Влияние искривления энергетических зон на термоэдс в биполярных полупроводниках

© А. Конин¶

Институт физики полупроводников,
LT-01108 Вильнюс, Литва

(Получена 23 мая 2006 г. Принята к печати 31 августа 2006 г.)

Развита теория термоэдс в биполярных полупроводниках, учитывающая реальные граничные условия на металлических контактах и искривление энергетических зон у поверхностей образца. Показано, что поверхностный потенциал может существенно менять величину термоэдс при определенных параметрах поверхности и толщине полупроводника.

PACS: 72.15.Jf, 72.20.Jv, 73.20.At

1. Введение

Развитию теории термоэдс в биполярных полупроводниках посвящен ряд работ [1–4]. В [1] сформулирован общий подход построения линейной теории термоэдс в биполярном полупроводнике, однако рассмотрен случай отсутствия объемной и поверхностной рекомбинаций неравновесных носителей. В дальнейших работах [2–4] построена теория термоэдс с использованием так называемого условия квазинейтральности. При этом задача математически значительно упрощается: достаточно решить только одно уравнение непрерывности и учесть условие постоянства полного тока. Известно однако, что при контакте металла с полупроводником в последнем возникает искривление энергетических зон [5] и образуется область пространственного заряда (ОПЗ) [6]. Электрическое поле ОПЗ влияет на движение неравновесных носителей и, таким образом, должно оказывать влияние на формирование термоэдс в биполярном полупроводнике. В рамках теории, основанной на условии квазинейтральности, учесть это влияние не представляется возможным.

Работа посвящена построению теории термоэдс, которая учитывает искривление зон энергии у поверхности полупроводника.

2. Теория

Рассмотрим пластину из биполярного полупроводника, поверхность $x = a$ которого имеет электрический и идеальный тепловой контакт с термостатом с температурой T_2, а поверхность $x = -a$ — такой же контакт с термостатом с температурой T_1. Предположим, что толщина образца значительно больше длины остывания электронов и дырок [7]. Тогда температура всех квазичастиц совпадает и

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

где $T_0 = (T_1 + T_2)/2$ — средняя температура образца, $\Delta T = T_2 - T_1$ — разность температур между поверхностями полупроводника, $2a$ — толщина образца. Кроме того, считаем полупроводник невырожденным при любом значении x.

В дальнейшем рассмотрим линейную теорию термоэдс, т. е. случай малого градиента температуры $\Delta T \ll T_0$ и соответственно малого отклонения концентраций неравновесных носителей от их равновесных значений.

Неравновесные концентрации электронов δn, дырок δp и неравновесный электрический потенциал $\delta\varphi$ находим из решения уравнений непрерывности [8,9] и уравнения Пуассона

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

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

$$\frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(\delta n - \delta p), \tag{4}$$

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. Выражение для темпов рекомбинации (см. (2), (3)) получены в [8] на основании модели Шокли–Рида и закона сохранения заряда, а в [9] — на основе термодинамики необратимых процессов.

Получим выражения для электронного и дырочного токов в линейном приближении по малым параметрам $|\delta n|/n_0 \ll 1$, $|\delta p|/p_0 \ll 1$, $e|\delta\varphi|/kT_0 \ll 1$ (n_0, p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок в объеме образца при $T = T_0$, k — постоянная Больцмана). Общие выражения для токов имеют вид

$$j_n = -en\mu_n\left[\frac{d}{dx}\left(\varphi - \frac{\xi_n}{e}\right) + \alpha_n\frac{\Delta T}{2a}\right],$$

$$j_p = -ep\mu_p\left[\frac{d}{dx}\left(\varphi + \frac{\xi_p}{e}\right) + \alpha_p\frac{\Delta T}{2a}\right], \tag{5}$$

где n, p — концентрация электронов и дырок, μ_n, μ_p — подвижности электронов и дырок, ξ_n, ξ_p — химические потенциалы электронов и дырок, $\alpha_{n(p)}$ — коэффициент термоэдс электронов (дырок).

Используя предложенный в [1] метод, из соотношения (5) находим

$$j_n = -e\mu_n n_{\text{eq}}\left[\frac{d}{dx}\left(\delta\varphi - \frac{kT_0}{e}\frac{\delta n}{n_{\text{eq}}}\right) + \alpha_n\frac{\Delta T}{2a}\right],$$

$$j_p = -e\mu_p p_{\text{eq}}\left[\frac{d}{dx}\left(\delta\varphi + \frac{kT_0}{e}\frac{\delta p}{p_{\text{eq}}}\right) + \alpha_p\frac{\Delta T}{2a}\right], \qquad (6)$$

где $n_{\text{eq}}(x)$, $p_{\text{eq}}(x)$, $\varphi_{\text{eq}}(x)$ — равновесные концентрации электронов и дырок и равновесный электрический потенциал. Все кинетические коэффициенты в (6) вычислены при температуре T_0. Аналитические выражения для $n_{\text{eq}}(x)$, $p_{\text{eq}}(x)$ в некоторых частных случаях приведены в [5]. При выводе (6) приняты во внимание соотношения

$$n(x) = n_{\text{eq}}(x) + \delta n(x), \quad p(x) = p_{\text{eq}}(x) + \delta p(x),$$

$$\varphi(x) = \varphi_{\text{eq}}(x) + \delta\varphi(x),$$

а также тот факт, что члены порядка $\frac{d\xi_{n,p}}{dT}\frac{dT}{dx}$ в формировании термоэдс не участвуют (см. [1]), и поэтому

$$\delta\xi_n = kT_0\frac{\delta n}{n_{\text{eq}}}, \quad \delta\xi_p = kT_0\frac{\delta p}{p_{\text{eq}}}.$$

Граничные условия (ГУ) получены в [10]:

$$\frac{1}{e}\,j_p|_{x=\pm a} = \pm\upsilon\delta p|_{x=\pm a}, \qquad (7)$$

$$\delta n|_{x=\pm a} = 0, \qquad (8)$$

$$\delta\varphi_M|_{x=\pm a} = \delta\varphi|_{x=\pm a}, \qquad (9)$$

где υ — скорость поверхностной рекомбинации (СПР), $\delta\varphi_M$ — изменение электрического потенциала металлического контакта. ГУ для электронного тока не используется, так как равенство $j_n + j_p = 0$ выполняется как в объеме образца, так и на его поверхности.

Остановимся более подробно на формулировке ГУ (см. [10]), поскольку это имеет принципиальное значение для результатов работы.

Проинтегрируем уравнение Пуассона (4) по x от $\pm a - \Delta$ до ξ и по ξ от $\pm a - \Delta$ до $\pm a + \Delta$ и устремим Δ к нулю. В результате получаем ГУ (9).

Проинтегрируем уравнения непрерывности по x от ξ до $\pm a + \Delta$ и по ξ от $\pm a - \Delta$ до $\pm a + \Delta$ и устремим Δ к нулю. Повторим эту процедуру для тех же уравнений (по x от $\pm a - \Delta$ до ξ и по ξ от $\pm a - \Delta$ до $\pm a + \Delta$). После ряда преобразований находим (см. [10])

$$\delta\varphi_M|_{x=\pm a} = \delta\varphi|_{x=\pm a} - \frac{kT}{e}\frac{\delta n}{n_{\text{eq}}}\Big|_{x=\pm a}, \qquad (10)$$

т. е. изменение электрического потенциала металлических контактов равно неравновесному электрохимическому потенциалу электронов на поверхностях $x = \pm a$. Из соотношения (10) с учетом ГУ (9) получаем ГУ (8).

Интегрируя уравнение непрерывности (3) по x от $\pm a - \Delta$ до $\pm a + \Delta$ и устремив Δ к нулю, с учетом ГУ (8) получаем ГУ (7). При выводе (7)–(9) учтено, что поверхностная рекомбинация в металле отсутствует, химический потенциал металла не меняется, неравновесные электроны могут переходить из полупроводника в металл, а дырки не могут. Отметим, что в рассматриваемом случае (см. [10]) толщина переходного слоя, которая и является собственно границей, значительно меньше длины Дебая. Поэтому в нашем случае υ — это реальная СПР на поверхности полупроводника в отличие от теоретических моделей, основанных на условии квазинейтральности. Заметим также, что использование ГУ (7)–(9) требует учета неравновесного дебаевского заряда, т. е. точного решения уравнений (2)–(4).

Поскольку диффузионная длина значительно превосходит длину Дебая, решение (2)–(4) можно искать в виде суммы двух мод [9,11]: диффузионно-рекомбинационной (DR) моды и экранирующей (S) моды. Эти моды обозначаются соответственно индексами R и S:

$$\delta n = \delta n_{\text{R}} + \delta n_{\text{S}}, \quad \delta p = \delta p_{\text{R}} + \delta p_{\text{S}},$$

$$\delta\varphi = \delta\varphi_{\text{R}} + \delta\varphi_{\text{S}}. \qquad (11)$$

DR-моду находим из решения уравнений (2)–(4), (6) с учетом условия квазинейтральности. При вычислении DR-моды можно положить $n_{\text{eq}} = n_0$, $p_{\text{eq}} = p_0$ и $\varphi_{\text{eq}} = 0$, так как зависимости равновесных концентраций и потенциала от координаты x имеют место в тонком приповерхностном слое, толщина которого порядка длины Дебая [5]. В результате получаем

$$\delta n_{\text{R}} = A\,\text{sh}\,\frac{x}{\lambda},$$

$$\delta p_{\text{R}} = A(1-\gamma)\,\text{sh}\,\frac{x}{\lambda}, \qquad (12)$$

$$\delta\varphi_{\text{R}} = A\,\frac{kT_0}{e}\,\frac{(\mu_n - \mu_p)}{(n_0\mu_n + p_0\mu_p)}\,\text{sh}\,\frac{x}{\lambda} + \Delta\varphi_{T0}\,\frac{x}{2a}, \qquad (13)$$

где $\lambda = \sqrt{D\tau}$ — диффузионная длина,

$$D = \frac{kT_0}{e}\,\frac{(n_0 + p_0)\mu_n\mu_p}{(n_0\mu_n + p_0\mu_p)}$$

— коэффициент диффузии,

$$\tau = \frac{\tau_n\tau_p}{\tau_n + \tau_p}$$

— время жизни электронно-дырочных пар в объеме образца,

$$\Delta\varphi_{T0} = -\frac{\alpha_p p_0\mu_p + \alpha_n n_0\mu_n}{n_0\mu_n + p_0\mu_p}\,\Delta T$$

— классическая термоэдс,

$$\gamma = \frac{\mu_n - \mu_p}{n_0\mu_n + p_0\mu_p}\,\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT_0}{e^2\lambda^2}.$$

Условие квазинейтральности выполняется, так как $\gamma \approx r_{\mathrm{D}}^2/\lambda^2 \ll 1$ (r_{D} — длина Дебая). Уравнения непрерывности для S-моды принимают вид [9,11]

$$\frac{dj_{n\mathrm{S}}}{dx} = 0, \quad \frac{dj_{p\mathrm{S}}}{dx} = 0. \tag{14}$$

Решая (14) и (6), получаем

$$\delta n_{\mathrm{S}} = \frac{en_{\mathrm{eq}}}{kT_0}\,\delta\varphi_{\mathrm{S}},$$

$$\delta p_{\mathrm{S}} = -\frac{ep_{\mathrm{eq}}}{kT_0}\,\delta\varphi_{\mathrm{S}}. \tag{15}$$

Уравнение Пуассона для S-моды принимает вид

$$\frac{d^2\delta\varphi_{\mathrm{S}}}{dx^2} = \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT_0}(n_{\mathrm{eq}} + p_{\mathrm{eq}})\,\delta\varphi_{\mathrm{S}}. \tag{16}$$

Из (7), (8), (12) и (15) с учетом соотношений [5]

$$n_{\mathrm{eq}}(\pm a) = n_0 \exp(e\varphi^{\mathrm{S}}/kT), \quad p_{\mathrm{eq}}(\pm a) = p_0 \exp(-e\varphi^{\mathrm{S}}/kT)$$

находим

$$A = \frac{\theta\Delta T}{2a\,\mathrm{ch}(a/\lambda)}, \tag{17}$$

где

$$\theta = \frac{e\lambda}{kT_0}\,\frac{n_0 p_0(\alpha_n - \alpha_p)}{(n_0 + p_0)F_v},$$

$$F_v = 1 + \frac{v_{\mathrm{eff}}\tau}{\lambda}\,\mathrm{th}\left(\frac{a}{\lambda}\right),$$

$$v_{\mathrm{eff}} = v\left[1 + \frac{p_0}{n_0}\exp\left(-\frac{2e\varphi^{\mathrm{S}}}{kT_0}\right)\right]$$

— эффективная СПР, φ^{S} — поверхностный потенциал (ПП).

Вычислим термоэдс для произвольных значений ПП φ^{S}. Измеряемая между металлическими контактами термоэдс, согласно (9), (11), равна

$$\Delta\varphi_T = \delta\varphi_M(a) - \delta\varphi_M(-a)$$

$$= \delta\varphi_{\mathrm{R}}(a) + \delta\varphi_{\mathrm{S}}(a) - \delta\varphi_{\mathrm{R}}(-a) - \delta\varphi_{\mathrm{S}}(-a). \tag{18}$$

Из (8), (12), (15) и (16) получаем

$$\delta\varphi_{\mathrm{S}}(a) = \frac{kT_0}{en_{\mathrm{eq}}(a)}\,\delta n_{\mathrm{S}}(a) = -\frac{kT_0}{en_{\mathrm{eq}}(a)}\,\delta n_{\mathrm{R}}(a)$$

$$= -\theta\,\frac{\Delta T}{2a}\,\frac{kT_0}{en_{\mathrm{eq}}(a)}\,\mathrm{th}\left(\frac{a}{\lambda}\right). \tag{19}$$

Окончательно из (13), (18) и (19) находим

$$\Delta\varphi_T = \Delta\varphi_{T0} + \theta\,\frac{\Delta T}{a}\,\frac{kT_0}{en_0}\,\mathrm{th}\left(\frac{a}{\lambda}\right)$$

$$\times\left[\frac{n_0(\mu_n - \mu_p)}{n_0\mu_n + p_0\mu_p} - \exp\left(-\frac{e\varphi^{\mathrm{S}}}{kT_0}\right)\right]. \tag{20}$$

В заключение приведем решения для S-моды в случае малого ПП ($|\varphi^{\mathrm{S}}| \ll kT_0/e$):

$$\delta n_{\mathrm{S}} = -\theta\,\frac{\Delta T}{2a}\,\mathrm{th}\left(\frac{a}{\lambda}\right)\left[1 - \beta + \beta\,\frac{\mathrm{ch}(x/r_{\mathrm{D}})}{\mathrm{ch}\,(a/r_{\mathrm{D}})}\right]\frac{\mathrm{sh}(x/r_{\mathrm{D}})}{\mathrm{ch}\,(a/r_{\mathrm{D}})},$$

$$\delta p_{\mathrm{S}} = \theta\,\frac{\Delta T}{2a}\,\frac{p_0}{n_0}\,\mathrm{th}\left(\frac{a}{\lambda}\right)$$

$$\times\left[1 - \beta + \left(\beta - \frac{2e\varphi^{\mathrm{S}}}{kT_0}\right)\frac{\mathrm{ch}(x/r_{\mathrm{D}})}{\mathrm{ch}(a/r_{\mathrm{D}})}\right]\frac{\mathrm{sh}(x/r_{\mathrm{D}})}{\mathrm{ch}(a/r_{\mathrm{D}})}, \tag{21}$$

$$\delta\varphi_{\mathrm{S}} = -\theta\,\frac{\Delta T}{2a}\,\frac{kT_0}{en_0}\,\mathrm{th}\left(\frac{a}{\lambda}\right)$$

$$\times\left[1 - \beta + \left(\beta - \frac{2e\varphi^{\mathrm{S}}}{kT_0}\right)\frac{\mathrm{ch}(x/r_{\mathrm{D}})}{\mathrm{ch}(a/r_{\mathrm{D}})}\right]\frac{\mathrm{sh}(x/r_{\mathrm{D}})}{\mathrm{ch}(a/r_{\mathrm{D}})}, \tag{22}$$

где

$$r_{\mathrm{D}} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT_0}{e^2(n_0 + p_0)}}$$

— длина Дебая,

$$\beta = \frac{(4n_0 + 2p_0)}{3(n_0 + p_0)}\,\frac{e\varphi^{\mathrm{S}}}{kT_0}.$$

3. Обсуждение результатов

Как следует из (13), (17) и (22), неравновесный потенциал $\delta\varphi$ равен своему классическому значению в массивных образцах ($a \gg \lambda$) или при большой СПР ($v \gg \lambda/\tau$). Поэтому будем считать СПР малой ($v \ll \lambda/\tau$). Кроме того, для простоты рассмотрим полупроводниковый образец с собственной проводимостью. Учитывая, что $\alpha_n \approx -\alpha_p$ при $n_0 = p_0$, из (13) и (22) получаем

$$\delta\varphi = \left\{\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p}\left[\frac{x}{\lambda} - \frac{\mathrm{sh}(x/\lambda)}{\mathrm{ch}(x/\lambda)}\right]\right.$$

$$\left. + \,\mathrm{th}\left(\frac{a}{\lambda}\right)\left(1 - \frac{e\varphi^{\mathrm{S}}}{kT_0}\right)\frac{\mathrm{sh}(x/r_{\mathrm{D}})}{\mathrm{ch}(a/r_{\mathrm{D}})}\right\}\frac{\lambda}{2a}\,\alpha_p\Delta T. \tag{23}$$

Из (23) следует, что в тонком полупроводнике с собственной проводимостью классический термопотенциал компенсируется потенциалом, создаваемым DR-модой. Поэтому $\delta\varphi(x)$ определяется только неравновесным дебаевским зарядом.

Из (20) следует, что в случае плоских энергетических зон термоэдс равна

$$\Delta\varphi_T = \Delta\varphi_{T0} - \frac{\mu_p p_0}{(n_0\mu_n + p_0\mu_p)}\,\frac{\lambda}{a}\,\mathrm{th}\left(\frac{a}{\lambda}\right)(\alpha_n - \alpha_p)\Delta T. \tag{24}$$

Таким образом, полученное на основе точного решения уравнений (2)−(4) и ГУ (7)−(9) выражение для термоэдс (24) при $\varphi^{\mathrm{S}} = 0$ совпадает с найденным в работе [3].

При положительном ПП вблизи поверхностей полупроводника $x = \pm a$ возникает встроенное электрическое поле $E_{\text{eq}} = -d\varphi_{\text{eq}}/dx$, направленное в объем образца. Предположим, что $\Delta T > 0$. Под действием поля E_{eq} возрастает плотность заряда S-моды у поверхности $x = a$ (см. (21)) и соответственно уменьшается потенциал $\delta\varphi_{\text{S}}(a)$ (см. (22)). У поверхности $x = -a$ плотность заряда S-моды уменьшается, а потенциал $\delta\varphi_{\text{S}}(-a)$ — возрастает. Поэтому при возрастании ПП ($\varphi^{\text{S}} > 0$) термоэдс (20) монотонно уменьшается.

При отрицательном ПП встроенное электрическое поле E_{eq} действует в противоположном направлении и уменьшает плотность заряда S-моды у поверхности $x = a$ по сравнению со случаем плоских зон энергии. Поэтому при уменьшении ПП в области $\varphi^{\text{S}} < 0$ термоэдс возрастает до тех пор, пока эффективная СПР υ_{eff} не станет сравнимой с величиной λ/τ. При

$$\varphi^{\text{S}} = \varphi^{\text{S}}_M \approx -\frac{kT_0}{e}\ln\left(\sqrt{S^{-1}\operatorname{cth}U + 1} + \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p}\right) \quad (25)$$

термоэдс в собственном полупроводнике достигает максимума

$$\Delta\varphi_T^{\max} \approx \left[\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} + \frac{\text{th}U}{2U}\,\frac{(\mu_n + \mu_p)\sqrt{S^{-1}\operatorname{cth}U + 1}}{M}\right]\alpha_p\Delta T, \quad (26)$$

где

$$M = (\mu_n + \mu_p)(1 + 1.5S\text{th}U) + (\mu_n - \mu_p)\sqrt{S\text{th}U},$$

$S = \upsilon\tau/\lambda$, $U = a/\lambda$. В тонких образцах ($U \le 0.2$) выражение для $\Delta\varphi_T^{\max}$ значительно упрощается:

$$\Delta\varphi_T^{\max} \approx \left(\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} + \frac{0.5}{\sqrt{SU}}\right)\alpha_p\Delta T. \quad (27)$$

Оценим $\Delta\varphi_T^{\max}$ при $S = 0.1$, $U = 0.2$, $\mu_n = 2\mu_p$. Из (26) и (25) получаем $\Delta\varphi_T^{\max} = 3.31a_p\Delta T$ при $\varphi^{\text{S}}_M = -2kT_0/e$. При этом классическая термоэдс равна $\Delta\varphi_{T0} = 0.333a_p\Delta T$. Следовательно, при выбранных параметрах величина $\Delta\varphi_T^{\max}$ больше $\Delta\varphi_{T0}$ в 9.9 раз. При дальнейшем уменьшении ПП ($\varphi^{\text{S}} < \varphi^{\text{S}}_M$) эффективная СПР экспоненциально возрастает и поэтому термоэдс уменьшается.

4. Заключение

На основе точного решения уравнений непрерывности, уравнения Пуассона и граничных условий на реальной границе металл–полупроводник развита теория термоэдс в биполярных полупроводниках, учитывающая искривление зон энергии у поверхностей образца. Показано, что в случае малых скоростей поверхностной рекомбинации термоэдс существенно зависит от поверхностного потенциала в образцах, толщина которых меньше диффузионной длины.

Список литературы

[1] Yu.G. Gurevich, O. Yu. Titov, G.N. Logvinov, O.I. Liubimov. Phys. Rev. B, **51**, 6999 (1995).

[2] Yu.G. Gurevich. J. Thermoelectricity, **2**, 5 (1997).

[3] Yu.G. Gurevich, G.N. Logvinov, I.N. Volovichev, G. Espejo, O.Yu. Titov, A. Meriuts. Phys. Status Solidi B, **231**, 278 (2002).

[4] Yu.G. Gurevich, A. Ortiz. Rev. Mexic. Fisica, **49**, 115 (2003).

[5] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Высш. шк., 1975).

[6] Г.П. Пека. *Физические являения на поверхности полупроводников* (Киев, Вища шк., 1984).

[7] Ф.Г. Басс, В.С. Бочков, Ю.Г. Гуревич. *Электроны и фононы в ограниченных полупроводниках* (М., Наука, 1984).

[8] И.Н. Воловичев, Ю.Г. Гуревич. ФТП, **35**, 321 (2001).

[9] M. Krčmar, W.M. Saslow. Phys. Rev. B, **65**, 233313-1 (2002).

[10] A. Konin. Lithuan. J. Phys., **46**, (2006) (in press).

[11] A. Konin. Lithuan. J. Phys., **45**, 373 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of energy bands distortion on the thermo emf in bipolar semiconductors

A. Konin

Semiconductor Physics Institute,
LT-01108 Vilnius, Lithuania

Abstract The theory of thermo electromotive force (emf) taking into account boundary conditions in a real metal-semiconductor junction and distortion of energy bands in bipolar semiconductors is developed. It is shown that surface potential can change essentially the value of thermo emf for certain sample thickness and surface parameters.