

УДК 621.315

## Приемы легирования пленочных материалов и структур для термоэлектрических преобразователей

*В. Н. Вигдорович*

Институт химических проблем микроэлектроники, Москва, Россия

*М. А. Каримбеков*

Московский энергетический институт (Технический университет), Москва, Россия

*Рассмотрены приемы легирования пленочных материалов и структур, дополнившие классические рекомендации повышения эффективности термоэлектрических материалов в массивном виде и примененные к термоэлектрическим материалам в пленочном виде: примесное, полевое и контактное легирование, а также контактное модифицирование поверхности пленок и декорирование поверхности пленок конденсацией на них металлов.*

Пленочные технологии находят все более широкое применение в связи с миниатюризацией электронных устройств и применением их группового формирования. Однако материалы в пленочном состоянии имеют свойства, не совпадающие со свойствами материалов в массивном состоянии, поэтому пленочные материалы требуют легирования, причем имеющиеся возможности их легирования разнообразнее известных для массивных (компактных) материалов.

### Проблема повышения эффективности пленочных термоэлектрических материалов

А. Ф. Иоффе [1] рассмотрел теоретический аспект повышения эффективности термоэлектрических материалов. Были рассмотрены важнейшие приемы управления макроструктурой, микроструктурой, субструктурой и атомной структурой материалов. Рассмотрение относилось к совершенствованию материалов в компактном состоянии, и его результаты стали классическими в практике термоэлектрической техники.

Рекомендации не касались пленочных материалов, ставших актуальными для науки и техники конца XX века. В ходе последующих разработок, связанных с применением пленочных материалов, классические рекомендации пересматривались для повышения эффективности пленочных материалов по предложенным комплексным критериям [2–4]. Использовались и дали положительный результат методы: примесного, полевого и контактного легирования пленочных термоэлектрических материалов, а также контактного модифицирования поверхности пленок и декорирования поверхности пленок конденсацией на них металлов.

Конденсированные пленки во многом наследуют свойства исходных материалов. Однако показатели их термоэлектрической эффективности, как правило, не достигают значений, характерных для массивных образцов. Это обусловлено рядом особенностей, присущих пленкам: малостью размера в одном направлении, мелкозернистостью, повышенной дефектностью структуры,

загрязненностью молекулами остаточной атмосферы напылительной установки и др. При соизмеримости толщины пленок с характеристическими длинами носителей заряда в материалах пленок — длиной свободного пробега и дебройлеровской длиной волны — возможно проявление в кинетических свойствах классического и квантового размерного эффектов, соответственно. Если толщина пленок соизмерима с дебаевской глубиной экранирования, то для них существенным будет влияние поверхностных состояний на электрофизические параметры, а следовательно, и на термоэлектрические свойства. Мелкозернистость пленок обуславливает дополнительное влияние носителей заряда на границах кристаллитов и более сильное влияние межкристаллитных состояний на свойства пленок (в случае их участия в обмене носителями заряда с объемом кристаллитов) со свойствами тех же материалов в крупнозернистом и массивном состоянии. Переход носителей заряда на межкристаллитные состояния или с межкристаллитных состояний вызывает не только обеднение или обогащение объема кристаллитов носителями заряда, но и появление заряда, а следовательно, и потенциального барьера для носителей заряда на границах кристаллитов, что затрудняет прохождение носителей заряда. Структурная и примесная дефектность конденсированных пленок определяет появление или захват основных носителей заряда, а также усиление рассеяния носителей заряда в объеме кристаллитов. Все отмеченные факторы могут значительно снизить термоэлектрическую эффективность пленок, поэтому прежде всего необходимо уменьшить или полностью устранить их. В то же время некоторые явления и особенности, характерные для пленок, можно использовать для повышения их термоэлектрической эффективности.

### Примесное легирование

Условием максимальной эффективности термоэлектрических материалов является оптимальность концентрации носителей заряда [4]. Классическим методом регулирования концентрации носителей заряда в термоэлектрических материалах является легирование примесями. Легирование пленок, как правило, осуществляется путем одновременного контролируемого испарения примеси из отдельного источника или испарения заранее легированной загрузки. При этом примеси могут быть введены в объем пленки в количестве, намного превышающем их равновесный предел растворимости. Кроме того, некоторая доля примесных атомов в конденсированных пленках может оказаться в смещенных положениях относительно узлов кристаллической решетки или в междоузлиях. В результате этого легированные пленки могут приобрести свойства, которые обычно не достигаются в массивных образцах тех же материалов.

Конденсированные пленки вследствие их мелкозернистости и повышенной дефективности легко поддаются диффузионному легированию. В конденсированных пленках границы кристаллитов являются основными каналами для диффузии примеси и, кроме того, даже в равновесном состоянии концентрация примеси на границах кристаллитов, как правило, отличается от ее концентрации в объеме кристаллитов. Повышенное содержание примеси на границах кристаллитов влияет на их проницаемость для носителей заряда, что также способно повлиять на свойства пленок. При этом изменение различных свойств пленок может быть таким, что в целом показатели их термоэлектрической эффективности могут улучшиться.

Легированные пленки нередко оказываются неоднородными по толщине, например, вследствие диспропорционирования примеси и основного материала в процессе испарения загрузки или диффузии из поверхностного источника. При этом распределение носителей заряда  $v(x)$  в таких пленках также будет неоднородным, смещенным относительно однородного распределения примеси  $N(x)$  в сторону менее легированных слоев, где вероятность их рассеяния на ионах примеси меньше, следовательно, — выше подвижность (рис. 1, а). В результате этого электропроводность неоднородной легированной пленки может оказаться выше, чем электропроводность однородной пленки при том же среднем уровне легирования, что может определить их повышенную термоэлектрическую эффективность по сравнению с однородно легированными пленками.

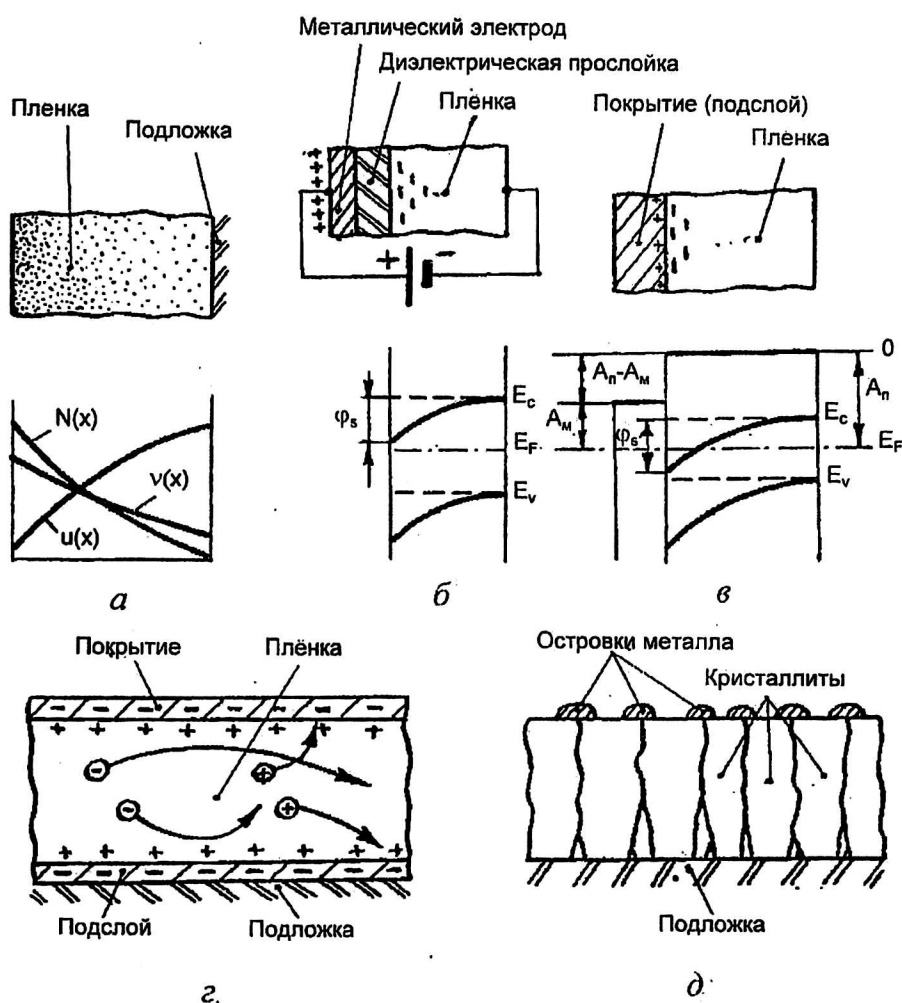


Рис. 1. Схемы, поясняющие методы повышения термоэлектрической эффективности пленок полупроводников путем их:  
 а — примесного, б — полевого, в — контактного легирования,  
 г — контактного модифицирования поверхности,  
 д — декорирующей конденсации металлов на их поверхность

### Полевое легирование

Атомы легирующих примесей являются не только источниками носителей заряда, но и источниками их дополнительного рассеяния. Тогда подвижность носителей заряда в легированных материалах оказывается существенно ниже, чем в нелегированных. Показатели же термоэлектрической эффективности материалов при легировании не достигают принципиально возможных значений. В связи с этим представляют большой интерес методы «беспримесного» легирования материалов, т. е. регулирование концентрации носителей заряда без введения в их объем примесных атомов.

Например, методом беспримесного легирования является наложение внешнего электрического поля, приводящее к индуцированию в приповерхностном слое дополнительных носителей заряда. Глубина проникновения электрического поля в материал, т. е. область его полевого легирования, будет небольшой. Поэтому этот метод применим только к пленкам, толщина которых соизмерима с характерной для материала дебаевской глубиной экранирования (она равна

$$L_D = \frac{\epsilon kT}{2e^2 v_i},$$

где  $v_i$  — собственная концентрация носителей заряда в материале), а практически не должна превышать (3—5)  $L_D$ . В пленках большей толщины более глубокие слои только шунтируют область приповерхностного пространственного заряда, уменьшая эффект полевого легирования.

Для осуществления полевого легирования на пленку материала наносятся диэлектрическая прослойка и металлический электрод (см. рис. 1, б). Пленка и электрод подключаются к регулируемому источнику напряжения. При подаче между электродом и пленкой разности потенциалов в приповерхностном слое пленки избыточные носители заряда, которые как бы затягиваются электрическим полем из внешней цепи. При положительном потенциале на электроде в пленку затягиваются избыточные электроны, при отрицательном потенциале из пленки вытесняются электроны, и в ней появляются избыточные дырки.

Рассмотрим влияние внешнего поля на свойства пленок собственных полупроводников.

Из действующей разности потенциалов  $V$  большая его часть  $V_d$  падает на диэлектрической прослойке и лишь некоторая его часть  $V_{пл}$  падает в приповерхностном слое пленки, вызывая изгиб зон, величина которого на поверхности  $\phi_s = eV_{пл}$ . Изгиб зон изменяется в глубь пленки в соответствии с выражением

$$\varphi(x) = 2kT \ln \frac{1 + \operatorname{th}\left(\frac{\phi_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right)}{1 - \operatorname{th}\left(\frac{\phi_s}{kT}\right) \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right)}.$$

Концентрация электронов и дырок в приповерхностном слое пленки будет изменяться следующим образом:

$$v_n(x) = v_i \exp\left(\frac{\varphi(x)}{kT}\right),$$

$$v_p(x) = v_i \exp\left(-\frac{\varphi(x)}{kT}\right).$$

Величина заряда в приповерхностной области будет равна

$$Q_S = e \int_0^{\infty} [v_n(x) - v_p(x)] dx = 4ev_i L_D \operatorname{sh} \left( \frac{\varphi_S}{kT} \right). \quad (1)$$

При  $|\varphi(x)| \gg kT$  концентрация носителей заряда одного знака в приповерхностной области пленки будет существенно превосходить концентрацию носителей заряда другого знака, и выражение можно записать в виде

$$Q_S = 2ev_i L_D \exp \left( \frac{|\varphi_S|}{kT} \right).$$

Средняя эффективная концентрация дополнительных носителей заряда в пленке, индуцированных полем, будет равна

$$n_S = Q_S/t.$$

Для того чтобы она относилась к собственно области пространственного заряда, можно предположить  $t = 4L_D$ .

Дополнительные электроны или дырки при приложении электрического поля вдоль пленки создают дополнительную проводимость

$$G_S = Q_S u,$$

которая, если ее отнести к эффективной толщине слоя пространственного заряда, определяет его эффективную удельную электропроводность

$$\sigma_S = \frac{1}{2} ev_i \left[ \operatorname{sh} \left( \frac{|\varphi_S|}{kT} \right) \right] u_S.$$

Как можно видеть, удельная электропроводность пленки, «легированной» внешним электрическим полем, зависит от подвижности избыточных носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда. Она, как правило, меньше подвижности носителей заряда в объеме пленки вследствие близости к поверхности, при соударении с которой носители заряда частично или полностью теряют дрейфовую составляющую скорости. Кроме того, удельная электропроводность пленки, «легированной» внешним электрическим полем, уменьшается с увеличением потенциала на поверхности, так как усиление поперечного электрического поля, затягивающего движущиеся носители заряда к поверхности, повышает частоту их столкновения с поверхностью. Согласно [5], эффективная подвижность основных носителей заряда в приповерхностном слое пространственного заряда при диффузионном рассеянии на поверхности определяется выражением

$$\frac{u_S}{u_0} = 1 + \frac{1}{2\sqrt{2} \beta_0 (\sqrt{B_0 + 1} - \sqrt{B_0})} \times \left\{ \int_0^{\infty} \exp \left[ -x - 2\sqrt{2\pi} \beta_0 \int_0^x \frac{1}{\sqrt{B_0 + \exp(-x + y^2)}} dy \right] dx - 1 \right\},$$

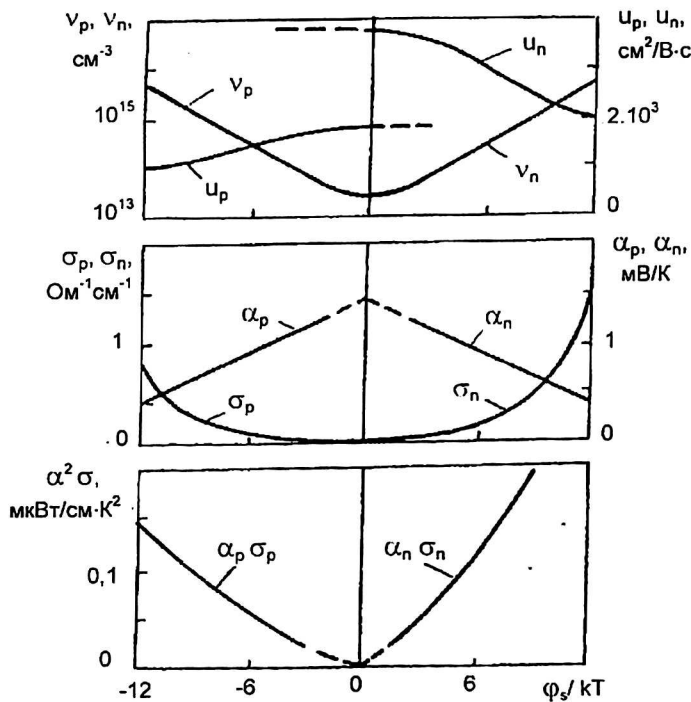
где  $\beta_0 = \frac{1}{e\tau} \sqrt{\frac{m\epsilon}{8\pi}}$ ,  $B_0 = \frac{\varphi_S}{kT}$ , которое при  $\varphi_S \gg kT$  стремится к 1/2 [1].

Коэффициент термоЭДС приповерхностной области пространственного заряда для случая сильного изгиба зон, но в отсутствии вырождения избыточных носителей заряда и диффузного их рассеяния на поверхности в пренебрежении вклада объемной составляющей и вихревыми токами в пленке, согласно [6], равен

$$\alpha_S = \frac{k}{e} \left( 4 + \frac{E_g - 2\varphi_S}{2kT} \right),$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны материала пленки.

На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости средней концентрации избыточных носителей заряда и их подвижности в приповерхностном слое пространственного заряда, эффективной удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и коэффициента термоэлектрической мощности для слоя пространственного заряда совершенных пленок собственного германия от приведенной величины изгиба зон на поверхности. С увеличением поверхностного потенциала термоэлектрическая эффективность резко возрастает и принципиально при больших изгибах зон (расчетная оценка невозможна из-за ограниченности области корректности использованных формул) может превысить показатели, характерные для легированного германия. Также очевидно, что существует некоторый оптимальный изгиб зон и оптимальная величина напряжения внешнего электрического поля, при которых показатели термоэлектрической эффективности пленки будут максимальными.



**Рис. 2. Зависимости от величины изгиба зон на поверхности:**  
 концентрации избыточных электронов (дырок) и их подвижности  
 в слое приповерхностного пространственного заряда пленок германия;  
 их эффективной удельной электропроводности;  
 коэффициентов термоЭДС и термоэлектрической мощности

Определим величину напряжения внешнего электрического поля, обеспечивающего заданный изгиб зон в пленке.

Величину пространственного заряда, индуцированного электрическим полем в пленке, если пренебречь контактной разностью потенциалов между металлическим электродом и пленкой и допустить, что на границе раздела

пленки с диэлектрической прослойкой и в объеме диэлектрика отсутствуют состояния, способные захватить носители заряда, можно оценить по формуле

$$Q_S = \frac{\epsilon_d \epsilon_0}{t_d} V_d, \quad (2)$$

где  $\epsilon_d$  и  $t_d$  — относительная диэлектрическая проницаемость и толщина диэлектрической прослойки, соответственно.

Сравнивая выражения (1) и (2), можно определить поверхностный изгиб зон при данной величине разности потенциалов между электродом и пленкой

$$\phi_S = kT \ln \frac{\epsilon_d \epsilon_0}{2ev_i L_D t_d} V_d.$$

Так, поверхностный изгиб зон величиной  $12 kT$  в пленках германия с диэлектрической прослойкой из монооксида германия  $\epsilon_d = 11$  [7] толщиной 1 мкм создается при напряжении  $\sim 10$  кВ. Как можно видеть, для полевого легирования собственных полупроводников необходимо высоковольтное напряжение.

### Контактное легирование

Этот метод состоит в создании для пленки полупроводника подслоя и/или покрытия из инородного материала с отличающейся работой выхода электронов. Контактное легирование заключается в переводе электронов из материала с меньшей работой выхода в материал с большей работой выхода. Если работа выхода электронов из материала покрытия меньше, чем из материала пленки, то электроны будут переходить из покрытия в пленку, вследствие чего их концентрация в пленке повышается. Такое покрытие можно назвать «донорным». В противоположном случае пленка будет обедняться электронами, и покрытие можно назвать «акцепторным». Формально контактное легирование пленки можно описать через изгиб зон (см. рис. 1, в) аналогично тому, как это делается для полевого легирования, и для расчета электрофизических параметров и свойств контактно легированной пленки пользоваться теми же формулами. Отличие состоит в том, что при контактном легировании внешнее электрическое поле заменяется полем контактной разности потенциалов  $V_K$ , равной

$$V_K = \frac{1}{e} (A_{пл} - A_{покр}),$$

где  $A_{пл}$  и  $A_{покр}$  — работа выхода электронов из пленки и покрытия (подслоя). Очевидно, что поле контактной разности потенциалов будет действовать и на покрытие, также вызывая в нем изгиб зон. Контактная разность потенциалов распределяется между пленкой и подслоем в соответствии с соотношением

$$\frac{V_{пл}}{V_{покр}} = \frac{L_{D_{пл}}}{L_{D_{покр}}}.$$

Очевидно, что для сильного изгиба зон в пленке материал покрытия должен обладать сильно отличающейся от материала пленки работой выхода

электронов, высокой концентрацией носителей заряда и малой диэлектрической проницаемостью. Кроме того, для ослабления шунтирующего влияния покрытия на пленку подвижность носителей заряда должна быть как можно малой.

Контактное легирование является управляемым. Подбирая материал и толщину покрытия, можно изменять изгиб зон, а следовательно, концентрацию избыточных носителей заряда в пленке на заданную величину. Оптимальная толщина пленок полупроводника, как и в случае полевого легирования, составляет (3—5)  $L_D$ .

Наиболее «емкими» контактными донорами и акцепторами являются металлы. Металлическое покрытие толщиной в несколько нанометров способно насытить электронами слой полупроводника в сотни раз большей толщины на оптимальном для термоэлектрических материалов уровне. При этом его шунтирующее влияние может быть несущественным, так как покрытие такой толщины практически является дискретным (островковым). Подходящими материалами покрытий для контактного легирования являются также сильно легированные полупроводники с высокой плотностью состояний в актуальной зоне и малой подвижностью носителей заряда, такие как теллур, мышьяк, стекловидные полупроводники и т.п. Контактное легирование возможно также из поверхностных слоев, сильно легированных примесями, с крутым концентрационным профилем. В этом случае носители заряда, переходящие в объем пленки, оказываются как бы пространственно отделенными от источников, которые в результате этого не будут принимать участия в их рассеянии.

### Контактное модифицирование поверхности

Как и предыдущий, этот метод заключается в создании для пленок подслоя и/или покрытия из материала с отличающейся работой выхода электронов. Точно также здесь основную роль играет поле контактной разности потенциалов, однако его основное действие состоит не в том, что оно приводит к обогащению (обеднению) приповерхностного слоя пленки носителями заряда. При наличии поля вблизи поверхности траектория движения носителей заряда одного знака будет искривляться в сторону от поверхности, другого — в сторону поверхности. Например, при отрицательном потенциале на поверхности электроны при своем пробеге в слое пространственного заряда будут отклоняться в сторону поверхности, дырки — притягиваться к ней (см. рис. 1, 2), вследствие чего частота столкновений с поверхностью для электронов — уменьшается, а для дырок — увеличивается. Если при отсутствии потенциала на поверхности имеет место частично диффузионное рассеяние носителей заряда, то формально это приводит к тому, что поверхность становится более зеркальной по отношению к электронам, и более диффузионной — к дыркам. В условиях размерного эффекта, когда толщина пленки соизмерима с длиной свободного пробега электронов, согласно формуле размерного эффекта в электропроводности имеем

$$\sigma_n = \frac{\sigma_{n_0}}{\left[ 1 + \frac{3\lambda_n}{8l} (1 - p_n) \right]},$$

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{p0}}{\left[ 1 + \frac{3\lambda_p}{8t} (1 - p_p) \right]},$$

где  $\lambda_n$  и  $\lambda_p$  — длина свободного пробега;  $\rho_n$  и  $\rho_p$  — параметр зеркальности поверхности для электронов и дырок, соответственно.

Видим, что парциальная проводимость электронов будет выше, чем дырок, и с уменьшением толщины соотношение между ними будет возрастать в пользу электронов. Вследствие этого в пленках биполярных материалов, для которых

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_n,$$

$$\alpha = \frac{\alpha_p \sigma_p + \alpha_n \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n},$$

сильнее будут проявляться электронные свойства, поскольку вклад дырок, действующих в термоэлектрических явлениях с обратным знаком, будет прогрессивно уменьшаться вследствие их преимущественного рассеяния на поверхности. При положительном потенциале на поверхности картина будет противоположной.

Эффект контактного модифицирования поверхности будет выраженным в тонких пленках биполярных (собственных) материалов с большой длиной свободного пробега носителей заряда, намного превосходящей дебаевскую глубину экранирования ( $t \cong \lambda \gg L_D$ ). Этот метод может дать хорошие результаты для пленок материалов с термоэлектрически оптимальной концентрацией носителей заряда, типа висмута, твердых растворов висмут-сурьма и узкозонных полупроводников.

Метод контактного модифицирования поверхности можно применить и для тонких пленок с носителями заряда одного знака в целях уменьшения их рассеяния на поверхности, если оно неблагоприятно влияет на термоэлектрические свойства пленок.

Следует отметить, что для эффективной зеркализации поверхности по отношению к носителям заряда достаточным является изгиб зон на поверхности в (3—5)  $kT$ .

### Декорирующая конденсация металлов на поверхность

Термоэлектрическая эффективность пленок, как отмечалось, снижается вследствие дополнительного рассеяния носителей заряда на границах зерен. Более того, в пленках ряда полупроводниковых соединений границы зерен вследствие захвата электронов являются для них потенциальными барьерами. Эти потенциальные барьеры можно аннулировать путем осаждения на поверхность тонких островковых покрытий металлов, обладающих малой физико-химической активностью к материалу пленки и большой диффузионной подвижностью по поверхности. Метод основан на том, что на начальной стадии конденсации атомы металлов осаждаются преимущественно на дефектах поверхности, в том числе и на границах кристаллитов [8], а также диффундируют по ним в глубь пленки (см. рис. 1,  $\delta$ ) [9]. Продиффундировавшие атомы металлов могут закрыть поверхностные состояния и тем самым устранить

заряд на границах кристаллитов, а образующиеся на границах кристаллитов островки металлов шунтируют их, устраняя вносимый ими вклад в электросопротивление. Метод применим только к пленкам, в которых границы кристаллитов являются сильными источниками рассеяния или потенциальными барьерами. Если границы являются существенно прозрачными или слабо рассеивающими, продиффундировавшие атомы металлов могут усилить их рассеивающую способность, вследствие чего свойства пленок могут ухудшиться.

Рассмотренные приемы легирования в соответствии с их теоретическими предпосылками практически применены при разработке технологии пленочного аналога термопарного вакуумметра [10], пленочного чувствительного элемента контроллера температуры [11] и других измерительных преобразователей для повышения эффективности термоэлектрических материалов.

### Л и т е р а т у р а

1. *Иоффе А. Ф.* Избранные труды. В 2-х т. Т. II. Излучение. Электронны. Полупроводники. — Л.: Наука, 1975. — 471 с.
2. *Вигдорович В. Н., Ухлинов Г. А.* Модельные представления и критерии для выбора, разработки и совершенствования термоэлектрических материалов//Цветные металлы. 1990. № 9. С. 70—73.
3. *Вигдорович В. Н., Ухлинов Г. А.* Выбор, разработка и совершенствование материалов для термоэлектрической техники//Там же. № 12. С. 71—74.
4. *Вигдорович В. Н.* Теоретические и практические оптимальные значения коэффициентов термоЭДС материалов//Доклады Академии наук. 1991. Т. 316. № 2. С. 351—354.
5. *Schrieffer J. R.* Effective carrier mobility in surface-space charge layers//Phys. Rev. 1955. V. 97. № 3. P. 641—646.
6. *Полников В. Г.* ТермоЭДС тонкого слоя полупроводника при сильном изгибе зон у поверхности//Физика и техника полупроводников. 1973. Т. 7. № 8. С. 1657—1659.
7. *Ухлинов Г. А., Пащенко Н. И., Пинчук В. Н.* Диэлектрические свойства конденсированных пленок монооксида германия//Электронная техника. Материалы. 1980. № 2 (139). С. 101—104.
8. Декорирование поверхности твердых тел/Г. И. Дистлер, В. П. Власов, Ю. М. Герасимов и др. — М.: Наука, 1976. — 112 с.
9. Тонкие пленки: Взаимная диффузия и реакция/Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. — М.: Мир, 1982.
10. *Бычковский Р. В., Вигдорович В. Н., Каримбеков М. А.* Манометрический термопарный преобразователь в пленочном исполнении//Приборы и техника эксперимента. 1994. № 2. С. 170—174.
11. *Вигдорович В. Н., Каримбеков М. А.* Контроллер температуры с пленочными элементами//Там же. 2001. № 5. С. 129—131.

## Film material and structure modification concepts for thermoelectric transformers

*V. N. Vigdorovich*

Institute of Chemical Problems for Microelectronics, Moscow, Russia

*M. A. Karimbekov*

Moscow Power Engineering Institute (Technical University), Moscow, Russia

*Film material and structure concepts have been considered. Classical recommendations of efficiency increasing of thermoelectric materials in compact are added and applied to thermoelectric materials in film type: doping, field and contact modification, and also contact modification of film surfaces and film surface decoration by metal condensation on them.*