

Д.М. ФРЕЙК, І.К. ЮРЧИШИН, В.Ю. ПОТЯК, В.М. ЧОБАНЮК

Фізико-хімічний інститут, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника
(Вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ; e-mail: freik@ri.if.ua)

КВАНТОВО-РОЗМІРНІ ОСЦИЛЯЦІЙНІ ЕФЕКТИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ У НАНОСТРУКТУРАХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ

УДК 538.9

На основі теоретичної моделі квантової ями (КЯ) з нескінченно високими стінками було досліджено термоелектричні параметри залежно від товщини шару наноструктур IV–VI (PbS, PbSe, PbTe) в наближенні змінної енергії Фермі. Було показано, що залежності коефіцієнта Зеебека, електропровідності і термоелектричного коефіцієнта потужності від ширини ями для наноплівки халькогенідів свинцю добре узгоджуються з експериментальними даними, що доводить коректність використаної моделі.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, наноструктури, квантово-розмірні ефекти.

1. Вступ

У попередній роботі [1] на базі теоретичної моделі квантової ями з безмежно високими стінками досліджено залежності коефіцієнта Зеебека від товщини шару наноструктур IV–VI в наближенні сталої енергії Фермі. Було показано, що як експериментальні, так і теоретично отримані залежності коефіцієнта Зеебека S від ширини квантової ями з безмежно високими стінками для структур на основі сполук PbS, PbSe, PbTe і SnTe характеризуються розривами з певним періодом. На основі експериментально визначеного періоду осциляцій Δd товщинних залежностей коефіцієнта Зеебека було визначено значення енергії Фермі у структурах КЯ сполук IV–VI. Це значення енергії Фермі було використано для побудови відповідних теоретичних розмірних залежностей коефіцієнта Зеебека.

Ця робота є продовженням роботи [1]. Тут демонструємо результати розрахунків і аналіз розмірних залежностей коефіцієнта Зеебека, електропровідності та коефіцієнта термоелектричної потужності в наближенні змінної енергії Фермі.

Здатність наноструктурованих матеріалів підвищувати термоелектричну (ТЕ) добротність привертає все більшу увагу [2]. Зниження розмірності матеріалу створює умови для квантово-розмірного ефекту, який приводить до збільшення густини станів поблизу енергії Фермі E_F . Це дозволяє зберегти високу електропровідність σ , а достатня аси-

метрія числа заповнених і незаповнених станів дає можливість отримати високе значення коефіцієнта Зеебека S [2]. 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, зокрема, виконується для структур у формі квантових ям [3–5].

Метою даної роботи було теоретичне пояснення особливостей поведінки ряду термоелектричних параметрів від ширини квантових ям халькогенідів свинцю (PbS, PbSe, PbTe) [3–5].

2. Теоретична модель

Для квантової ями з високими стінками електрони обмежені в напрямку OZ , а в OX - та OY -напрямах їх рух вільний. Електронна хвильова функція і власні значення енергії за умови параболічності енергетичних зон визначаються виразами [6]:

$$\psi = \left(\frac{2}{\Omega}\right)^{1/2} \exp(ik_x x + jk_y y) \sin\left(\frac{n\pi z}{d}\right), \quad (1)$$

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

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 і OY , Ω – загальний об'єм шару, d – ширина ями, n – квантове число, яке набуває величин натуральних чисел.

© Д.М. ФРЕЙК, І.К. ЮРЧИШИН, В.Ю. ПОТЯК,
В.М. ЧОБАНЮК, 2014

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

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_z^* d^2} n^2. \quad (3)$$

Підставляючи в (3) значення енергії Фермі (E_F), можна знайти ширину d , при якій нижче 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_i , при якій дно найнижчої підзони збігається з енергією E . Таким чином, з (3) випливає

$$\Delta d = d_{\min} = \frac{\lambda_F}{2} = \frac{h}{\sqrt{8m_z^* E_F}}. \quad (4)$$

З (4) видно, що зміна значення рівня Фермі приводить до зміни в періоді осциляцій. Значення енергії Фермі можна виразити через ширину ями (d) та концентрацію носіїв у зоні провідності [7]:

$$E_F = \varepsilon_1 \frac{(n_0 + 1)(2n_0 + 1)}{6} + \frac{\pi \hbar^2}{m^*} \frac{n_{el}}{n_0} d, \quad (5)$$

де ε_1 – перший квантований рівень, який визначається формулою (3), коли $n = 1$; $n_0 = [(E_F/\varepsilon_1)^{1/2}] - \text{ціла частина числа } (E_F/\varepsilon_1)^{1/2}$; m^* – ефективна маса носіїв, яка визначається як $m^* = (m_{\perp}^2 m_{\parallel})^{1/3}$ [7]; n_{el} – електронна концентрація.

Якщо рівень Фермі збігається з дном зони n_0 , то $E_F(d_0) = \varepsilon_1 n_0^2$. При таких ширинах $(E_F(d_0)/\varepsilon_1)^{1/2} - \text{ціле число}$. Підставляючи це значення в (5), для d_{n_0} отримуємо

$$d_{n_0} = d_0 n_0 \left[1 - \varepsilon_1 \frac{(n_0 + 1)(2n_0 + 1)}{6n_0^2} \right]^{1/3}, \quad (6)$$

де $d_0 = (\pi/2n_{el})^{1/3}$. Число n_0 при даній ширині d знаходиться як ціла частина від результату розв'язку рівняння (6) відносно n_0 коли $d_{n_0} = d$.

Таким чином, підстановка цілої частини результату розв'язку рівняння (6) відносно n_0 , коли $d_{n_0} = d$, в (5) дає можливість побудувати співвідношення $E_F(d)$. Виходячи з прямопропорційної залежності перпендикулярної складової ефективної маси від енергії [7]:

$$m_z^* = m_{z0}^* (1 + 2E_F/\varepsilon_g), \quad (7)$$

де m_z^* , $\varepsilon_g - z$ -складова ефективної маси при малих концентраціях і ширина забороненої зони, можна стверджувати, що поблизу енергії Фермі співвідношення між m_z^* і d матиме такий самий характер, як $E_F(d)$.

У випадку квантової ями транспортні термоелектричні коефіцієнти можна отримати з рівнянь Больцмана, які записуються в припущенні, що електронна функція розподілу в стаціонарному стані залишається сталою, і може змінюватися лише при дії зовнішніх сил і полів. Тоді, система електронів повертається до рівноважного стану за рахунок різних релаксаційних процесів з характеристичними часами релаксації. Для квазідвовимірної системи можна записати [8]:

$$\sigma = \frac{e^2}{T} \Gamma^1, \quad (8)$$

$$S = \frac{E_F}{eT} + \frac{1}{eT} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^1}, \quad (9)$$

де σ – електропровідність, S – коефіцієнт Зеебека, E_F – енергія Фермі, e – заряд електрона, T – абсолютна температура.

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

$$\Gamma^1 = -\zeta^{(0)}, \quad (10)$$

$$\Gamma^2 = \zeta^{(1)}, \quad (11)$$

де

$$\zeta^{(s)} = \frac{2T}{\pi a} \sqrt{\frac{m_y^*}{m_x^*}} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^{\infty} E^s \tau \varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (12)$$

Тут f – функція розподілу Фермі, $\varepsilon = E - E_n$, τ – час релаксації, який у випадку розсіювання на акустичних фонах не залежить від енергії [8] ($\tau = \tau_0$), тому його можна винести за межі інтеграла.

За цієї умови вирази для коефіцієнта Зеебека S та електропровідності σ можна записати як:

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_F}{k_B T} - \frac{A_1 + A_2}{A_3} \right], \quad (13)$$

$$\sigma = \frac{1}{2\pi d} \frac{2kT}{\hbar^2} \sqrt{\frac{m_x^*}{m_y^*}} e^2 \tau_0 A_3, \quad (14)$$

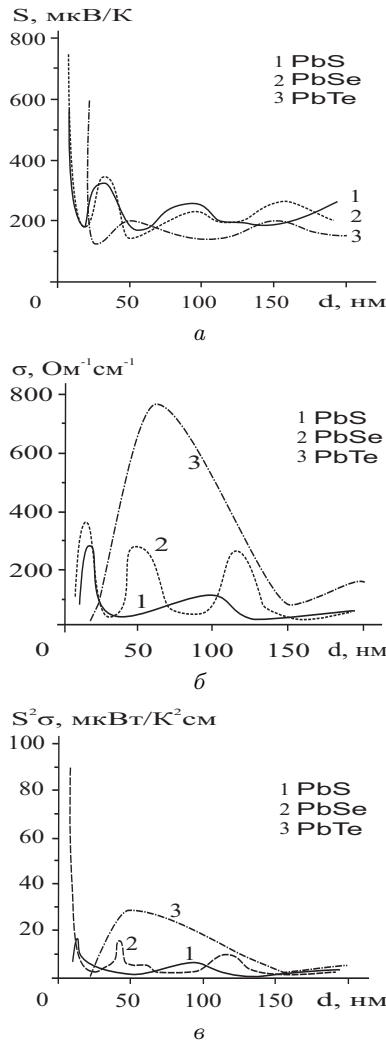


Рис. 1. Експериментальні залежності коефіцієнта Зеебека S (а), електропровідності σ (б) та коефіцієнта ТЕ потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини наноплівки PbS, PbSe, PbTe на підкладках KCl, покритих шаром EuS, при $T = 300$ К [3–5]

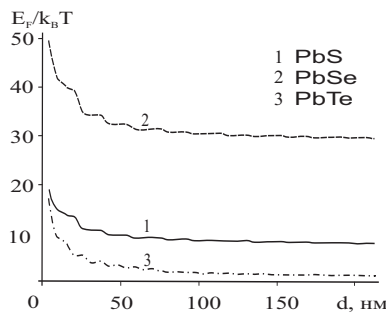


Рис. 2. Розраховані значення енергії Фермі E_F в одиницях $k_B T$ від ширини КЯ PbS, PbSe, PbTe при $T = 300$ К

де

$$A_1 = \left(\sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty x^2 \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right), \quad (15)$$

$$A_2 = \left(\sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} E'_n \int_0^\infty x \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right), \quad (16)$$

$$A_3 = \left(\sum_{n=1}^{E_n \leq E_F} \int_0^\infty x \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right). \quad (17)$$

Функція розподілу Фермі має відомий вигляд:

$$f_n = \frac{1}{e^{x-\eta_n} + 1}, \quad (18)$$

де $x = \varepsilon/k_B T$ – приведена енергія носія, а $\eta_n = \xi - E'_n$. Тут $\xi = E_F/k_B T$ і $E'_n = E_n/k_B T$, k_B – стала Больцмана.

Час релаксації в (15) можна оцінити виходячи з рухливості μ носіїв n -типу в масивному зразку [9]:

$$\mu = e\tau_0/m. \quad (19)$$

3. Результати та їх обговорення

Виходячи з експериментальних залежностей [3–5], які демонструють немонотонний, осциляційний характер зміни ТЕ параметрів зі зміною товщини конденсату (рис. 1), природно припустити, що така поведінка зумовлена квантуванням енергії носіїв за рахунок обмеження їхнього руху в потенціальній ямі.

Збільшення ширини ями на величину півхвилі Фермі приводить до появи нової заповненої підзони нижче енергії Фермі. При ширині заповнення нової зони у густині станів спостерігається стрибок, що і приводить до осциляційної поведінки.

Врахування d -залежностей енергії Фермі (рис. 2) у формулах (13)–(18) і z -складової ефективної маси у співвідношеннях (16)–(19) дозволило отримати відповідні залежності коефіцієнта Зеебека S та електропровідності σ від ширини КЯ для наноплівок халькогенідів свинцю (рис. 3, а, б). З формули (3) видно, що кількість рівнів нижче енергії Фермі визначається d -залежностями ефективної маси та власне E_F , а також самою величиною ширини ями d . Під час розрахунків враховано як зміну самої енергії Фермі, так і зміну кількості рівнів нижче

неї в залежності від ширини ями. Під час обчислення електропровідності σ згідно з (14) припускалося, що $m_x^* = m_y^*$. У теоретичній моделі ширина квантової ями вважалася рівною товщині конденсату в експериментальних залежностях відповідних параметрів. Розрахунок проводився в наближенні сталої концентрації і рухливості носіїв на всьому діапазоні ширини ями. Значення останніх підбиралися, виходячи з відповідних експериментальних вимірювань (див. таблицю, згідно з даними рис. 1). Отримані залежності ТЕ коефіцієнтів від ширини КЯ халькогенідів свинцю характеризуються немонотонною осциляційною поведінкою (див. рис. 2, 3).

Залежності ТЕ параметрів від ширини ями для плівок різних сполук з ряду халькогенідів свинцю відрізняються середнім значенням ТЕ параметрів на всьому досліджуваному діапазоні товщин, а також величиною і положенням екстремумів (рис. 3). Разом з тим, характер ходу кривих є ідентичним. Так, для всіх структур при малих значеннях ширини ями (менше 20 нм) виявлено високі значення коефіцієнта Зеебека та дуже занижені значення електропровідності. Збільшення ширини ями приводить до зниження величини коефіцієнта Зеебека та до збільшення величини електропровідності. При цьому всі ці залежності виходять на насичення. Зазначимо, що такий характер зміни теоретичних кривих (рис. 3) повністю відповідає експериментальним даним (рис. 1) [3–5], що свідчить про правильність використаної моделі.

Що стосується періоду осциляцій, то як видно зі співвідношення (4) він обернено пропорційно пов'язаний зі значенням енергії Фермі. Спадаючий характер енергії Фермі (рис. 2) свідчить про те, що зі збільшенням ширини ями має місце ріст періоду осциляцій d -залежностей ТЕ параметрів (рис. 3). Найменше середнє значення енергії Фермі отримано для телуриду свинцю (рис. 2, крива 3). Тому саме РbTe повинен характеризуватися найбільшим середнім значенням періоду осциляцій Δd , що також повністю підтверджується експериментом (рис. 1, криві 3) [3–5].

На рис. 3, в зображено d -залежності коефіцієнта термоелектричної потужності $S^2\sigma$. Загалом можна сказати, що максимальні значення $S^2\sigma$ є меншими за експериментальні (рис. 1, в) [10]. Лише для сполуки РbTe максимальне значення $S^2\sigma$ перевищує експериментальне, однак цьому значенню

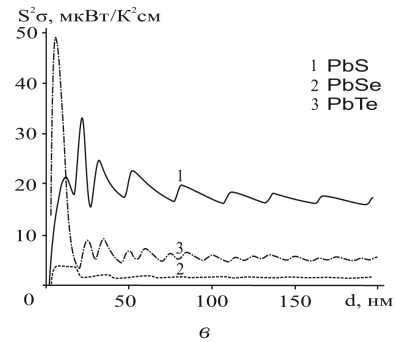
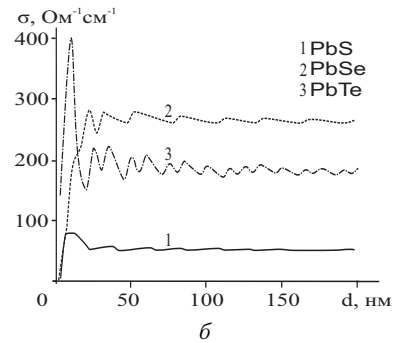
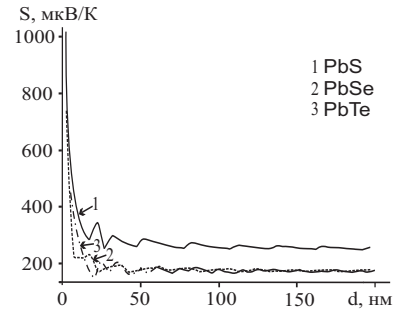


Рис. 3. Теоретичні залежності коефіцієнта Зеебека S (а), електропровідності σ (б) та коефіцієнта ТЕ потужності $S^2\sigma$ (в) від ширини КЯ для плівок PbS (1), PbSe (2), PbTe (3) в моделі безмежно глибокої потенціальної ями при $T = 300$ K

Значення рухливостей (μ) та концентрацій (n) носіїв для плівок n -типу халькогенідів свинцю, які використовувалися у розрахунках термоелектричних коефіцієнтів

	PbS	PbSe	PbTe
μ , cm^2/Vs	70	200	1096
n , cm^{-3}	$2,5 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{18}$	$0,72 \cdot 10^{18}$

відповідає дуже мала ширина ями, для якої експеримент взагалі не проводився. З одного боку, причиною даного неузгодження може бути неврахува-

ння обмеженості висоти потенціальних бар'єрів, а з іншого боку – наявність додаткових експериментальних факторів, які, поруч з явищем квантово-розмірного ефекту, впливають на амплітуду осциляцій d -залежностей термоелектричних величин.

Врахування обмеженості висоти потенціальних бар'єрів, а також визначення теплопровідностей наноструктур халькогенідів свинцю для розрахунку d -залежностей термоелектричних добротностей відповідних структур буде здійснено у наших подальших роботах.

4. Висновки

Для моделі квантової ями з нескінченно високими стінками представлено вирази залежностей енергії Фермі та ефективної маси від ширини КЯ. На їх основі визначено характер зміни періоду осциляцій густини станів з ростом ширини ями.

Розраховано і побудовано залежності коефіцієнта Зеебека, електропровідності та коефіцієнта термоелектричної потужності для наноплівки халькогенідів свинцю від їх товщини. Показано, що отриманий осциляційний характер їх профілів добре узгоджується з експериментальними.

Робота частково фінансується в рамках українсько-білоруського проекту ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

Автори висловлюють подяку члену-кореспонденту НАН України В.Г. Литовченку за обговорення результатів роботи та цінні зауваження.

1. D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, V.Yu. Potyak, and Yu.V. Lysiuk, *J. of Mat. Res.* **27**, 1157 (2012).
2. Yu.O. Kruglyak, N.E. Kruglyak, and M.V. Strikha, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, **10(1)**, 6 (2007).
3. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, *Thin Solid Films*, **423**, 115 (2003).
4. E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2690 (2002).
5. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.S. Dresselhaus, and S.B. Cronin, *Nanotechnology*, **14**, 53 (2003).

6. Дж.М. Мартинес-Дуарт, Р.Дж. Мартин-Палма, Ф. Агулло-Рueda, *Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники* (Техносфера, Москва, 2009).
7. Б.М. Аскеров, *Электронные явления переноса в полупроводниках* (Наука, Москва, 1985).
8. J.R. Drabble, H.J. Coldsmid, *Thermal Conduction in Semiconductors* (Pergamon Press, London, 1961).
9. А.И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников* (Наука, Москва, 1978).
10. D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, V.M. Chobaniuk, R.I. Nykuri, and Yu.V. Lysiuk, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, **2**, 41 (2011).

Одержано 23.07.13

Д.М. Фрейк, І.К. Юрчишин,
В.Ю. Потяк, В.М. Чобанюк

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ ОСЦИЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В НАНОСТРУКТУРАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Резюме

На основе теоретической модели квантовой ямы (КЯ) с бесконечно высокими стенками были исследованы термоэлектрические параметры в зависимости от толщины слоя наноструктур IV–VI (PbS, PbSe, PbTe) в приближении переносной энергии Ферми. Было показано, что зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности и термоэлектрического коэффициента мощности от ширины ямы для нанопленок халькогенидов свинца хорошо согласуются с экспериментальными данными, что доказывает корректность использованной модели.

D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn,
V.Yu. Potyak, V.M. Chobaniuk

QUANTUM-SIZE OSCILLATION EFFECTS OF THERMOELECTRIC PARAMETERS IN LEAD CHALCOGENIDES NANOSTRUCTURES

Резюме

On the basis of the theoretical model of a quantum well (QW) with infinitely high walls, we study the thermoelectric parameters depending on the thickness of the layer of nanostructures IV–VI (PbS, PbSe, PbTe) in the approximation of changing Fermi energy. It is shown that the dependences of the Seebeck coefficient, electrical conductivity, and thermoelectric power factor on the well width for nanofilms of lead chalcogenides are in good agreement with the experimental data. This proves the correctness of the used model.