

Фізика і хімія твердого тіла

УДК 621.315.592

НАНОСТРУКТУРОВАНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ (ОГЛЯД)

**Д. М. Фреїк, М. А. Лоп'янок, І. К. Юрчишин,
Ю. В. Лисюк, О. Л. Соколов**

*Прикарпатського національного університету імені В. Стефаніка;
фізико-хімічний інститут; 76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57;
e-mail: freik@pu.if.ua*

Проведено огляд робіт, присвячених квантовим розмірним ефектам у матеріалах пониженої розмірності, зокрема: металах, напівметалах та напівпровідниках. Особлива увага приділяється здатності матеріалу досягати одночасного збільшення коефіцієнта потужності і зменшення теплопровідності в одному напрямку. Досліджено перспективні напівпровідникові сполуки для побудови надграток квантових точок, дротів, ям та наноструктурних композитів.

Ключові слова: наноструктури, квантово-розмірні ефекти, термоелектрика.

Зміст

Вступ

1. Стратегії і концепції покращення термоелектричних характеристик.
 - 1.1. Енергетичне дроселювання носіїв на бар'єрах.
 - 1.2. "Carrier-rocket" інженерія.
 - 1.3. Перехід напівметал-напівпровідник.
2. Квантово-розмірні ефекти.
 - 2.1. Умови існування квантово-розмірних ефектів у наноструктурах.
 - 2.2. Прояви квантово-розмірних ефектів у металах, напівметалах та напівпровідниках.
3. Наноструктуровані термоелектричні матеріали.
 - 3.1. Надгратки.
 - 3.2. Композити.
 - 3.3. Нанооб'єкти: квантові ями, дроти і точки.

Висновки

Вступ

Проблеми перетворення енергії загальновідомі. Вони отримали новий напрямок і поглиблення у зв'язку з інтенсивними розробками нанотехнологій. Не оминуло це і термоелектрику. Сьогодні вкрай гостро стоїть питання підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну, насамперед шляхом використання твердотільних термоелектричних модулів на базі напівпровідникових сполук. Генератори на їх основі мають ряд переваг над традиційними: простота конструкції, відсутність рухомих частин і, відповідно, безшумність роботи та висока надійність, можливість мініатюризації без втрати ефективності. Але через достатньо низький ККД (6-9 %) вони не набули широкого використання, окрім спеціальних областей: космічні апарати, кораблі, електроніка, портативні холодильні агрегати, охолодження інфрачервоних датчиків тощо [1, 2].

Ефективність матеріалів, що використовуються в термоелектричних перетворювачах, визначається величиною безрозмірної термоелектричної добротності:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k} \quad (1)$$

Тут σ – питома електропровідність, S – коефіцієнт Зеєбека, k – теплопровідність, $T=(T_1+T_2)/2$ – робоча або середня температура (T_1 і T_2 – температури гарячого і холодного контактів відповідно). Таким чином, для мінімізації непродуктивних витрат енергії у перетворювачах (омічні і за рахунок теплопровідності) необхідно забезпечити низьку теплопровідність та високі значення електропровідності σ і коефіцієнта Зеєбека S матеріалу.

Практичний сенс мають матеріали, для яких $ZT \approx 1$. При $ZT \approx 2-3$ ККД ≈ 20 , що призвело б до різкого зростання попиту (при $T=300$ К), а при $ZT \approx 3-4$ термоелектричні перетворювачі могли б конкурувати із звичайними електричними генераторами. Коефіцієнт Зеєбека і електропровідність визначаються тільки електронною підсистемою ($P=S^2\sigma$ – коефіцієнт потужності). Теплопровідність визначається електронною і фонною підсистемами ($k=k_e+k_L$). Величини k_e і σ пов'язані між собою законом Відемана-Франца

$$\frac{k_e}{\sigma} = L_0 T, \quad (2)$$

де L_0 – стала Лоренца. При цьому збільшення провідності супроводжується не тільки ростом k_e , але і спадом коефіцієнта S .

У масивних зразках основним способом підвищення фактора потужності $P=S^2\sigma$ є легування, а методом зниження теплопровідності k підбір оптимальних компонентів сплаву. За останні півстоліття не було досягнуто потрібних значень ZT . Так, для області кімнатних температур успішно використовуються сплави на основі телуридів вісмуту і сурми, для температур (500-700) К – телурид свинцю (рис.1) [3, 4]. Передбачається певна перспектива для складних сплавів на основі германію, срібла, кобальту (рис.2) [5].

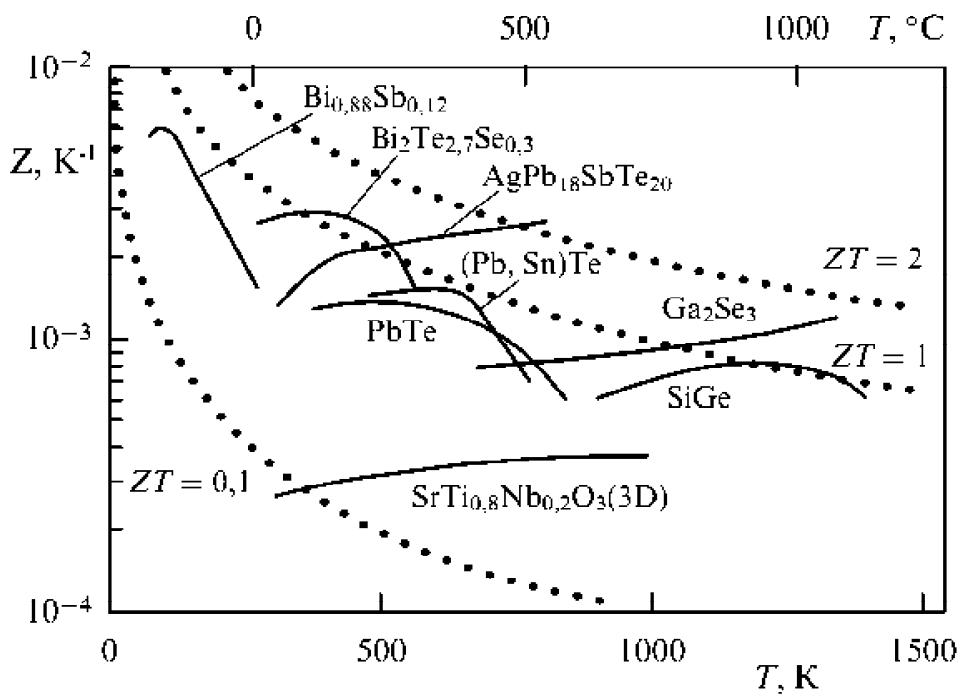


Рис.1. Термоелектрична добротність перспективних матеріалів як функція температури [2]

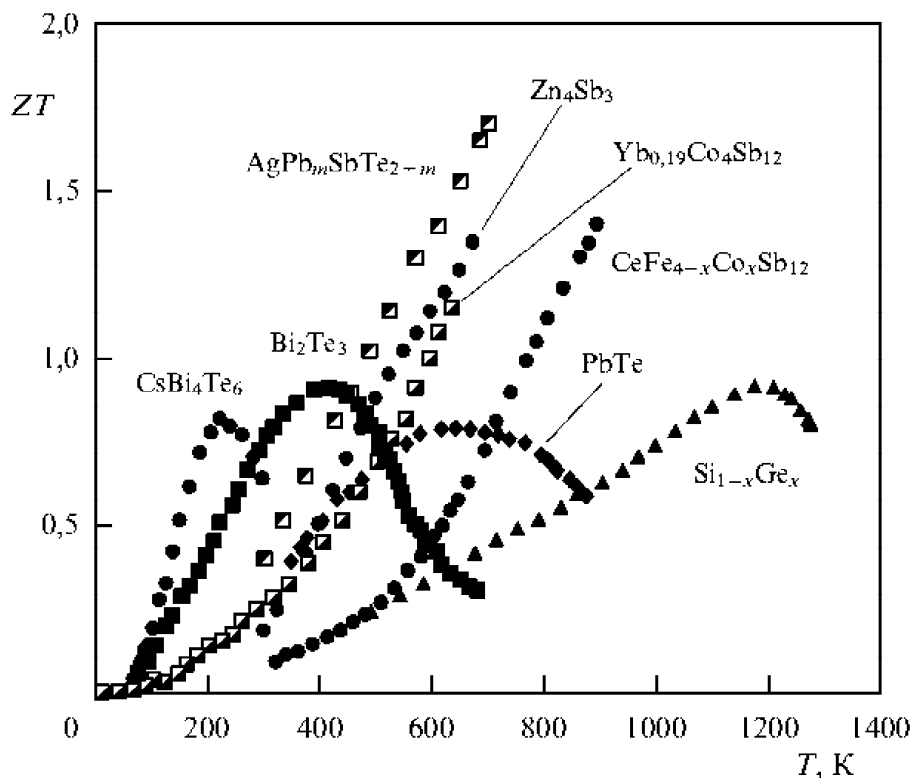


Рис.2. Безрозмірна термоелектрична добротність перспективних матеріалів як функція температури [5]

В останні роки виник новий напрям покращення термоелектричних характеристик матеріалів, в якому було досягнуто прогресу і який дав новий імпульс відповідним дослідженням у цій області. Даний підхід полягає у використанні просторово-неоднорідних структур із включеннями, розміри яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів і фононів, тобто знаходяться у нанометровій області. Зменшення розмірів системи до нанометрового масштабу викликає різкі відмінності в густині електронних станів (рис.3), що створює нові можливості для варіації S , σ і k квазінезалежно. Складові нанометрового розміру спричинюють квантово-розмірний ефект (КРЕ), який підвищує коефіцієнт потужності $S^2\sigma$, а компонування внутрішніх границь в наноструктурі дозволяє зменшити теплопровідність в порівнянні з електропровідністю, що базується на відмінностях між фононною і електронною довжинами розсіювання. На цій основі створюють системи з квантовими ямами, дротами, точками та різноманітні композити з неупорядкованими включеннями нанометрового розміру.

Метою даної роботи є огляд досліджень термоелектричних властивостей наноструктурованих матеріалів.

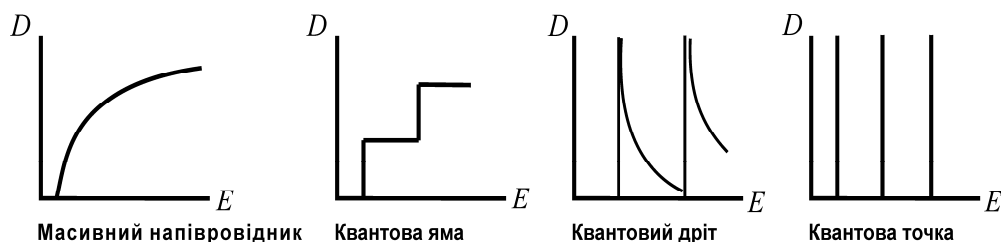


Рис.3. Залежність густини станів від енергії для масивних зразків, квантових ям, дротів і точок [1]

1. Стратегії і концепції покращення термоелектричних характеристик

Теоретичні випробування моделі двомірної періодичної системи квантових ям [5], а відтак одомірної системи квантового дроту [6] і їх наступне експериментальне підтвердження [7, 8] дозволили в області низькорозмірної термоелектрики ввести дві стратегії:

- використання квантово-розмірних явищ для підвищення коефіцієнта Зеєбека та незалежного контролю значень S і σ ;
- введення значної кількості меж, що розсіюють фонони, є більш ефективним ніж тих, що розсіюють, до того ж електрони, розсіюють переважно фонони, що роблять найбільший внесок у теплопровідність.

Здатність системи низькорозмірних матеріалів підвищувати термоелектричну (ТЕ) добротність вперше була продемонстрована для надгратки квантових ям (НГКЯ) $PbTe$ з бар'єрами $Pb_{1-x}Eu_xTe$ n-типу [7] і пізніше для аналогічної надгратки p-типу [9]. При цьому отримано задовільне узгодження між теоретичною і експериментальною залежностями S^2n від ширини ями (побудова залежності S^2n замість $S^2\sigma$ пояснюється тим, що n і σ пов'язані формулою $\sigma = ne\mu$, де e – заряд електрона,

n – концентрація носіїв, а їх рухливість μ дуже чутлива до зовнішніх факторів, таких, як дефекти, в той час як S^2n більш тісно пов'язана з внутрішніми параметрами матеріалів). Підвищення S^2n було продемонстровано не тільки для напівпровідникових надграток PbTe, але й для квантових ям Si в системах Si/SiGe [10], де також було досягнуто доброго узгодження між теорією і експериментом. Експериментальні дослідження поперечного транспорту у надгратках $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ показали, що розсіювання фононів на межах знизило теплопровідність більшою мірою, ніж електропровідність [11, 12]. Цим доведено принциповість другої стратегії, яка забезпечує більший ріст ZT в порівнянні з тим випадком, коли зростання ZT здійснюється за рахунок росту S^2n .

Після експериментального підтвердження правомірності вищезазначених стратегій дослідження ведуться у двох різних напрямках. У першому напрямку намагаються досягти поступу у конструкції і вирощуванні надграток, а в другому – отримувати впорядковані структури меншої розмірності (одномірні квантові дроти і 0-мірні квантові точки). Застосування низькорозмірних матеріалів для підвищення термоелектричної ефективності отримало більше можливостей за рахунок використання наступних концепцій: енергетичне дроселювання носіїв на бар'єрах; “carrier-pocket” інженерія; перехід від напівметалу до напівпровідника. Зазначимо, що всі ці концепції і стратегії в даний час використовуються для підвищення ефективності наноструктурованих термоелектричних матеріалів в ході фундаментальних і прикладних досліджень у цій області.

1.1. Енергетичне дроселювання носіїв на бар'єрах

Концепція енергетичної фільтрації носіїв вводиться з метою підвищення термоелектричного коефіцієнта потужності $S^2\sigma$ і полягає у введенні відповідних бар'єрів у вигляді меж, які обмежують енергію носіїв матеріалу. Носії з середньою енергією, істотно вищою рівня Фермі E_F , будуть переважно проходитимуть через межу, тим самим підвищуючи коефіцієнт Зеєбека, який залежить від надлишку енергії $(E-E_F)$ носіїв у зразку. Процедура введення додаткових бар'єрів призводить до зниження провідності σ , яке в даному підході з надлишком компенсується ростом S . Таким чином, процес енергетичної фільтрації призводить до зростання $S^2\sigma$ [12, 13].

1.2. “Carrier-pocket” інженерія

Суть технології “carrier-pocket” [14] полягає в розробці структури надгратки таким чином, щоб один тип носія був квантово обмежений в області квантової ями, а інший тип носія того ж знаку – в області бар'єру. Цю концепцію було введено для випадку Γ -точки електронів квантових ям GaAs та для X-точки електронів бар'єрів AlAs [15] у надгратках квантових ям GaAs/AlAs [14]. Вона також застосовується для 2-мірних надграток Si/SiGe [16] і, в певному розумінні, – в самоорганізованих наноструктурованих композитах.

1.3. Перехід напівметал-напівпровідник

Концепція переходу напівметал-напівпровідник в першу чергу стосується вісмуту і пов'язаних з ним матеріалів. Незважаючи на те, що Ві володіє високим коефіцієнтом Зеєбека у L-точці електронів [15], той факт, що він є напівметалом і, відповідно, володіє обома носіями заряду – електронами і дірками, призводить до зменшення S . Перетворення напівметалу вісмуту у напівпровідник n-типу може бути здійснено шляхом використання низькорозмірних структур на його основі або сплавів з сурмою. Розвиткові двомірних надграток квантових ям на основі Ві заважає проблема у пошуку придатного для бар'єру матеріалу. Тому низькорозмірні матеріали, базовані на Ві і сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ використовуються у вигляді впорядкованих рядів 1-вимірних квантових дротів всередині пор анодних зразків алюмінію [17]. Щодо механізму переходу напівметал-напівпровідник, то при зменшенні діаметра дроту відбувається розщеплення енергетичних рівнів на окремі підзони, що супроводжується рухом краю найнижчої підзони провідності угору і краю найвищої валентної підзони вниз за енергією. Коли ці енергетичні рівні перетинаються, матеріал робить перехід від напівметалу до напівпровідника з певною забороненою зоною [17-19]. З метою досягнення значного домінування певного типу носія у напівпровідниковій фазі матеріал легують. Такий перехід напівметал-напівпровідник був прогнозований [20] і пізніше експериментально виявлений для нанодротів Bi-Sb [20, 21].

2. Квантово-розмірні ефекти

Квантово-розмірним ефектом (КРЕ) називається залежність термодинамічних властивостей і кінетичних коефіцієнтів твердих тіл від їх характерних розмірів, коли останні стають співмірними з ефективною довжиною хвилі де Бройля елементарних збуджень. Сьогодні інтерес до дослідження КРЕ зумовлений інтенсивним прогресом в області нанотехнологій. Теоретичні основи КРЕ закладені у роботах 50-60-х років Ліфшица, Косевича, Сандомирського, Тавгера та Демиховського [22-28], а повідомлення про їх експериментальне підтвердження з'явилося у 1966р. (Огрін, Луцкій, Елінсон) [29, 30] і стосувалося тонких плівок вісмуту, властивості яких досліджували в широкому інтервалі товщин. Зважаючи на складність спостереження ефекту в реальних плівках, експериментальні досягнення виявились суттєво скромнішими за теоретичні передбачення. Першопочатково в роботах з квантово-розмірного ефекту найчастіше розглядалась ситуація, коли заселена тільки одна підзона з квадратичним законом дисперсії. Така модель використовувалась для розрахунку електропровідності і гальвано-магнітних властивостей розмірно-квантованих напівпровідникових та напівметалічних плівок [31]. Розвиваючи теорію КРЕ, В.Б. Сандомирський у 1967 р. на прикладі ізотропного напівметалу припустив, що розсіяння носіїв заряду в ньому відбувається на δ -подібному потенціалі, і отримав зубчастоподібну функцію часу релаксації від енергії [32]. Таким чином, роботи по розрахунку товщинних залежностей (d) ТЕ параметрів тонких плівок

пов'язані з розрахунком часу релаксації, а також густини станів для різних умов. Осциляція густини станів від товщини плівок визначає осциляції відповідних ТЕ параметрів. Густина станів залежить від енергії Фермі системи, що пояснює значну кількість робіт з розрахунку цієї енергетичної характеристики [33].

В.Б. Сандомирським було показано, що наявність скінченної мінімальної енергії, яка визначається товщиною плівки [32], є причиною зменшення перекриття в напівметалах і при певній товщині d_0 може призвести до переходу напівметалу у напівпровідник [34]. В моделі прямокутної ями з нескінченно високими стінками для ізотропного напівметалу товщина d_0 збігається з періодом осциляцій Δd . В роботі [33] розраховано критичну товщину переходу для вказаної моделі при різних орієнтаціях плівок вісмуту і сурми. У 1982 р. автори [35] експериментально спостерігали перехід напівметал-напівпровідник при зміні товщини плівок сплаву вісмут-сурма. Так, для плівок $\text{Bi}_{0,83}\text{Sb}_{0,17}$ він спостерігається за товщини 7-8 мкм. Зараз ведеться робота зі встановлення такого переходу для плівок чистого вісмуту.

При дослідженні квантового розмірного ефекту також використовують тунельну спектроскопію. Г.А. Гогодзе та І.О. Кулик у 1965 р. показали, що тунельний струм із розмірно-квантованої плівки є осцилюючою функцією зміщення, яка відображає особливості густини станів [36]. Також було показано, що провідність тунельної системи при зміні товщини плівки монотонно змінюється, причому області швидкого і повільного спаду провідності чергуються між собою [36, 37].

Для практичного спостереження КРЕ слід враховувати, що структура та електронні властивості тонких плівок значною мірою визначаються технологічними факторами (типом і температурою підкладки, складом шихти, взаємодією із киснем і т.д.), що визначає необхідність вивчення впливу цих факторів на прояв осциляційних ефектів. У теоретичних роботах, як правило, розглядається ідеалізована модель монокристалічної плівки з дзеркальними гладкими поверхнями. Наявність дефектів у об'ємі плівки, шорсткості поверхні призводять до зменшення амплітуди квантово-розмірних осциляцій [38]. У роботі [39] розглянута зміна характеру розсіювання електронів на фонах в квантованій плівці, яка пов'язана з наявністю поверхні. У випадку взаємодії електронів з домішками залежності ТЕ параметрів від товщини при розмірному квантуванні досить ускладнюються, хоча зберігають осцилюючий характер [40].

2.1. Умови існування квантово-розмірних ефектів у наноструктурах

Співмірність довжини хвилі де Бройля з характерними розмірами наноструктур зазвичай має місце у напівметалічних та напівпровідникових структурах. Існують також певні вимоги щодо умов експерименту і матеріалу структури. Розглянемо ці умови на прикладі тонкої плівки.

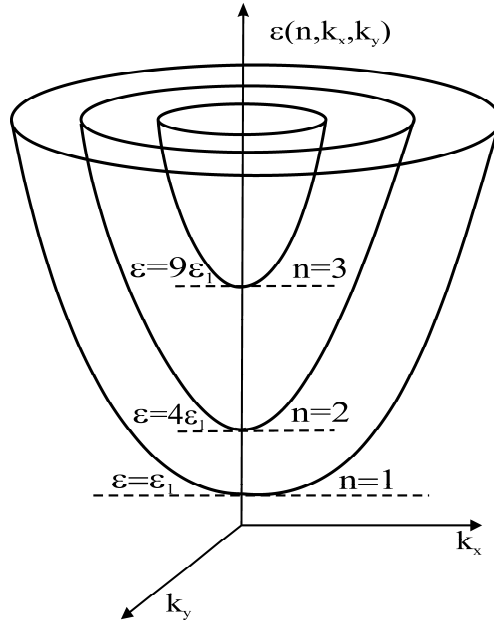


Рис.4. Частково квантований спектр носіїв струму в тонкій плівці [41]

Як видно з рис.4, спектр носіїв у плівці складається з зон, які перекриваються. При цьому характерною особливістю спектра плівки є наявність скінченної мінімальної енергії ε_1 . Коли носії струму займають велику кількість цих зон, квантування спектру не повинно відігравати суттєвої ролі. Розмірне квантування може проявлятися лише в тому випадку, коли середня енергія електрона провідності $\bar{\varepsilon}$ має той самий порядок, що й характерна енергія квантування ε_1 [41, 42]:

$$\varepsilon_1 \equiv \varepsilon(n=1, k_x = k_y = 0) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\perp} d^2}, \quad (3)$$

де n – розмірне квантове число; m_{\perp} – ефективна маса носіїв струму в напрямку, перпендикулярному до площини плівки; товщиною d . Тобто носії повинні займати невелику кількість підзон (під підзоною в даному випадку слід розуміти ті значення, яких набуває енергія ε при даному значенні квантового числа n .) Отже, необхідною умовою прояву КРЕ є:

$$\bar{\varepsilon} \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\perp} d^2} \text{ або } d \approx \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m_{\perp} \bar{\varepsilon}}} \approx \lambda_D, \quad (4)$$

де λ_D – довжина хвилі де Бройля. В умові (4) для виродженого електронного газу $\bar{\varepsilon}$ має той самий порядок, що й енергія Фермі ζ_F , а для невивродженого $\bar{\varepsilon} \approx k_0 T$. Таким чином, для прояву розмірного квантування товщина плівки має бути співмірною з довжиною хвилі де Бройля λ_D для носіїв. Також з (4) видно, що для прояву КРЕ при реальних товщинах вимагається мала ефективна маса, невелике заповнення спектру або низькі температури. Розрахунки за формулою (4) дають нереальні товщини для металічних і реальні – для напівпровідникових та напівметалевих плівок.

Процес розсіювання носіїв струму призводить до часткового розмиття квазідискретного спектру на величину h/τ , де τ – час релаксації. Для збереження дискретності спектру необхідне виконання умови:

$$\frac{h}{\tau} \ll \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n, \quad \frac{h}{\tau} \ll (2n+1)\varepsilon_1. \quad (5)$$

У (5) друга умова впливає з першої за рахунок заміни $\varepsilon_n = \varepsilon_1 n^2$. Умова існування квазідискретного спектру в плівці (5) є найбільш строгою і виконується тільки в досить досконалих і чистих плівках, де носії мають велику довжину вільного пробігу. Прямо пропорційний зв'язок рухливості з часом релаксації $\mu = e\tau/m$ накладає на неї наступну умову

$$\mu \gg \frac{ed^2}{\pi\hbar}. \quad (6)$$

Крім того, плівка має бути досить однорідною по товщині, щоб зміна положення розмірних рівнів у різних її частинах внаслідок випадкового розкиду товщини була значно меншою за відстань між ними. Для цього відносний розкид товщини має задовольняти умові [41]:

$$\frac{|\Delta d|}{d} \ll \frac{(2n+1)}{2n^2}, \quad (7)$$

де n – номер підзони. При відносно великих n , як видно з (7), розкид товщини $|\Delta d|$ має бути меншим за d/n , щоб плівкові підзони різних ділянок не перекривались. Однорідність плівки по товщині необхідна також для забезпечення дзеркального розсіювання носіїв від поверхні, коли проекція квазіімпульсу при відбитті від її поверхні не змінюється. Для цього розмір неоднорідності $|\Delta d|$ має бути менший за довжину хвилі де Бройля для носіїв струму.

Для спостереження осциляційних КРЕ носії струму в плівці мають бути вироджені $k_0 T \ll \zeta_F$, а розмиття фермієвського розподілу (границя Фермі) – значно меншою за відстань між сусідніми підзонами [41, 42]:

$$k_0 T \ll (2n+1)\varepsilon_1 < \zeta_F. \quad (8)$$

Остання нерівність у (8) висвітлює той факт, що для спостереження осциляційних КРЕ під рівнем Фермі має знаходитись хоча б декілька плівкових підзон.

Таким чином, загалом для наноструктур можна стверджувати, що для реалізації КРЕ потрібні матеріали з малою ефективною масою носіїв, з малим заповненням (рівнем Фермі), з високою рухливістю та дзеркальним поверхневим розсіюванням (однорідність по товщині), а експерименти бажано проводити за низьких температур (8).

2.2. Прояви квантово-розмірних ефектів у металах, напівметалах та напівпровідниках

Як вже було сказано, умовам реалізації КРЕ найкраще відповідають напівметалеві і напівпровідникові структури. Однак це не виключає необхідність вивчення КРЕ у металах, адже металеві включення є важливою складовою сучасних наноструктурованих матеріалів (наприклад, металеві включення у напівпровідниковій матриці нанокompatитів або алюмінієві шаблони нанодротів Bi).

У 1968 р. автори [43] виявили ефект Блатта-Томпсона в тонких плівках олова, який полягав в тому, що при зміні товщини плівки критична температура і надпровідна щілина осцилювали з затухаючою амплітудою. Ефект теоретично пояснено немонотонною залежністю густини станів від товщини плівки. Період осциляцій був рівний півхвилі де Бройля.

У роботі [44], в області температур рідкого гелію (4,2 К), показано наявність невеликих осциляцій прозорості плівки алюмінію як функції товщини. Підвищення температури до температури рідкого азоту призвело до зменшення амплітуди коливань і до її цілковитого зникнення за кімнатної температури. Згідно передбачення авторів отримана немонотонна варіація прозорості від товщини є наслідком квантування. Алюміній формує хорошу оптичну поверхню, здатну до дзеркального відбиття електронів, а спин-орбітальна взаємодія, яка зумовлює розмиття ефекту квантування, в алюмінію є дуже малою [44]. Тому немонотонна зміна прозорості дійсно може бути наслідком квантування, а зменшення амплітуди коливань з ростом температури може відбуватися за рахунок зменшення середньої довжини вільного пробігу електронів. Важливі висновки щодо можливості прояву КРЕ в плівках золота зроблені авторами [45]. У зв'язку з невеликим значенням довжини хвилі де Бройля і, відповідно, малим періодом осциляцій для їх вирощування необхідно використовувати специфічні технологічні засоби або, так звані, сурфактантні підкладки (наприклад, з підшаром Bi_2O_3 , Al, Ge та ін.). Розмірні залежності питомого опору плівок міді ($d \approx 4\text{-}30$ нм), напилених при високому вакуумі (10^{-7} Па) навіть за низьких температур (78 К) не демонструють осциляцій. Неспостережуваність осциляцій було пояснено наявністю неоднорідностей поверхні та особливостями динаміки росту плівки [46]. Таким чином, у металах прояв розмірного квантування повинен спостерігатись, коли розмір відповідного включення стає меншим за 4-5 нм, бо саме ці розміри є співмірними з довжиною хвилі де Бройля носіїв струму. У випадку тонких металевих плівок для отримання однорідних суцільних шарів таких малих товщин необхідно подолати ряд технологічних проблем.

Що стосується квантово-розмірних ефектів в напівметалах, то на даний час найбільш дослідженим в цій області є вісмут. Так, товщинні залежності опору, коефіцієнта Холла, магнітоопору, а також концентрації для тонких плівок вісмуту на слюді при 300, 78 і 4,2 К мають осциляційний характер з приблизно однаковим періодом ($\Delta d = 400\text{-}500$ Å) і амплітудою коливань [29, 47]. За кімнатних температур осциляції суттєво згладжуються в порівнянні з низькими температурами. При цьому структурні характеристики епітаксійних плівок Ві на слюді свідчать про їх високу досконалість [48]. Результати було пояснено розмірним квантуванням.

Згідно теоретичних викладок В.Б. Сандомирського [32] d -залежність електропровідності тонких плівок вісмуту є осцилюючою функцією, що спадає зі зменшенням товщини. Водночас з тим автори [49] за низької температури (4,2 К) спостерігати аномальний розмірний ефект,

який характеризується тим, що в полікристалічних тонких плівках вісмуту провідність зростає зі зменшенням їх товщини. Таку аномальну залежність можна пояснити ростом структурної досконалості плівки, але це майже неможливо при зменшенні товщини. Автори [49] пояснили такий хід кривої $\sigma(d)$ ростом діркового і електронного часу релаксації при зменшенні товщини плівки. Ріст часу релаксації призводить до росту рухливості і провідності носіїв. Значно пізніше [50] цими ж авторами було показано що легування плівок вісмуту сурмою (4 ат. %) призводить до росту середнього опору на всьому проміжку досліджуваних товщин, а також до росту його амплітуди і періоду осциляцій від ~ 260 до 650 \AA , тобто більше ніж у два рази. Такі результати дозволили прийти до принципового висновку, що в структурно досконалих плівках вісмуту осциляції опору пов'язані саме з параметрами спектру, а не з якимись іншими випадковими причинами.

Хід осциляційної залежності електропровідності від товщини тонких плівок сурми повністю узгоджується з відповідною теоретичною залежністю В.Б. Сандомирського [32] – електропровідність спадає зі зменшенням товщини [51]. Цим вона якісно відрізняється від відповідної залежності для плівок вісмуту з аномальним розмірним ефектом. Зниження σ у плівках сурми може бути пов'язано з погіршенням структурних характеристик плівок при зменшенні товщини, про що свідчать зменшення амплітуди і розмиття квантових осциляцій.

Авторами [52] для плівок вісмуту показано, що амплітуда осциляцій залежить від їх структурної досконалості і ϵ , як правило, більшою для ділянок поблизу максимальної товщини, де якість плівок вища у зв'язку з перпендикулярним падінням молекулярного пучка. Згідно даних експерименту амплітуда осциляцій для плівок товщиною, меншою за 100 нм , зі зниженням товщини помітно спадає замість значного зростання, який передбачала теорія. Автори припустили, що згасання осциляцій пов'язано з деформацією спектра поблизу поверхні під впливом поверхневих станів.

У [30] методом тунельної спектроскопії оцінено значення енергії Фермі в плівці вісмуту в межах $(0,02 \div 0,027) \text{ eV}$, а також оцінено значення ефективної маси електронів у Ві $m_{\text{efBi}} \sim 0,012 m_0$. Як видно, значення енергії Фермі у плівках Ві є близькими до відомих значень енергії Фермі у масивному вісмуті, а вимірювання ефективної маси методом тунельної спектроскопії добре узгоджується з відомим значенням цієї величини із вимірювань ефекту де Гааза-ван Альфена. У роботі [53] для плівок Ві на підкладках КВг виявлено зміщення червоної межі оптичного поглинання зі зміною товщини плівки, тобто зміну ширини забороненої зони, що є наслідком КРЕ.

Згідно [54] визначальний вплив на осциляційні залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини плівок Ві, напилених у вакуумі на підкладки зі слюди, має температура підкладки під час вирощування. Так, зниження температури підкладки від $T_{\text{п}} = 380 \text{ K}$ до кімнатної призводить до згладжування осциляцій і до зменшення максимальних величин кінетичних

тичних коефіцієнтів. Це явище пояснено вищим ступенем структурної досконалості плівок, вирощених при вищій температурі підкладки. Також в роботі відмічено зростання усіх кінетичних з ростом товщини плівки до ~ 200 з подальшим виходом на насичення. Припускається, що критична товщина плівок V_i , які відповідає переходу “напівметал-напівпровідник”, становить $d=25\pm 5$ нм.

Явище КРЕ в області напівпровідникових матеріалів характеризується найбільшою кількістю робіт, особливо щодо сполук IV-VI. Значна кількість цих робіт має не тільки наукове, але й прикладне значення, тому основний акцент на дані праці поставлено в наступному розділі даної роботи.

Однією з умов спостереження КРЕ в напівпровідниках є виродження електронного газу. Експериментальні і теоретичні дослідження свідчать, що в напівпровідникових тонких плівках енергетичний спектр електронів має квазідискретний характер. Мала величина густини станів в зоні провідності призводить до виродження у ній електронного газу. Так, залежності питомого опору ρ , коефіцієнта Холла R_H , рухливості $\mu=R_H/\rho$, від товщини d плівок InSb n-типу мають осциляційний характер. При $d\leq 300$ Å спостерігається різке зростання ρ , здебільшого обумовлене, зменшенням концентрації носіїв. Авторами це явище інтерпретується як зняття виродження електронного газу [55].

Процеси окислення, які відбуваються в структурі тонкої плівки, мають дуже серйозний вплив на її властивості. Так, у наших попередніх роботах [56, 57] і в роботах О.І. Рогачової було показано, що дія кисню на тонкі плівки халькогенідів свинцю спричинює у них ріст концентрації носіїв n-типу. В кінцевому випадку у плівках початково n-типу це призводить до інверсії знаку переважаючого носія від n до p. Виходячи з результатів робіт [58-61], можна стверджувати, що покриття плівок тонким шаром EuS (≈ 30 нм) повністю захищає їх від окислення. У даних роботах досліджено осциляції термоелектричних параметрів у тонких плівках IV-VI PbSe, PbS, PbTe. Підкладка KCl (слюда для PbTe) та поверхневий шар EuS (Al_2O_3 для PbTe) забезпечували квантову яму (КЯ) для носіїв у шарі плівки. Оцінка періоду осциляцій Δd ТЕ параметрів за відомим значенням ефективної маси носіїв заряду та енергії Фермі (ϵ_F) демонструє добре узгодження з експериментом для КЯ PbTe, і не чітке співпадіння з експериментом для КЯ PbSe, PbS. Таке неспівпадіння експериментального і теоретично обчисленого періоду осциляцій автори пояснюють спрощеннями у використаній моделі, а саме: ізотропністю і параболічністю зони провідності, дзеркальним розсіюванням носіїв заряду, ідентичністю та безмежною висотою стінок квантової ями. Порівняння d-залежностей ТЕ параметрів наноструктур стехіометричного і з 2 ат.% додаткового свинцю (001) KCl/PbTe/EuS показало, що надлишок свинцю призводить до росту концентрації носіїв n-типу, до збільшення максимального значення коефіцієнта термоелектричної потужності $S^2\sigma$, а також до зміщення максимумів осциляційних залежностей $\sigma(d)$ та $S^2\sigma(d)$ вправо у сторону більшої товщини конденсату PbTe, а

для $S(d)$ – вліво [62]. Таким чином, зміна концентрації носіїв заряду зберігає загальний осциляційний характер d -залежностей термоелектричних параметрів в квантових ямах наноструктури $KCl/PbTe/EuS$, хоча позиції екстремумів при цьому зміщені.

Хороше узгодження між експериментальним і теоретичним періодом осциляцій в моделі КЯ з безмежними стінками спостерігається у залежностях ТЕ параметрів від товщини шару p - $SnTe$ в гетероструктурі KCl/n - $PbTe/p$ - $SnTe/n$ - $PbTe/EuS$. При цьому товщини нижнього і верхнього шарів $PbTe$ зберігалась постійними ($d_{PbTe}^1 \approx 40$ нм і $d_{PbTe}^2 \approx 10$ нм), а товщина шару $SnTe$ змінювалася в межах $d_{SnTe} = (0,5 - 6,0)$ нм [63].

d -залежності ТЕ параметрів наноструктур p - $SnTe$ [64,65], $PbTe:Bi$ [66] на слюді і $PbTe$ на поліаміді [67] без зовнішнього захисного шару також мають осциляційний характер. У цьому випадку квантова яма для носіїв реалізується за рахунок двох бар'єрів: підкладки і сильно збагаченого на акцепторні центри шару на поверхні структури. У випадку полікристалічної структури дифузія кисню може супроводжуватися утворенням тонкого адсорбованого шару на поверхні кожного нанокристаліту; тоді квантування енергетичного спектру носіїв матиме місце в межах кожного кристаліту. Автори згаданих вище робіт зауважують, що максимуми в d -залежностях електричних і кінетичних параметрів також визначаються механізмами росту конденсату.

3. Наноструктуровані термоелектричні матеріали

У напівпровідниковому наноматеріалознавстві вводяться три основні нанооб'єкти: двомірні квантові ями, одномірні квантові дроти і нульмірні квантові точки. На базі цих трьох об'єктів сьогодні конструюють надгратки і композити різного типу. Розрахунки показують, що зміною характерних розмірів квантових ям, дротів і точок можна значно підвищити значення коефіцієнтів термоелектричної потужності $P = S^2\sigma$ і добротності ZT . Це в першу чергу пов'язано з тим, що зниження розмірності призводить до зміни електронної густини станів.

3.1. Надгратки

Експериментальне підтвердження можливості підвищення коефіцієнта Зеебека, з яким спочатку були пов'язані основні сподівання, що покладалися на системи пониженої розмірності, було продемонстровано у надгратках квантових ям (НГКЯ) $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$ [7]. Методом молекулярно-променевої епітаксії на підкладках (111) BaF_2 спочатку вирощували буферний шар $PbTe/Pb_{0.958}Eu_{0.042}Te$ товщиною 200 нм і потім, власне, надгратку КЯ $PbTe/Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te$ з кількістю періодів від 100 до 150. Товщини шарів $PbTe$ варіювалися між 17 і 55 Å, а товщина бар'єрних шарів $Pb_{0.958}Eu_{0.042}Te$ становила близько 450 Å. Концентрація носіїв варіювалася з використанням донорних атомів Bi у матеріалі бар'єру. У такий спосіб добивалися провідності n -типу у зоні провідності квантової ями. Вимірювання опору, коефіцієнтів Холла і Зеебека проводили в напрямку, паралельному до площин шарів надгратки при 300 К. В результаті зафіксовано ріст ТЕ потужності при зменшенні товщин шарів $PbTe$ і при збільшенні концентрації носіїв n -типу (рис.5).

Експеримент також показав, що коефіцієнт Зеебека одинарної КЯ PbTe з бар'єрами Pb_{0.958}Eu_{0.042}Te рівний S зразка багатократних квантових ям. При цьому експериментальні точки для ТЕ потужності S^2n досить добре лягли на теоретичну криву для КЯ PbTe/Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te (рис.5).

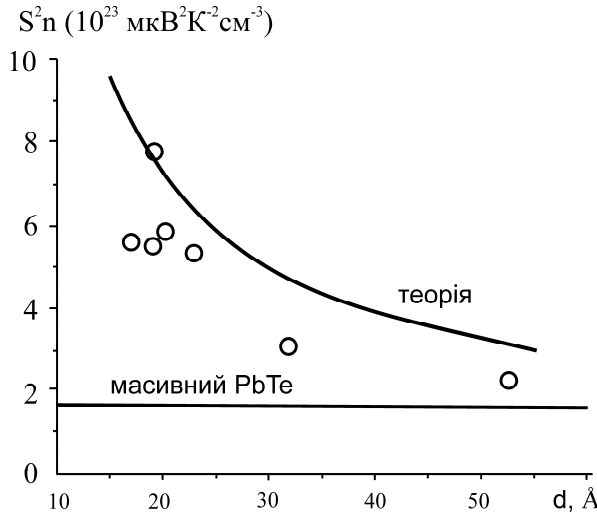


Рис.5. Експериментально визначений коефіцієнт S^2n для НГКЯ PbTe/Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te як функція товщини шару PbTe при T=300 K. Суцільна лінія представляє теоретичну модель [7]

Важливою характеристикою надграток є їхня здатність зменшувати граткову теплопровідність у порівнянні з масивними матеріалами. У поперечному до площини шарів напрямку спостерігається селективне пропускання височастотних фонових [68]. Так, теплопровідність НГКЯ Si/Ge з періодом (130-300) Å має величину близько 2 Вт (м К)⁻¹, тобто є вдвічі нижчою, ніж у плівок сплаву Si_{0.85}Ge_{0.15} з теплопровідністю (4-5) Вт (м К)⁻¹. Крім того, зменшення величини періоду такої надгратки призводить до росту граткової теплопровідності [69]. Таке ж дворазове зменшення теплопровідності у перпендикулярному до шарів напрямку спостерігалось у НГКЯ Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ з періодами (40-120) Å [70], що має теоретичне підтвердження [71].

Теоретичні розрахунки свідчать, що в надгратках зі складною структурою елементарної комірки, кожен період якої складається з трьох, чотирьох і більшої кількості шарів, можливе ще більш значне зменшення теплопровідності [72, 73]. Рекордне значення термоелектричної добротності спостерігалось в НГКЯ Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ р-типу ZT=2,4 при 300 K з товщинами шарів Bi₂Te₃ і Sb₂Te₃ 10 і 50 Å відповідно. При цьому граткова теплопровідність складала 0,22 Вт (м К)⁻¹, а сама структура надгратки жодним чином не впливала на рухливість дірок, яка була однаковою вздовж і уперек шарів та майже вдвічі перевищувала діркову рухливість в сплаві BiSbTe₃. В НГКЯ PbTe/PbTe_{0.75}Se_{0.25} n-типу з високою концентрацією електронів (10¹⁹ см⁻³), вирощених тепловим випаровуванням у вакуумі. Також спостерігається дворазове зменшення теплопровідності в порівнянні з плівками сплаву PbTe_{0.75}Se_{0.25} до

величини $0,5 \text{ Вт (м К)}^{-1}$. ТЕ добротність для такої надгратки становить $ZT=0,63$ при 300 К у перпендикулярному до шарів напрямку і $ZT=1,75$ при 425 К – паралельно до шарів, що значно перевищує відповідні значення для об'ємного PbTe .

Нові технологічні процедури, зокрема молекулярно-променева епітаксія та реалізація механізму росту Странські-Крастанова, дали можливість створювати структури із квантових точок. До недавнього часу основною областю застосувань масивів квантових точок вважалася оптоелектроніка. Починаючи з 2000 р. з'явилися теоретичні і експериментальні роботи, які передбачали, що у надгратках квантових точок (НГКТ) можливий значний ріст термоелектричної добротності, що експериментально підтверджувалось [74, 75]. Цінність таких надграток у тому, що в них одночасно реалізуються дві стратегії: розсіювання фононів на плоских шарах випадковим чином розподілених квантових точок без суттєвого впливу на електронну підсистему, а також підвищення коефіцієнту потужності $S^2\sigma$ за рахунок квантово розмірних ефектів.

Робота [76] підтверджує вищесказане. На підкладках BaF_2 методом молекулярно-променевої епітаксії вирощували НГКТ $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ товщиною 100 мкм , площею $(1,8 \times 1,8) \text{ см}^2$. Типовий зразок такої надгратки складався з 8005 періодів товщиною 13 нм кожен. При цьому, за рахунок легування вісмутом з джерела ефузійної комірки Bi_2Te_3 отримували НГКТ n-типу. Власне квантові точки формувалися у шарах $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}$. Зміною рівня легування і параметрів росту отримано 15 зразків НГКТ $\text{PbSeTe}/\text{PbTe}$ з різною термоелектричною добротністю ZT та коефіцієнтом Зеебека S (рис.6) [76]. Видно, що ріст коефіцієнта Зеебека супроводжує збільшення величини ZT від $\sim 1,4$ до $\sim 1,7$. Для зразка з найвищою ZT в атмосфері нітрогену за тиску $\sim 1 \text{ атм}$ виявлено домінування металічного ходу (росту) питомого опору із температурою над зростанням коефіцієнта Зеебека, що є причиною зменшення величини $S^2\sigma$ (рис.7). Зазначимо також, що у 2002 р. авторами [76] було повідомлено $ZT=2$ при 300 К у НГКТ $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ з $x=98\%$, $y=16\%$ [77].

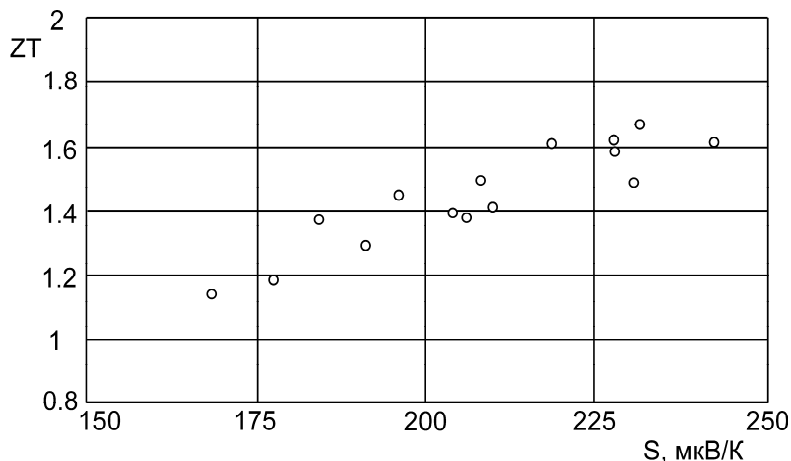


Рис.6. Залежність термоелектричної добротності від коефіцієнта Зеебека для різних зразків НГКТ $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ n-типу при 300 К [76]

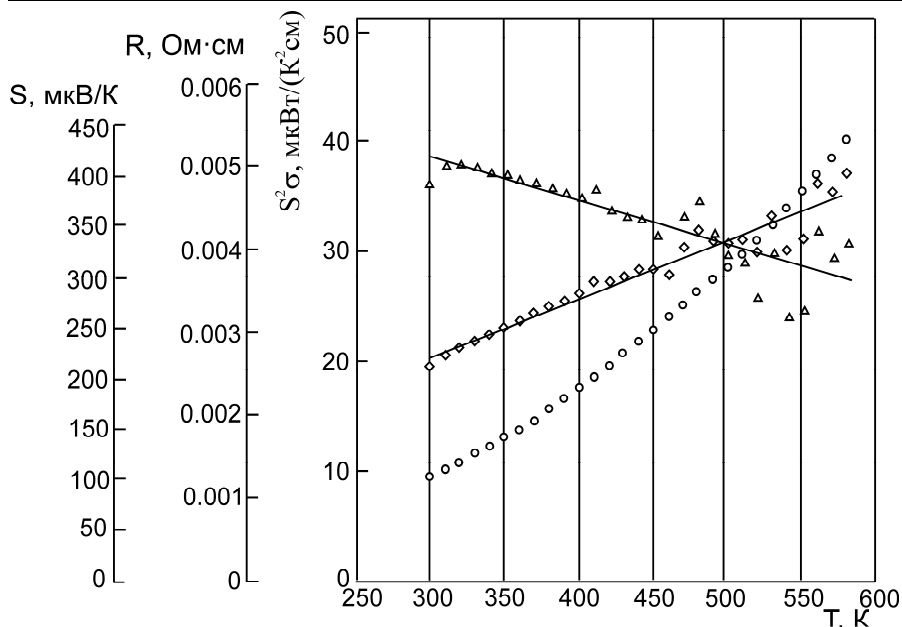


Рис.7. Залежність коефіцієнту Зеебека, електричного опору і коефіцієнту потужності від температури для різних зразків НРКТ $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ n-типу при 300 К [76]

◇ – коефіцієнт Зеебека, ○ – електричний опір, △ – коефіцієнт потужності.

Розглянемо більш детально механізми, що є відповідальними за ці результати. По-перше, для НГКТ $\text{PbSeTe}/\text{PbTe}$ сильне пониження ґраткової теплопровідності (k_L) дає значення загальної теплопровідності в діапазоні (0,58-0,62) Вт/(м К) [77]. Оцінка електронної теплопровідності k_E разом з використанням закону Відемана-Франца дозволяє отримати $k_L \approx 0,33$ Вт/(м К) (ще нижчі величини можливі у кватернарі НГКТ $\text{Pb}_{0.84}\text{Sn}_{0.16}\text{Se}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$). Зважаючи на те, що ґраткова теплопровідність еквівалентного неупорядкованого сплаву PbSeTe $k_L \approx 1,25$ Вт/(м К), можна стверджувати, що ефект квантових точок полягає у пониженні k_L майже у 4 рази і, ймовірно, ще більше для кватернару НГКТ. З іншого боку, до концентрації $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ рухливість носіїв у халькогенідах свинцю слабо залежить від рівня легування [77]. Другий механізм, відповідальний за підвищення ZT у НГКТ полягає у зростанні коефіцієнта Зеебека, який виявляється більшим ніж у масивних матеріалах з тією ж густиною носіїв. У НГКТ $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$ при рухливості вищій за $500 \text{ см}^2/(\text{В с})$ досить великий коефіцієнт ТЕ потужності $S^2\sigma$. Задачею подальших теоретичних робіт є пояснення такого ходу, який, очевидно, пов'язаний з квантово-розмірними ефектами.

Також теоретичні підрахунки свідчать, що у випадку виконання умов утворення мінізон у НГКТ Ge в Si p-типу і підбору параметрів НГ таким чином, щоб транспортування відбувалося вздовж однієї мінізони достатньої ширини, можливе підвищення рухливості носіїв, коефіцієнта Зеебека, і, відповідно, ТЕ добротності [78].

Зазначимо, що попри існування науки теоретичних робіт з дослідження ТЕ властивостей окремих нанодотів, на даний час не існує тех-

нології вирощування надграток на їх основі. Натомість сьогодні наявна технологія створення масивів одномірних нанодротів, зокрема на основі сплавів вісмуту, всередині пор анодних зразків алюмінію [79].

Композити

Дослідженням механізмів теплопровідності у надгратках дійшли висновку, що для зниження теплопровідності періодична структура не є необхідною. Це стало причиною для розвитку композитних термоелектричних матеріалів [80]. Наноккомпозит – це масивний термоелектричний матеріал (господар), який містить в собі компоненти нанометрового масштабу. Введення багатьох поверхонь у матеріал-господар дозволяє за рахунок розсіюючої поверхні зменшити теплопровідність, а також з допомогою енергетичної фільтрації носіїв або квантового обмеження збільшити коефіцієнт Зеєбека S . При цьому, ріст S повинен з надлишком компенсувати зниження електропровідності, тим самим приводячи до збільшення коефіцієнта TE потужності. Такі матеріали легко обробляються і можуть бути об'єднані в ряд бажаної форми для їх використання у приладах. Конструкція наноккомпозитів має забезпечувати у них нижчу теплопровідність, ніж у сплавів того ж номінального складу компонентів.

Різні дослідницькі групи запропонували різноманітні методики синтезу та обробки цих матеріалів [81, 82], які об'єднані рядом загальних засадничих понять, але відрізняються в деталях їхнього виконання. Наприклад, для підготовки наночастинок використовують методи мокрої хімії або кулькового помолу, або ж метод конденсації інертного газу [83]. Так, для сплаву Si_xGe_{1-x} підготовлені нанометрові частинки Si і мікрOMETРОВІ частинки Ge в гарячому стані були пресовані під тиском плазми або в середовищі аргону при 1333 К. Ця методика дозволила отримати тверді, механічно міцні масивні наноккомпозити з густиною, близькою до теоретичної. Так був підготовлений диск діаметром 2,54 см та зразки інших форм. Для контролю цілісності наночастинок на всіх етапах обробки використовували технології X-променів, скануючої електронної мікроскопії (СЕК) і трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Такі дослідження підтвердили попередні теоретичні передбачення важливості досягнення в експериментальному зразку максимально близької до теоретичної густини TE наноккомпозитів, особливо по відношенню до нанометрових частинок [83].

Моделльні розрахунки, які використовуються для вибору оптимальних технологічних параметрів в процесі підготовки наноккомпозитних матеріалів, базуються на двох підходах: 1) розв'язку рівняння Больцмана для одиначної комірки, що містить вирівняні в лінію наночастинок, з періодичними граничними умовами, введеними відносно напрямку теплового потоку, і з фіксованою різницею температур через кожну комірку, а також з відбивною здатністю поверхні і часом релаксації, що використовуються як вхідні параметри [80]; 2) у випадку неупорядкованого розміру, орієнтації і розподілу частинок також використовують метод Монте-Карло [84]. Такі підрахунки показують, що у наноккомпозитах

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ в діапазоні $0,2 < x < 0,8$ у випадку, коли наночастинки мають розмір порядку 10 нм, теплопровідність може бути значно знижена в порівнянні зі сплавом того ж складу. Крім того, з ростом об'ємної частки наночастинок Si у матеріалі-господарі Ge відбувається спад теплопровідності, що цілком відрізняється від сплаву $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, теплопровідність якого росте з ростом концентрації Si [85]. Це пояснюється тим, що розмір наночастинок 50 нм і менше створює відповідне обмеження для довжини вільного пробігу, тому теплопровідність k стає більш чутливою до швидкості звуку і питомої теплоємності. Зі збільшенням об'ємної частки Si основним механізмом зниження ефективної теплопровідності кременію є розсіювання [85].

Окрім композитів з невпорядкованим розподілом наночастинок, які при досить малих розмірах можна вважати квантовими точками, існують також композити з випадковим чином розподіленими нанодротоми. Розрахунки показують, що нанокompозити Si-Ge з діаметром дроту Si 10-50 нм можуть мати нижчу теплопровідність, ніж у надгратках (полішарах) Si-Ge того ж розміру товщини плівки і у тій же стехіометрії $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ (при $x > 0,60$) [86]. Це вказує на можливість заміни дорогих надграток рентабельними нанокompозитами з нижчою теплопровідністю. На рис. 8 показано отриману моделюванням Монте-Карло залежність теплопровідності від площі межі розділу на одиницю об'єму наночастинок і нанодротів Si в матеріалі-господарі Ge [1]. Величина мінімальної теплопровідності бралася з роботи [87]. Як бачимо, коли площа границі на одиницю об'єму перевищує $0,08 \text{ нм}^{-1}$, теплопровідність нанокompозиту є нижчою ніж в об'ємному сплаві для цих же видів зразків. Ці результати свідчать про те, що для досягнення низької теплопровідності впорядковані структури не є обов'язковими.

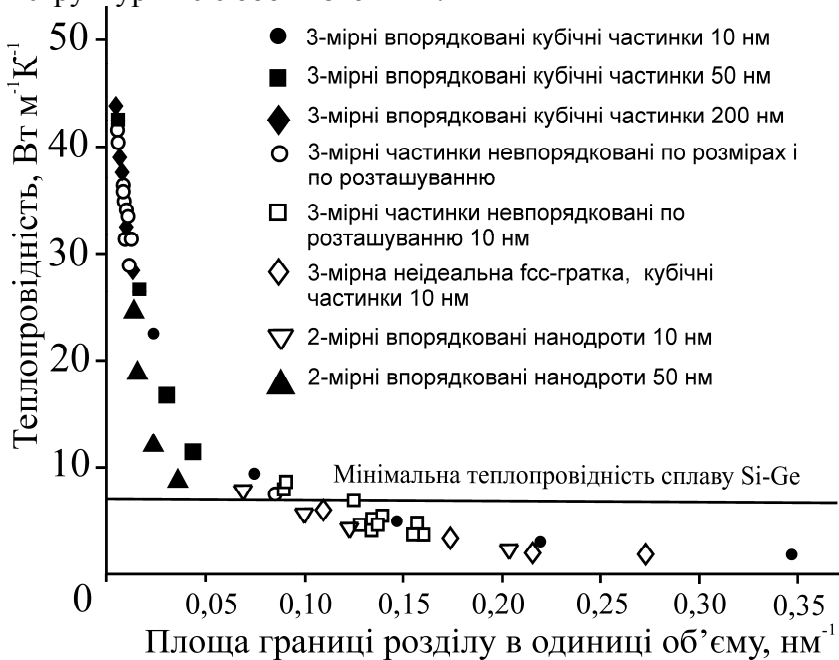


Рис.8. Розрахункова теплопровідність наноструктурованих матеріалів з неоднорідностями різного розміру і форми [1]

Теоретична модель, побудована в роботі [88], показала, що короткохвильові фонони у нанокompозиті в основному розсіюються на точкових дефектах матеріалу-господаря, тоді як наночастинки розсіюють фонони з середніми та великими довжинами хвиль. В цій же роботі для сплаву $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ з нановключеннями ErAs було експериментально виявлено значне зниження теплопровідності і, відповідно, збільшення ТЕ добротності цього матеріалу в два рази. Зниження теплопровідності також було зафіксовано для нанокompозиту $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ від $3,6 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ за відсутності і до $2,5 \text{ Вт (м К)}^{-1}$ за наявності об'ємного вмісту частинок ZrO_2 при $T=700 \text{ К}$. Причому збільшення вмісту часток ZrO_2 призвело до росту модуля коефіцієнта Зеебека і до величини ТЕ добротності $ZT=0,75$. Встановлено, що теплопровідність наноструктурованих зразків Si з розміром гранул $10\text{-}30 \text{ нм}$ зменшувалася на порядок по відношенню до масивного кремнію, а введення 5% атомів Ge зменшило теплопровідність ще удвічі – до величини $5\text{-}6 \text{ Вт (м К)}^{-1}$. ТЕ добротність такого зразка $\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$ становила $0,95$ при 900 К [89]. Легування PbTe сріблом і сурмою призводить до утворення сполуки $\text{AgPb}_{2n}\text{SbTe}_{2n+2}$ разом з нанорозмірними включеннями AgSb , що в результаті дає $ZT=2,2$ при 800 К [90]. Ріст S і зниження теплопровідності к спостерігається також у спечених полікристалічних зразках PbTe n-типу при зменшенні розміру зерен від 4 до $0,7 \text{ мкм}$ [91]. Це ж спостерігається у наногранульованих зразках PbTe з розміром зерен $30\text{-}50 \text{ нм}$.

Зазначимо, що за кімнатних температур значення ТЕ добротності нанокompозитів залишається досить незначним в порівнянні з надгратками, тому в цьому напрямку зараз ведеться інтенсивна робота.

3.2. Нанооб'єкти: квантові ями, дроти і точки

Дослідження окремих нанооб'єктів в області термоелектрики має ряд завдань. По перше, вивчення термоелектричних характеристик окремої квантової ями дозволяє підібрати оптимальні характеристики надгратки з досить високими бар'єрами у випадку транспорту вздовж площин її шарів. Те ж можна стверджувати про квантовий дріт у масивах КД деякої матриці. Інформація про оптимальні геометричні характеристики окремого нанодроту може бути використана для синтезу композитів з їх випадковим розподілом. Крім того, важливим є розуміння транспорту у наноструктурах з періодичною послідовністю квантових точок. Також, потреба в таких дослідженнях зумовлена чисто науковим інтересом до квантово-розмірних ефектів і процесів розсіювання у наноструктурах.

Авторами [92] проведено систематичний теоретичний аналіз електронних станів і транспортних процесів у квантових ямах $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ n-типу. При цьому враховувалося розсіювання носіїв на оптичних і акустичних фононах. Беручи до уваги міжпідзонні переходи, за допомогою варіаційного методу розв'язано кінетичні рівняння і визначено залежності термоелектричних параметрів від ширини ями для структур КЯ з кристалографічними орієнтаціями (100) і (111) і з різними густинами заряду. Виявлено, що коефіцієнт потужності $(S^2\sigma)$ більший

для КЯ із орієнтацією (100). При цьому збільшення потенціального бар'єру (U), при сталій густині заряду, призводить до зменшення коефіцієнту потужності. Однак, останній можна підвищити за рахунок збільшення дозволеної концентрації носіїв. Отже, при $U=250$ меВ, $d=20$ Å, $n=5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ очікувані величини коефіцієнту потужності становлять 175 мкВт см⁻¹ К⁻² та 108 мкВт см⁻¹ К⁻² для орієнтацій (100) і (111) відповідно. Експериментальне підтвердження отриманих раніше результатів для d -залежностей термоелектричних параметрів КЯ (111) PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe з $x=0,073$ ($U=171$ меВ) при 300 К наведено у [93]. В роботі зафіксовано зменшення коефіцієнта потужності з ростом висоти потенціального бар'єру від $U=171$ меВ до $U=250$ меВ при сталій концентрації n . Цей ефект пояснюється спадом σ і S , який спричинюється більш локалізованими хвильовими функціями у глибшій потенціальній ямі. Однак у глибших ямах з'являється можливість підняття оптимальної густини носіїв. Виявлене деяке неспівпадіння експериментальних і розрахункових даних пояснено появою нової підзони, близької до висоти потенціального бар'єру, яка з'являється при $d=50$ Å, а так як неперервний спектр не взято до уваги, то для цієї d обчислення менш точні. У [94] розв'язок кінетичних рівнянь методом ітерацій дозволив проаналізувати термоелектричну добротність КЯ PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe у широкому діапазоні ширини ями і концентрацій носія (рис.9). Як видно, при максимальній концентрації носіїв ($n=10^{19}$ см⁻³) і за орієнтації (100) ZT досягає значення 1,3 при $T=300$ К.

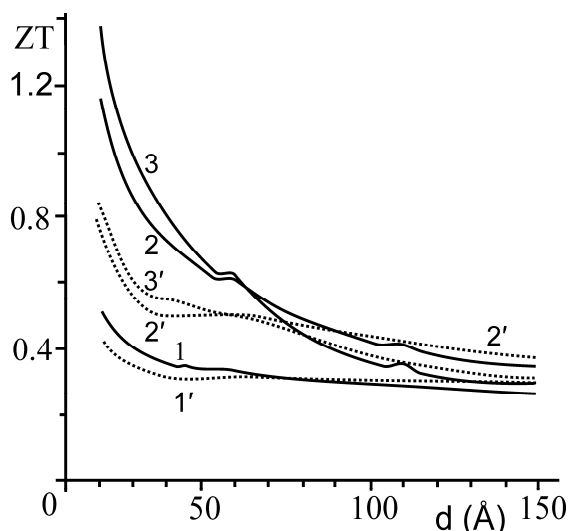


Рис.9. Залежність термоелектричної добротності квантових ям PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe від ширини ями для орієнтацій (100) (криві 1,2,3) і (111) (криві 1',2',3'). Концентрація носіїв n , см⁻³: 10^{18} – криві 1,1'; $5 \cdot 10^{18}$ – криві 2,2'; 10^{19} – криві 3,3'; $T=300$ К [94]

У зв'язку зі складністю вимірювання теплопровідності тонких плівок експериментальні роботи з вимірювання ТЕ параметрів у них часто обмежуються значенням коефіцієнта термоелектричної потужності $S^2\sigma$. Порівняння товщинних залежностей $S^2\sigma$ тонких плівок IV-VI показує,

що найвище значення цього коефіцієнта може бути досягнуто в плівках PbSe $S^2\sigma \approx 90$ мкВт см⁻¹ К⁻² [58-63]. Крім того, роботи [62, 66] експериментально підтверджують вищезазначені теоретичні прогнози щодо збільшення $S^2\sigma$ за рахунок росту концентрації основного носія. В роботі [62] концентрацію носіїв n-типу в плівках PbTe збільшували за рахунок надлишку Pb у вихідній шихті, а у [66] – легуванням телуриду свинцю вісмутом. Хоча плівки PbTe, леговані Bi, не були захищені від окислення, максимальні значення $S^2\sigma$ в обидвох випадках виявились співставними ($S^2\sigma \approx 30$ мкВт см⁻¹ К⁻²). Таке значення $S^2\sigma$ виявляється більшим ніж у інших відомих наноструктур на основі PbTe і Bi (рис.10).

Необхідно звернути увагу на наступне. Теоретично розраховані періоди осциляцій ТЕ параметрів у КЯ за відомою енергією Фермі для масивних зразків, не завжди збігаються із експериментально визначеними. Це, зокрема може бути пов'язано зі значною спрощеністю моделі: неврахуванням присутності домішок та інших дефектів як на поверхні, так і в об'ємі, анізотропності енергетичних рівнів і непараболічної залежності енергії носіїв заряду від квазіімпульсу. Крім того модель не бере до уваги специфічну шарувату структуру та неідентичність бар'єрів на поверхнях розділу.

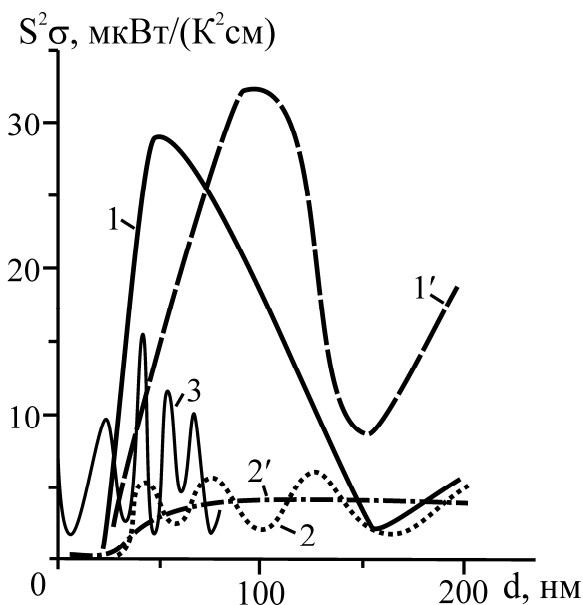


Рис.10. Залежності коефіцієнта термоелектричної потужності $S^2\sigma$ від товщини шару: стехіометричного (крива 1) і з 2 ат.часткою додаткового свинцю (крива 1') PbTe у наноструктурі KCl/n-PbTe/EuS [62]; Bi, вирощеного при $T_{n1} = 380$ К (крива 2) і $T_{n2} = 300$ К (крива 2') у структурі слюда/n-Bi/EuS [54]; та Bi у гетероструктурі слюда/PbTe/Bi/Al₂O₃ ($d_{PbTe}=50$ нм) (крива 3) [54] при $T=300$ К

Що стосується квантових дротів, то, як вже згадувалося, найбільші перспективи в цьому напрямку пов'язують з матеріалами на основі вісмуту. Теоретичні обрахунки показують, що зменшення діаметра нанодроту призводить до росту його ZT. Зокрема, у [95] показано, що при ді-

аметрі в 5 Å в дротині Bi_2Te_3 при кімнатній температурі $ZT=14$. Ці результати було підтверджено у теоретичних роботах [96, 97] для квантового дроту Bi . Зазначимо, що обчислення у всіх цих роботах проводились в наближенні сталого часу релаксації. В теоретичних роботах [98, 99] для вільних нанодротин GaAs та Si було виявлено зниження її теплопровідності при зменшенні діаметра. Обрахунки [99, 100] для напівпровідників III-V і II-VI показали, що величина зниження теплопровідності нанодротин по відношенню до масивних зразків залежить від співвідношення мас атомів компонентів сполуки. При цьому найбільшого значення ТЕ добротності можна досягнути у вільних КД InSb та InAs $ZT \approx 6$ (рис.11) [101, 102].

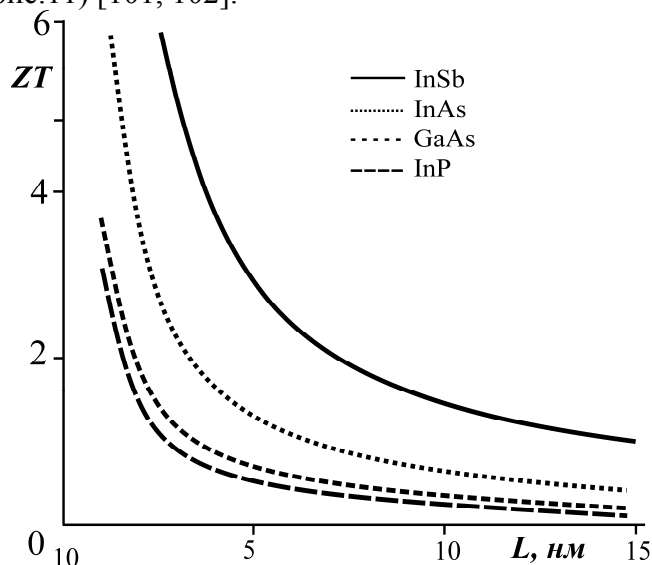


Рис.11. Залежність розрахованої добротності ZT від діаметра нанодротів InSb , InAs , GaAs , InP [102].

Експериментальні дослідження температурної залежності електричного опору нанодротів Bi діаметром 9 і 15 нм в матриці окису алюмінію показують, що такі зразки володіють напівпровідниковими властивостями з шириною забороненої зони 0,17-0,4 еВ. Коефіцієнт Зеєбека при кімнатній температурі виявився більшим у зразків з діаметром 9 нм і становив $2 \cdot 10^4$ мкВ K^{-1} . ТЕ добротність пресованого порошку із нанотрубок Bi_2Te_3 , отриманого гідротермічним синтезом, при $T=450-500$ К приблизно рівна одиниці [103]. Вимірювання ТЕ добротності зручних для виробництва кремнієвих нанодротин діаметром 20-300 нм за рахунок зниження їх теплопровідності на два порядки по відношенню до масивних зразків дало їй значення $ZT \approx 0,6$ при кімнатній температурі [104]. У роботах [105-108] показано можливість експериментального синтезу надграток з квантових точок вздовж нанодротів (інші назви: стеки квантових точок, надгратки у квантовому дроті), а в [109] – проведені обчислення із зазначенням параметрів, які повинні контролюватися для підвищення ефективності роботи цього типу награток. Встановлено, що завдяки незалежній від діаметру енергії підзони області потенціального

бар'єру і ями масивної гетероструктури можуть бути інвертовані у стеки квантових точок (СКТ). При цьому залежність термоелектричної добротності ZT від довжини сегменту нанодротів має немонотонний осциляційний характер (рис.12). Видно, що оптимальна довжина сегменту СКТ n -PbSe/PbS становить близько 3 нм для обох орієнтацій [001] та [111] з величиною ZT 4,4 і 3,7 відповідно (рис.12,а). Зазначимо, що СКТ p - і n -типу відповідних діаметрів мають подібну залежність ZT від довжини сегменту (рис.12,а,б). При цьому ZT для СКТ p -PbSe/PbS становить 6,2 і 4,4 з довжинами сегментів ~ 2 нм та ~ 4 нм для [001] та [111] орієнтацій відповідно (рис.12,б). СКТ p -PbSe/PbS мають дещо більшу величину ZT , ніж дроти n -типу (рис.12,а,б). Причиною цього може бути менша ефективна маса дірок ніж електронів у PbSe і PbS. З рис.12,в видно, що для СКТ n -PbSe/PbTe діаметром 10 нм осциляторна поведінка є слабше виражена, ніж для 5 нм. Для цих СКТ діаметром 5 нм оптимальні значення ZT 6.4 та 8.1 для сегментів довжиною 2 нм і для обох орієнтацій [001] і [111] (рис.12,в). Загалом, можна відзначити, що СКТ PbSe/PbTe володіють кращою термоелектричною добротністю, ніж їхні аналоги PbSe/PbS, причиною чого є більша анізотропія носіїв і менші ефективні маси PbTe, ніж у PbS, які забезпечують більшу густину станів, а також менші ефективні маси у нанодротах, ніж у масивних матеріалах [109].

В 2010 р. у теоретичних роботах В. Фоміна і П. Кратзера було виявлено високу чутливість коефіцієнта ZT до значення енергії Фермі і, відповідно, концентрації носіїв у СКТ InAs/GaAs. Так, при певних значеннях енергії Фермі величина ZT СКТ InAs/GaAs практично рівна нулю, а при інших, досить близьких до попередніх, значеннях ТЕ добротність досягає значення $ZT=3$ [110, 111].

Висновки

В роботі проведено огляд основних теоретичних та експериментальних робіт щодо впливу квантово-розмірних ефектів на термоелектричні властивості наноструктурованих матеріалів. Висвітлено основні стратегії і концепції в цьому напрямку. Показано, що основним чинником відродження інтересу до термоелектрики на початку 90-их стала можливість підвищення термоелектричної добротності за рахунок зниження розмірності матеріалу. Експериментальні вимірювання ТЕ добротності надграток на основі квантових ям і точок, композитів на основі квантових дротів і точок, масивів нанодротів, а також окремих наноб'єктів частково підтвердили попередні теоретичні передбачення.

Для розуміння шляхів покращення термоелектричної добротності основна задача на сьогодні полягає у розробці теоретичних моделей впливу квантово-розмірних ефектів на електронну і фононну підсистему наноструктур. Необхідною умовою досягнення бажаної термоелектричної добротності є розробка технології отримання наноструктур із заданим середнім розміром часток, розподілом їх за розмірами та густиною, які повинні підтримуватись як на етапі створення і обробки, так і протягом часу їх експлуатації.

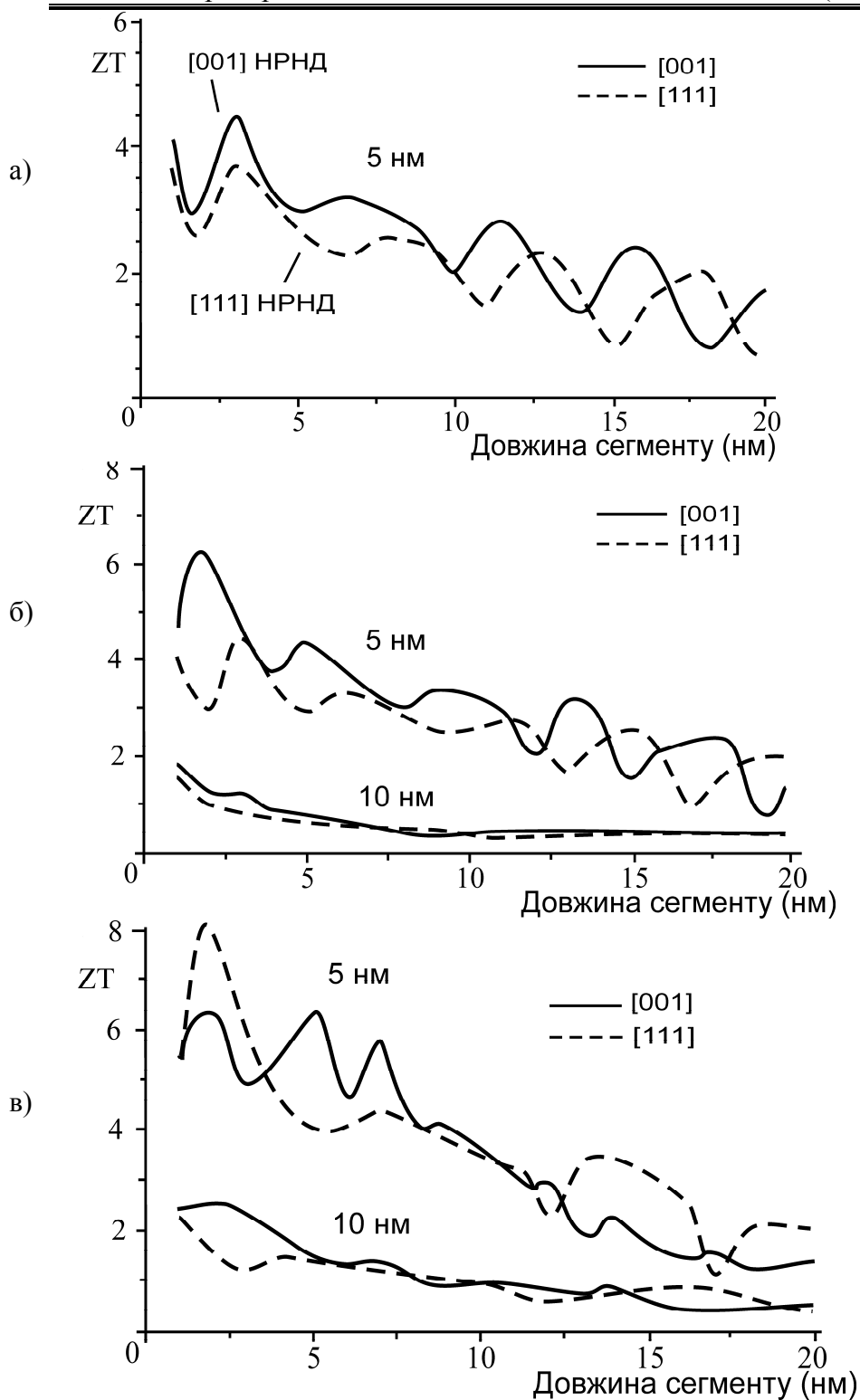


Рис.12. Залежність термоелектричної добротності ZT надграток нанодротів $n\text{-PbSe/PbS}$ (а), $p\text{-PbSe/PbS}$ (б) та $n\text{-PbSe/PbTe}$ (в) різних діаметрів від довжини сегменту гетероструктури для орієнтацій [001] (—) і [111] (---) при 77 К [109]

Література

1. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials / M.S.Dresselhaus, G.Ghen, M.I.Rang, R.Yang, H.Lee, D.Wang, Z.Ren, J.-P.Fleurial, P.Gogna // *Adv. Mater.* – 2007. – №19. – P. 1043-1053.
2. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В.Дмитриев, И.П.Звягин // *УФН.* – 2010. – Т.180, №8. – С. 821-838.
3. Ohita H. Thermoelectrics based on strontium titanate Thermoelectric energy conversion technology is attracting great / H.Ohita // *Materials Today* – 2007. – V10. – P. 44-49.
4. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запухляк Р.І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М.Шперун, Д.М.Фреїк, Р.І.Запухляк. – Івано-Франківськ: Плай. – 2000. – 250 с.
5. Tritt T.M. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View / T.M.Tritt, M.A.Subramanian // *MRS Bulletin* – 2006. – V.31. – P. 188-198.
6. Transport properties of Bi nanowire arrays / Y.-M.Lin, S.B.Cronin, J.Y.Ying, M.S.Dresselhaus, J.P.Heremans // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V.76. – P. 3944.
7. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D.Hicks, T.C.Harman, X.Sun, M.S.Dresselhaus // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 1996. – V.53. №16 – P.10493.
8. Experimental proof-of-principle investigation of enhanced $Z_{3D}T$ in (001) oriented Si/Ge superlattices / T.Koga, S.B.Cronin, M.S.Dresselhaus, J.L.Liu, K.L.Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V.77. – P.1490.
9. Proc. for the 18th Int. Conf. on Thermoelectric / T.C.Harman, P.J.Taylor, D.L.Spears, M.P.Walsh. – AIP, New York, 1999.
10. Venkatasubramanian R. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III (Ed: TM Tritt) in Semiconductors and Semimetals / R.Venkatasubramanian. – Chapt. 4 – San Diego: Academic, CA. – 2001. – V.71. – P. 175-201.
11. Yang B. Beyond Bismuth Telluride in Chemistry / B.Yang, G.Chen // *Physics, and Materials Science for Thermoelectric Materials.* – New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher. – 2003. – P. 147-167.
12. Humphrey T.E. Power optimization in thermionic devices / T.E.Humphrey, M.F.O'Dwyer, H.Linke / *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2004. – V.38. – P. 2051.
13. Ravich Y.I. CRC «Handbook of Thermoelectrics» (Ed: DM Rowe) / Y.I.Ravich. – New York: CRC Press. – 1995. – P. 67-73.
14. Koga T. Carrier pocket engineering to design superior thermoelectric materials using GaAs/AlAs superlattices / T.Koga, X.Sun, S.B.Cronin, M.S.Dresselhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V.73. – P. 2950.
15. Yu P.Y. Fundamentals of Semiconductors / P.Y.Yu, M.Cardona // *Physics and Material Properties.* - 3rd edition – Berlin: Springer. – 2001. – P. 22.

16. Koga T. Carrier pocket engineering applied to “strained” Si/Ge superlattices to design useful thermoelectric materials / T.Koga, X.Sun, S.B.Cronin, M.S.Dresselhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V.75. – P.2438.
17. Lin Y.-M. *Advances in Chemical Engineering* / Y.-M.Lin, M.S.Dresselhaus, J.Y.Ying; Ed: K. Ricci). – York: Academic, PA, 2001. – Ch.5. – P. 167-203.
18. Takaoka S. Studies of Far-Infrared Properties of Thin Bismuth Films on BaF₂ Substrate / S.Takaoka, K.Murase // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1985. – V.54. – P. 2250.
19. Bismuth nanowire arrays: Synthesis and galvanomagnetic properties / J.Heremans, C.M.Thrush, Y.-M.Lin, S.Cronin, Z.Zhang, M.S.Dresselhaus, J.F.Mansfield // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2000. – V.61. – P. 2921.
20. Hicks L.D. Use of quantum well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials / L.D.Hicks, T.C.Harman, M.S.Dresselhaus // *Appl. Phys.Lett.* – 1993. – V.63. – P. 3230.
21. Heremans J. Resistance, Magnetoresistance, and Thermopower of Zinc Nanowire Composites / J.Heremans, C.M.Thrush, D.T.Morelli, M.-C.Wu // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V.91. – P. 076-804.
22. Лифшиц И. М., Косевич А.М. // *ДАН СССР.* – 1953. – №91 – С. 795.
23. Лифшиц И. М. Об осцилляциях термодинамических величин для вырожденного ферми-газа при низких температурах / И.М.Лифшиц, А.М.Косевич // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1955. – №19. – С. 395.
24. Косевич А.М. Эффект де-Гааза-ван Альфена в тонких слоях металлов / А.М.Косевич, И.М.Лифшиц // *ЖЭТФ.* – 1955. – №29. – С. 743.
25. Лифшиц И.М. *Успехи физических наук*/ И.М.Лифшиц, А.М.Косевич. – 1959. – №69. – С. 419.
26. Сандомирский В.Б. К теории квантовых эффектов в электропроводности полупроводниковых пленок / В.Б.Сандомирский // *Радиотехника и электроника.* – 1962. – №7. – С. 1971.
27. Сандомирский В.Б. О зависимости ширины запрещенной зоны в полупроводниковых пленках от их толщины и температуры / В.Б.Сандомирский // *ЖЭТФ.* – 1962. – V.43. – С. 2309.
28. Тавгер Б.А. О некоторых эффектах, обусловленных дискретностью энергетического спектра электрона в тонких пленках / Б.А.Тавгер, В.Я.Демиховский // *ФТТ.* – 1963. – Т.5, №2. – С. 644-648.
29. Огрин Ю.Ф. О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках Bi / Ю.Ф.Огрин, В.Н.Луцкий, М.И.Елинсон // *Письма в ЖЭТФ.* – 1966. – №3. – С. 114-118.
30. Луцкий В.Н. О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках висмута методом туннельной спектроскопии / В.Н.Луцкий, Д.Н.Корнеев, М.И.Елинсон // *Письма в ЖЭТФ.* – 1966. – №4. – С. 267-270.
31. Тавгер Б.А. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках / Б.А.Тавгер, В.Я.Демиховский // *Успехи физических наук.* – 1968. – Т.96, №1. – С. 61-86.

32. Сандомирский В.Б. Квантовый эффект размеров в пленке полуметалла / В.Б.Сандомирский // ЖЭТФ. – 1967. – №52. – С. 158.
33. Каганов М.И. К теории квантовых размерных эффектов / М.И.Каганов, С.С.Недорезов, А.М.Рустамова // ФТТ. – 1970. – №12. – С. 2277.
34. Луцкий В.Н. Об особенностях оптического поглощения металлических пленок в области превращения металла в диэлектрик / В.Н.Луцкий // Письма в ЖЭТФ. – 1965. – №2. – С. 391-395.
35. Бухштаб Е.И. Переход полуметалл-полупроводник при изменении толщины пленок сплава висмут-сурьма / Е.И.Бухштаб, Ю.Ф.Комник, Ю.В.Никитин // Физика низких температур. – 1982. – Т8, №5. – С. 513-517.
36. Гогодзе Г.А. Осцилляции туннельного тока из тонких металлических слоев / Г.А.Гогодзе, И.О.Кулик // ФТТ. – 1965. – №7. – С. 432.
37. Роговская Э.Т. Влияние размерного квантования на проводимость систем металл-оксид-полупроводник / Э.Т.Роговская // ФТП. – 1973. – №7. – С. 1209.
38. Malone F. The role of defects in the quantum size effect // Thin Solid Films / F.Malone, W.D.Deering. – 1975.– № 27. – P. 177.
39. Баскин Э.М. Локализованные состояния электронов в тонких слоях, обусловленные геометрическими дефектами поверхности / Э.М.Баскин, А.В.Чаплик, М.В.Энтин // ЖЭТФ. – 1972. – №63. – С. 1077.
40. Чаплик А.В. О примесном рассеянии электронов в квантовых пленках / А.В.Чаплик // ЖЭТФ. – 1970. – №59. – С. 2110.
41. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б.М.Аскеров. – М.:Наука.Гл.ред.физ.-мат. лит. – 1985. – 320 с.
42. Шик А.Я. Физика наноразмерных систем / А.Я.Шик, Г.Б.Бакуева, С.Ф.Мусихин. – Санкт-Петербург: Наука. – 2001. – 160 с.
43. Комник Ю.Ф. «Квантовые размерные эффекты в тонких пленках олова» / Ю.Ф.Комник, Е.И.Бухштаб // Письма в ЖЭТФ. – № 8. – 1968. – С. 9-13.
44. Alekseevskii N.E. Dependence of the transparency of aluminium on the thickness / N.E.Alekseevskii, S.I.Vedeneev // ZhETF Pis'ma. – Т6, №9. – 1967. – P. 865-868.
45. Класичний і топологічний розмірні ефекти в оптичних властивостях тонких плівок золота / М.Л.Дмитрук, О.С.Кондратенко, С.А.Коваленко, І.Б.Мамонтова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т7, №1. – С. 39-44.
46. Бігун Р.І. Перехід від квантового до класичного переносу заряду в тонких плівках міді / Р.І.Бігун, З.В.Стасюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т6, №3. – С. 414-417.
47. Комник Ю.Ф. Особенности магнетосопротивления тонких пленок висмута / Ю.Ф.Комник, В.В.Андриевский, Е.И.Бухштаб // ФТТ. – 1970. – Т12, №11. – С. 3266-3269.
48. Квантовые размерные эффекты в тонких пленках висмута / Ю.Ф.Огрин, В.Н.Луцкий, Р.М.Шефталь, М.У.Арифова, М.И.Елинсон // Радиотехника и электроника. – 1967. – №12. – С. 748.

49. Комник Ю.Ф. Наблюдение квантового и классического размерных эффектов в поликристаллических тонких пленках висмута / Ю.Ф.Комник, Е.И.Бухштаб // ЖЭТФ. – 1968. – Т.54, №1. – С. 63-68.
50. Комник Ю.Ф. Квантовый размерный эффект в тонких пленках висмута с добавлением сурьмы / Ю.Ф.Комник, Е.И.Бухштаб, Ю.В.Никитин // ФНТ. – 1975. – Т1, №2. – С. 243-246.
51. Комник Ю.Ф. Обнаружение квантовых осцилляций проводимости в тонких пленках сурьмы / Ю.Ф.Комник, Е.И.Бухштаб // Письма в ЖЭТФ. – 1967. – №6. – С. 536-540.
52. Комник Ю.Ф. Особенности температурной зависимости сопротивления тонких пленок висмута / Ю.Ф.Комник, Е.И.Бухштаб, Ю.В.Никитин // ЖЭТФ. – 1971. – Т.60, №2. – С. 669-687.
53. Луцкий В.Н. Особенности оптических характеристик пленок висмута в условиях квантового размерного эффекта / В.Н.Луцкий, Л.А.Кулик // Письма в ЖЭТФ. – 1968. – №8. – С. 133-137.
54. Любченко С.Г. Явища переносу і квантові розмірні ефекти в тонких плівках телуриду свинцю та вісмуту та структурах на їх основі // Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.10 “Фізика напівпровідників та діелектриків”, Г.С.Любченко. – Харків, 2007. – 20 с.
55. Филатов О.Н. Квантовые размерные эффекты в тонких пленках InSb / О.Н.Филатов, И.А.Карпович // Письма в ЖЭТФ. – 1969. – №10. – С. 224-226.
56. Термоелектричні властивості тонких плівок РbТе при витримці на повітрі / Д.М.Фреїк, І.К.Юрчишин, В.В.Бачук, Л.Т.Харун, Ю.В.Лисюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №3. – С. 598-603.
57. Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок телуриду свинцю / Ю.В.Кланічка, Б.С.Дзундза, Л.Т.Харун, Г.Д.Матеїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №2. – С. 303-306.
58. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films / E.I.Rogacheva, I.M.Krivulkin, O.N.Nashchekina, A.Yu.Sipatov, V.V.Volobuev, M.S.Dresselhaus // Applied Physics Letters. – 2001. – Т.78, №12. – P. 1661-1663.
59. Quantum size effects in PbSe quantum wells / E.I.Rogacheva, T.V.Tavrina, O.N.Nashchekina, S.N.Grigorov, K.A.Nasedkin // Applied Physics Letters. – 2002. – V.80, №15. – P. 2690-2692.
60. Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films / E.I.Rogacheva, O.N.Nashchekina, Y.O.Vekhov, M.S.Dresselhaus, S.B.Cronin // Thin Solid Films. – №423 – P. 115-118.
61. Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films / E.I.Rogacheva, I.M.Krivulkin, O.N.Nashchekina, A.Yu.Sipatov, V.A.Volobuev, M.S.Dresselhaus // Appl. Phys. Let. – 2001. – V.78, №21 – P. 3238-3240.
62. Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells / E.I.Rogacheva, O.N.Nashchekina, S.N.Grigorov, M.S.Dresselhaus,

- S.B.Cronin // Institute of Physics Publishing. Nanotechnology. – 2003. – №14 – P. 53-59.
63. Quantum size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures / E.I.Rogacheva, O.N.Nashchekina, A.V.Meriuts, S.G.Lyubchenko, M.S.Dresselhaus G.Dresselhaus // Applied Physics Letters. – 2005. – №86. – P. 063103.
64. Oscillations in the Thickness Dependences of the Room-Temperature Seebeck Coefficient in SnTe Thin Films / E.I.Rogacheva et al. // Thin Solid Films. – 2005. – V.484, №1-2. – P. 433-437.
65. Розмірні ефекти у термоелектричних параметрах наноструктур телуриду олова / І.К.Юрчишин, І.І.Чав'як, Ю.В.Лісюк, Л.Т.Харун // Фізика і хімія твердого тіла – 2010. – Т.11, №4. – С. 898-903.
66. Квантові розмірні ефекти термоелектричних параметрів наноструктур на основі PbTe і Bi / Д.М.Фреїк, І.К.Юрчишин, Ю.В.Лісюк, Г.Д.Матеїк, О.Р.Надрага // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12, №3. – С. 650-655.
67. Наноструктури на основі сполук IV-VI для термоелектричних перетворювачів енергії / Д.М.Фреїк, І.К.Юрчишин, В.М.Чобанюк, Р.І.Никируй, Ю.В.Лісюк // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. – 2011. – Т.2, №8. – С. 41-54.
68. Selective Transmission of High-Frequency Phonons by a Superlattice: The "Dielectric" Phonon Filter / V.Narayanamurti et al. // Phys. Rev. Lett. 1979. – V.43. – P. 2012.
69. Thermal conductivity of Si-Ge superlattices / S-M.Lee, D.G.Cahill, R.Venkatasubramanian // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V.70 – P 2957.
70. Thermal characterization of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ superlattices / M.N.Touzelbaev et al. // J. Appl. Phys. – 2001. – V.90. – P. 763.
71. Venkatasubramanian R. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures / R.Venkatasubramanian // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61. – P. 3091.
72. Landry E.S. Complex superlattice unit cell designs for reduced thermal conductivity / E.S.Landry, M.I.Hussein, A.J.H.McGaughey // Phys. Rev. B. – 2008. – V.77. – C. 184-302.
73. Dmitriev A.V. Electron spectrum and infrared transitions in semiconductor superlattice with a unit cell allowing for quasi-localized carrier states / A.V.Dmitriev, R.Keiper, V.V.Makeev // Physica E. – 2001. – V.11. – P. 391.
74. In-plane lattice thermal conductivity of a quantum-dot superlattice / A.Khitun et al. // J. Appl. Phys. – 2000. – V.88. – P. 696.
75. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices / T.C.Harman et al. // Science. – 2002. – V.297. – 2229.
76. Nanostructured thermoelectric materials / T.C.Harman, M.P.Walsh, B.E.LaForge, G.W.Turner // J. of Electronic Mater. – 2005 – V.34, №5. – L19L22.

77. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices / T.C.Harman, P.J.Taylor, M.P.Walsh, B.E.LaForge // *Science*. – 2002. – №297 – P. 2229.
78. Balandin A.A. Mechanism for thermoelectric figure-of-merit enhancement in regimented quantum dot superlattices / A.A.Balandin, O.L.Lazarenkova // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V.82 – P. 415.
79. Bismuth quantum-wires arrays fabricated by electrodeposition in nanoporous anodic aluminum oxide and its structural properties / Yong Peng, Dong-Huan Qin, Rong-Lie Zhou, Hu-Lin Li // *Materials Science and Engineering*. – 2000. – V.77. – P. 246-249.
80. Yang R.G. Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites / R.G.Yang, G.Chen // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2004. – V.69. – P. 195316.
81. Heremans J.P. // *Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion MRS Proceedings*. - Materials Research Society, Pittsburgh. – 2005. –V. 886. – P. 0886-F04-10.1.
82. Shakouri A. *Thermoelectric Materials 2005 - Research and Applications*», MRS Symp. Proc / A.Shakouri // Materials Research Society Press, Pittsburgh. – 2005. – P. F7.1.
83. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M. Y., Yang R.G., Lee H., Wang D.Z., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P. // *Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion*, MRS Symp. Proc. - Materials Research Society Press, Pittsburgh. – 2005. – P. 3-12.
84. Modeling the Thermal Conductivity and Phonon Transport in Nanoparticle Composites Using Monte Carlo Simulation / M.S.Jeng, R.G.Yang, D.Song, G.Chen // *J. Heat Transfer*. –2008. – V.130. – 042410.
85. Yang R. Thermal conductivity of simple and tubular nanowire composites in the longitudinal direction / R.Yang, G.Chen, M.S.Dresselhaus // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2005. – V.72. – 125418.
86. Yang R. Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites / R.Yang, G.Chen // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2004. – V. 69. – 195316.
87. Abeles B. Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures / B.Abeles // *Phys. Rev.* – 1963. –V.131. – P.1906.
88. Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors / W.Kim et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – 045901.
89. Increased Phonon Scattering by Nanograins and Point Defects in Nanostructured Silicon with a Low Concentration of Germanium / G.H.Zhu et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – N.102. – 196803.
90. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit / K.F.Hsu et al. // *Science*. – 2004. – N.303. – P. 818.
91. Kishimoto K. Preparation of sintered degenerate n-type PbTe with a small grain size and its thermoelectric properties / K.Kishimoto, T.Koyanagi // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92. – P. 2544.

92. Thermoelectric properties of PbTe/PbEuTe quantum wells / A.Casian, I.Sur, H.Scherrer, Z.Dashevsky // *Phys. Rev.B.* – 2000. – V.61. – P. 15965-15974.
93. Harman T.C. High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells / T.C.Harman, D.L.Spears, M.J.Manfra // *J. Electron. Mater.* – 1996. – V.25. – P. 1121-1127.
94. Sur I. Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of n-type PbTe/PbEuTe quantum wells / I.Sur, A.Casian, and A.Baladin // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69. – 035306.
95. Hicks L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D.Hicks, M.S.Dresselhaus // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V.47. – 12727.
96. Sun X. Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires / X.Sun, Z.Zhang, M.S.Dresselhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V.74. – 4005.
97. Lin Y.-M. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires / Y.-M.Lin, X.Sun, M.S.Dresselhaus // *Phys. Rev.* – 2000. – V.62. – P. 4610.
98. Lattice thermal conductivity of wires / S.G.Walkauskas et al. // *J. Appl. Phys.* 1998. – V. 85. – P. 2579.
99. Mingo N. Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations / N.Mingo // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – 113308.
100. Lattice Thermal Conductivity Crossovers in Semiconductor Nanowires / N.Mingo, D.A.Broido // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.93. – 246106.
101. Mingo N. Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires / N.Mingo // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – 2652.
102. Mingo N. «Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires» / N.Mingo // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V.88. – 149902.
103. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites / X.B.Zhao et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – 062111.
104. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / A.I.Hochbaum et al. // *Nature.* – 2007. – N.451. – P. 163.
105. Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires / L.Piroux, J.M.George, J.F.Despres, C.Leroy // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V.65 – 2484.
106. Wu Y. Block-by-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires / Y.Wu, R.Fan, P.Yang // *Nano Lett.* – 2002. – N.2. – P.83.
107. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics / M.S.Gudiksen, L.J.Lauhon, J.Wang, D.Smith, C.M.Lieber // *Nature.* – 2002. – N.415. – P.617.
108. One-dimensional Steeplechase for Electrons Realized / M.T.Bjork, B.J.Ohlsson, T.Sass, A.I.Persson, C.Thelander, M.H.Magnusson,

- K.Deppert, L.R.Wallenberg, L.Samuelsen // Nano Lett. – 2002. – N.2. – P. 87.
109. Thermoelectric properties of superlattice nanowires / Yu-Ming Lin, M.S.Dresselhaus // Physical Review B. – 2003. – V. 68. – 075304.
110. Fomin V.M. Thermoelectric transport in periodic one-dimensional stacks of InAs/GaAs quantum dots / V.M.Fomin, P.Kratzer // Physical Review B. – 2010. – V.82. – 045318.
111. Fomin V.M. Modeling of minibands and electronic transport in one-dimensional stacks of InAs/GaAs quantum dots / V.M.Fomin, P.Kratzer // Physica E – 2010. – V.42. – P. 906-910.

*Стаття надійшла до редакційної колегії 18.12.2011 р.
Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., професором Рувінським М.А.*

NANOSTROUCTOUROVANI THERMO-ELECTRIC MATERIALS (REVIEW)

**D. M. Freik, M.A. Lop'yanko, I. K. Yurchyshyn,
Yu. V. Lysiuk, O. L. Sokolov**

*PreCarpathians National University by Vasyl Stefanyk;
76000, Ivano-Frankivs'k, Shevchenko st., 57;
e-mail: freik@pu.if.ua*

The review of the works devoted to the quantum size effects in materials of the brought dimension down is done, in particular: metals, semimetals and semiconductors. The special attention is spared to ability of material to achieve the simultaneous increase of coefficient of power and reduction of heat conductivity in one direction. Perspective semiconductor connections are explored for construction of over grate quantum points, wires, pits and nanostructuring composite.

Key words: *nanostructuring, quantum-size effects, thermo-electricity.*