

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

К.Э.Онаркулов,

Б.У.Омонов

Ферганский государственный университет

АННОТАЦИЯ

Современные конструктивно-технологические решения микроэлектроники требуют постоянного уменьшения геометрических размеров основных элементов приборов и устройств, вплоть до перехода на наноразмерные структуры и улучшения эксплуатационных характеристик (быстродействие, стабильность, сроки применения). Дальнейшее усовершенствование их эксплуатационных параметров, требуют изучения физических процессов протекающих в таких низкоразмерных структурах.

Ключевые слова: *термоэлектрические преобразователи, халькогениды свинца, термоэлектрические, добротность, вакуумное испарение, потенциальные барьеры, блочная структура, вероятность туннелирования, уравнение Пуассона, состояние вырождения, уровень Ферми, уровень легирования, эффективная масса, полутолщина потенциального барьера, явления переноса, электропроводность, термический отжиг.*

ABSTRACT

Modern constructive and technological solutions of microelectronics require a constant reduction in the geometric dimensions of the main elements of devices and devices, up to the transition to nanoscale structures and improvement of performance characteristics (speed, stability, terms of use). Further improvement of their operational parameters requires the study of the physical processes occurring in such low-dimensional structures.

Key words: *thermoelectric converters, lead chalcogenides, thermoelectric, figure of merit, vacuum evaporation, potential barriers, block structure, tunneling probability, poisson equation, degeneracy state, fermi level, doping level, effective mass, potential barrier half-thickness, transport phenomena, electrical conductivity, thermal annealing.*

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что для создания пленочных термоэлектрических преобразователей, необходимо использовать высокоэффективные материалы. К классу таких материалов относятся халькогениды свинца, которые отличаются

высоким коэффициентом полезного действия (КПД) за счет относительно больших значений термоэлектрической эффективности $Z = \alpha^2 \sigma$ (α - коэффициент термоэдс, σ - электропроводность) и малой инерционности [2].

В работе [3] было показано, что пленки халькогенидов свинца, полученные вакуумным испарением, обладают более высокими значениями коэффициента термоэдс по сравнению с объемными кристаллами, с такой же концентрацией носителей заряда. Авторы [3] высказали предположение, что это явление связано с появлением дополнительного механизма рассеяния, связанного с потенциальными барьерами, создаваемыми в пленках межблочными границами. В работе [4] в качестве одной из возможных причин возникновения барьеров рассматривается деформация кристаллита вблизи межблочных границ (дислокационных стенок).

Эффект возрастания коэффициента термоэдс в пленках в сравнении с массивными кристаллами был обнаружен в блочно-монокристаллических пленках n-PbTe [5,6]. Однако с увеличением коэффициента термоэдс (α), в них сильно уменьшалась электропроводность (σ). Результаты полученные в работе [6] показали, что значение эффекта в пленках зависит от типа подложек, концентрации электронов и состава исходного материала. На основе полученных экспериментальных результатов авторы работы [5], эффект возрастания коэффициента термоэдс, объяснили наличием дополнительного механизма рассеяния, связанного с блочностью структуры пленки, в предположении, что границы блоков представляют собой дислокационные стенки [4,7].

В работе [8] предположили, что в явлениях переноса в пленках участвуют лишь те носители, которые туннелируют сквозь потенциальный барьер типа $\varphi = E_F - E_s$ (E_s -энергия незаполненных состояний). Причем, чем выше энергия носителей, тем выше вероятность их прохождения, т.е. барьер селективирует носителей по энергии, вызывая возрастание средней энергии в тепловом потоке, лишь с той разницей, что селекцию вызывает не рассеяние на барьерах, а возрастание вероятности туннелирования с ростом энергии носителей.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимо отметить, что предложенные интерпретация явлений переноса в пленках с аномальной термоэдс констатируют, что наличие барьеров на границах раздела кристаллитов или блоков вносит решающий вклад в свойства пленок в отличие от свойств массивных материалов.

Нами рассмотрены эффекты, которые наблюдаются в состоянии вырождения в пленках PbTe. Если потенциальный барьер у нарушениях структуры имеет природу, предложенную в [9,10], то его высоту можно определить путем решения уравнения Пуассона

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0} \rho(x), \quad (1)$$

где $\varepsilon\varepsilon_0$ - диэлектрическая проницаемость материала пленки; $\rho(x)$ - распределение плотности заряда у ГК; $x=0$ соответствует плоскости раздела двух кристаллитов. Если на ГК локализованы поверхностные состояния концентрацией N_s , на которые захвачено $n_s \leq N_s$ электронов на поверхностные состояния, высота барьера имеет значение $\varphi > E_F$, т.е. край зоны проводимости E_c пересекает уровень Ферми вблизи ГК. В этом случае с учетом вырождения и с точностью до экспоненциально малых членов, $\rho(x)$ принимает вид

$$\rho(x) = N_d - n_s \delta(x) - \frac{\{2m_d [E_F - \varphi(x)]\}^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} U[E_F - \varphi(x)] \quad (2),$$

здесь N_d - уровень легирования, m_d - эффективная масса плотности состояний в зоне проводимости; $U(\xi)$ - импульсная функция

$$U(\xi) = \begin{cases} 1, & \xi \geq 0, \\ 0, & \xi < 0. \end{cases} \quad (3)$$

Граничные условия к (2) следуют из обращения в нуль $\varphi(x)$ и $d\varphi(x)/dx$ при $x \rightarrow \infty$. Аналитическое решение (1) и (2) в общем виде можно найти с точностью до численного множителя порядка единицы.

Представим соотношение (2) в виде

$$\rho(x) = N_d \left\{ 1 - \frac{\{2m_d [E_F - \varphi(x)]\}^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3 N_d} - U[E_F - \varphi(x)] \right\} - n_s \delta(x) \quad (4).$$

Тогда при учете того, что уровень Ферми выражается через N_d посредством соотношения

$$E_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N_d^{2/3}}{2m_n} \quad (5),$$

(4) можно значительно упростить:

$$\rho(x) = \frac{3}{2} N_d \frac{\varphi(x)}{E_F} \Omega(x) - n_s \delta(x) \quad (6),$$

где

$$\Omega(x) = \frac{2}{3} \frac{E_F}{\varphi(x)} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{\varphi(x)}{E_F} \right]^{3/2} U[E_F - \varphi(x)] \right\} \quad (7).$$

Проанализируем поведение функции $\Omega(x)$ в полупространстве $[0, \infty)$.

Согласно граничным условиям к (7) $\varphi(x) = 0$ при $x \rightarrow \infty$, поэтому, согласно правилу Лопиталя

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \Omega(x) = \lim_{\varphi(x) \rightarrow 0} \Omega(x) = 1 \quad (8).$$

В точке, где $\varphi(x) = E_F$, $\Omega(x) = 2/3$, в $x = 0$ равно $\Omega(x) = (2/3) \cdot E_F / \varphi(x)$.

Учитывая, что в полупространстве $[0, \infty)$ функция $\Omega(x)$ непрерывна и монотонна, можем утверждать, что при условии $[\varphi(0) - E_F] / E_F \ll 1$ (имеет место в пределах рассматриваемой задачи) функция $\Omega(x)$ в этом полупространстве медленно меняющаяся функция порядка единицы. Это означает, что с точностью до этой функции потенциальный барьер $\varphi(x)$ определяется соотношением

$$\varphi(x) \approx \frac{e^2 n_s}{2 \varepsilon \varepsilon_0} l_s \exp\left(-\frac{|x|}{l_s}\right) \quad (9),$$

здесь левая часть при $x=0$ определяется выражением $\varphi = E_F - E_s$. Величина l_s , играющая роль эффективной полутолщины барьера у ГК, определяется соотношением [11],

$$l_s \approx \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 (E_F + |E_s|)}{e^2 N_d}} \quad (10).$$

Согласно вышеизложенным обсудим влияние барьера φ на явления переноса.

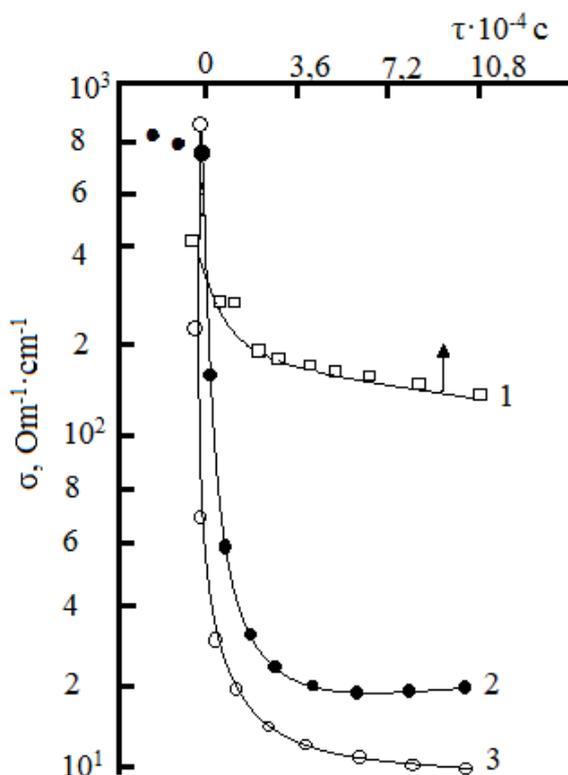


Рис.1. Влияние термической обработки на воздухе на электропроводность пленок n - RbTe. 1-при температуре 370К, 2,3- при температуре 470 К (2- после имплантации ионов кислорода интегральной дозой 10^{16} см^{-2}).

Обратившись к рис.1, можно видеть, что в процессе ТО на воздухе за счет заполнения ГК кислородом электропроводность пленок существенно снижается по отношению к исходному значению, т.е. становится значительно меньше, чем в массивных кристаллах. Согласно соотношению

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ 1 + \frac{2l_g [1 - P(E_F)]}{LP(E_F)} \right\}^{-1} \quad (11)$$

это возможно при

$$1 + \frac{2l_g [1 - P(E_F)]}{L \cdot P(E_F)} \ll 1 \quad (12).$$

Выполнение этого условия предполагает, что

$$P(E_F) \ll 1, \quad (13)$$

так как $L > 2l_g$.

Если выполняется условие (13), то значение электропроводности

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ 1 + \frac{2l_g [1 - P(E_F)]}{LP(E_F)} \right\}^{-1} \quad (14),$$

можно записать в виде

$$\sigma \approx \sigma_0 \frac{L}{2l_s} P(E_F). \quad (15)$$

С учетом явного выражения для $P(E_F)$, которое задается как

$$P(E) = P_a(E^*) \cdot P_T(E + E^*) \approx \exp \left[-\frac{8l_s \sqrt{2m_n^*}}{\hbar} \times \left(\sqrt{E_F + |E_S|} - E - E^* - \sqrt{E + E^*} \arctg \sqrt{\frac{E_F + |E_S|}{E + E^*} - 1} \right) - \frac{E^*}{kT} \right]$$

(16), (15) преобразуется в соотношение

$$\sigma \approx \sigma^* \exp \left(-\frac{E^*}{kT} \right) \quad (17),$$

где σ^* согласно

$$P(E) = P_a(E^*) \cdot P_T(E + E^*) \approx \exp \left[-\frac{8l_s \sqrt{2m_n^*}}{\hbar} \times \left(\sqrt{E_F + |E_S|} - E - E^* - \sqrt{E + E^*} \arctg \sqrt{\frac{E_F + |E_S|}{E + E^*} - 1} \right) - \frac{E^*}{kT} \right]$$

(18) и (15) принимает вид

$$\sigma^* = \sigma_0 \frac{L}{2l_s} P_T(E_F + E^*) \quad (19).$$

Выясним характер изменения электропроводности пленки при заполнении ГК кислородом. Считаем, что в момент времени $t = \tau$, после начала диффузионного заполнения ГК кислородом, на локализованные электронные состояния у поверхности кристаллитов захвачено n_s носителей заряда. Тогда высота потенциального барьера у ГК задается соотношением

$$\varphi(x) \approx \frac{e^2 n_s}{2\epsilon\epsilon_0} l_s \exp \left(-\frac{|x|}{l_s} \right) \quad (20).$$

Так как физическая сущность величины l_s фигурирующей в (20), есть длина, на которой практически полностью экранируется заряд электронов локализованных на ГК, ее можно аппроксимировать как

$$l_s \approx \frac{n_s}{2N_d}. \quad (21)$$

которая, является условием квазинейтральности в барьерной области. При учете (21) соотношение (20) принимает вид

$$\varphi(x, \tau) = \varphi(0, \tau) \approx \frac{e^2 n_s^2}{4\epsilon\epsilon_0 N_d} \quad (22).$$

Это отражает, что высота потенциального барьера является функцией времени.

Предположим, что за время $\Delta\tau$ концентрация кислородных состояний на ГК увеличилась на величину ΔN_s и все эти состояния заполнились электронами. Тогда при условии, что $\Delta N_s \ll n_s$, можно оценить изменение высоты барьера как

$$\varphi(0, \tau + \Delta\tau) \approx \frac{e^2(n_s + \Delta N_s)^2}{4\varepsilon\varepsilon_0 N_d} \approx \varphi(0, \tau) + \frac{e^2 n_s}{2\varepsilon\varepsilon_0 N_d} \Delta N_s \quad (23).$$

Второе слагаемое в правой части уравнения указывает изменение высоты потенциального барьера за время $\Delta\tau$. Это изменение равно

$$\Delta\varphi(\Delta\tau) \approx \frac{e^2 n_s}{2\varepsilon\varepsilon_0 N_d} \Delta N_s \approx \frac{e^2 l_s}{\varepsilon\varepsilon_0} \Delta N_s = B \Delta N_s \quad (24).$$

Анализируем, как такое изменение высоты потенциального барьера отразится на его прозрачности и, соответственно, на электропроводности. Если у ГК имеется потенциальный барьер произвольной высоты φ , соотношение (16) можно преобразовать как

$$P(E_F) \approx \exp \left[-\frac{8l_s \sqrt{2m_n^*}}{\hbar} \left(\sqrt{\varphi - E_F - E^*} - \sqrt{E_F + E^*} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\varphi}{E + E^*} - 1} \right) - \frac{T^*}{kT} \right] \quad (25),$$

а уравнение для расчета E^*

$$4l_s kT \sqrt{2m_n^*} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{E_F + |E_s|}{E + E^*} - 1} = \hbar \sqrt{E + E^*} \quad (26),$$

принимает вид

$$4l_s kT \sqrt{2m_n^*} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\varphi}{E_F + E^*} - 1} = \hbar \sqrt{E_F + E^*} \quad (27).$$

Отсюда видно, что при увеличении φ прозрачность барьера изменится как за счет изменения высоты барьера, так и за счет изменения E^* .

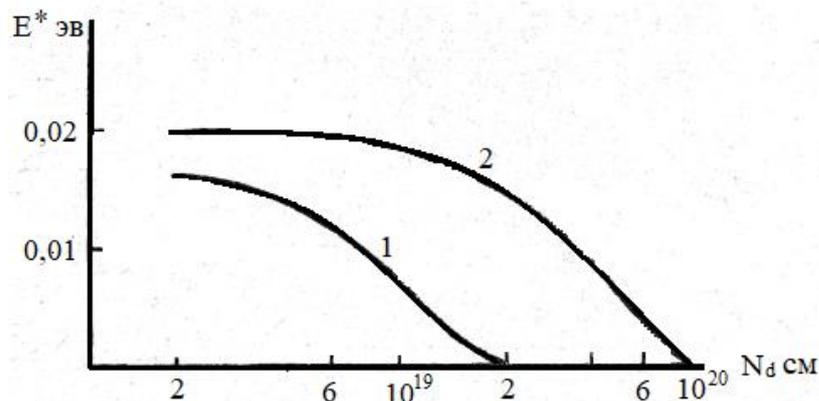


Рис.2. Концентрационная зависимость энергии активации электронов при прохождении через потенциальный барьер Т, К: 100 (1), 300 (2).

Изучим зависимость E^* от φ . Учитывая (27) относительно E^* решается только численно, сделаем численные оценки. На рис.2 представлена концентрационная зависимость E^* , полученная численным решением уравнения (27) в предположении, что высота потенциального барьера у ГК определяется соотношением $\varphi = E_F - E_s$, в котором E_s имеет два значения:

$$E_{s1} = E_c - 0,02\varepsilon B, \quad (28)$$

$$E_{s2} = E_c - 0,03\varepsilon B. \quad (29)$$

где E_c - дно зоны проводимости. Согласно данным рис.2 при уровнях легирования $N_d \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E^* \approx |E_s|$ и кроме того, при указанных N_d , рост потенциального барьера сопровождается ростом E^* на ту же величину, т.е. можно представить

$$E^*(\tau + \Delta\tau) \approx E^*(\tau) + \Delta\varphi(\Delta\tau) \quad (30).$$

Численный расчет также показывает, что при выполнении (30) прозрачность барьера $P(E)$ меняется в основном за счет изменения последнего члена в (25), т.е. за счет изменения $P_a(E^*)$.

При учете (30) и последнего замечания эволюцию электропроводности пленки в рамках рассматриваемой задачи можно выразить соотношением

$$\sigma(\tau + \Delta\tau) \approx \sigma^* \exp\left[-\frac{E^*(\tau + \Delta\tau)}{kT}\right] \approx \sigma(\tau) \exp\left[-\frac{\Delta\varphi(\Delta\tau)}{kT}\right] \quad (31),$$

где $\sigma(\tau)$ задано (17).

Объединяя (24) и (31), получим

$$\sigma(\tau + \Delta\tau) \approx \sigma(\tau) \exp\left(-\frac{B\Delta N_s}{kT}\right) \quad (32).$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В начальный момент диффузионного процесса $N_d \approx n_n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис.1), величину l_s , численно можно найти через N_d и значение электропроводности. Выражение (32) описывает кинетику изменения электропроводности пленки при диффузионном заполнении ГК кислородом. В (32) под величиной ΔN_s будем понимать изменение концентрации кислородных состояний в сечении d . Приближенная оценка по данным рис.1 дает, что $B/kT \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^2$.

REFERENCES

1. Термоэлектрические материалы и пленки / Д. М. Гельфгат [и др.]. / – Ленинград : ЛИЯФ, 1976. – 240 с. : ИЛ.
2. Равич, Ю. И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов. – Москва : Наука, 1968.
3. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit.// Nature 413, 597 (2001). DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/35098012>.

4. Онаркулов К.Э., Юлдашев А.А., Азимов.Т.М. Весмут-сурма теллур юпка пардаларнинг электрофизик хоссаларига технологик жараённинг таъсири.// Науч.вест. ФерГУ. 2017. №2.с. 9-12.
5. Юлдашев, А. А., Хошимов, Х. А. Ў., & Омонов, Б. У. Ў. (2022). ОПТРОНЛАР ЯРАТИШНИНГ ХОСЛИКЛАРИ. *Scientific progress*, 3(2), 827-832.
6. KHUSANOV, Z., & Omonov, B. (2018). Using interactive methods of teaching the theme on astronomy" The Moon is the natural satellite of the Earth" in general schools. *Scientific journal of the Fergana State University*, 1(1), 20-22.
7. O'G'Li, B. U. B. (2020). UMUMIY O'RTA TA'LIM MAKTABLARIDA "OY TUTILISHI VA UNING SHARTLARI" MAVZUSINI O'QITISHDA INTERFAOL METODLARDAN FOYDALANISH. *Science and Education*, 1(7), 160-164.
8. Ugli, O. B. U., Ugli, E. E. A., & Ugli, H. H. A. (2022). Possible for alloying taking and inspection of thermoelectric materials in Quartz cracks.
9. Омонов, Б. У. (2022). ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ PbS. *IJODKOR O'QITUVCHI*, 2(19), 24-28.
10. Omonov, B. U., & Muhammadaminov, S. (2022). OYNING SINODIK DAVRINING SIDERIK DAVRIDAN UZUNLIGINI TUSHUNTIRISH. *IJODKOR O'QITUVCHI*, 2(19), 20-23.
11. Zhou C., Lee Y. K., Cha J., et al., "Defect engineering for high-performance *n*-type PbSe thermoelectrics," *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9282 – 9290 (2018).
12. Onarkulov K.E., Naymonboyev R., Yuldashev Sh.A., Yuldashev A.A. Preparation of photo elements from chalcogenide thin curtains. // Electronic journal of actual problems of modern science, education and training. JULY, 2021-7/2.
13. Атакулов Ш., Отажонов. С., С.Зайнолобидинова., Тўхтаматов О.А. Особенности рассеяния носителей тока межкристаллиными потенциальными барьерами, образованными электронными поверхностными состояниями в поликристаллических полупроводниках. // Физическая инженерия поверхности. – Харьков, Украина, 2010, -№ 4-(8).- С.365-370.
14. Атакулов.Ш.Б., Набиев.Г.А., Набиев.М.Б., С.Зайнолобидинова, Юлдашев А.А. Theory of Transport Phenomena in Polycrystalline Lead Chalcogenide films.Mobility. No degenerate Statistics. //Electronic properties of semiconductors. 2013, № 47-(7).- С.879-883.