

07

## К оценке нелинейной составляющей вклада фононного увлечения носителей заряда в термоэдс при нагреве проводящей наночастицы на поверхности полупроводника

© А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: aarkhipov@spbstu.ru

Поступило в Редакцию 16 августа 2024 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2024 г.

Принято к публикации 9 ноября 2024 г.

Предлагается простая модель оценки нелинейного вклада фононного увлечения носителей заряда в термоэдс, генерируемую при распространении потока тепла от проводящей наночастицы (наноостровка) в полупроводящую среду. Результаты проведенного рассмотрения подтверждают возможность формирования на поверхности наноструктурированных полевых эмиттеров электронов перепадов потенциала термоэлектрической природы, достаточных для значительного стимулирования эмиссии. Предсказываемое моделью явление может использоваться для создания термоэлектрических преобразователей с уникальными характеристиками.

**Ключевые слова:** термоэлектрический эффект, фононное увлечение, автоэлектронная эмиссия, наноструктуры, тонкие пленки.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.05.59908.20089

Полевые эмиттеры электронов на основе наноструктурированных материалов считаются перспективными для использования в устройствах вакуумной микроэлектроники и ряда других приложений [1,2]. При этом зачастую они представляют значительный интерес и с точки зрения физики: для многих их видов, работающих уже в относительно слабых электрических полях (единицы  $V/\mu m$ ) [3–5], эмиссионный механизм остается неясным [6]. Наноостровковую пленку  $sp^2$  углерода или металла на кремниевой подложке можно считать „модельным“ видом такого эмиттера, наиболее удобным для экспериментального изучения и построения моделей. Способность островковых углеродных пленок к низковольтной эмиссии электронов была описана в работах [7,8]. Было установлено отсутствие на их поверхности острий, а также участков с низкой работой выхода либо значительных ее перепадов, чем также можно было бы объяснить наблюдаемую эмиссионную способность („поля пятен“). Сходная эмиссионная способность была обнаружена и у пленок тугоплавких металлов [9]. Нечувствительность эффекта к материалу покрытия указывает на то, что ключевые для эмиссионного механизма процессы могут развиваться не в самих островках, а в прилегающих областях подложки. В [6,9–11] высказывалось предположение, что таким процессом может быть термоэлектрический: нагрев эмиссионных центров создает электрические „поля пятен“, способствующие эмиссии, но пропадающие после прекращения токоотбора. В настоящей работе рассматривается простейшая модель для оценки возможной величины термоэдс, генерируемой вблизи эмиссионного центра наноостровковой пленки с учетом размерных эффектов.

Из литературы известно, что, если характерный размер задачи меньше длины пробега переносчиков тепла, описание теплопереноса и термоэлектрического эффекта требует специальных подходов [12,13]. Длина пробега фононов  $L_{ph}$  в кремнии при комнатной температуре может превышать 100 nm, тогда как эмитирующие покрытия в [7–9] содержали наноостровки размером  $d$  порядка 10 nm. При температурах порядка комнатной и выше основной вклад в термоэлектрический коэффициент объемных полупроводников вносит температурная зависимость подвижности и концентрации свободных носителей заряда, тогда как составляющая, связанная с фононным увлечением, доминирует лишь при криогенных температурах, когда длина пробега фононов сравнима с размерами макроскопических образцов. Однако для термоэлектрического эффекта в наноразмерной области соотношение вкладов разных механизмов может быть иным. В слое шириной  $< L_{ph}$  локальные распределения отличаются от равновесных и не могут быть описаны понятием единой температуры, даже как функции координат. Поэтому при оценке вклада фононного увлечения в термоэдс в области нагреваемого наноостровка будем руководствоваться лишь наиболее общими принципами — законами сохранения энергии и импульса частиц. Фононы в задаче с характерным масштабом порядка 10 nm еще можно рассматривать как частицы, поскольку при температурах от 300 K более 90% теплового потока переносится колебаниями решетки с длинами волн порядка единиц нанометров [13].

Рассмотрим условия механического равновесия „среднего“ электрона проводимости в полупроводнике  $n$ -типа вблизи нагреваемой плоской границы при действии элек-

трического поля и силы фононного увлечения. Наличием скоростного распределения электронов на данном этапе пренебрежем. При равенстве сил „средний“ электрон покоится, ток от границы в объем полупроводника отсутствует, а разность потенциалов между ними равна термоэдс. Задачу считаем одномерной, координата  $x$  отсчитывается от границы в глубь полупроводника.

Пусть поле  $E(x)$  создается только зарядом электронов (их концентрацию обозначим  $n(x)$ ) и донорной примеси ( $n_D$ ), а также „отражением“ этих зарядов в границе. По теореме Гаусса

$$E(x) = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_x^\infty (n(\xi) - n_D) d\xi. \quad (1)$$

Чтобы учесть баллистический (хотя бы частично) характер теплопереноса вблизи границы с неравновесным и неизотропным распределением фононов по квазиимпульсу, представим фононную популяцию двухкомпонентной. Пусть одна из ее составляющих имеет равновесное распределение, соответствующее температуре объема. Другая составляющая — баллистический поток фононов, распространяющийся от границы в объем (не совсем корректным термином „баллистический поток“ будем обозначать совокупность свойств, отличающих эту составляющую фононной популяции от равновесной ее части, в частности иное распределение по частотам и анизотропию распределения по волновому вектору). Будем считать, что при каждом акте рассеяния фонон баллистического потока полностью теряет переносимый средний импульс и исключается из рассмотрения. Плотность мощности потока на границе равна  $q_0$ , далее она описывается убывающей функцией  $q(x)$ .

В дебаевском приближении все фононы движутся с единой скоростью  $v_a$ . Это позволяет суммировать вклады разных процессов рассеяния в обратную длину (а не в обратное время) их пробега ( $-q'(x)/q(x)$ ). Рассеяние фононов баллистического потока на фононах равновесной популяции, дефектах и примеси можно оценить известным значением длины пробега в объемном материале  $L_{ph}$ . Сложнее оценить вклад взаимодействия между фононами самого баллистического потока, который, очевидно, будет зависеть от координаты, убывая вместе с интенсивностью потока. В приводимых далее уравнениях вклад этого канала рассеяния не учитывается: последующие оценки показали, что он мал в сравнении со вкладом „размерного“ подавления теплопереноса и увлечения [12,14,15]. „Размерный“ эффект можно трактовать как следствие рассеяния фононов на „апертуре“  $d$  контакта эмиссионного центра с полупроводником, а его вклад учитывать вторым слагаемым в соотношении  $L^{-1} = L_{ph}^{-1} + d^{-1}$ .

Вклад электронов в обратную длину пробега фононов представим в виде произведения  $\sigma n(x)$ , где  $n(x)$  —

концентрация электронов. Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  имеет смысл усредненного сечения взаимодействия. Его оценку можно получить из классической теории электрон-фононного взаимодействия (см., например, в [16]). Продолжая анализ, представленный в работе [10], нетрудно прийти к оценке (очень приближенной)  $\sigma = 16\pi\hbar/(Mm^2av_a^3)$ , где  $M$ ,  $a$  и  $m$  — масса атома, параметр кристаллической решетки и эффективная масса электрона. В целом затухание баллистического потока фононов можно описать законом

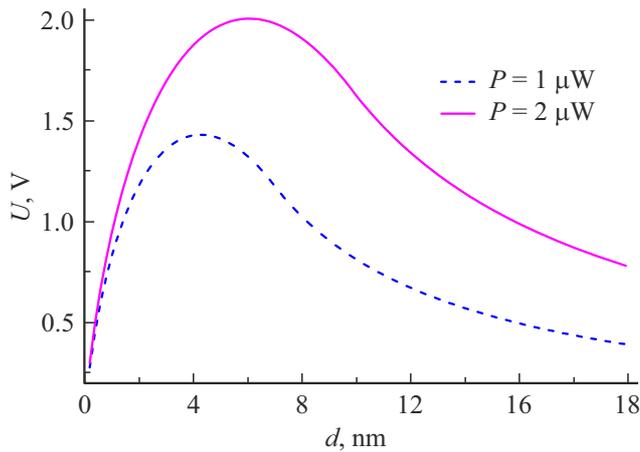
$$q'(x) = -q(x)(L^{-1} + \sigma n(x)). \quad (2)$$

Фононное увлечение вызывается передачей электронам механического импульса фононов направленного потока. Импульс, передаваемый покоящемуся электрону в единицу времени, определяет непотенциальную термоэлектрическую силу — источник термоэдс. Ее величина может быть выражена как  $\sigma q(x)/v_a$ , в дебаевском приближении ( $v_a = \text{const}$ ) она не зависит от спектра фононов. Следовательно, условие равновесия электрона (отсутствия тока) запишется как  $\sigma q(x)/v_a = eE(x)$ . Если ввести обозначение для „критической“ величины плотности потока тепла  $q_c = v_a e^2 / (\sigma^2 \varepsilon \varepsilon_0)$  и учесть (1), условие равновесия можно переписать в виде  $q(x) = \sigma q_c \int_x^\infty (n(\xi) - n_D) d\xi$ .

Его дифференцирование дает  $q'(x) = -\sigma q_c (n(x) - n_D)$ . Сравнив это соотношение с (2), перейдя к безразмерной функции  $\eta(x) = q(x)/q_c$  и выразив  $n(x)$ , получим  $n(x) = [n_D + \eta(x)/(\sigma L)] / (1 - \eta(x))$ . Подставив это выражение в (2), получим дифференциальное уравнение для безразмерной плотности потока фононов

$$\eta'(x) = -\eta(x)(L^{-1} + \sigma n_D) / (1 - \eta(x)). \quad (3)$$

Его решение с граничным условием  $\eta(0) \equiv \eta_0 = q_0/q_c$  на первый взгляд всегда позволяет вычислить функцию  $\eta(r)$ , далее распределения  $n(x)$  и  $E(x)$  и величину термоэдс. Однако простейший анализ показывает, что при  $q_0 > q_c$  (т.е. при  $\eta_0 > 1$ ) полученные уравнения для  $\eta(x)$  и  $n(x)$  не дают физически разумных решений для значений координаты  $x < x_c$ , где  $x_c$  — корень уравнения  $\eta(x_c) = 1$ . Знаменатели правых частей в них оказываются отрицательными, что означало бы рост потока тепла с удалением от границы и отрицательную концентрацию электронов (это неэквивалентно появлению дырок: дырки, как и электроны, должны выталкиваться силой фононного увлечения в объем подобно тому, как заряды обоих знаков выталкиваются пондеромоторной силой из области концентрации высокочастотного электромагнитного поля). Данный результат означает, что при  $x < x_c$  носители заряда не могут находиться в равновесии, и за счет отсутствия тока здесь может быть обеспечено лишь за счет отсутствия носителей заряда  $n(x) = 0$  при  $x < x_c$ . Соответственно уравнение (2) имеет здесь вид  $\eta'(x) = -\eta(x)/L$ . Его решение с учетом граничного условия  $\eta(0) = \eta_0$



Вид зависимости термоэдс от размера области контакта для двух значений тепловой мощности. Использовалось соотношение  $q_0 = P/d^2$  и приближенная аналитическая аппроксимация  $\eta(x)$ . Параметры среды соответствуют кремнию:  $v_a = 6400$  м/с,  $\epsilon = 12$ ,  $n_D = 10^{15} - 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $L_{ph} = 210$  нм,  $\sigma = 8.8$  нм<sup>2</sup>,  $E_m = 0.17$  В/нм,  $q_c = 2.0 \cdot 10^{-8}$  Вт/нм<sup>2</sup>.

будет следующим:  $\eta(x) = \eta_0 \exp(-x/L)$ . При  $x = x_c$  это соотношение должно выполняться одновременно с условием  $\eta(x_c) = 1$ . Отсюда получаем ширину обедненного слоя  $x_c = L \ln \eta_0$ . В соответствии с (1) внутри этого слоя электрическое поле меняется как  $E(x) = E_m - en_D(x_c - x)/(\epsilon\epsilon_0)$ , а за его пределами (при  $x > x_c$ ) — как  $E(x) = E_m\eta(x)$ , где  $E_m$  — максимальная напряженность поля,  $E_m = e/(\sigma\epsilon\epsilon_0)$ . Функция  $\eta(x)$  при  $x > x_c$  вычисляется решением уравнения (3) с граничным условием  $\eta(x_c) = 1$ . Интегрированием распределения  $E(x)$  от 0 до  $\infty$  получаем выражение для термоэдс

$$U = E_m \left( x_c - \frac{n_D \sigma x_c^2}{2} + \int_{x_c}^{\infty} \eta(x) dx \right).$$

При меньшей плотности потока тепла на границе ( $q_0 < q_c$  или  $\eta_0 < 1$ ) получаем распределение электрического поля  $E(x) = E_m\eta(x)$ , где функция  $\eta(x)$  получена решением уравнения (3) с граничным условием  $\eta(0) \equiv \eta_0 = q_0/q_c$ . Величина термоэдс вычисляется как

$$U = E_m \int_0^{\infty} \eta(x) dx.$$

Физический смысл полученных результатов может быть раскрыт следующим образом. Независимо от плотности потока тепла на границе создаваемый им избыточный электронный заряд на единицу площади не превосходит величины  $\epsilon\epsilon_0 E_m$ . Это значение достигается при  $q_0 = q_c$ . Дальнейшее увеличение  $q_0$  лишь отодвигает созданный заряд на расстояние  $x_c$  от границы. Анализ показывает, что зависимость  $U(q_0)$  линейна на начальном участке и логарифмически насыщается при  $q_0 \rightarrow \infty$ .

В расчетах, приведенных в работах [9,10] в подтверждение эмиссионной модели, фигурировала не плотность потока тепла, а полная тепловая мощность  $P$ . На рисунке приведены результаты расчета зависимостей  $U(d)$  для значений  $P = 1 \mu\text{W}$  (по оценкам [10]) и  $2 \mu\text{W}$  ([9]) в соответствии с полученными в настоящей работе формулами. Они показывают наличие максимума при значениях  $d \approx 4$  и  $6$  нм, смещающегося в область больших значений при росте  $P$ . Это согласуется с результатами работ [7–9], где эмиссионная способность пленок коррелировала с наличием островков размером порядка  $10$  нм. Максимальная величина термоэдс на графиках превышает  $2$  В, что может быть достаточным для активирования эмиссии „полями пятен“.

Нужно признать, что результаты проведенного рассмотрения противоречат многим представлениям [14,15] о вкладе фононного увлечения в термоэдс в наноконтактах. Согласно им, этот вклад снижается при приближении размера контакта к  $L_{ph}$  и далее, поскольку граничное рассеяние фононов конкурирует с их рассеянием на электронах, подавляя передачу им импульса. Однако объектом представленной модели являлся один из нелинейных эффектов [17–19], общая теория которых пока не разработана. В рассмотренном случае действие фононного увлечения приводит к формированию области с высокой концентрацией  $n(x)$  свободных носителей заряда даже в слаболегированном полупроводнике, где вероятность рассеяния фононов именно на электронах увеличивается. Отметим, что прямое экспериментальное наблюдение предсказываемого моделью эффекта может быть затруднено. Величина тока, создаваемого описанным механизмом, ограничивается низкой скоростью (не более  $v_a$ ) создаваемого направленного движения электронной компоненты. При неоднородном распределении плотности потока тепла вдоль границы наибольшее термоэлектрическое напряжение, генерируемое участком с максимальным  $q_0$ , будет шунтироваться участками с меньшей плотностью потока тепла. Результатом будет формирование стационарных вихревых токов [18], а также снижение наблюдаемой термоэдс; сходный эффект обсуждался в работе [15]. В случае островковых пленок благоприятные условия для изменения их электрического потенциала, согласно рассмотренному механизму, могли реализоваться лишь для немногих островков, что объясняет малочисленность эмиссионных центров, наблюдавшихся в [7–9]. Экспериментальная проверка сделанных выше оценок, вероятно, может быть осуществлена с использованием атомно-силового микроскопа (см., например, эксперимент [20], где было зафиксировано отсутствие „размерного“ подавления термоэдс для тепловых контактов размером до  $4$  нм). Практическое использование предсказываемого явления может быть связано с созданием наноразмерных термоэлектрических преобразователей с нетипичными характеристиками — высоким эффективным термоэлектрическим коэффициентом при высоком внутреннем сопротивлении.

## Финансирование работы

Работа поддержана средствами гранта Российского научного фонда № 23-29-10027 (<https://rscf.ru/project/23-29-10027/>) и Санкт-Петербургского научного фонда № 23-29-10027.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] N.V. Egorov, E.P. Sheshin, *Field emission electronics* (Springer, Berlin, 2017). DOI: 10.1007/978-3-319-56561-3
- [2] A. Evtukh, H. Hartnagel, O. Yilmazoglu, H. Mimura, D. Pavlidis, *Vacuum nanoelectronic devices: novel electron sources and applications* (Wiley, N.J., 2015). DOI: 10.1002/9781119037989
- [3] А.П. Возняковский, Г.Н. Фурсей, А.А. Возняковский, М.А. Поляков, А.Ю. Неверовская, И.И. Закиров, *Письма в ЖТФ*, **45** (9), 46 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47715.17705 [A.P. Voznyakovskii, G.N. Fursey, A.A. Voznyakovskii, M.A. Polyakov, A.Yu. Neverovskaya, I.I. Zakirov, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (5), 467 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019050158].
- [4] М.В. Давидович, Р.К. Яфаров, *ЖТФ*, **89** (8), 1282 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.08.47905.402-18 [M.V. Davidovich, R.K. Yafarov, *Tech. Phys.*, **64** (8), 1210 (2019). DOI: 10.1134/S106378421908005X].
- [5] R. Smerdov, A. Mustafaev, *J. Appl. Phys.*, **134**, 114903 (2023). DOI: 10.1063/5.0169129
- [6] Е.Д. Эйдельман, А.В. Архипов, *УФН*, **190** (7), 693 (2020). DOI: 10.3367/UFNr.2019.06.038576 [E.D. Eidelman, A.V. Arkhipov, *Phys. Usp.*, **63** (7), 648 (2020). DOI: 10.3367/UFNe.2019.06.038576].
- [7] A. Andronov, E. Budylna, P. Shkitun, P. Gabdullin, N. Gnuchev, O. Kvashenkina, A. Arkhipov, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **36** (2), 02C108 (2018). DOI: 10.1116/1.5009906
- [8] P. Gabdullin, A. Zhurkin, V. Osipov, N. Besedina, O. Kvashenkina, A. Arkhipov, *Diam. Rel. Mater.*, **105**, 107805 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.107805
- [9] I. Bizyaev, P. Gabdullin, M. Chumak, V. Babyuk, S. Davydov, V. Osipov, A. Kuznetsov, O. Kvashenkina, A. Arkhipov, *Nanomaterials*, **11** (12), 3350 (2021). DOI: 10.3390/nano11123350
- [10] A.V. Arkhipov, E.D. Eidelman, A.M. Zhurkin, V.S. Osipov, P.G. Gabdullin, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **28** (4), 286 (2020). DOI: 10.1080/1536383X.2019.1708727
- [11] Е.Д. Эйдельман, *ЖТФ*, **89** (10), 1491 (2019). DOI: 10.21883/jtf.2019.10.48163.162-19 [E.D. Eidelman, *Tech. Phys.*, **64** (10), 1409 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219100086].
- [12] А.С. Дмитриев, *Введение в нанотеплофизику* (БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2015).
- [13] В.И. Хвесьюк, А.С. Скрябин, *ТВТ*, **55** (3), 447 (2017). DOI: 10.7868/S0040364417030127 [V.I. Khvesyuk, A.S. Skryabin, *High Temp.*, **55** (3), 434 (2017). DOI: 10.1134/S0018151X17030129].
- [14] Э.Н. Богачек, И.О. Кулик, А.Л. Омелянчук, А.Г. Шкорбагов, *Письма в ЖЭТФ*, **41** (12), 519 (1985). [http://jetpletters.ru/ps/84/article\\_1493.shtml](http://jetpletters.ru/ps/84/article_1493.shtml). [E.N. Bogachek, I.O. Kulik, A.N. Omel'yanchuk, A.G. Shkorbatov, *JETP Lett.*, **41** (12), 633 (1985). [http://jetpletters.ru/ps/1470/article\\_22421.shtml](http://jetpletters.ru/ps/1470/article_22421.shtml)].
- [15] L. Weber, M. Lehr, E. Gmelin, *Phys. Rev. B*, **46** (15), 9511 (1992). DOI: 10.1103/physrevb.46.9511
- [16] А.И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников* (Лань, СПб., 2008).
- [17] G.D. Mahan, *Phys. Rev. B*, **43** (5), 3945 (1991). DOI: 10.1103/physrevb.43.3945
- [18] A.N. Grigorenko, P.I. Nikitin, D.A. Jelski, T.F. George, *Phys. Rev. B*, **42** (12), 7405 (1990). DOI: 10.1103/physrevb.42.7405
- [19] Y. Ezzahri, K. Joulain, J. Ordenez-Miranda, *J. Appl. Phys.*, **128** (10), 105104 (2020). DOI: 10.1063/5.0017188
- [20] P.C. Fletcher, B. Lee, W.P. King, *Nanotechnology*, **23** (3), 035401 (2011). DOI: 10.1088/0957-4484/23/3/035401