

Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, Ю.В. Лисюк

Осциляції термоелектричних параметрів у квантових ямах станум телуриду

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

На базі теоретичної моделі квантової ями (КЯ) з безмежно високими стінками досліджено залежності термоелектричних параметрів від товщини шару станум телуриду у гетероструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe. Показано, що дана модель пояснює немонотонний хід коефіцієнту Зеебека S при зміні ширини ями. На основі періоду осциляцій $\Delta d_{\text{експ}}$ здійснено наближення теоретичної d-залежності коефіцієнту S з експериментальною та визначено значення енергії Фермі у відповідній наноструктурі. Показано, що мінімальна ширина КЯ $d_{\text{мін}}$, при якій перший енергетичний рівень співпадає з енергією Фермі, рівна періоду осциляцій коефіцієнту Зеебека у такій структурі.

Ключові слова: станум телурид, наноструктури, квантово-розмірні ефекти, термоелектрика

Стаття поступила до редакції 12.02.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

У процесі створення високоефективних термоелектричних матеріалів останнім часом має місце інтенсифікація науково-дослідних робіт в області низькорозмірних структур [1,2]. Зниження розмірності матеріалу створює умови для спостереження явища квантово-розмірного ефекту, який призводить до збільшення густини станів поблизу енергії Фермі. Це дозволяє зберегти достатньо високу електропровідність σ за порівняно низької енергії Фермі E_F , при якій мають місце високі значення коефіцієнту Зеебека S . Відчутний вплив квантових ефектів на термоелектричні характеристики можливий лише за умови, що розмір структури в напрямку обмеження зіставний з довжиною хвилі де Бройля носіїв. Дана умова виконується для структур у формі квантових ям [3-10], квантових дротів [11] і квантових точок [12-15], у яких створено розмірне обмеження в одному, двох і трьох напрямках відповідно. При цьому електронна густина станів демонструє помітне відхилення від звичайного параболічного закону у масивних матеріалах.

Поведінка термоелектричних параметрів (електро- і теплопровідності k , коефіцієнту Зеебека) у масивних матеріалах зазвичай описується в термінах електронних і фононних властивостей, які сильно змінюються при пониженні розміру зразка нище мікрометрового діапазону, де квантові ефекти стають більш очевидними. Просторове обмеження акустичних фононів і відповідна модифікація

групових швидкостей призводить до росту фононної швидкості релаксації, результатом чого є спад граткової теплопровідності k_L [16]. Також сильно змінюється характер взаємодії між частинками. Теоретичні обрахунки, пов'язані з оцінкою вказаних ефектів на транспортні коефіцієнти зазвичай здійснюються в рамках розмірного квантового обмеження, яке базується на тому спрощенні, що електрони займають лише найнищі підзони. Врахування багатьох підзон у структурах типу ями при такому підході може призвести до немонотонної зміни різних кінетичних параметрів, таких як рухливість μ , коефіцієнти Зеебека і Холла R_H [17].

Метою даної роботи була перевірка доцільності використання моделі безмежно глибокої прямокутної КЯ для гетероструктур n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe, вирощених на підкладках KCl і покритих захисним шаром EuS [10]. Ідея полягала у співставленні експериментальної і теоретичної залежностей одного з термоелектричних параметрів (коефіцієнта Зеебека) від товщини шару p-SnTe.

І. Теоретична модель

Для квантової ями з високими стінками електрони обмежені в напрямку oz , а в x - та y -напрямах їх рух вільний. Електронна хвильова функція і власні значення енергії за умови параболічності енергетичних зон визначаються виразами [18]:

$$y = \left(\frac{2}{\Omega}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(ik_x x + jk_y y) \sin\left(\frac{npz}{d}\right) \quad (1)$$

$$E = \frac{p^2 \hbar^2}{2m_z^* d^2} n^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}, \quad (2)$$

де $k^2 = k_x^2 + k_y^2$, m_z^* - ефективна маса електрона вздовж напрямку обмеження; $m_p^* = \sqrt{m_x^* m_y^*}$, m_x^* , m_y^* - ефективні маси електрона вздовж осей ox та oy , Ω - загальний об'єм шару, d - ширина ями, n - квантове число, яке набуває величин натуральних чисел.

Електронне обмеження за рахунок зниження розміру зразка приводить до збільшення ширини забороненої зони E_g , що в свою чергу впливає на транспортні властивості. За рахунок квантування зони провідності зі зміною енергії густина станів змінюється стрибкоподібно. У залежності від амплітуди ймовірності електрони можуть знаходитися на будь-якій з підзон ($E_1, E_2, \dots E_n$), з визначеною ймовірністю переходити з однієї зони на іншу найблищу зону і займають рівні до енергії Фермі [17].

У випадку квантової ями термоелектричні транспортні коефіцієнти можна отримати з рівнянь Больцмана, які записуються в припущенні, що електронна функція розподілу в стаціонарному стані залишається сталою і може змінюватися лише за рахунок зовнішніх сил і полів. Тоді система електронів повертається до рівноважного стану за рахунок різних релаксаційних процесів з характеристичними часами релаксації. Для квазидвовірної системи можна записати [19]:

$$S = \frac{e^2}{T} \Gamma^1, \quad (3)$$

$$S = \frac{E_F}{eT} + \frac{1}{eT} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^1}, \quad (4)$$

$$k_e = \frac{1}{T} \Gamma^3 - \frac{1}{T} S (aT - \frac{E_F}{e})^2, \quad (5)$$

де σ - електропровідність, S - коефіцієнт Зеебека, k_e - електронна складова теплопровідності, E_F - енергія Фермі.

Транспортний коефіцієнт Γ визначається напівкласичним підходом, згідно з яким частинки обмежені в одновірній комірці. При цьому температурний градієнт і електричне поле направлені вздовж осі ox . Тоді:

$$\Gamma^1 = -z^{(0)}, \quad (6)$$

$$\Gamma^2 = z^{(1)}, \quad (7)$$

$$\Gamma^3 = -z^{(2)}, \quad (8)$$

де :

$$z^{(s)} = \frac{2T}{pa} \sqrt{\frac{m_y^*}{m_x^*}} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty E^n t e^{-\frac{\partial f}{\partial E}} dE. \quad (9)$$

Тут f - функція розподілу Фермі, $\varepsilon = E - E_n$, τ - час релаксації, який у випадку розсіювання на акустичних фононах має вигляд [20]:

$$\frac{1}{t_{ac}} = \frac{3\Xi^2 m^{*2}}{r \hbar^3 a}. \quad (10)$$

де Ξ - деформаційний потенціал, ρ - густина і m^* - ефективна маса матеріалу. Як видно з (10), час релаксації не залежить від енергії, тому його можна винести за межі інтегралу.

За цієї умови коефіцієнт Зеебека S визначається як:

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_F}{k_B T} - \frac{A_1 + A_2}{A_3} \right], \quad (11)$$

де

$$A_1 = \left(\sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty x^2 \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x}\right) dx \right), \quad (12)$$

$$A_2 = \left(\sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} E_n' \int_0^\infty x \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x}\right) dx \right), \quad (13)$$

$$A_3 = \left(\sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty x \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x}\right) dx \right). \quad (14)$$

Функція розподілу Фермі має відомий вигляд:

$$f_n = \frac{1}{e^{x-h_n} + 1}, \quad (15)$$

де $x = \frac{e}{k_B T}$ - понижена енергія носія, а $h_n = x - E_n'$.

Тут $x = \frac{E_F}{k_B T}$ і $E_n' = \frac{E_n}{k_B T}$.

II. Результати та їх обговорення

Описану вище теоретичну модель було застосовано до структур квантових ям SnTe при 300 К. Розрахунки проводились для різних ширин ями при заданих значеннях енергії Фермі, яка, як відомо, є функцією концентрації і температури.

Результатом побудови d -залежності коефіцієнта Зеебека в рамках розмірного квантового обмеження, яке припускає, що всі електрони займають найнищу зону ($n = 1$), є функція типу параболи. Врахування більшої кількості зон, які займають електрони ($n = 2, n = 4$) призводить до появи розривів у залежності $S(d)$ (рис. 1). Як видно з рис. 1, характер функції $S_{n=1}(d)$ при $n = 1$ до першого розриву ($d = 6$ нм) збігається з функцією $S_{n=2}(d)$. А $S_{n=2}(d) = S_{n=4}(d)$ до другого розриву, який має місце при $d = 9$ нм. Таким чином, збільшення кількості заселених електронами зон на одиницю призводить до появи одного розриву у функції $S(d)$ з періодом 3 нм.

Відомо, що збільшення ширини ями на величину півхвилі Фермі призводить до появи нової заповненої підзони нижче енергії Фермі. При ширині заповнення нової зони у густині станів спостерігається стрибок, що і призводить до осциляційної поведінки. Зазначимо, що в обраних нами межах зміни ширини ями ($d = 3-14$ нм) при розрахунку $S(d)$ достатньо було врахування чотирьох зон заповнення ($n = 4$).

Виходячи з експериментальної залежності [10], яка демонструє немонотонний, осциляційний характер зміни коефіцієнту Зеебека зі зміною товщини шару SnTe, можемо припустити, що врахування всіх зон нижче енергії Фермі може

забезпечити певну узгодженість даної моделі КЯ з експериментом. Зміна значення рівня Фермі призводить до зміни в періоді осциляцій. Якщо визначати період осциляцій $\Delta d_{\text{експ}}$, виходячи з експериментальної залежності (рис. 2), то це призводить до фіксованого значення енергії Фермі, яке, разом із значенням ефективної маси, характеризує сполуку у формі квантової ями. d-залежність коефіцієнту Зеебека на рис. 1 побудована з експериментально визначеним періодом осциляцій $\Delta d_{\text{експ}} \approx 3$ нм. Отримане при такому узгодженні значення енергії Фермі рівне $E_F = 0.347$ еВ.

Кількість квантованих рівнів, що лежать нище заданої енергії, визначається першою частиною (2):

$$E_n = \frac{p^2 \hbar^2}{2m_c^* d^2} n^2. \quad (16)$$

Підставляючи у (16) значення енергії Фермі, можна знайти ширину d, при якій нище рівня Фермі лежить задана кількість рівнів n. Різниця між значеннями цієї ширини для двох найближчих рівнів визначатиме період осциляцій Δd , який буде рівний ширині $d_{\text{мін}}$, при якій дно найнищої підзони співпадає з енергією E_F . Таким чином з (16) випливає:

$$\Delta d = d_{\text{мін}} = \frac{I_F}{2} = \frac{h}{\sqrt{8m_c^* E_F}} \quad (16)$$

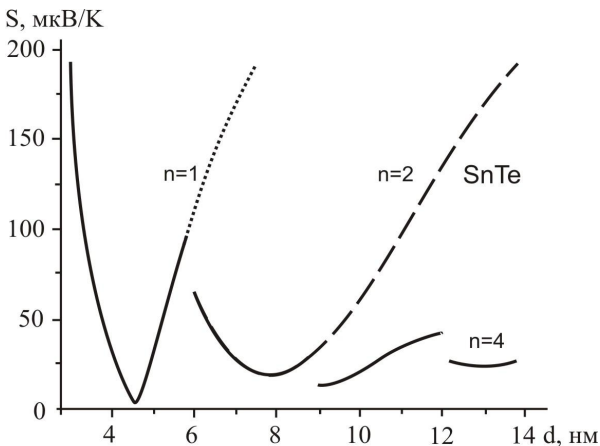


Рис. 1. Розрахункова залежність коефіцієнту Зеебека від ширини КЯ SnTe з безмежно високими стінками при $n=1, 2, 4$; $E_F = 0.347$ еВ.

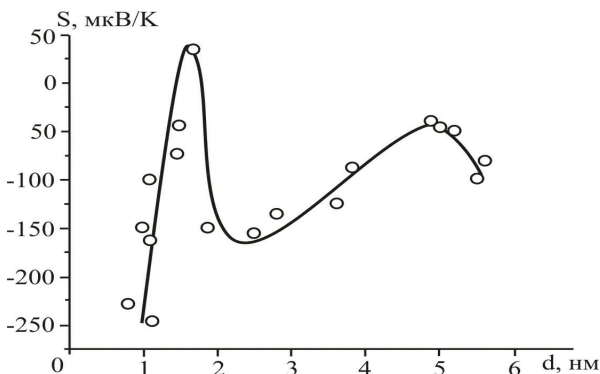


Рис. 2. Експериментальна залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини шару p-SnTe в гетероструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe при $T = 300$ К [10].

У розглянутому підході експериментальне значення періоду осциляцій є рівним мінімальній ширині КЯ $d_{\text{мін}}$, при якій квантово-розмірні ефекти є основним фактором, що обумовлює немонотонний хід товщинних залежностей ТЕ-параметрів відповідних структур. Тож, досить велике значення осциляційної амплітуди на проміжку від 1 до 3 нм на рис. 2 може свідчити про наявність при таких товщинах інших процесів, які є пріоритетними у визначенні немонотонного ходу d-залежностей кінетичних параметрів. Так, зокрема, автори [21] немонотонний хід ТЕ-параметрів для наноструктур PbTe пояснюють конкуренцією між квантово-розмірними ефектами і перколяційними процесами, які визначають перехід від острівкової до суцільної структури. Це саме стосується сполук PbS і PbSe.

Відмітимо добре узгодження між величинами теоретичної і експериментальної осциляційної амплітуди d-залежності коефіцієнту Зеебека. Так, з рис. 1 для КЯ SnTe максимальне значення осциляційної амплітуди в теоретичній моделі становить ~ 189 мкВ/К, тоді як експериментальне: ~ 122 мкВ/К в діапазоні 2,4 - 5 нм і ~ 206 мкВ/К в проміжку від 1,5 нм до 2,4 нм (рис. 2).

Як видно з рис. 2 експериментально отримана d-залежність коефіцієнту Зеебека на відміну від теоретичної (рис. 1) набуває від'ємних значень. Це пов'язано з тим, що у гетероструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe бар'єрні шари PbTe володіють n-типом провідності. При цьому знак коефіцієнту Зеебека визначається співвідношенням концентрації дірок у шарі SnTe та концентрації електронів у бар'єрних шарах. У зв'язку з тим, що товщина бар'єрних шарів не змінювалася ($d_{\text{PbTe}}^1 \approx 40$ нм і $d_{\text{PbTe}}^2 \approx 10$ нм) [10] незмінною залишалася і концентрація носіїв n-типу в них. Таким чином, наявність бар'єрних шарів n-типу в такій структурі не впливає на амплітуду осциляцій, на положення точок розриву та екстремуму і змінює лише абсолютне значення експериментально отриманої d-залежності коефіцієнту Зеебека в порівнянні з теоретичною.

Зважаючи на те, що теоретичну залежність $S(d)$ побудовано починаючи від вищезгаданої мінімальної ширини $d_{\text{мін}} = 3$ нм, порівняння з експериментом можливо провести лише в діапазоні 3 - 6 нм. В цьому діапазоні на рис. 1 можна знайти дві точки екстремуму: мінімум $d_{\text{теор, мін1}} = 4,8$ нм і максимум $d_{\text{теор, макс1}} = 6$ нм. На рис. 2 також можливо виділити дві точки екстремуму, які лежать найблище до відповідних точок на теоретичній кривій (рис. 1): $d_{\text{експ, мін1}} = 2,4$ нм, $d_{\text{експ, макс1}} = 4,9$ нм. Тоді значення ширини КЯ, яка відповідає мінімуму з теоретичної залежності $S(d)$, перевищує її експериментальне значення на величину $\Delta d_{\text{мін1}} = 2,4$ нм, а теоретичне значення ширини КЯ, що відповідає максимуму $S(d)$ – на величину $\Delta d_{\text{макс1}} = 1,1$ нм. Припускаючи, що перколяційні процеси призводять до зміщення точок екстремуму експериментальної залежності $S(d)$ в порівнянні з теоретичною, можна відмітити зниження їх впливу з ростом товщини шару SnTe. Дійсно, у вказаному діапазоні точка максимуму відповідає більшій товщині ніж точка мінімуму і

зміщення експериментальної точки мінімуму відносно теоретичної є більшим за відповідне зміщення точки максимуму ($\Delta d_{\text{мін1}} > \Delta d_{\text{макс1}}$).

Зазначимо, що причиною вказаних зміщень між експериментальними і теоретичними точками екстремуму також може бути недосконалість теоретичної моделі, зокрема, накладене на модель КЯ обмеження, яке припускає безмежність висоти потенціальних бар'єрів, неврахування непараболічності енергетичних зон, інших механізмів розсіювання і поверхневих ефектів. Врахування обмеженості висоти потенціальних бар'єрів, а також розрахунок інших двох ТЕ-коefficientів (σ і k) для розрахунку d -залежності термоелектричної добротності структури КЯ SnTe буде здійснено у наших наступних роботах.

Висновки

1. Показано, що товщинна залежність коефіцієнту Зеебека S , побудована на основі моделі квантової ями з безмежно високими стінками, для структури p -SnTe характеризується розривами з певним періодом.
2. На основі експериментально визначеного періоду осциляцій $\Delta d_{\text{експ}}$ товщинної залежності коефіцієнту Зеебека визначено значення енергії Фермі у структурі КЯ n -PbTe/ p -SnTe/ n -PbTe.
3. Показано, що значення періоду осциляцій $\Delta d_{\text{експ}}$ квантової ями рівне ширині КЯ $d_{\text{мін}}$, при якій дно найнищої підзони співпадає з енергією Фермі E_F .

Ширині $d_{\text{мін}}$ надано змісту мінімальної ширини КЯ, починаючи з якої квантово-розмірні ефекти є основним фактором, що обумовлює немонотонний хід товщинних залежностей термоелектричних параметрів відповідних наноструктур.

4. Виявлено добре узгодження між величинами теоретичної і експериментальної осциляційної амплітуди у залежності $S(d)$.
5. Зменшення величини розходження між експериментальними і теоретичними точками екстремуму з ростом ширини ями пояснено зниженням впливу явища перколяції при такому рості.

Робота виконана згідно наукових проектів НАН України (Державний реєстраційний номер 0110U006281) та ДФФД Державного агентства з питань науки, інновації та інформації України (Державний реєстраційний номер 0110U007674).

Фрєйк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Юрчишин І.К. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла ПНУ.

Лисюк Ю.В. – аспірант.

- [1] Davies J.H. The physics of low-dimensional semiconductors. An introduction. // *Cambridge university press*, 451 p. (1998).
- [2] Dresselhaus M.S., Ghen G., Rang M.I., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J-P., Gogna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.*, **19**, pp. 1043-1053 (2007).
- [3] Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **53**, R10493 (1996).
- [4] Casian A., Sur I., Scherrer H., Dashevsky Z. Thermoelectric properties of n-type PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum wells // *Phys. Rev. B.*, **61**(23), pp. 15965-15974 (2000).
- [5] Harman T.C., Spears D.L., Manfra M.J. High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells // *J. Electron. Mater.*, **25**, pp. 1121-1127 (1996).
- [6] Sur I., Casian A., and Baladin A. Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of n-type PbTe/PbEuTe quantum wells // *Phys. Rev. B.*, **69**, 035306 (2004).
- [7] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films // *Thin Solid Films* **423**, pp. 115-118 (2003).
- [8] E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin. Quantum size effects in PbSe quantum wells // *Appl. Phys. Lett.*, **80**(15), pp. 2690-2692 (2002).
- [9] Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells // *Institute of Physics Publishing. Nanotechnology*, **14**, pp. 53–59 (2003).
- [10] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, A.V. Meriuts, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus Quantum-size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures // *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 063103 (2005).
- [11] Lin Yu-Ming, Dresselhaus M.S. Thermoelectric properties of superlattice nanowires // *Physical Review B*, **68**, 075304 (2003).
- [12] Springholz G., Holy V., Pinczolits M., Bauer P., Bauer G. Self-Organized Growth of Three-Dimensional Quantum-Dot Crystals with fcc-Like Stacking and a Tunable Lattice Constant // *Science*, **282**, pp. 734-737 (1998).

- [13] Springholz G., Pinczolit M., Mayer P., Holy V., Bauer G., Kang H., Salamanca-Riba L. Tuning of Vertical and Lateral Correlations in Self-Organized PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe Quantum Dot Superlattices // *Phys. Rev. Lett.*, **84**, pp. 4669-4672 (2000).
- [14] Harman T.C., Walsh M.P., LaForge B.E., Turner G.W. Nanostructured thermoelectric materials // *J. of Electronic Mater.*, **34**(5), L19L22 (2005).
- [15] Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // *Science*, **297**, p. 2229 (2002).
- [16] Baladin A., Wang K.A. Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells // *J. Appl. Phys.*, **84**, p. 6149 (1998).
- [17] Singh M.P., Bhandari C.M. Non-monotonic thermoelectric behavior of lead telluride in quantum-well-like structures // *Solid State Communication*, **133**, pp. 29-34 (2005).
- [18] Bhandari C.M. in: D.M. Rowe (ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics (chapters 4-6) // *CRC Press*, 701 p. (1995).
- [19] Drabble J.R., Coldsmid H.J. Thermal Conduction in Semiconductors (chapter 4) // *London: Pergaman Press*, p. 105 (1961).
- [20] Ridley B.K. Electrons and Phonons in Semiconductor Multilayers // *Cambridge University Press*, p. 294 (2009).
- [21] Rogacheva E.I., Krivulkin I.M., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu, Volobuev V.A., Dresselhaus M.S. Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films // *Appl. Phys. Lett.* **78**(21), pp. 3238-3240 (2001).

D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, Yu. V. Lysyuk

Oscillations of Thermoelectric Parameters in Quantum Wells of Tin Telluride

*Physical-chemical institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

In research, basing on theoretical model of quantum well (QW) with infinitely high walls, the dependences for thermoelectric parameters on thickness of tin telluride layer in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructure. Shown that this model explains nonmonotonous dependence of Seebeck coefficient S the changing well width. Basing on the oscillations period Δd_{exp} the approximation of theoretical d -dependence of Seebeck coefficient S with experimental was carried out and determined the Fermi energy in the respective structure. Shown that minimal QW thickness d_{min} , when the first energy level is equal to Fermi energy E_F , coincides with oscillations period Δd_{exp} of Seebeck coefficient in such structure.