

Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Р.О. Дзумедзей

Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі пльомбум телуриду

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018,
Україна, e-mail: fcss@nu.if.ua

На основі моделі квантової прямокутної ями з плоским дном та нескінченно високими стінками отримано співвідношення та розраховано значення для енергії Фермі та кінетичних коефіцієнтів (коефіцієнта Зеєбека S та термоелектричної потужності $S^2\sigma$) для n -PbTe, використовуючи кінетичне рівняння Больцмана. Окремо розглянуто випадки сильно виродженого та виродженого електронного газу в плівках пльомбум телуриду n -типу провідності.

Теоретично показано осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів наноструктур на основі n -PbTe для випадку виродженого і сильно виродженого електронного газу.

Ключові слова: квантово-розмірні ефекти, тонкі плівки, пльомбум телурид, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 15.10.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Останнім часом інтерес до вивчення квантування руху квазічастинок в плівках посилюється у зв'язку з широким використанням тонких напівпровідникових плівок в мікроелектроніці [1-4].

Пльомбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-850) К. Інтерес до його дослідження не зменшується впродовж багатьох років завдяки унікальності фізико-хімічних властивостей.

У металах довжина хвилі електрона порядку періоду ґратки a . Тому в реальних металевих плівках, що містять багато атомних шарів, квантово-розмірні ефекти проявляються слабо і носять характер поправок до властивостей масивних зразків. Інша ситуація має місце в напівпровідникових і напівметалевих плівках [5], так як довжина дебройлівської хвилі носіїв струму в напівпровідниках і напівметалах може на декілька порядків перевищувати міжатомні відстані. Довжина хвилі де Бройля в цьому випадку залежить від ефективної маси носіїв m , їх концентрації n і температури T . Тому в певних умовах розмірне квантування в напівпровідникових і напівметалевих плівках стає істотним вже для товщин $\sim 10^{-5}$ см і призводить до якісно нових ефектів, які не спостерігаються в масивних зразках.

I. Теоретична модель

Розглянемо тонку плівку з параболічним законом дисперсії. Якщо направити вісь z по нормалі до плівки, то електрони провідності будуть здійснювати вільні рухи вздовж осей x та y (в площині плівки), а рух вздовж осі z буде обмежуватись поверхнею плівки. В якості моделі потенціалу плівки $U(z)$, як зазвичай, приймемо прямокутну яму з плоским дном і нескінченно високими стінками. Одноелектронні нормовані хвильові функції та енергетичний спектр носіїв струму для заданого розподілу потенціалу мають вигляд

$$\psi_{n,k_x,k_y}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L_1 L_2 d}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{p}{d}nz\right) \exp[i(k_x x + k_y y)], \quad (1.1)$$

$$e(n, k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d}\right)^2 n^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} (k_x^2 + k_y^2), \quad (1.2)$$

де $m_{z,\perp}$ - ефективні маси носіїв струму, L_1 і L_2 - відповідні розміри основної області плівки в площині (xy) , $n = 1, 2, 3, \dots$ - розмірне квантове число. Видно, що стани електрона провідності визначаються трьома квантовими числами (n, k_x, k_y) , одне з яких n приймає дискретні додатні значення.

Розглянемо плівку з одним типом носіїв струму (нехай електрони) і уявимо що їх концентрація n_{el}

задана.

Аналітично можна визначити значення товщин d_{n_0} , при яких рівень Фермі співпадає з дном підзони з номером n_0 , а також порівняти $E_F(d_{n_0})$ із значенням рівня Фермі для масивного зразка $E_F(\infty)$.

$$E_F(d_{n_0}) = E_F(\infty) \left[\frac{3}{2} - \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{4n_0^2} \right]^{-2/3} \quad (1.3)$$

$n_0 = 2, 3, 4, \mathbf{K}$

$$E_F(\infty) = \frac{\hbar^2}{2m_n} (3p^2 n_{el})^{2/3}, \quad (1.4)$$

n_{el} – концентрація носіїв, а $m_n = (m_{\perp} m_z)^{1/3}$.

Для d_{n_0} отримаємо

$$d_{n_0} = d_0 n_0 \left(\frac{m_{\perp}}{m_z} \right)^{1/3} \left[1 - \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{6n_0^2} \right]^{1/3}, \quad (1.5)$$

$$d_0 = (p/2n_{el})^{1/3}. \quad (1.6)$$

Проміжне значення $E_F(d)$ між d_{n_0} і d_{n_0+1} визначається

$$E_F(d) = B_{n_0} e_1 + \frac{p \hbar^2}{m_{\perp}} \frac{n_{el}}{n_0} d \quad (1.7)$$

де $d_{n_0} < d < d_{n_0+1}$, $e_1 = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d} \right)^2$, B_{n_0} – коефіцієнти, які визначаються за формулою

$$B_{n_0} = \frac{(n_0+1)(2n_0+1)}{6}. \quad (1.8)$$

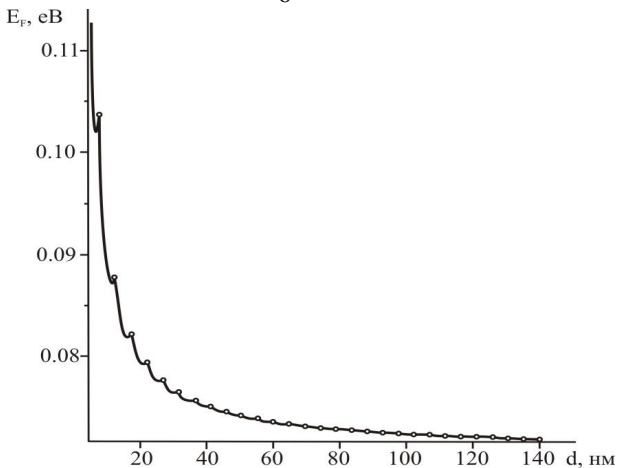


Рис. 1. Теоретична залежність енергії Фермі E_F від товщини плівки d у випадку сильного виродження ($T=300\text{K}$ та $n_{el}=10^{18}\text{см}^{-3}$).

II. Умови реалізації квантового розмірного ефекту

Для експериментального виявлення розмірного квантування умови експерименту і матеріал плівки повинні відповідати певним вимогам [6]. Спектр носіїв в плівці складається із підзон, що перетинаються. Квантування спектра не відіграє

значної ролі, коли носії струму займають велику кількість цих підзон. Розмірне квантування може проявлятися тільки в тому випадку, коли середня енергія електрона провідності \bar{e} повинна бути порядку характерної енергії квантування e_1 . Тоді носії займають невелике число підзон. Необхідною умовою проявлення квантового розмірного ефекту є

$$\bar{e} \approx e_1, \text{ або } d \approx p \hbar / \sqrt{2m\bar{e}} \approx l. \quad (2.1)$$

Тобто, для проявлення розмірного квантування товщина плівки d повинна бути порядку довжини дебройлівської хвилі носіїв λ . Для прояву розмірного квантування при реальних товщинах також потрібна мала ефективна маса, невелике заповнення спектра або низькі температури для металів. Для напівпровідникових плівок, наприклад, РbTe $m : 10^{-2} m_0$, $\bar{e} : 10^{-2}$ eV, що відповідає $d : 10^{-7}$ м.

Друга умова накладає обмеження на процес розсіювання носіїв струму. Через розсіювання, квазідискретний спектр носіїв в плівці часто розмивається на величину \hbar/τ , де τ - час релаксації. Для того щоб дискретність спектру збереглась, необхідне виконання умови

$$\hbar/\tau = e(n+1) - e(n), \quad \hbar/\tau = (2n+1)e_1, \quad (2.2)$$

Ця умова виконується тільки в достатньо досконалих і чистих плівках, де носії мають велику довжину вільного пробігу.

Проте, крім вищевказаних умов, варто зазначити, що для спостереження квантового розмірного ефекту носії струму в плівці повинні бути виродженими, крім того вимагається щоб розміття розподілу Фермі (границя Фермі) було набагато менше, ніж відстань між сусідніми підзонами, тобто

$$k_B T = (2n+1)e_1 < E_F. \quad (2.3)$$

Остання нерівність в необхідна для того, щоб під рівнем Фермі знаходилось хоча б декілька плівкових підзон. Тільки в цьому випадку можливе спостереження осциляційних квантових розмірних ефектів.

III. Розрахунок транспортних коефіцієнтів

Якщо електронний газ в плівці сильно вироджений ($E_F - e_1 \gg k_B T$), то коефіцієнт Зеебека визначається за формулою

$$S = - \frac{k_B}{e} \frac{p^2}{3} \left(r + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{k_B T}{E_F(d)} \right); \quad (3.1)$$

де e – абсолютна величина заряду електрона, r – параметр розсіювання [6].

У даному випадку розглядається розсіювання на акустичних фонах у двовимірній плівці [9], тому тривимірний параметр розсіювання приймається рівним 0. Оскільки при зменшенні розмірів мікростала в напівпровіднику в процес електрон-фононної взаємодії вступають фонони з великим хвильовим вектором і розсіювання на акустичних фонах стає

більш помітним при порівнянні з розсіянням на оптичних фонах [7].

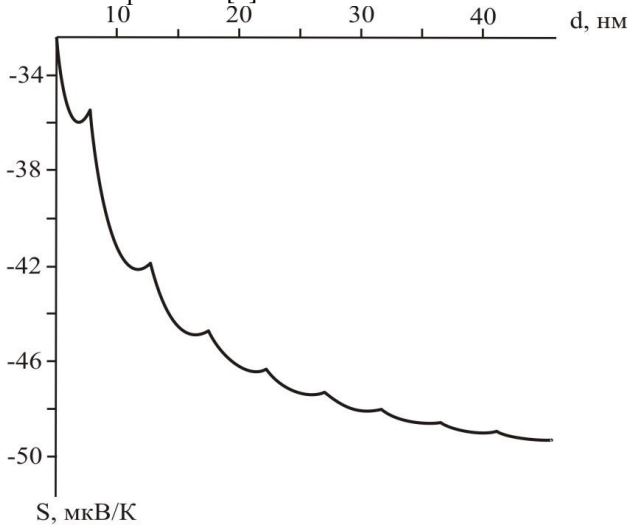


Рис. 2. Теоретична залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини плівки d у граничному випадку сильного виродження при $T=300\text{K}$ та $n_{el}=10^{18}\text{см}^{-3}$

Таблиця

Параметри, які використовувались при розрахунку

| $n_{el}, \text{см}^{-3}$ | $\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ | T, K | $m_L, \text{кг}$ | $m_Z, \text{кг}$ | $\sigma, 1/\text{Ом}\cdot\text{см}$ |
|--------------------------|--|---------------|------------------|------------------|-------------------------------------|
| 10^{18} | 100 | 300 | $0,024m_0$ | $0,24m_0$ | 150 |

m_0 – маса електрона.

Розглянемо вироджений електронний газ. Враховуючи те, що у випадку розсіювання на акустичних фонах час релаксації не залежить від енергії [8] ($\tau = \tau_0$). В цьому випадку коефіцієнт Зеебека визначається як:

$$S = \frac{k_B}{e} \left[x(d) - \frac{A_1(d) + A_2(d)}{A_3(d)} \right] \quad (3.2)$$

де:

$$A_1 = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x^2 \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x^2 \frac{e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]}}{\left(e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx, \quad (3.3)$$

$$A_2 = \left(\sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} e_1'(d) n^2 \int_0^{\infty} x \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} e_1' n^2 \int_0^{\infty} x \frac{e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]}}{\left(e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx, \quad (3.4)$$

$$A_3 = \left(\sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x \left(-\frac{\partial f_n}{\partial x} \right) dx \right) = \sum_{n=1}^{n_{\max}(d)} \int_0^{\infty} x \frac{e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]}}{\left(e^{-x-[x(d)-e_1'(d)n^2]} + 1 \right)^2} dx. \quad (3.5)$$

Функція розподілу Фермі має відомий вигляд:

$$f_n = \frac{1}{e^{x-h_n} + 1}, \quad (3.6)$$

де $x = e/k_B T$ – безрозмірна енергія носія, а $h_n = x - e_1'$. Тут $x(d) = E_F(d)/k_B T$ і $e_1' = e_1/k_B T$,

$$e_1(d) = \frac{p^2 \hbar^2}{2m_z^* d^2}, \quad k_B - \text{ стала Больцмана,}$$

$$n(d)_{\max} = \left[\left(\frac{x(d)}{e_1'(d)} \right)^{1/2} \right] - \text{ ціла частина числа в квадратних дужках.}$$

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

$$m = e\tau_0 / \mu$$

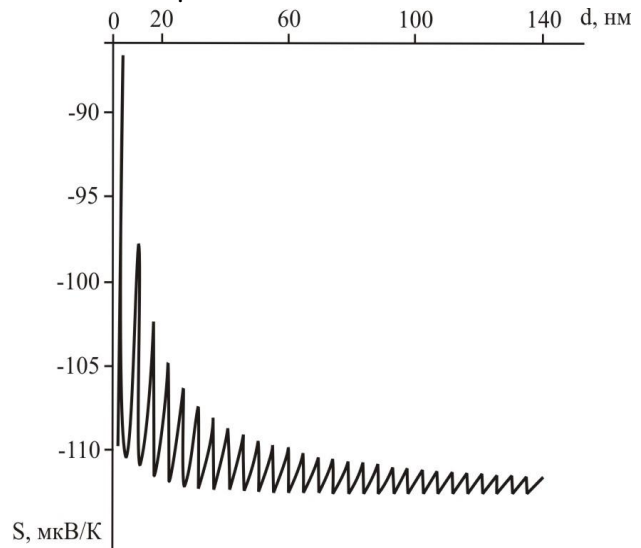


Рис. 3. Теоретична залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини плівки d у випадку виродженого електронного газу ($T=300\text{K}$ та $n_{el}=10^{18}\text{см}^{-3}$).

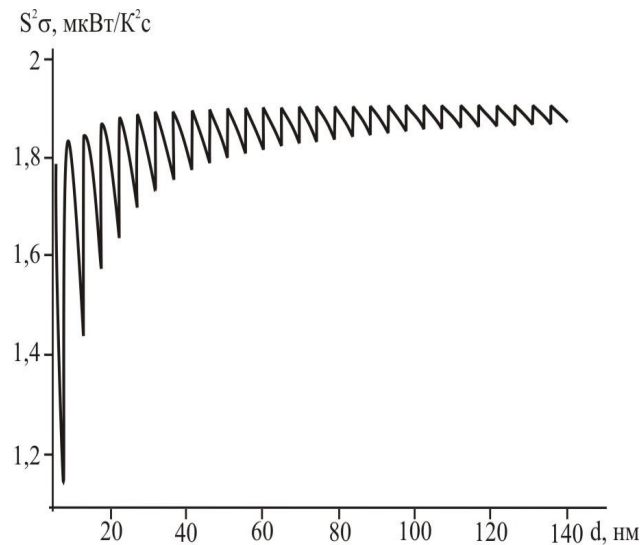


Рис. 4. Теоретична залежність термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від товщини плівки d у випадку виродженого електронного газу. При $T=300\text{K}$ та $n_{el}=10^{18}\text{см}^{-3}$

При розкладі за формулою підсумовування Пуассона [11], отримаємо

$$S = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{(p^2/3)k_B T \left[d_F - \frac{1}{2} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sin(2pld_F)}{pl} \right]}{\left[E_F \left(\frac{2}{3}d_F - \frac{1}{2} \right) + \frac{e_1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sin(2pld_F)}{(pl)^3} - e_1 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\cos(2pld_F)}{(pl)^2} \right]} \right\}$$

$$\text{де } d_F = \left(\frac{E_F}{e_1} \right)^{1/2}, \quad e_1 = \frac{\hbar^2}{2m_z} \left(\frac{p}{d} \right)^2$$

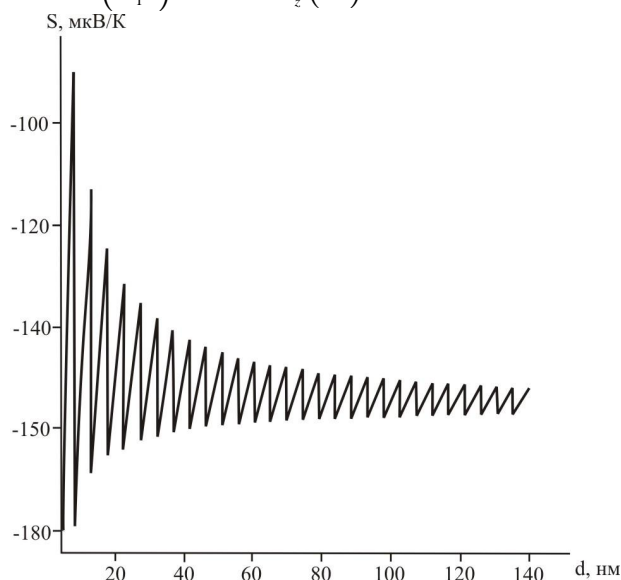


Рис. 5. Теоретична залежність коефіцієнта Зеебека S від товщини плівки d у випадку виродженого електронного газу ($T=300\text{K}$, $n_{el}=10^{18}\text{cm}^{-3}$)

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 яку можемо спостерігати на рисунках.

На кривій $S(d)$ при товщині, відповідної початку заповнення нової підзони відбувається різкий стрибок на скінчену величину так само, як це має місце на кривій густини станів. Однак на експериментальних кривих різких стрибків не спостерігається[10], що пов'язано з розмиттям рівнів

на величину порядку \hbar/τ . З графіка видно, що для плівок малих товщин ~ 10 нм амплітуда осциляцій є великою. Зі зростанням товщини амплітуда поступово зменшується і при певній товщині повинна бути близькою до нуля. Тобто отримаємо монотонну зміну транспортних коефіцієнтів. У даному випадку знімається квантування енергетичного спектра і виконуватимуться класичні закономірності.

Висновки

1. Приведено теоретичні основи для розрахунку електричних параметрів в тонких плівках. Встановлено, що квантування електронного енергетичного спектра за малих товщин є причиною високих значень коефіцієнта Зеебека та малих значень питомої електропровідності, а також спаду коефіцієнта Зеебека при збільшенні товщини конденсату.

2. Теоретично показано осцилюючий характер термоелектричних залежностей параметрів наноструктур на основі $n\text{-PbTe}$ для випадку виродженого і сильно виродженого електронного газу. Проаналізовано умови реалізації квантового розмірного ефекту у тонких плівках. Показано, що розмірне квантування може проявлятися лише у випадку, коли середня енергія електрона провідності співмірна з характерною енергією квантування.

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

Рувінський М.А. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Костюк О.Б. – аспірант;

Дзумедзей Р.О. – провідний фахівець відділу з питань інтелектуальної власності;

- [1] Д.М. Фреїк, Л.Т. Харун, А.М. Добровольська, Фізика і хімія твердого тіла, 12, (1), 9 (2011).
- [2] Б. Л. Тавгер, В. Я. Демиховский, Успехи физических наук, 96(1), 61 (1968).
- [3] N. Trivedi, N.W. Ashcroft, Phys. Rev. B, 38(17), 38 (1988).
- [4] А. Ю. Миронов, Т. И. Батурина, Вестник НГУ. Серия: Физика, 2(1), 82 (2007).
- [5] V.V. Sandomirskii, Soviet Physics JETP, 25(1), 101 (1967).
- [6] Б.М. Аскеров, Электронные явления переноса в полупроводниках (Наука, Москва, 1985).
- [7] Н.Н. Овсяк, В.Н. Новиков, Письма в ЖЭТФ, 62(8), 624 (1995).
- [8] А.И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников (Наука, Москва, 1978).
- [9] J.R. Drabble, H.J. Coldsmid, Thermal Conduction in Semiconductors (Pergaman Press, London, 1961).
- [10] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, M.A. Us, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, Nanotechnology, 14, 53 (2003).
- [11] М.А. Евграфов, Асимптотические оценки и целые функции (ГИФМЛ, Москва, 1962).

Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, О.Б. Костюк, Р.О. Дзумедзей

D.M. Freik, M.A. Ruvinskyu, O.B. Kostyuk, R.O. Dzumedzey

Quantum Size Effects in Thin Film Based on Lead Telluride

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua

Based on the model of quantum flat rectangular and with infinitely high walls pit, the correspondences were calculated and received value of the Fermi energy and kinetic coefficients (conductivity σ , Seebeck coefficient S and thermoelectric power $S^2\sigma$) for n-PbTe, by the Boltzman kinetic equation. The cases with strongly degenerate and degenerate electronic gas in the films of lead telluride with n-type of conductivity are considered separately. The oscillating character of dependences of thermoelectric parameters of nanostructures based on n-PbTe for the degenerate and strongly degenerate electron gas has been theoretically proved.

Keywords: quantum size effect, thin film, lead telluride, thermoelectric properties.