

Нелинейная термоэдс в биполярных полупроводниковых образцах

© А. Конин[¶]Институт физики полупроводников,
LT-01108 Вильнюс, Литва

(Получена 16 июня 2008 г. Принята к печати 2 октября 2008 г.)

Развита теория термоэдс в биполярных полупроводниковых образцах, учитывающая искривление зон энергии у поверхностей полупроводника. Приняты во внимание граничные условия на реальном переходе металл–полупроводник и возникающий у поверхностей образца неравновесный объемный заряд. Модель построена в линейном приближении по градиенту температуры, т.е. при малом отклонении концентрации носителей от равновесной в объеме образца. Показано, что зависимость термоэдс от разности температур нагревателя и холодильника может стать нелинейной при определенных поверхностных параметрах и толщине полупроводника.

PACS: 73.50.Lw

1. Введение

До недавнего времени в большинстве работ, посвященных теории термоэдс в биполярном полупроводнике [1], использовалось приближение локальной электронейтральности. При этом граничные условия формулировались на виртуальной поверхности, которая расположена на расстоянии нескольких длин Дебая от реального перехода металл–полупроводник [2,3]. Как следует из результатов работ [4–7], приближения локальной электронейтральности недостаточно для изучения ряда задач, связанных с влиянием изгиба зон энергии на формирование неравновесного заряда у поверхности образца. В [4–7] показано, что под действием встроенного электрического поля [4] в области пространственного заряда (ОПЗ) [3] происходит перераспределение концентраций неравновесных электронов и дырок, т.е. возникает неравновесный заряд. Этот заряд формирует так называемую поверхностно-барьерную эдс [3], которая может существенно изменить фотоэдс Холла при определенной величине изгиба зон энергии и малой скорости поверхностной рекомбинации. Значительную роль в этом процессе играет контакт полупроводника с металлом, который приводит к асимметрии граничных условий для неравновесных носителей тока [4–8], поскольку неравновесные электроны могут свободно пересекать границу металл–полупроводник, а дырки не могут. В [6] вычислена величина термоэдс при малых отклонениях концентраций электронов и дырок от равновесных как в объеме полупроводника, так и в ОПЗ (линейное приближение). Это условие налагает жесткое ограничение на градиент температуры решетки, особенно в случае обедненной равновесными электронами ОПЗ. При обычно используемом условии малости градиента температуры (малое отклонение концентрации носителей от равновесной в объеме образца) задача для неравновесных электронов

и дырок становится нелинейной. В [9] показано, что зависимость поверхностно-барьерной фотоэдс от интенсивности поглощаемого света становится нелинейной при малом уровне фотовозбуждения и определенных поверхностных параметрах образца. Из аналогии эффектов ясно, что можно ожидать появления нелинейной зависимости поверхностно-барьерной термоэдс от градиента температуры при обедненной равновесными электронами ОПЗ.

Работа посвящена развитию теории термоэдс в биполярных полупроводниках, которая учитывает искривление зон энергии у поверхности образца.

2. Теория

Рассмотрим пластину из биполярного полупроводника, поверхность $x = a$ которого имеет электрический и идеальный тепловой контакт с термостатом с температурой T_+ , а поверхность $x = -a$ — такой же контакт с термостатом с температурой T_- . Предположим, что толщина образца значительно больше длины остывания электронов и дырок. Тогда температуры T всех квазичастиц совпадают и

$$T(x) = T_0 - \Delta T \frac{x}{2a}, \quad (1)$$

где $T_0 = (T_+ + T_-)/2$ — средняя температура образца, $\Delta T = T_- - T_+$ — разность температур между поверхностями полупроводника, $2a$ — толщина образца. Для определенности положим $T_- > T_+$. Кроме того, считаем полупроводник невырожденным при любом x .

В дальнейшем рассмотрим случай малого градиента температуры ($\Delta T \ll T_0$) и соответственно малого отклонения концентраций неравновесных носителей от их равновесных значений в объеме образца.

Неравновесные концентрации электронов δn , дырок δp и неравновесный электрический потенциал $\delta\phi$ находим из решения уравнений непрерывности [4,10] и

[¶] E-mail: konin@pfi.lt

уравнения Пуассона

$$\frac{1}{e} \frac{dj_n}{dx} - \frac{\delta n}{\tau_n} - \frac{\delta p}{\tau_p} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx} + \frac{\delta n}{\tau_n} + \frac{\delta p}{\tau_p} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{d^2 \delta \varphi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (\delta n - \delta p), \quad (4)$$

где $(-e)$ — заряд электрона, j_n, j_p — плотности токов электронов и дырок, τ_n и τ_p — объемные параметры полупроводника, имеющие размерность времени, но не являющиеся временами жизни электронов и дырок, ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_0 — электрическая постоянная. Выражения для темпов рекомбинации получены в [10] на основании модели Шокли–Рида и закона сохранения заряда, а в [11] — на основе термодинамики необратимых процессов.

Выражения для плотности электронного и дырочного токов в общем случае имеют вид [2]

$$j_n = -en\mu_n \frac{d\varphi}{dx} + \mu_n k T_0 \frac{dn}{dx} + en\mu_n \alpha_n \frac{\Delta T}{2a},$$

$$j_p = -ep\mu_p \frac{d\varphi}{dx} - \mu_p k T_0 \frac{dp}{dx} + ep\mu_p \alpha_p \frac{\Delta T}{2a}, \quad (5)$$

где φ — электростатический потенциал, n, p — полные концентрации электронов и дырок, μ_n, μ_p — подвижности электронов и дырок, k — постоянная Больцмана, $\alpha_{n(p)}$ — коэффициент термоэдс электронов (дырок). Все кинетические коэффициенты в (5) вычислены при температуре T_0 . Заметим, что $dT/dx = -\Delta T/2a$, чем и обусловлены знаки последних членов в (5).

Граничные условия получены в [4,8] и имеют вид

$$j_n(\pm a) = \mp ev_p \delta p(\pm a), \quad (6)$$

$$\delta n(\pm a) = 0, \quad (7)$$

$$\delta \varphi_M(\pm a) = \delta \varphi(\pm a), \quad (8)$$

где v_p — скорость поверхностной рекомбинации (СПР), $\delta \varphi_M$ — изменение электрического потенциала металлического контакта.

Граничные условия (6), (7) можно интерпретировать следующим образом: неравновесные дырки не могут пересекать границу металл–полупроводник (в металле дырок нет) и поэтому накапливаются и рекомбинируют на поверхностях $x = \pm a$. Неравновесные электроны могут пересекать границу металл–полупроводник (поверхностная проводимость электронов [4] достаточно велика) и поэтому не накапливаются на поверхностях $x = \pm a$, поскольку в металле неравновесных электронов нет. Отметим также, что в рассматриваемом случае (см. [4]) толщина переходного слоя, которая и является собственно границей, значительно меньше длины Дебая. Поэтому v_p — это реальная СПР на поверхности полупроводника, в отличие от теоретических моделей, основанных на условии квазинейтральности [2,3].

В большинстве полупроводников диффузионная длина λ значительно превосходит длину Дебая r_D . При этом условия решения (1)–(3) можно искать в виде суммы трех мод — классической объемной моды, диффузионно-рекомбинационной (DR) моды и экранирующей (S) моды (этим модам отвечают индексы C, R и S соответственно):

$$\delta n = \delta n_R + \delta n_S,$$

$$\delta p = \delta p_R + \delta p_S,$$

$$\delta \varphi = \varphi_C + \delta \varphi_R + \delta \varphi_S. \quad (9)$$

Характерной длиной изменения DR-моды является диффузионная длина λ , характерной длиной изменения S-моды является длина Дебая r_D , а потенциал φ_C зависит от координаты x линейно.

Градиент температуры будем считать малым, если неравновесная концентрация носителей тока в объеме образца значительно меньше равновесной, т.е. выполняется неравенство $\delta n_R \ll \min\{n_0, p_0\}$, где $n_0(p_0)$ — равновесная концентрация электронов (дырок) в объеме образца.

DR-моду находим из решения уравнений (2), (3), (5) с учетом условия $\lambda \gg r_D$. Поэтому при вычислении DR-моды можно положить $n = n_0 + \delta n_R$, $p = p_0 + \delta p_R$ и $\varphi = \varphi_C + \delta \varphi_R$. Из (2), (3) получаем

$$j_n + j_p = 0. \quad (10)$$

Из (5), (10) находим

$$\varphi_C = \frac{(\sigma_n \alpha_n + \sigma_p \alpha_p) \Delta T}{\sigma} \frac{\Delta T}{2a} x, \quad (11)$$

$$\delta \varphi_R = (\mu_n - \mu_p) k T_0 \sigma^{-1} \delta n_R, \quad (12)$$

$$j_n = eD \frac{d\delta n_R}{dx} + (\alpha_n - \alpha_p) \frac{\sigma_n \sigma_p \Delta T}{\sigma} \frac{\Delta T}{2a}, \quad (13)$$

где $\sigma_n = en_0 \mu_n$ — равновесная проводимость электронов, $\sigma_p = ep_0 \mu_p$ — равновесная проводимость дырок, $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$, $D = (kT_0/e\sigma)(\sigma_n \mu_p + \sigma_p \mu_n)$ — коэффициент диффузии.

Уравнение непрерывности для DR-моды:

$$\frac{d^2 \delta n_R}{dx^2} - \frac{\delta n_R}{\lambda^2} = 0, \quad (14)$$

где $\lambda = \sqrt{D\tau}$ — диффузионная длина, $\tau = \tau_n \tau_p / (\tau_n + \tau_p)$ — время жизни электронно-дырочных пар в объеме образца. Вследствие симметрии граничных условий (6) решение уравнения (14) имеет вид

$$\delta n_R = \delta n_R^+ \frac{\sinh(x/\lambda)}{\sinh(a/\lambda)}. \quad (15)$$

Заметим, что концентрация дырок DR-моды следующим образом связана с концентрацией электронов этой моды: $\delta p_R = (1 - \gamma) \delta n_R$, где $\gamma \propto r_D^2 / \lambda^2 \ll 1$. Поэтому приближение локальной электронейтральности в объеме образца выполняется с большой точностью.

При вычислении S-моды мы можем пренебречь объемной рекомбинацией, поскольку S-мода затухает на расстоянии в несколько длин Дебая r_D от поверхностей $x = \pm a$, а уменьшение концентрации неравновесных носителей за счет рекомбинации (DR-мода) происходит на расстоянии диффузионной длины λ . Поэтому уравнения непрерывности для S-моды [4,5]

$$\frac{dj_{nS}}{dx} = 0, \quad \frac{dj_{pS}}{dx} = 0 \quad (16)$$

преобразуются в следующую систему:

$$\begin{aligned} j_{nS} &= \text{const} = 0, \\ j_{pS} &= \text{const} = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Обозначим S-моду у поверхности $x = a$ следующим образом: δn_S^+ , δp_S^+ и $\delta \varphi_S^+$. Поскольку $\Delta T > 0$, из (6), (13) при $v_p = 0$ следует, что $\delta n_R(a) = \delta n_R^+ > 0$. Благодаря соотношению $r_D \ll \lambda$ можно считать, что в области существования S-моды DR-мода не меняется. Поэтому мы можем рассматривать концентрации $\tilde{n}_+ = n_{\text{eq}} + \delta n_R^+$ и $\tilde{p}_+ = p_{\text{eq}} + \delta n_R^+$ как равновесные для электронов и дырок S-моды у поверхности $x = a$. Здесь $n_{\text{eq}}(p_{\text{eq}})$ — реальная равновесная концентрация электронов (дырок). Другими словами, концентрация электронов S-моды отсчитывается от уровня \tilde{n}_+ , а концентрация дырок S-моды — от уровня \tilde{p}_+ . Поэтому из (5), (17) получаем

$$\begin{aligned} \delta n_S^+ &= (n_{\text{eq}} + \delta n_R^+) \left[\exp\left(\frac{e\delta\varphi_S^+}{kT_0}\right) - 1 \right], \\ \delta p_S^+ &= (p_{\text{eq}} + \delta n_R^+) \left[\exp\left(-\frac{e\delta\varphi_S^+}{kT_0}\right) - 1 \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Из (18) и граничных условий (7) находим

$$\delta p_S^+(a) = [p_{\text{eq}}^+ + \delta n_R^+] \frac{\delta n_R^+}{n_{\text{eq}}^+}, \quad (19)$$

$$\delta \varphi_S^+(a) = -\frac{kT_0}{e} \ln \left[1 + \frac{\delta n_R^+}{n_{\text{eq}}^+} \right], \quad (20)$$

где $n_{\text{eq}}^+ = n_0 \exp(e\varphi^s/kT_0)$, $p_{\text{eq}}^+ = p_0 \exp(-e\varphi^s/kT_0)$ и φ^s — поверхностный потенциал [2].

Обозначим S-моду у поверхности $x = -a$ так: δn_S^- , δp_S^- и $\delta \varphi_S^-$. Так как $\delta n_R(-a) = -\delta n_R^+ < 0$, концентрация электронов S-моды отсчитывается от уровня $\tilde{n}_- = -(n_{\text{eq}} + \delta n_R^+)$, а концентрация дырок S-моды от уровня $\tilde{p}_- = -(p_{\text{eq}} + \delta n_R^+)$. Поэтому из (5), (17) получаем

$$\begin{aligned} \delta n_S^- &= -(n_{\text{eq}} + \delta n_R^+) \left[\exp\left(-\frac{e\delta\varphi_S^-}{kT_0}\right) - 1 \right], \\ \delta p_S^- &= -(p_{\text{eq}} + \delta n_R^+) \left[\exp\left(\frac{e\delta\varphi_S^-}{kT_0}\right) - 1 \right], \end{aligned} \quad (21)$$

Из (21) и граничных условий (7) находим

$$\begin{aligned} \delta p_S^-(-a) &= -\delta p_S^+(a), \\ \delta \varphi_S^-(-a) &= -\delta \varphi_S^+(a). \end{aligned} \quad (22)$$

Как следует из (20), (22), зависимость потенциала S-моды $\delta \varphi_S^\pm(\pm a)$ от уровня инжекции нелинейна при отрицательном поверхностном потенциале. Поэтому при $\varphi^s < 0$ из (6), (13), (15), (19) получаем

$$\delta n_R^+ = \frac{\lambda(\alpha_p - \alpha_n)}{2a(n_0 + p_0)} \frac{en_0 p_0 \text{th}(a/\lambda)\Delta T}{kT_0[1 + S_{\text{eff}} \text{th}(a/\lambda)]}, \quad (23)$$

где $S_{\text{eff}} = (v_p \tau / \lambda)[1 + p_0 \exp(-2e\varphi^s/kT_0)/n_0]$ — эффективная нормированная СПР.

Измеряемая между металлическими контактами термоэдс U_T равна

$$U_T = \delta \varphi_M(-a) - \delta \varphi_M(a) = -2\delta \varphi(a). \quad (24)$$

Окончательно из (11), (12), (20) находим

$$U_T = \Delta \varphi_C + \Delta \varphi_R + \Delta \varphi_S, \quad (25)$$

где

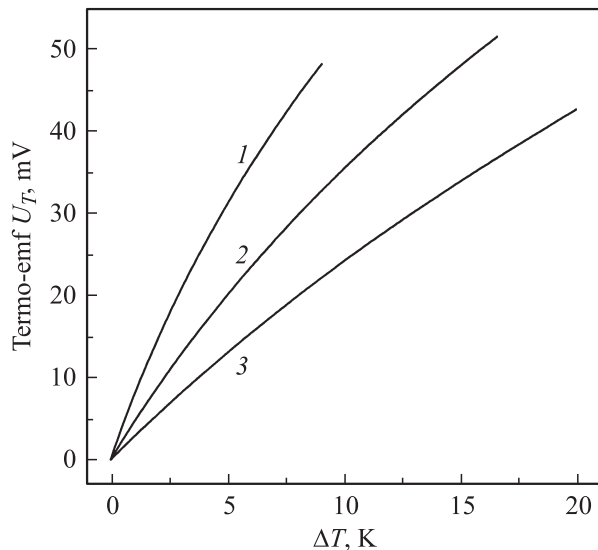
$$\Delta \varphi_C = -\frac{(\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p)}{\sigma} \Delta T,$$

$$\Delta \varphi_R = -\frac{2kT_0}{\sigma} (\mu_n - \mu_p) \delta n_R^+,$$

$$\Delta \varphi_S = \frac{2kT_0}{e} \ln \left[1 + \frac{\delta n_R^+}{n_0} \exp\left(-\frac{e\varphi^s}{kT_0}\right) \right].$$

3. Обсуждение результатов

Из (25) видно, что термоэдс состоит из трех частей: классической термоэдс $\Delta \varphi_C$, эдс $\Delta \varphi_R$, которая обусловлена распределением неравновесного заряда в объеме образца (DR-мода), и поверхностно-барьерной эдс $\Delta \varphi_S$, которая обусловлена распределением неравновесного заряда у поверхностей образца (S-мода). Формирование двух последних происходит следующим образом. Поток тепла сносит неравновесные носители от поверхности $x = -a$ к поверхности $x = a$, так как $T_- > T_+$. Поскольку СПР на поверхностях $x = \pm a$ одинаковы, а подвижность электронов больше подвижности дырок, то плотность объемного заряда DR-моды отрицательна при $0 < x \leq a$. Поэтому потенциал DR-моды в этой области положителен, т.е. уменьшает величину термоэдс (см. (24)). Поскольку неравновесные электроны свободно переходят из полупроводника в металл, а неравновесные дырки накапливаются у поверхности $x = a$ (см. выше), то плотность объемного заряда S-моды у этой поверхности положительна. Поэтому потенциал S-моды у поверхности $x = a$ отрицателен, т.е. увеличивает термоэдс. Из (23), (25) видно, что зависимость термоэдс U_T от разности температур ΔT может стать нелинейной в области отрицательных значений поверхностного потенциала при малых СПР ($v_p \ll \lambda/\tau$) и в немассивных образцах ($a < \lambda$). При условии $n_R^+ \ll n_{\text{eq}}^+$ термоэдс совпадает с полученным в линейном приближении выражением [6].



Зависимость термоэдс U_T от разности температур нагревателя и холодильника ΔT для нескольких толщин образца $2a$, см: 1 — 0.04, 2 — 0.1, 3 — 0.2.

Введем коэффициент нелинейности β_N функциональной зависимости $U_T(\Delta T)$ следующим образом:

$$\beta_N = \frac{U_T}{F(0)\Delta T} - 1,$$

где $F(\Delta T) = dU_T/d(\Delta T)$. Анализ (23), (25) показывает, что $|\beta_N|$ максимален, когда поверхностный потенциал равен $\varphi^s = \varphi_m^s \approx (kT/2e) \ln[v_p \tau p_0 \text{th}(a/\lambda)/n_0 \lambda]$.

На рисунке показана зависимость термоэдс U_T от разности температур нагревателя и холодильника ΔT для образца с параметрами Ge ($T_0 = 320$ К, $\lambda = 0.1$ см, $\mu_n = 3800$ см² · В⁻¹ · с⁻¹, $\mu_p = 1800$ см² · В⁻¹ · с⁻¹, $\varphi^s = -70$ мВ, $v_p = 20$ см · с⁻¹) при нескольких значениях полутолщины образца. Кривые 1, 2 вычислены до таких ΔT , при которых выполняется условие $\delta n_R^+ \leq 0.1n_0$. Из рисунка видно, что нелинейность кривых $U_T(\Delta T)$ уменьшается с ростом толщины образца. Так, для $\Delta T = 9$ К $\beta_N = -0.35$ при $a = 0.02$ см, $\beta_N = -0.23$ при $a = 0.05$ см и $\beta_N = -0.14$ при $a = 0.01$ см. Таким образом, эффект нелинейности термоэдс сильно выражен в тонких образцах при малых СПР в диапазоне значений поверхностного потенциала $(\varphi_m^s - kT/e) < \varphi^s < (\varphi_m^s + kT/e)$.

4. Заключение

На основе точного решения уравнений непрерывности и граничных условий на реальной границе металл-полупроводник развита теория термоэдс в биполярных полупроводниках, учитывающая искривление зон энергии у поверхностей образца. Показано, что зависимость термоэдс от разности температур нагревателя и холодильника может стать нелинейной при малой скорости поверхностной рекомбинации в нетолстых образцах и в

определенной области значений поверхностного потенциала. Разработанный в работе метод может быть с успехом использован при вычислении и других эдс (фотомагнитной, эдс Холла, фотоэдс).

Список литературы

- [1] Yu.G. Gurevich, G.N. Logvinov, I.N. Volovichev, G. Espejo, O.Yu. Titov, A. Meriuts. Phys. Status Solidi B, **231**, 278 (2002).
- [2] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Высш. шк., 1975).
- [3] Г.П. Пека. *Физические явления на поверхности полупроводников* (Киев, Вища шк., 1984).
- [4] A. Konin. J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 016 214 (2007).
- [5] A. Konin. Lithuan. J. Phys., **45**, 373 (2005).
- [6] A. Konin. ФТП, **41**, 282 (2007).
- [7] A. Konin. Lithuan. J. Phys., **46**, 307 (2006).
- [8] A. Konin. Lithuan. J. Phys., **46**, 233 (2006).
- [9] A. Konin. J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 055 225 (2008).
- [10] И.Н. Воловичев, Ю.Г. Гуревич. ФТП, **35**, 321 (2001).
- [11] M. Krčmar, W.M. Saslow. Phys. Rev. B, **65**, 233 313 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

The nonlinear thermo-emf in bipolar semiconductor samples

A. Konin

Semiconductor Physics Institute,
LT-01108 Vilnius, Lithuania

Abstract A theory of formation of the thermoelectromotive force in a bipolar semiconductor sample accounting for the energy bands bending near the semiconductor surfaces is presented. The non-equilibrium space charge layers near the sample surfaces and the boundary conditions in the real metal-semiconductor junction was taken into account. It has been shown that in the case of weak injection the dependence of thermo-emf on the temperature gradient became nonlinear for certain semiconductor bulk and surface parameters.