

УДК 621.315.592.

ISSN1729-4428

І.К. Юрчишин, І.І. Чав'як, Ю.В. Лисюк, Л.Т. Харун

Розмірні ефекти термоелектричних параметрів у наноструктурах p-SnTe на слюді

*Кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Досліджено залежності від товщини термоелектричних параметрів наноструктур SnTe, вирощених з парової фази на сколах (0001) слюди-мусковіт типу СТА. Виявлені їх осциляції пояснено квантуванням енергетичного спектру діркового газу у квантових ямах структури (001) СТА/p-SnTe.

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

Стаття постуила до редакції 23.06.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Перспективність застосування новітніх термоелектричних матеріалів ставить перед науковцями задачу дослідження низькорозмірних систем. Виявлено, що у таких системах можливо незалежно змінювати значення коефіцієнта Зеєбека (S), електро- (σ) і теплопровідність (χ) для підвищення величини термоелектричної добротності матеріалу $Z=S^2\sigma/\chi$ на відміну від 3-мірних кристалічних твердих тіл, у яких варіація цих величин обмежується законом Відемана-Франца [1].

Передбачаючи поведінку періодичної напівпровідникової наноструктури, необхідно знати спектр енергії і властивості її окремої структурної одиниці – квантової ями, де рух носіїв заряду обмежується в одному напрямі. Це призводить до квантування квазіімпульсу і спектру енергії носіїв у цьому напрямі, що визначає квантово-механічний сценарій для різних явищ.

Напівпровідникові сполуки IV-VI широко застосовуються в якості матеріалів для оптоелектроніки, термоелектрики та інших напрямків. Недавно було зафіксовано істотний ріст термоелектричної добротності в надRESHITKAX, базованих на сполуках IV-VI [2,3].

У роботах [4,5,6] досліджувалися окислювальні процеси, які відбуваються на повітрі у наноструктурах PbTe та PbS. Зокрема, виявлено, що вони сильно впливають на значення термоелектричних параметрів на початкових етапах експозиції зразків на повітря. З часом значення всіх термоелектричних параметрів виходять на насичення і залишаються сталими.

У наноструктурах PbTe за рахунок дифузійних процесів росте концентрація носіїв p-типу та знижується концентрація носіїв n-типу [4,5]. Це призводить до інверсії знаку основного носія від n-до p-типу у випадку початково електронних наноструктур. З метою нівелювання цих ефектів конденсат покривають захисним шаром EuS, товщиною у ~30 нм, яка є цілком достатньою для того, щоб повністю уникнути дії кисню [6]. Такий захисний шар одночасно виступає в якості одного з бар'єрів, що утворює квантову яму для носіїв наноструктури.

Значний прикладний потенціал низькорозмірних структур зумовлює інтерес до них з боку багатьох дослідницьких груп. Так, зокрема, вивчення товщинних (d) залежностей термоелектричних параметрів PbSe у структурі квантової ями KCl/PbSe/EuS [7] виявляє виразно немонотонний, осциляційний характер кривих, що свідчить про наявність розмірного квантування. Автори [8] характер d -залежностей кінетичних параметрів квантової ями KCl/PbS/EuS n-типу пояснюють конкуренцією між розмірним квантуванням і явищем перколяції. Це означає, що процеси самоорганізації сильно впливають на товщинні залежності термоелектричних параметрів у наноструктурах. У роботі [9] виявлено, що осциляційні d -залежності термоелектричних параметрів гетероструктури n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe пов'язані з розмірним квантуванням газу легких дірок квантової ями SnTe зі стінками обмеженої висоти.

З іншого боку дифузійні процеси кисню призводять до утворення діелектричного шару на поверхні конденсату, який можна також розглядати бар'єром у структурі квантової ями. У цьому випадку

технологічний процес, пов'язаний з формуванням квантових ям, значно спрощується.

Метою даної роботи є дослідження особливостей поведінки ряду товщинних залежностей термоелектричних параметрів наноструктур станум телуриду р-типу, осаджених на підкладки зі слюди.

I. Методика експерименту

Зразки для дослідження вирощували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на свіжі сколи (001) слюди-мусковіт марки СТА. Температура випарника під час осадження складала $T_n=700$ °С, а температура підкладок змінювалася в межах $T_n=(150-250)$ °С.

Отримані наноструктури досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) з допомогою Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments, USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія).

Вимірювання електричних параметрів проводилося на повітрі при кімнатній температурі у постійному магнітному полі. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ~ 4 мА. Магнітне поле напрямлялося перпендикулярно до поверхні конденсату при індукції 1,4 Тл.

Холлівська рухливість обрховувалася як $\mu=R_H \cdot \sigma$. Концентрація носіїв р-типу визначалася співвідношенням $p=A/(R_H \cdot e)$, вважаючи її відповідною реальній концентрації за рахунок значно переважаючого одного типу носія і приймаючи фактор Холла $A=1$. Всі зразки демонстрували провідність р-типу.

II. Результати дослідження

На рис. 1 зображено залежність кінетичних коефіцієнтів від товщини наноструктур (0001) СТА/SnTe при кімнатній температурі. Для питомої електропровідності (рис. 1,а) спостерігаються два чітких максимуми при товщинах $x_{max1}=404$ нм та $x_{max2}=678$ нм і два мінімуми при товщинах $x_{min1}=229$ нм, $x_{min2}=564$ нм. При цьому маємо різке зростання провідності, починаючи з 200 нм до менших товщин. Для товщинної залежності коефіцієнта Холла (рис. 1,б) також можемо однозначно говорити про існування двох максимумів і двох мінімумів: $x_{max1}=545$ нм, $x_{max2}=839$ нм, $x_{min1}=714$ нм, $x_{min2}=1086$ нм. У d-залежності для рухливості носіїв (рис. 1,в) видно три максимуми і три мінімуми: $x_{max1}=427$ нм, $x_{max2}=861$ нм, $x_{max3}=1622$ нм; $x_{min1}=183$ нм, $x_{min2}=675$ нм, $x_{min3}=1209$ нм. Для концентрації виявлено два максимуми і три мінімуми: $x_{max1}=306$ нм, $x_{max2}=710$ нм; $x_{min1}=156$ нм, $x_{min2}=553$ нм, $x_{min3}=818$ нм

(рис. 1,г). Тут має місце різке зростання концентрації для товщин менших від товщини першого мінімуму 119 нм. Для коефіцієнта Зеебека (рис. 2,а) зафіксовано два чітких максимуми $x_{max1}=102$ нм, $x_{max2}=567$ нм і два мінімуми $x_{min1}=425$ нм, $x_{min2}=720$ нм.

На основі отриманих значень $\sigma(d)$ та $S(d)$ (рис. 1,а; 2,а) визначено залежність коефіцієнта потужності $P=S^2\sigma$ від товщини плівок SnTe у наноструктурі (0001) СТА/p-SnTe (рис. 2,б). Тут спостерігається різкий ріст коефіцієнта термоелектричної потужності при зменшенні товщини структури, починаючи з величини першого мінімуму. Зафіксовано чотири максимуми і чотири мінімуми: $x_{max1}=396$ нм, $x_{max2}=535$ нм, $x_{max3}=1073$ нм, $x_{max4}=1606$ нм; $x_{min1}=275$ нм, $x_{min2}=458$ нм, $x_{min3}=848$ нм, $x_{min4}=1252$ нм.

Зазначимо, що коректність одержаних даних підтверджується d-залежностями аналогічних параметрів при різних температурах, отриманих в рамках даного експерименту.

Зважаючи на складність вимірювання коефіцієнту Зеебека, відмітимо, що другий максимум і другий мінімум у залежності $S(d)$ практично співпадають з відповідними екстремумами у d-залежності незалежно вимірюного коефіцієнту Холла. Очевидно, що відсутність максимуму у d-залежності коефіцієнту Зеебека (рис. 2,а) для товщин 800-900 нм пов'язана із недостатньою кількістю експериментальних точок.

III. Обговорення результатів

Дані експерименту (рис. 1, 2) демонструють немонотонний, осциляційний характер товщинних залежностей термоелектричних параметрів структур р-SnTe на слюді. Цілком ймовірно, що така їх поведінка обумовлена розмірними ефектами у квантовій ямі (КЯ), утвореній потенціальними бар'єрами: слюдяною підкладкою і окисним шаром на поверхні нанокристалів р-SnTe, подібно до робіт [7-9].

У випадку нескінченно високого бар'єру електронне обмеження призводить до квантування поперечної складової квазі-імпульсу і формування енергетичних підзон у латеральному напрямку. Тоді, при використанні наближення ефективних мас, рівні енергії даються:

$$E = \frac{\hbar^2 p^2}{2m_z^* d^2} N^2 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*}, \quad (1)$$

де m_z^* – ефективна маса перпендикулярного до КЯ руху; k_x , k_y і m_x^* , m_y^* – компоненти хвильового вектора та ефективної маси паралельного до КЯ руху.

З (1) видно, що при зменшенні товщини (d) структур, енергії основного стану КЯ ($N=1$) зміщуються до вищих значень.

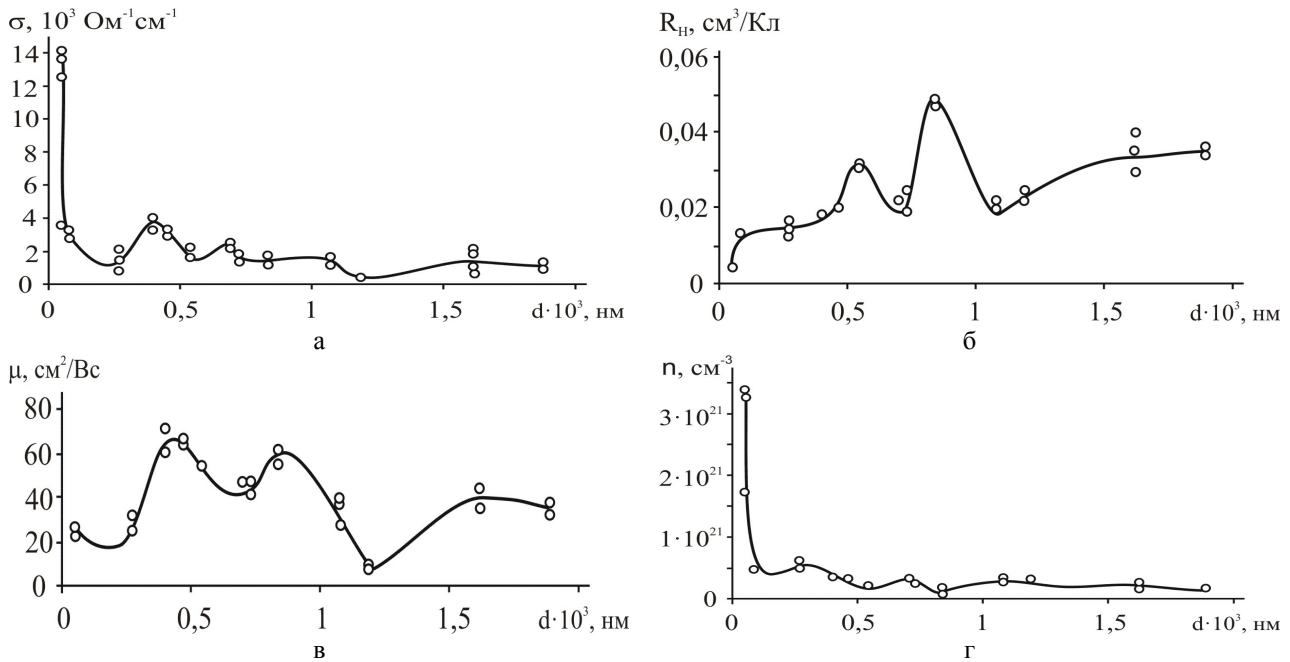


Рис. 1. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості μ (в) та концентрації носіїв n (г) від товщини плівок SnTe у наноструктурі (0001) СТА/p-SnTe при $T=300$ К.

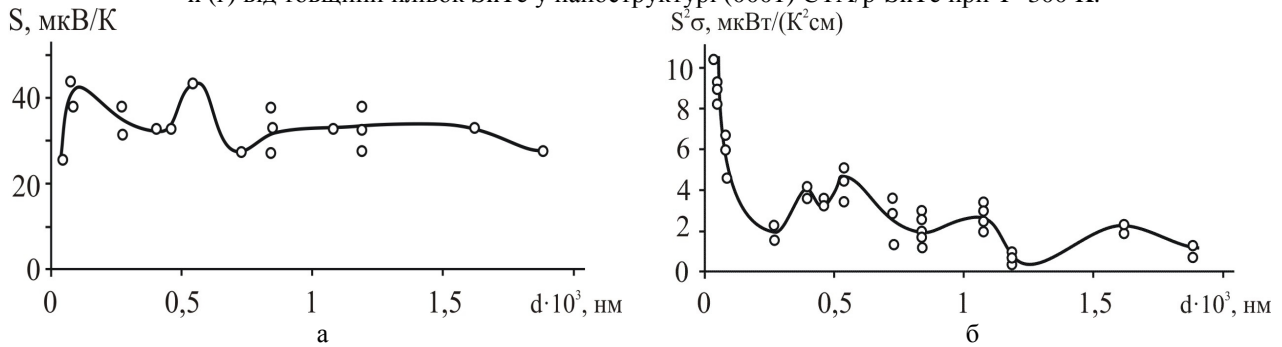


Рис. 2. Залежність коефіцієнтів Зесбека S (а) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (б) від товщини плівок SnTe у наноструктурі (0001) СТА/p-SnTe при $T=300$ К.

Оскільки SnTe – вироджений напівпровідник, то умова квантування виражається через хвилю Фермі λ_F :

$$I_F = \frac{h}{\sqrt{2m_z^* e_F}} \quad (2)$$

і число заповнених підзон у гладкій КЯ товщиною d буде рівне

$$N = \frac{2d}{I_F} = \frac{2d}{h} \sqrt{2m_z^* e_F}, \quad (3)$$

а період осциляцій визначається співвідношенням:

$$\Delta d = \frac{I_F}{2} = \frac{h}{\sqrt{8m^* e_F}}. \quad (4)$$

Тут e_F – енергія рівня Фермі.

З (3), (4) випливає, що при фіксованій товщині структури (d) зростання рівня Фермі (e_F) призводить до збільшення числа заселених підзон (N) і зменшення періоду осциляцій (Δd).

Відомо, що валентна зона SnTe містить підзони легких і важких дірок. Природньо припустити, що квантово-розмірні ефекти пов'язані з обмеженням легких дірок з меншою ефективною масою, які

утворюють вироджений дірковий газ (що малоімовірно для важких дірок) [10].

З метою перевірки адекватності описаної моделі квантової ями у роботах [7,8] для наноструктур на основі сполук IV-VI за відомою енергією Фермі e_F для монокристалів пропонується визначити теоретичне значення періодів осциляцій ($\Delta d_{\text{теор}}$). При цьому суттєві розбіжності у їх величинах пов'язують із значною спрощеністю моделі КЯ та не зовсім коректними підходами [7, 8].

На нашу думку, рівень Фермі для наноструктур у значній мірі залежить від їх топології та розмірів, які, у свою чергу, визначаються технологічними факторами вирощування (рис. 3, 4). Так, у нашому випадку, механізми росту і характер формування наноструктур p-SnTe на сколах (0001) слюди-мусковіт суттєво залежать від температури осадження (T_n) (рис. 3) та товщини (d) (часу осадження) (рис. 4) конденсату.

Розмірні ефекти термоелектричних параметрів у наноструктурах...

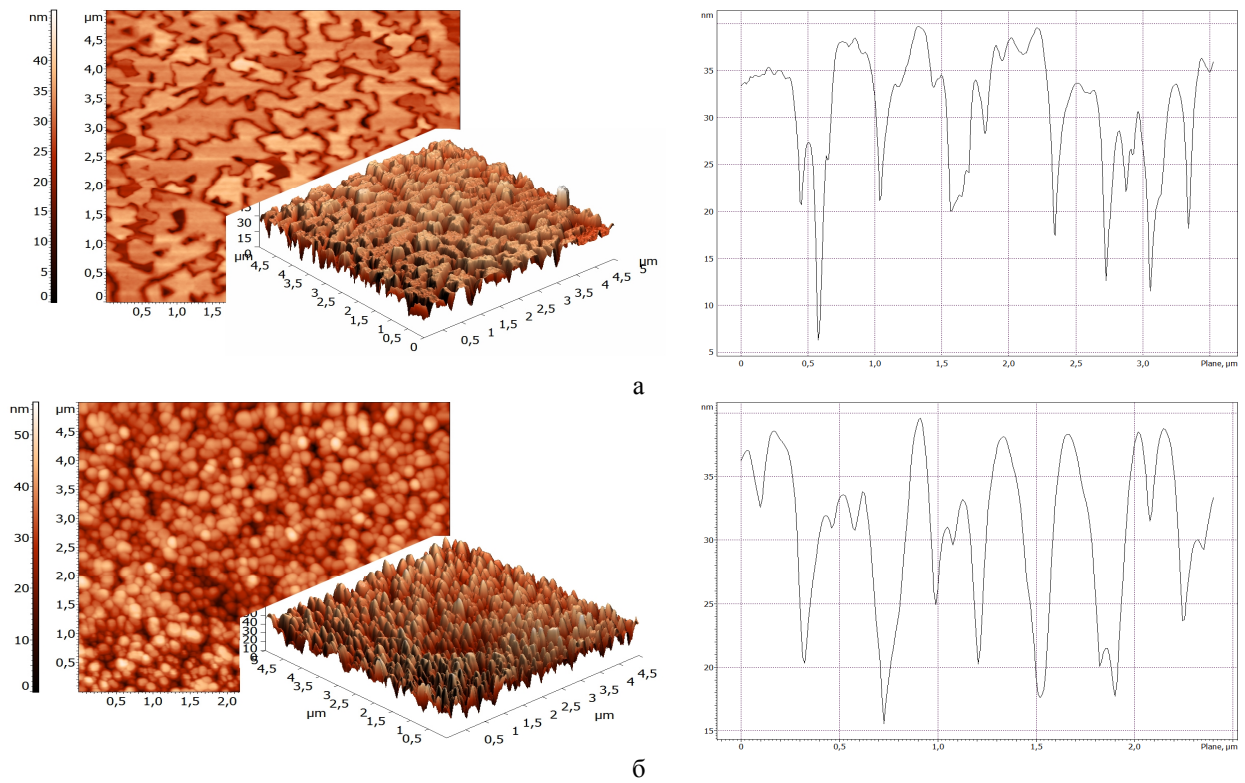


Рис. 3. АСМ зображення і профілограми наноструктур (0001) СТА/p-SnTe при $T_B=700^\circ\text{C}$, $t=5$ хв і температурах осадження $T_P, ^\circ\text{C}$: а – 150, б – 250.

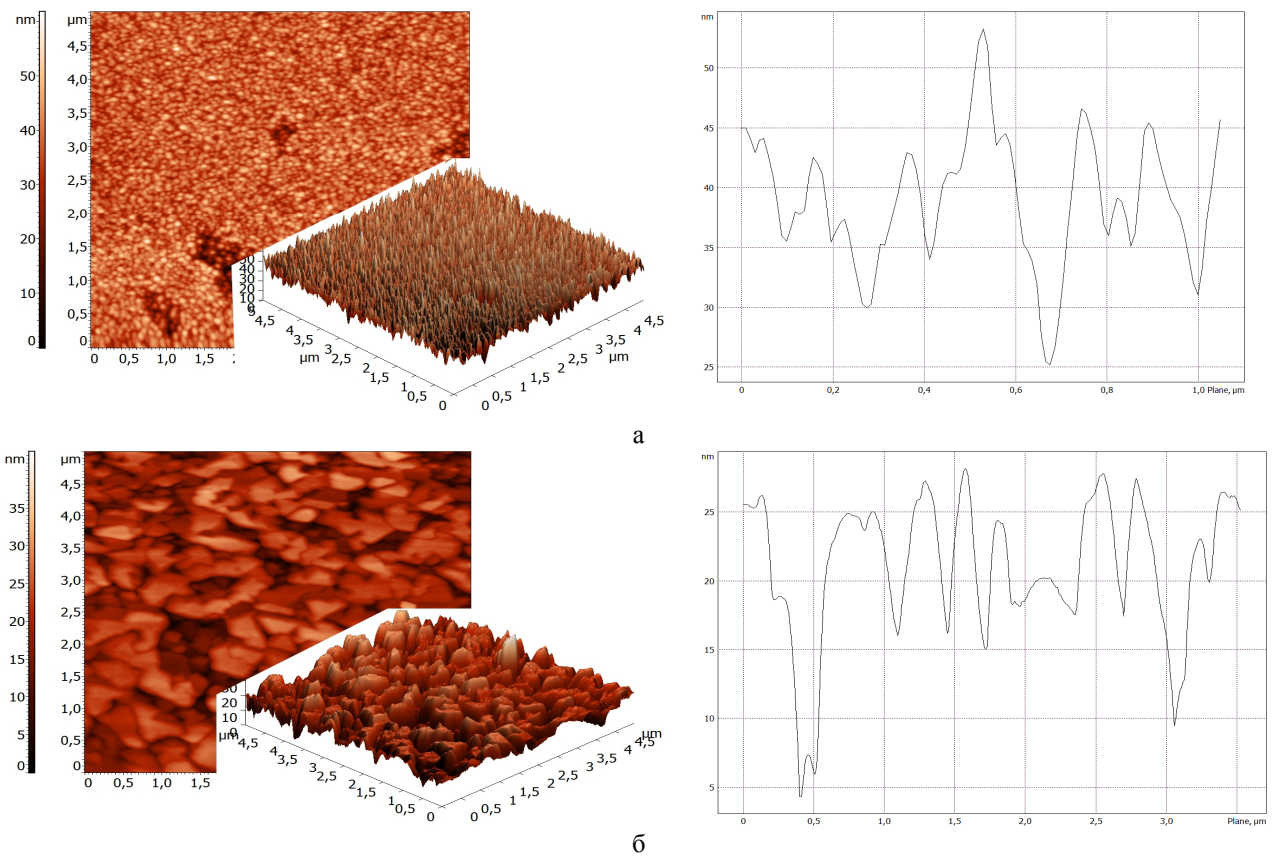


Рис. 4. АСМ зображення і профілограми наноструктур (0001) СТА/p-SnTe при $T_B=700^\circ\text{C}$, $T_P=250^\circ\text{C}$ і часу осадження t , хв: а – 2, б – 30.

Зокрема, при $T_b=700^\circ\text{C}$ із підвищенням температури осадження $T_n=(150-250)^\circ\text{C}$, при часі осадження $t=5\text{хв.}$, згідно результатів АСМ досліджень, механізм росту змінюється від Ван-дер-Мерве (конденсат покриває підкладку суцільним шаром на окремих її ділянках (рис. 3,а) до Фольмера-Вебера (ріст окремих наноутворень) (рис. 3,б). Збільшення часу t осадження (товщини) конденсату при постійних температурах випаровування ($T_b=700^\circ\text{C}$) і осадження ($T_n=250^\circ\text{C}$) веде до зростання величини окремих наноструктурованих кристалітів (рис. 4). Якщо при $t=2\text{ хв}$ розмір стовпчатих наноструктур у латеральному напрямку складає $(90-100)\text{нм}$ (рис. 4,а), то вже при $t=30\text{ хв}$ їх розміри зростають до $\sim 500\text{ нм}$ (рис. 4,б). Зауважимо, що при цьому шороховатість поверхні значно зменшується: від $\sim 45\text{ нм}$ до $\sim 22\text{ нм}$ (рис. 4). У зв'язку із вищезазначеним для бар'єрних наноструктур більш оправдано робити оцінку їх енергетичних характеристик за значеннями періодів осциляцій ($\Delta d_{\text{екп}}$) термоелектричних параметрів, визначених на експерименті (рис. 1, 2). При цьому енергія, визначена шляхом підстановки експериментальних значень періодів осциляцій ($\Delta d_{\text{екп}}$) у вираз (4), складає $\varepsilon_F = 1,4 \cdot 10^{-5}\text{ еВ}$. Зазначимо, що вона (ε_F) суттєво відрізняється від величини енергій Фермі для масивних монокристалів ($0,35\text{ еВ}$) [11]. Це підтверджує необхідність врахування інших причин, які впливають на розмірні ефекти у даних структурах. У даному випадку ними виступають розміри і топологічні відмінності окремих наноутворень (рис. 3,4). За умови, що дифузія кисню супроводжується утворенням тонкого адсорбованого шару на поверхні кожного нанокристаліту, квантування енергетичного спектру дірок матиме місце в межах його об'єму.

Зауважимо, що при аналізі d -залежностей термоелектричних параметрів наноструктур, слід врахувати процеси самовпорядкування, які визначатимуть їх максимуми [12]. Крім того, квантування енергетичного спектру у наноструктурах зумовлює значне покращення значень термоелектричних параметрів за умов

реалізації їх певних топологічних особливостей, що є важливим у термоелектричному наноматеріалознавстві.

Висновки

1. Показано, що для наноструктур SnTe на слюді залежності провідності, коефіцієнта Холла, рухливості, концентрації, коефіцієнта Зеебека та термоелектричної потужності від товщини демонструють немонотонну, осциляційну поведінку, яка пов'язана із розмірним квантуванням спектру енергії легких дірок у квантових ямах.
2. Запропоновано модель квантової ями, що передбачає наявність двох бар'єрів: сильно збагаченого на акцепторні центри шару під впливом кисню на поверхні структури слюда/р-SnTe та слюдяної підкладки.
3. Показано доцільність визначення енергії Фермі, виходячи з експериментально визначеного періоду осциляцій d -залежностей кінетичних параметрів, а не з теоретичних міркувань, як це робилося у попередніх роботах.
4. Виявлено визначальну роль розмірів і топологічних відмінностей окремих наноутворень а також процесів самовпорядкування на характер товщинних залежностей термоелектричних параметрів наноструктур SnTe.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0109U001414) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0109U004505).

Юрчишин І.К. – аспірант;
Чав'як І.І. – аспірант;
Лисюк Ю.В. – аспірант;
Харун Л.Т. – аспірант.

- [1] Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.I., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J-P., Gagna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.*, **19**, pp. 1043-1053 (2007).
- [2] Hicks L.D., Harman T.C., Sun X, Dresselhaus M.S. // *Phys. Rev. B*, **53**, R10493 (1996).
- [3] Dresselhaus M.S., Lin Yu-Ming, Koga T., Cronin S.B., Rabin O, Black M.R., Dresselhaus G. Low dimensional thermoelectricity // *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, pp. 1-121 (2001).
- [4] Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.В. Бачук, Л.Т. Харун, Ю.В. Лисюк, Ю.А. Термоелектричні властивості тонких плівок PbTe при витримці на повітрі // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**(3), (2010).
- [5] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus Effect of oxidation on thickness dependencies of thermoelectric properties in PbTe/mica thin films // *Thin Solid Films*, **476**, pp. 391-395 (2005).
- [6] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, V.V. Volobuev and M.S. Dresselhaus. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films // *Appl. Phys. Lett.*, **78**(12), pp. 1661-1663 (2001).
- [7] 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).
- [8] 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).

- [9] 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)
- [10] G. Nimtz, B. Schlicht, edited by G. Hohler Springer Tracts in Modern Physics // *Narrow Gap Semiconductors*, **98**, p. 1, (1983).
- [11] Равич Ю.Н., Ефимова Б.А., Смирнова Н.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS // М.: Наука, 384 с. (1968).
- [12] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, V.A. Volobuev, M.S. Dresselhaus Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films // *Appl. Phys. Lett.*, **78**(21), pp. 3238-3240 (2001).

I.K. Yurchyshyn, I.I. Chaviyak, Yu.V. Lysyuk, L.T. Kharun

Size Effects of Thermoelectric Parameters in Nanostructures p-SnTe

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

Investigated the thickness dependence of kinetic parameters of nanostructures SnTe grown with stream phase on the cleavage (0001) mica-muscovite type CTA. Detected oscillations are associated with quantization of the energy spectrum of the hole gas in a quantum well of structure (0001) CTA/p-SnTe.