

Термоэлектрическая добротность $p-n$ -перехода

© Ю.И. Равич, Д.А. Пшенай-Северин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 января 2001 г. Принята к печати 15 февраля 2001 г.)

Выполнен расчет термоэлектрической добротности полупроводникового $p-n$ -перехода в рамках диодной теории с учетом биполярной теплопроводности. Произведена оценка добротности диода на основе Bi_2Te_3 и показано, что критерий Иоффе может быть на уровне лучших современных термоэлектриков, хотя и не может превышать 1.

Введение

Термоэлектрические эффекты на неравновесных носителях в присутствии потенциальных барьеров впервые рассматривались Тауцем и Трусилом и описаны в книге Тауца [1]. Они наблюдали аномальную температурную зависимость термоэдс на точечном контакте полупроводника и металла, что объяснялось влиянием барьерной термоэдс, в несколько раз превышающей объемную. В работе Стафеева [2] рассмотрено термоэлектрическое охлаждение в диодах с узким и широким $p-n$ -переходом. Коэффициент термоэдс, соответствующий максимальному перепаду температур при переносе тепла неравновесными носителями, оказался почти таким же, как для равновесных (для Ge при комнатной температуре $\alpha \approx 172 \text{ мкВ/К}$). Балмушем с соавт. произведен расчет термоэдс $p-n$ -перехода и полупроводниковой транзисторной структуры [3], а также полупроводникового гетероперехода [4,5]. В работах [3,6] приведены экспериментальные данные, подтверждающие выводы авторов о возможности получения больших значений термоэдс неосновных носителей в барьерных структурах.

Для набора последовательно соединенных $p-n$ - и $n-p$ -переходов термоэдс суммируется. Этот факт может быть использован для объяснения гигантской термоэдс в трехмерных сверхрешетках в опале [7,8]. Авторы [7,8] объяснили наблюдаемую термоэдс термоэлектронной эмиссией между кластерами, составляющими сверхрешетку. Расчет термоэдс в $p-n$ -переходах позволяет предложить альтернативное объяснение высокой термоэдс в опале наличием $p-n-p$ -структуры в перемычках, связывающих кластеры p -типа.

Таким образом, использование структур с $p-n$ -переходами является перспективным с точки зрения получения больших значений термоэдс. Поэтому представляется интересным исследовать не только термоэдс, но также и добротность структуры с $p-n$ -переходом.

1. Термоэдс $p-n$ -перехода

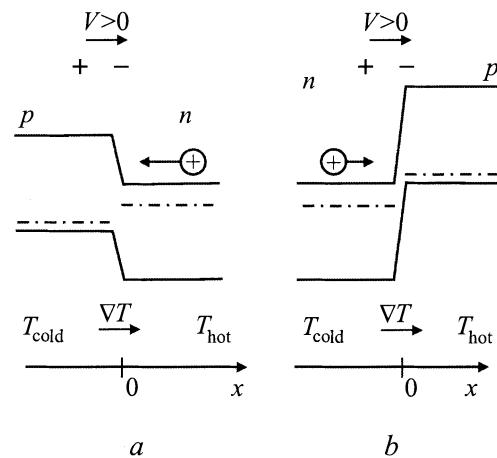
Методика вычисления термоэдс $p-n$ -перехода во многом аналогична используемой обычно при расчете барьерной фотоэдс. Требуется найти стационарное пространственное распределение концентрации неравновес-

ных неосновных носителей тока, решив диффузионное уравнение для квазинейтральных областей вблизи $p-n$ -перехода. После вычисления плотностей токов электронов и дырок, термоэдс определяется из условия равенства нулю полного тока через диод. В дальнейшем расчеты проводятся для случая тонкого перехода, т.е. в рамках диодной теории. Кроме того, предполагается применимость невырожденной статистики носителей тока.

Запишем диффузионное уравнение при наличии градиента температуры в n -области справа от $p-n$ -перехода ($x > 0$, см. рисунок, *a*). В этом случае в полупроводнике возникает неравновесное распределение концентрации неосновных носителей p и ток, обусловленные как разностью потенциалов на $p-n$ -переходе, так и наличием градиента температуры. В примесном полупроводнике n -типа, если неравновесная концентрация дырок мала ($p \ll n$), уравнение для тока неосновных носителей может быть приблизительно рассмотрено как содержащее только диффузионную часть:

$$j_p = -eD_p \frac{dp}{dx}, \quad (1)$$

где D_p — коэффициент диффузии дырок. Удобно вместо концентрации p ввести величину Δp , отличающуюся



Термоэдс и потоки неосновных носителей в градиенте температуры для переходов: *a* — $p-n$, *b* — $n-p$.

константой $p_n(T_0)$:

$$\Delta p = p - p_n(T_0), \quad (2)$$

где T_0 — температура перехода, а $p_n(T_0)$ — равновесная концентрация дырок при этой температуре. Тогда в (1) можно заменить p на Δp .

Уравнение непрерывности может быть записано в виде

$$\frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx} = g_{th} - r, \quad (3)$$

где g_{th} и r — скорости термической генерации и рекомбинации. При малой концентрации дырок рекомбинация линейна, т. е.

$$r = \frac{p}{\tau_p}, \quad (4)$$

где τ_p — время жизни дырки. Для случая равновесия при температуре T величина $g_{th} = r$, следовательно,

$$g_{th} = \frac{p_n(T)}{\tau_p}, \quad (5)$$

и эта величина не зависит от неравновесной концентрации дырок.

Разность в (3) может быть представлена как

$$\begin{aligned} g_{th} - r &= \frac{p_n(T)}{\tau_p} - \frac{p}{\tau_p} \\ &= -\frac{p - p_n(T_0)}{\tau_p} + \frac{p_n(T) - p_n(T_0)}{\tau_p}. \end{aligned} \quad (6)$$

Тогда уравнение непрерывности запишется в виде

$$\frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx} = -\frac{\Delta p}{\tau_p} + g(x), \quad (7)$$

где

$$g(x) = \frac{1}{\tau_p} \left(\frac{dp_n(T)}{dT} \right) \Big|_{T=T_0} \frac{dT}{dx} x. \quad (8)$$

При малой разнице температур на диоде по сравнению со средней температурой T_0 пренебрежем зависимостью времени жизни от температуры, дающей вклад более высокого порядка малости. Тогда, подставив (1) и (2) в (7), получим диффузионное уравнение для дырок в виде

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{L_p} = -\frac{g(x)}{D_p}, \quad (9)$$

где $L_p = (\tau_p D_p)^{1/2}$ — диффузионная длина. Заметим, что уравнение (9) аналогично соответствующему уравнению для фотоэда p - n -перехода, однако с другим смыслом функции генерации $g(x)$ и величины $\Delta p(x)$.

Граничные условия имеют вид

$$\Delta p(0) = p_n(T_0) \left(e^{eU/k_0T} - 1 \right), \quad (10)$$

$$\Delta p(w) = p_n(T|_{x=w}) - p_n(T_0) = \left(\frac{\partial p_n}{\partial T} \right)_{T=T_0} \frac{dT}{dx} w, \quad (11)$$

где U — напряжение на p - n -переходе, а w — толщина квазинейтральной n -области. Первое условие хорошо

известно, а второе предполагает равновесие на границе n -области. Если $w \gg L_p$, то условие на границе $x = w$ не влияет на ток через p - n -переход. В противном случае условие (11) соответствует омическому контакту.

Решение уравнения (9) с граничными условиями (10) и (11) даст распределение концентрации дырок в n -области:

$$\Delta p = p_n(T_0) \frac{\text{sh}[(w-x)/L_p]}{\text{sh}(w/L_p)} + \left(\frac{\partial p_n}{\partial T} \right)_{T=T_0} \frac{dT}{dx} x. \quad (12)$$

Подставив (12) в (1) с учетом (2), получим дырочный ток в сечении перехода:

$$\begin{aligned} j_p(0) &= \frac{eD_p p_n(T_0)}{L_p} \left(e^{eU/k_0T} - 1 \right) \text{th}^{-1} \left(\frac{w}{L_p} \right) \\ &\quad - eD_p \left(\frac{\partial p_n}{\partial T} \right)_{T=T_0} \frac{dT}{dx}. \end{aligned} \quad (13)$$

По аналогии с барьерной фотоэдс в (13) первый член соответствует дырочной части обычного темного тока фотоэлемента, а второй член занимает место фототока и по аналогии называется термотоком. Поскольку p - n -переход узкий, рекомбинация в нем пренебрежимо мала и дырочная составляющая тока в p -области также равна (13). Электронная составляющая тока через переход ищется аналогично путем решения диффузионного уравнения для электронов в квазинейтральной p -области. Для простоты рассмотрим случай широкой квазинейтральной области $w \gg L$. Тогда, учитывая электронный ток в p -области, получим полный ток через диод:

$$j = j_p(0) + j_n(0) = J_S \left(e^{eU/k_0T} - 1 \right) - j_{th}, \quad (14)$$

где J_S — ток насыщения

$$J_S = \frac{eD_p p_n(T_0)}{L_p} + \frac{eD_n n_p(T_0)}{L_n}, \quad (15)$$

а $j_{th} = j_{th}^{(p)} + j_{th}^{(n)}$ — суммарный термоток через переход, обусловленный термотоками электронов и дырок.

Запишем явное выражение для термотока. Упростим производную в дырочной составляющей термотока, используя соотношение $p_n n_n = n_i^2$, где n_i — собственная концентрация, а n_n — концентрация основных носителей в n -области, которая полагается равной концентрации примеси и не зависит от T в области истощения примеси:

$$\frac{\partial n_p}{\partial T} = \frac{1}{n_n} \frac{dn_i^2}{dT} = \frac{n_i^2}{n_n} \frac{d}{dT} \ln(n_i^2) = p_n \frac{d}{dT} \ln(n_i^2). \quad (16)$$

Собственная концентрация пропорциональна известной функции температуры

$$n_i \sim T^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_g}{2k_0T} \right), \quad (17)$$

что дает

$$\frac{\partial p_n}{\partial T} = \frac{p_n}{T} \left(3 + \frac{\varepsilon_g}{k_0 T} \right), \quad (18)$$

$$j_{\text{th}}^{(p)} = \frac{e D_p p_n}{T} \left(3 + \frac{\varepsilon_g}{k_0 T} \right) \frac{dT}{dx}. \quad (19)$$

Вторая часть термотока j_{th} , приходящегося из p -области, имеет противоположный знак:

$$j_{\text{th}}^{(n)} = -\frac{e D_n n_p}{T} \left(3 + \frac{\varepsilon_g}{k_0 T} \right) \frac{dT}{dx}. \quad (20)$$

Полный термоток равен

$$j_{\text{th}} = e(D_p p_n - D_n n_p) \left(3 + \frac{\varepsilon_g}{k_0 T} \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}. \quad (21)$$

Если полный ток через p - n -переход отсутствует ($j = 0$) и разность потенциалов U мала ($U \ll k_0 T/e$), то из (21) следует

$$U = \frac{k_0 T}{e J_S} j_{\text{th}}. \quad (22)$$

Подставив (21) и (15) в (22), получим

$$U = \frac{k_0}{e} \frac{D_p p_n - D_n n_p}{D_p p_n / L_p + D_n n_p / L_n} \left(3 + \frac{\varepsilon_g}{k_0 T} \right) \frac{dT}{dx}. \quad (23)$$

Как видно из (23), термоэдс отсутствует в полностью симметричном p - n -переходе. Знак напряжения определяется как видом асимметрии перехода, так и знаком градиента температуры. Случай резко асимметричного перехода нередко встречается в практике и интересен с точки зрения получения больших термоэдс. Рассмотрим диод с более легированной p -областью, т.е. с выполнением неравенства $p_p \gg n_n$ и, следовательно, $p_n \gg n_p$. В этом случае основной вклад в термоток дает дырочный ток и напряжение на переходе при $dT/dx > 0$ положительно:

$$U = \frac{k_0}{e} \left(3 + \frac{\varepsilon_g}{k_0 T} \right) L_p \frac{dT}{dx} > 0. \quad (24)$$

Если температура T изменяется в основном в области размером l_{ef} вблизи p - n -перехода, то

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{l_{\text{ef}}}. \quad (25)$$

Коэффициент термоэдс $\alpha = V/\Delta T$ равен

$$\alpha = \frac{k_0}{e} (3 + \varepsilon_g^*) a, \quad (26)$$

где $\varepsilon_g^* = \varepsilon_g/k_0 T$, а $a = L_p/l_{\text{ef}}$ — геометрический фактор.

Для получения больших значений α необходимо изготовить p - n -переход с возможно большим значением a , т.е. чтобы изменение температуры приходилось в основном на область порядка L_p вблизи перехода. Это значит, что p -область должна быть тонкой или

обладать большой теплопроводностью. В создании асимметрии может помочь использование гетеропереходов. Например, в случае более легированной p -области, если удастся выбрать материал с большой теплопроводностью n -области, то это уменьшит падение ∇T на n -области и положительно скажется на величине термоэдс.

Если рассмотреть систему, состоящую из набора p - n - и n - p -переходов, включенных последовательно, то окажется, что величины термоэдс от отдельных переходов складываются. Это происходит потому, что если мы поменяем местами p - и n -области (рисунок, b), то слабо легированная n -область окажется слева, где температура ниже, поэтому знаки термотоков меняются ($j_{\text{th}}^{(p)} < 0$). С другой стороны, в формулах (14) и (22) необходимо изменить знак перед U , так как плюс — на n -области. Поэтому знак и значение термоэдс в случаях a и b на рисунке остаются теми же, а величины термоэдс переходов в p - n - p - n -структуре складываются.

Высокие значения термоэдс в p - n - p - n -структурах позволяют предложить объяснение аномально больших термоэдс, наблюдавшихся в опале с внедренными в него кластерами GaAs [7,8]. Если кластеры, образующие трехмерную сверхрешетку, имеют p -тип, а в перемычках образуются области n -типа, то в перемычках возникает p - n - p -структура. Сложение термоэдс отдельных переходов при большом числе кластеров, соединенных перемычками, может объяснить высокие измеряемые термоэдс. Предполагая, что перемычки имеют более низкую концентрацию основных носителей (электронов), чем кластеры, получаем положительный знак термоэдс всех p - n -переходов. Этот вывод согласуется с экспериментальным результатом, в то время как термоэлектронная эмиссия через вакуумный зазор приводит к отрицательной термоэдс.

2. Термоэлектрическая добротность p - n -перехода

Найдем теперь безразмерную термоэлектрическую эффективность ZT (или критерий Иоффе) образца с p - n -переходом. Она выражается через коэффициент термоэдс α , сопротивление R и теплопроводность K диода:

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{KR}. \quad (27)$$

Чтобы найти R заметим, что основное сопротивление диода приходится на обедненную область. Линеаризовав формулу для плотности тока (14), получим, учитывая, что p -область легирована значительно сильнее:

$$j = \frac{e \mu_p p_n}{L_p} U. \quad (28)$$

Здесь было использовано соотношение Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью

$D = \mu(k_0T/e)$. В результате получим сопротивление на единицу площади сечения образца:

$$R = \frac{L_p}{e\mu_p p_n} = \frac{L_p}{\sigma_p}, \quad (29)$$

где σ_p — проводимость неосновных носителей заряда в n -области.

При вычислении теплопроводности надо учесть, что область барьера в отличие от случая сопротивления не создает препятствия для переноса тепла, поскольку полная теплопроводность содержит фоновую составляющую κ_{ph} . Поэтому разность температур в основном приходится на сравнительно большие нейтральные области. При вычислении теплопроводности надо принять во внимание как электроны, так и дырки, так как током неосновных носителей в данном случае пренебречь нельзя. Поэтому биполярная теплопроводность является важной составляющей теплопроводности. Кинетическая теория переноса дает следующее выражение для теплопроводности:

$$\kappa_e = \kappa_n + \kappa_p + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} T \left(\frac{k_0}{T} \right)^2 (5 + r_n + r_p + \varepsilon_g^*)^2, \quad (30)$$

где r_n и r_p — параметры рассеяния, которые равны $-1/2$ для рассеяния на фонах. Частичные теплопроводности можно связать с электропроводностями через число Лоренца. В результате получим

$$\kappa_e = T \left(\frac{k_0}{T} \right)^2 \left[2(\sigma_n + \sigma_p) + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (4 + \varepsilon_g^*)^2 \right]. \quad (31)$$

Полная теплопроводность $K = (\kappa_{ph} + \kappa_e)/l_{ef}$, где l_{ef} — как и раньше, размер области вблизи перехода, где в основном происходит изменение температуры. Подставив (29) и (31) в (27), получим

$$ZT = \frac{(3 + \varepsilon_g^*)^2 a}{\frac{(4 + \varepsilon_g^*)^2}{1 + \sigma_p/\sigma_n} + 2 \left(1 + \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \right) + \frac{\kappa_{ph}}{(k_0/e)^2 T \sigma_p}}. \quad (32)$$

Из неравенства $p_n \ll n_n$ следует, что если подвижности электронов и дырок одного порядка величины, то $\sigma_p \ll \sigma_n$ и

$$ZT = \frac{(3 + \varepsilon_g^*)^2 a}{(4 + \varepsilon_g^*)^2 + 2 \frac{\sigma_n}{\sigma_p} + \frac{\kappa_{ph}}{(k_0/e)^2 T \sigma_p}}. \quad (33)$$

Если биполярная теплопроводность является основной компонентой теплопроводности, то первый член в знаменателе (33) главный, и $ZT \approx 1$, так как $\varepsilon_g^* \gg 1$. Поэтому термоэлектрическая добротность системы с $p-n$ -переходами может быть на уровне лучших современных термоэлектриков. Хотя ZT , как видно из (33), и не может быть больше 1, но утверждение о том, что добротность термоэлектрических устройств на неосновных носителях всегда много меньше, чем на основных [9], является слишком пессимистическим.

Произведем численную оценку критерия Иоффе для $p-n$ -перехода из Bi_2Te_3 . Ширина запрещенной зоны в этом материале равна $\varepsilon_g = 0.13$ эВ, решеточная теплопроводность $\kappa_{ph} \approx 1.45$ Вт/(м·К) [10]. Используя имеющиеся данные о температурной зависимости эффективной массы, получаем $n_i = 0.9 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ для комнатной температуры. Подвижность электронов выше, чем дырок, $\mu_n = 1200$ см 2 /(В·с), $\mu_p = 510$ см 2 /(В·с), поэтому для получения больших Z желательно, чтобы слабее была легирована p -область, где неосновными носителями являются электроны. Пусть $p_p = 3n_i$, а $n_p = 0.3n_i$, тогда расчеты с применением формулы (33), где меняются местами индексы p и n , дает $ZT \approx 0.33$.

Заключение

Таким образом, расчет показал, что критерий Иоффе для структуры с $p-n$ -переходом по порядку величины может быть на уровне лучших современных термоэлектриков. Из полученных формул следует, что для достижения высоких значений добротности $p-n$ -переход должен быть резко асимметричным и изготовленным так, чтобы разность температур приходилась в основном на область порядка диффузионной длины неосновных носителей вблизи перехода в более слабо легированной области.

Список литературы

- [1] Я. Тауц. *Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках* (М., ИЛ, 1962).
- [2] В.И. Стафеев. ФТТ, **11**, 438 (1960).
- [3] И.И. Балмуш, З.М. Дашевский, А.И. Касиян. *Термоэлектрические эффекты в многослойных полупроводниковых структурах* (Кишинев, Штиинца, 1992).
- [4] И.И. Балмуш, З.М. Дашевский, А.И. Касиян, Н.В. Коломоец. ДАН СССР, **272**, 855 (1983).
- [5] Н.С. Лидоренко, И.И. Балмуш, З.М. Дашевский, А.И. Касиян, Н.В. Коломоец. ДАН СССР, **299**, 355 (1988).
- [6] И.И. Балмуш, З.М. Дашевский, А.И. Касиян. ФТП, **29**, 1796 (1995).
- [7] V.N. Bogomolov, D.A. Kurdyukov, A.V. Prokofiev, Yu.I. Ravich, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich. *Proc. Int. Conf. Thermoelectrics* (St.Petersburg, Russia, 1995) p. 280.
- [8] V.N. Bogomolov, D.A. Kurdyukov, A.V. Prokofiev, Yu.I. Ravich, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich. *Phys. Low-Dim. Structur.* **11/12**, 63 (1994).
- [9] W.M. Bullis. *J. Appl. Phys.*, **34**, 1648 (1962).
- [10] Б.М. Гольдман, В.А. Кудин, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).

Редактор Т.А. Полянская

Thermoelectric figure of merit of a $p-n$ junction

Yu.I. Ravich, D.A. Pshenay-Severin

St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The thermoelectric figure of merit of a $p-n$ junction has been calculated. The figure of merit has been estimated for a Bi_2Te_3 $p-n$ junction. It has been shown that the figure of merit of a $p-n$ junction can be on a level of the best up-to-date thermoelectric materials, being, however, not higher than unity.