуя по аналогии с выводом (14), с учетом (28)–(31) получаем термоэдс, обусловленную конфигурационной энтропией S_c дырок, прыгающих в A^0 - и A^+ -зонах, в виде

$$\alpha_{b1} = \frac{\xi_b k_B T}{q} \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{N_0}{N_{-1}},$$

$$\alpha_{t1} = \frac{\xi_t k_B T}{q} \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{N_{+1}}{N_0}, \quad (32)$$

где

$$\xi_{b(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_b g_t f_{-1(+1)} dE_b dE_t \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_b g_t f_0 dE_b dE_t$$

$$\times \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_b g_t f_{-1(+1)} f_0 dE_b dE_t \right)^{-1} \geq 1.$$

¹ Отметим, что в слабо компенсированных легированных полупроводниках при прыжковой проводимости одновременно могут проявляться как A^+ -зона, так и возбужденные состояния водородоподобных акцепторов [30].

Для Ge:Ga ($N = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $K = 0.35$) зададимся по [7,8] величиной энергетической щели $\varepsilon_2 = E_b - E_t = 2 \text{ meV}$ между A^0 - или A^+ -зоной. Тогда расчеты по (32) для $W_b = W_t = W$ дают, что при $T \leq 10 \text{ K}$ конфигурационная компонента термоэдс дырок в A^0 -зоне $\alpha_{b1} \approx 0.1 \text{ mV/K}$ превышает по модулю аналогичную величину α_{t1} в A^+ -зоне примерно в 1.5 раза. Компонента термоэдс $\alpha_{b(t)2}$, соответствующая тепловой энтропии в каждой из зон, много меньше² конфигурационной компоненты $\alpha_{b(t)1}$. Поэтому термоэдс дырок в A^0 - и A^+ -зонах есть: $\alpha_b = \alpha_{b1} + \alpha_{b2} \approx \alpha_{b1}$, $\alpha_t = \alpha_{t1} + \alpha_{t2} \approx \alpha_{t1}$.

Суммарная термоэдс с учетом прыжков дырок в A^0 - и A^+ -зонах есть [1–4]

$$\alpha_h = \frac{\sigma_b \alpha_b + \sigma_t \alpha_t}{\sigma_b + \sigma_t}, \quad (33)$$

где σ_b и σ_t — электропроводности в акцепторных зонах.

Из (33) следует, что суммарная термоэдс α_h не может превосходить наибольшую из двух термоэдс (α_b или α_t) при произвольном соотношении между прыжковыми электропроводностями σ_b и σ_t .

Таким образом, учет A^+ -зоны акцепторов не улучшает (по сравнению с учетом только A^0 -зоны) согласование расчетов термоэдс и экспериментальных данных [7,8].

3) Остается открытым вопрос об уменьшении при $T \leq 2 \text{ K}$ в Ge:Ga термоэдс α до исчезающе малых величин, не обнаруживаемых на эксперименте [7,8]. По (17) в приближении локального термодинамического равновесия для образцов неограниченных размеров термоэдс конечна: $\alpha_{h1} = (k_B/q) \ln \beta_a \approx 0.12 \text{ mV/K}$ при $T \rightarrow 0 \text{ K}$. Поскольку механизмы рассеяния потока неравновесных фононов при $T < 2 \text{ K}$ в ограниченных образцах детально не изучены, ограничимся качественными соображениями.

Известно [33,34], что увлечение дырок производится лишь фононами, энергия которых соответствует разнице уровней двух акцепторов (потенциальная яма упругой деформации может захватить дырку с нейтрального акцептора и перенести ее на ионизованный акцептор). При понижении температуры количество таких фононов уменьшается, и как следствие термоэдс падает до нуля. При этом прыжковая электропроводность имеет конечное значение, так как изменение частоты прыжков дырок по акцепторам вдоль образца вызывается внешним электрическим полем.

В работе [9] делается предположение о том, что электрон-фононное взаимодействие прекращается при температурах, при которых средняя длина свободного пробега фонона превышает размер образца.

Заметим также, что теплопроводность жидкого гелия при $T < 1 \text{ K}$ настолько высока [35], что паровые пузырьки не успевают образовываться в массе жидкости, в то время как тепло быстро отводится к поверхности

жидкости. Использование в качестве термостата гелия в частично сверхтекучем состоянии, когда фононы выходят из образца при первом же столкновении с его поверхностью, кардинально меняет характер граничных условий для поверхности [36]. Поэтому соотношение $\alpha(T = 1.5 \text{ K}) \ll \alpha(T = 2.5 \text{ K})$ по [7,8] может быть связано с условиями теплоотвода в криогенную жидкость, а не со свойствами самого образца p -Ge. Возможно, что падение при $T \leq 2 \text{ K}$ измеряемой величины термоэдс α до величины, не обнаруживаемой на эксперименте, обусловлено как диффузионными процессами, так и быстрым выводом неравновесных фононов из образца ($13 \times 2.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) из-за уникальных свойств жидкого гелия при температурах ниже λ -точки ($T < 2.17 \text{ K}$).

Итак, в решеточном приближении на основании уравнения для плотности прыжкового тока получено выражение для термоэдс, связанной со стимулируемым фононами движением дырок по водородоподобным акцепторам. Показано, что полученное выражение для термоэдс прыгающих дырок может удовлетворительно объяснить наличие плато (в области 2–8 K) в экспериментально измеренной температурной зависимости термоэдс Ge:Ga с промежуточной степенью компенсации [7,8]. Увеличение термоэдс с ростом температуры объяснено вкладом возбужденных состояний прыгающих дырок. Показана применимость решеточного подхода к описанию теплоемкости электронов, прыгающих по водородоподобным донорам в Si:P.

Выражаем глубокую благодарность А.Г. Забродскому, С.В. Егорову и С.А. Вырко за полезное обсуждение затронутых в работе вопросов.

Список литературы

- [1] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. Термоэлектродвижущая сила металлов. Металлургия, М. (1980). 248 с. [Пер. с англ.: F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles, D. Greig. Thermoelectric Power of Metals. Plenum Press, N.Y. (1976)].
- [2] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1990). 688 с.
- [3] Ю.Г. Гуревич, Г.Н. Логвинов. ФТП **26**, 11, 1945 (1992).
- [4] K. Seeger. Semiconductor Physics. Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [5] В.В. Косарев. ФТП **8**, 7, 1378 (1974).
- [6] И.П. Звягин. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. МГУ, М. (1984). С. 192.
- [7] А.Г. Андреев, А.Г. Забродский, И.П. Звягин, С.В. Егоров. ФТП **31**, 10, 1174 (1997).
- [8] A.G. Andreev, A.G. Zabrodskii, S.V. Egorov, I.P. Zvyagin. Phys. Stat. Sol. (b) **205**, 1, 381 (1998).
- [9] I.P. Zvyagin. Phys. Stat. Sol. (b) **205**, 1, 391 (1998).
- [10] R.R. Heikes. In: Thermoelectricity: science and engineering. Interscience Publishers, N.Y. (1961). Ch. 4. P. 75.
- [11] H.L. Tuller, A.S. Nowick. J. Phys. Chem. Solid. **38**, 8, 859 (1977).

² Справедливость соотношения $\alpha_{h1} \gg \alpha_{h2}$ для случая только одной A^0 -зоны без учета возбужденных состояний нейтральных акцепторов видна из рис. 2.

- [12] Дж. Хониг. В сб.: Задачи по термодинамике и статистической физике / Под ред. П. Ландсберга. Мир, М. (1974). С. 459. [Пер. с англ.: J.M. Honig. In: Problems in Thermodynamics and Statistical Physics / Ed. by P.T. Landsberg. PION, London (1971). Ch. 19].
- [13] T.N. Kennedy, J.D. Mackenzie. Phys. Chem. Glasses **8**, 5, 169 (1967).
- [14] D. Emin. Phys. Stat. Sol. (b) **205**, 1, 385 (1998).
- [15] В.П. Кузнецов, М.А. Мессерер, Э.М. Омеляновский. ФТП **18**, 3, 446 (1984).
- [16] Н.А. Поклонский, С.Ю. Лопатин, А.Г. Забродский. ФТТ **42**, 3, 432 (2000).
- [17] A.G. Zabrodskii, A.G. Andreev, S.V. Egorov. Phys. Stat. Sol. (b) **205**, 1, 61 (1998).
- [18] Дж. Займан. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. Мир, М. (1982). 592 с. [Пер. с англ.: J.M. Ziman. Models of Disorder. The theoretical physics of homogeneously disordered systems. Cambridge University Press, Cambridge (1979)].
- [19] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло, Г. Бискупски. ФТП **33**, 4, 415 (1999).
- [20] N.A. Poklonski, V.E. Stelmakh. Phys. Stat. Sol. (b) **117**, 1, 93 (1983).
- [21] Д.К. Белашенко. УФН **169**, 4, 361 (1999).
- [22] В. Эбелинг, В. Крефт, Д. Кремп. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле. Мир, М. (1979). 262 с.
- [23] Т.М. Лифшиц. ПТЭ **1**, 10 (1993).
- [24] E. Kaden, H.-L. Günter. Phys. Stat. Sol. (b) **126**, 2, 733 (1984).
- [25] N. Kobayashi, S. Ikehata, S. Kobayashi, W. Sasaki. Solid State Commun. **24**, 1, 67 (1977).
- [26] J.R. Marko, J.P. Harrison, J.D. Quirt. Phys. Rev. **B10**, 6, 2448 (1974).
- [27] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло. ФТТ **40**, 1, 147 (1998).
- [28] С.Д. Барановский, А.А. Узakov, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ **83**, 2(8), 756 (1982).
- [29] А.П. Мельников, Ю.А. Гурвич, Л.Н. Шестаков, Е.М. Гершензон. Письма в ЖЭТФ **66**, 4, 232 (1997).
- [30] Я.Е. Покровский, О.И. Смирнова, Н.А. Хвальковский. ЖЭТФ **112**, 1(7), 221 (1997).
- [31] Н.А. Поклонский, С.Ю. Лопатин. ФТТ **40**, 10, 1805 (1998).
- [32] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло. ФТП **33**, 4, 402 (1999).
- [33] А.Г. Козорезов. ЖЭТФ **100**, 5(11), 1577 (1991).
- [34] Б.А. Данильченко, С.Х. Рожко. ФТТ **32**, 4, 984 (1990).
- [35] Р.Ф. Баррон. Криогенные системы. Энергоатомиздат, М. (1989). 408 с. [Пер. с англ.: R.F. Barron. Cryogenics systems. Oxford University Press, Oxford (1985)].
- [36] В.И. Козуб, А.М. Рудин. ФТТ **38**, 2, 337 (1996).