

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОСТРУКТУРАХ  
И ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Фреик Д.М., Юрчишин И.К., Лысюк Ю.В.

(Физико-химический институт Прикарпатского национального университета  
им. В. Стефаника, ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76018, Украина)

- Проведены исследования работ, посвященных квантовым размерным эффектам в материалах пониженной размерности, в частности: металлах, полуметаллах и полупроводниках. Особое внимание уделяется способности материала к одновременному увеличению коэффициента мощности и уменьшению теплопроводности в одном направлении. Исследованы перспективные полупроводниковые соединения для построения сверхрешеток квантовых точек, проволоки, ям и наноструктурных композитов.

**Введение**

Проблемы преобразования энергии общеизвестны. Они получили новое направление и углубление в связи с интенсивными разработками нанотехнологий, применительно к термоэлектричеству. Сегодня очень остро поставлен вопрос о повышении эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую, в первую очередь, используя твердотельные термоэлектрические модули на основе полупроводниковых соединений, которые имеют ряд преимуществ в сравнении с традиционными: простота конструкции, отсутствие подвижных частей и, соответственно – бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Но в следствии низкого КПД (6 – 9%) они не приобрели широкого использования, кроме специальных областей: космические аппараты и корабли, электроника, портативные холодильные агрегаты, охлаждение инфракрасных датчиков и др. [1, 2].

Эффективность материалов, используемых в термоэлектрических преобразователях, определяется величиной безразмерной термоэлектрической добротности:

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

где  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $S$  – коэффициент Зеебека,  $k$  – теплопроводность,  $T = (T_1 + T_2)/2$  – рабочая или средняя температура ( $T_1$  и  $T_2$ ) – температуры горячего и холодного контактов соответственно. Таким образом, для минимизации непроизводительных затрат энергии в преобразователях (омических и за счет теплопроводности) необходимо обеспечить низкую теплопроводность, высокие значения электропроводности  $\sigma$  и коэффициента Зеебека  $S$  материала.

Практический смысл имеют материалы, для которых  $ZT \approx 1$ . При  $ZT \approx 2 - 3$  КПД  $\approx 20\%$ , что привело бы к резкому возрастанию спроса (при  $T = 300$  К), а при  $ZT \approx 3 - 4$  термоэлектрические преобразователи могли бы конкурировать с обычными электрическими генераторами. Коэффициент Зеебека и электропроводность определяются только электронной подсистемой ( $P = S^2 \sigma$  – коэффициент мощности). Теплопроводность определяется электронной и фононной подсистемами ( $k = k_e + k_l$ ). Величины  $k_e$  и  $\sigma$  связаны между собой законом Видемана-Франца

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

где  $L_0$  – постоянная Лоренца. При этом увеличение проводимости сопровождается не только ростом  $\kappa_e$ , но и убылью коэффициента  $S$ .

В массивных образцах повышение фактора мощности  $P = S^2\sigma$  является, главным образом легирование, а методом снижения теплопроводности  $\kappa$  является подбор оптимальных компонентов сплава. За последнее столетие не были достигнуты существенные результаты в достижении нужных значений  $ZT$ . Так, для области комнатных температур успешно используются сплавы на основе телуридов висмута и сурьмы, для температур (500 – 700) К – телурид свинца (рис. 1) [3, 4]. Предусматривается определенная перспектива для сложных сплавов на основе германия, серебра, кобальта (рис. 2) [5].

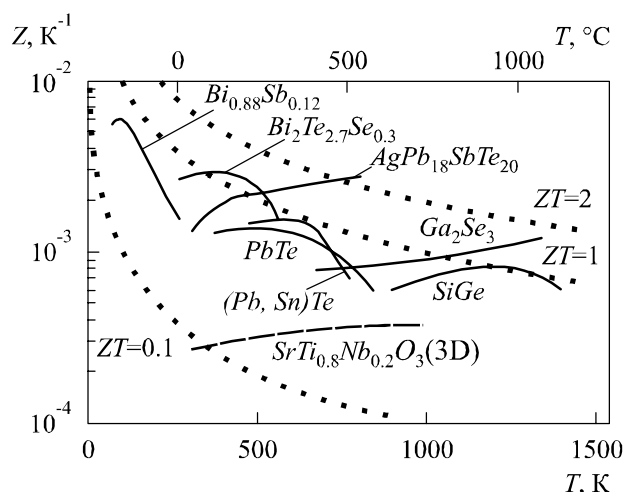


Рис. 1. Термоэлектрическая добротность перспективных материалов как функция температуры [2].

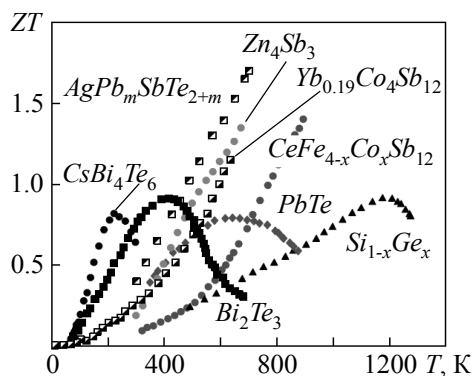


Рис. 2. Безразмерная термоэлектрическая добротность перспективных материалов как функция температуры [5].

В последние годы возникло новое направление улучшения термоэлектрических характеристик материалов, в котором был достигнут прогресс и который дал новый импульс соответствующим исследованиям в этой области. Данный подход состоит в использовании пространственно-неоднородных структур с включениями, размеры которых сравнимы с корреляционными длинами электронов и фононов, то есть находятся в наноразмерной области. Уменьшение размеров системы до такого масштаба вызывает резкие отличия в плотности электронных состояний (рис. 3), что создает новые возможности для вариации  $S$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$  квази независимо. Составляющие нанометрового размера являются причиной квантово-

размерного эффекта (КРЭ), который повышает коэффициент мощности  $S^2\sigma$ , а компоновка внутренних границ в наноструктуре позволяет уменьшить теплопроводность в сравнении с электропроводностью, которая обусловлена отличиями между фононной и электронной длинами рассеяния. На этой основе создают системы с квантовыми ямами, проволоками, точками и разные композиты с неупорядоченными включениями нанометрового размера.

Целью данной работы является обзор исследований термоэлектрических свойств наноструктурированных материалов.

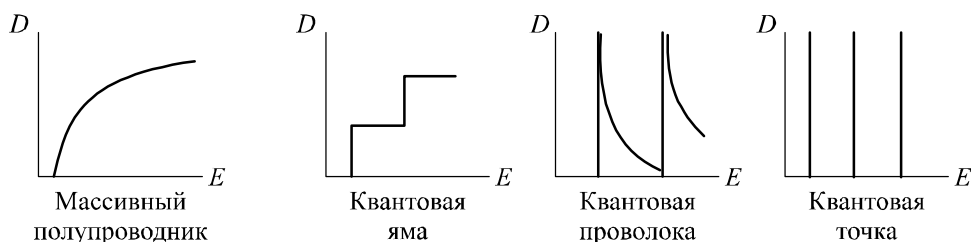


Рис. 3. Зависимость плотности состояний от энергии для массивных образцов, квантовых ям, проволок и точек [1].

## 1. Стратегии и концепции улучшения термоэлектрических характеристик

Теоретическое моделирование двумерной периодической системы квантовых ям [5], а затем одномерной системы квантовой проволоки [6] и их следующее экспериментальное подтверждение [7, 8] позволили в области низкоразмерного термоэлектричества ввести две стратегии:

- использование квантово-размерных явлений для повышения коэффициента Зеебека и независимого контроля значений  $S$  и  $\sigma$ ;
- введение значительного количества границ, которые рассеивают фононы более эффективно, чем электроны, а также рассеивают преимущественно те фононы, которые имеют самый большой вклад в теплопроводность.

Способность системы низкоразмерных материалов повышать термоэлектрическую (ТД) добротность впервые была продемонстрирована для сверхрешетки квантовых ям (СРКЯ)  $PbTe$  с барьерами  $Pb_{1-x}Eu_xTe$   $n$ -типа [7] и позднее для аналогичной подрешетки  $p$ -типа [9]. При этом получено хорошее согласование между теоретической и экспериментальной зависимостью  $S^2n$  от ширины ямы (построение зависимости  $S^2n$  вместо  $S^2\sigma$  объясняется тем, что  $n$  и  $\sigma$  связаны формулой  $\sigma = ne\mu$ , где  $e$  – заряд электрона,  $n$  – концентрация носителей, а их подвижность  $\mu$  очень чувствительна к внешним факторам, таким, как дефекты, в то время как  $S^2n$  более тесно связана с внутренними параметрами материалов). Повышение  $S^2n$  было продемонстрировано не только для полупроводниковых сверхрешеток  $PbTe$ , но и для квантовых ям  $Si$  в системах  $Si/SiGe$  [10], где также было достигнуто хорошее согласие между теорией и экспериментом. Экспериментальные исследования поперечного переноса в сверхрешетках  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  показали, что рассеяние фононов на границах снизило теплопроводность в большей мере, чем электропроводность [11, 12], тем самым доказывая принципиальность второй стратегии, которая обеспечивает большее повышение  $ZT$  по сравнению с тем случаем, когда возрастание  $ZT$  осуществляется за счет увеличения  $S^2n$ .

После экспериментального подтверждения правомерности вышеупомянутых стратегий исследования ведутся в двух разных направлениях. В первом направлении стараются достичь прогресса в конструкции и выращивании сверхрешеток, а во втором – получать упорядоченные

структуры меньшей размерности (одномерные квантовые проволоки и 0-мерные квантовые точки). Применение низкоразмерных материалов для повышения термоэлектрической эффективности получило больше возможностей за счет использования следующих концепций: энергетическое дросселирование носителей на барьерах ("carrier-pocket" инженерия), переход от полуметалла к полупроводнику. Заметим, что все эти концепции и стратегии в данное время используются для повышения эффективности наноструктурированных термоэлектрических материалов в ходе фундаментальных и прикладных исследований в этой области.

### 1.1. Энергетическое дросселирование носителей на барьерах

Концепция энергетической фильтрации носителей вводится с целью повышения термоэлектрического коэффициента мощности  $S^2\sigma$  и состоит во введении соответствующих барьеров в виде пределов, которые ограничивают энергию носителей, которые входят в материал. Носители со средней энергией существенно выше уровня Ферми  $E_F$  будут преимущественно проходить через предел, тем самым повышая коэффициент Зеебека, который зависит от избытка энергии  $(E - E_F)$  носителей в образце. Процедура введения дополнительных барьеров приводит к снижению проводимости  $\sigma$ , которое в данном подходе с избытком компенсируется ростом  $S$ . Таким образом, процесс энергетической фильтрации приводит к росту  $S^2\sigma$  [12, 13].

### 1.2. "Carrier-pocket" инженерия

Суть технологии "carrier-pocket" [14] состоит в разработке структуры сверхрешетки таким образом, чтобы один тип носителя был квантово ограничен в области квантовой ямы, а другой тип носителя того же знака – в области барьера. Эта концепция была введена для случая  $\Gamma$ -точки электронов квантовых ям GaAs и для  $X$ -точки электронов барьеров AlAs [15] в сверхрешетках квантовых ям GaAs/AlAs [14]. Она также применяется для 2-мерных сверхрешеток Si/SiGe [16] и, в известном смысле, – в самоорганизованных наноструктурированных композитах.

### 1.3. Переход полуметалл-полупроводник

Концепция перехода полуметалл-полупроводник в первую очередь касается висмута и связанных с ним материалов. Несмотря на то, что Bi обладает высоким значением коэффициента Зеебека в  $L$ -точке электронов [15], тот факт, что он является полуметаллом и, соответственно, обладает обоими типами носителей – электронами и дырками, приводит к уменьшению  $S$ . Преобразование полуметалла висмута в полупроводник  $n$ -типа может быть осуществлено путем использования низкоразмерных структур на его основе или сплавов с сурьмой. Развитию двумерных сверхрешеток квантовых ям на основе Bi мешает трудность в поиске пригодного материала барьера. Поэтому низкоразмерные материалы, базирующиеся на Bi и сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$ , используются в виде упорядоченных рядов  $I$ -измеримых квантовых проволок внутри пор анодных образцов алюминия [17]. Если говорить о механизме перехода полуметалл-полупроводник, то при уменьшении диаметра проволоки имеет место расщепление энергетических уровней на отдельные подзоны, что сопровождается движением края наиболее низкой подзоны проводимости вверх и край наивысшей валентной подзоны вниз по шкале энергий. Когда эти энергетические уровни пересекаются, совершается переход от полуметалла к полупроводнику с определенной запрещенной зоной [17 – 19]. Для достижения значительного доминирующего вклада одного типа носителя в полупроводниковой фазе материал может быть легированным. Такой переход полуметалл-полупроводник был предсказан [20] и позднее экспериментально обнаружен для нанопроволок Bi-Sb [20, 21].

## 2. Квантово-размерные эффекты

Квантово-размерным эффектом (КРЭ) называется зависимость термодинамических свойств и кинетических коэффициентов твердых тел от их характерных размеров, когда последние становятся соизмеримыми с эффективной длиной волны де Бройля элементарных возбуждений. Сегодня интерес к исследованию КРЭ обусловлен интенсивным прогрессом в области нанотехнологий. Теоретические основы КРЭ заложены в работах 60-х годов Лифшица, Косевича, Сандомирского, Тавгера и Демиховского [22–28], а сообщение о их экспериментальном подтверждении появилось в 1966 г. (Огрин, Луцкий, Элинсон) [29, 30] и касалось тонких пленок висмута, свойства которых исследовали в широком интервале толщин. Принимая во внимание сложность наблюдения эффекта в реальных пленках, экспериментальные достижения оказались существенно более скромными, чем теоретические предположения. Изначально в работах по квантово-размерному эффекту чаще всего рассматривалась ситуация, когда заселена только одна подзона с квадратичным законом дисперсии. Такая модель использовалась для расчетов электропроводности и гальваномагнитных свойств размерно-квантованных полупроводниковых и полуметаллических пленок [31]. Развивая теорию КРЭ В.Б. Сандомирский в 1967 г. на примере изотропного полуметалла предположил, что рассеяние носителей заряда в нем происходит на  $\delta$ -образном потенциале и получил зубчато-подобную функцию времени релаксации от энергии [32]. Таким образом, работы по расчетам зависимостей толщин ( $d$ ) ТЕ параметров тонких пленок связаны с расчетами времени релаксации, а также плотности состояний для разных условий. Осцилляции плотности состояний от толщины пленок определяет осцилляции соответствующих ТЕ параметров. Плотность состояний зависит от энергии Ферми системы, которая объясняет значительное количество работ по расчетам этой энергетической характеристики [33].

В.Б. Сандомирским было показано, что наличие конечной минимальной энергии, которая определяется толщиной пленки [32], является причиной уменьшения перекрытия в полуметаллах и при определенной толщине  $d_0$  может привести к переходу полуметалла в полупроводник [34]. В модели прямоугольной ямы с бесконечно высокими стенками для изотропного полуметалла толщина  $d_0$  совпадает с периодом осцилляций  $\Delta d$ . В работе [33] рассчитана критическая толщина перехода для указанной модели при разных ориентациях пленок висмута и сурьмы. В 1982 г. авторы [35] экспериментально наблюдали переход полуметалл-полупроводник при смене толщины пленок сплава висмут-сурьма. Так, в частности, для пленок  $Bi_{0,83}Sb_{0,17}$  он имеет место при толщине 7–8 мкм. Сейчас ведется работа по установлению такого перехода для пленок чистого висмута.

При исследовании квантового размерного эффекта также используют туннельную спектроскопию. Г.А. Гогадзе и И.О. Кулик в 1965 г. показали, что туннельный ток с размерно-квантованной пленки является осциллирующей функцией смещения, отображающей особенности плотности состояний [36]. Также было показано, что проводимость туннельной системы при изменении толщины пленки монотонно изменяется, причем область быстрого и медленного спада проводимости чередуются между собой [36, 37].

Для практического наблюдения КРЭ нужно учитывать, что структура и электронные свойства тонких пленок в значительной степени определяются технологическими факторами (типом и температурой подкладки, составом шихты, взаимодействием с кислородом и т.д.), что обуславливает необходимость изучения влияния этих факторов на проявление осцилляционных эффектов. В теоретических работах, как правило, рассматривается идеализированная модель монокристаллической пленки с зеркальными гладкими поверхностями. Наличие дефектов в

объеме пленки, шероховатости поверхности приводят к уменьшению амплитуды квантово-размерных осцилляций [38]. В работе [39] рассмотрено изменение характера рассеяния электронов на фононах в квантованной пленке, которая связана с наличием поверхности. В случае взаимодействия электронов с примесями зависимость ТО параметров от толщины при размерном квантовании достаточно усложняется, хотя сохраняет осциллирующий характер [40].

### 2.1. Условия существования квантово-размерных эффектов в наноструктурах

Соизмеримость длины волны де Бройля с характерными размерами наноструктур по обыкновению имеет место в полуметаллических и полупроводниковых структурах. Существуют также определенные требования к условиям эксперимента и материалу структуры. Рассмотрим эти условия на примере тонкой пленки.

Как видно из рис. 4 спектр носителей в пленке состоит из зон, которые перекрываются. При этом характерной особенностью спектра пленки является наличие конечной минимальной энергии  $\varepsilon_1$ . Когда носители тока занимают большое количество этих зон, квантование спектра не должно играть существенной роли. Размерное квантование может проявляться лишь в том случае, когда средняя энергия электрона проводимости  $\bar{\varepsilon}$  имеет тот же порядок, что и характерная энергия квантования  $\varepsilon_1$  [41, 42]:

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

где  $n$  – размерное квантовое число;  $m_{\perp}$  – эффективная масса носителей тока в направлении перпендикулярном к плоскости пленки;  $d$  – ее толщина. То есть носители должны занимать небольшое количество подзон (под подзоной в данном случае следует понимать те значения, которые приобретает энергия  $\varepsilon$  при данном значении квантового числа  $n$ .) Итак, необходимым условием проявления КРЭ является:

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

где  $\lambda_D$  – длина волны де Бройля. В условии (4) для вырожденного электронного газа  $\bar{\varepsilon}$  имеет тот же порядок, что и энергия Ферми  $\zeta_F$ , а для невырожденного  $\bar{\varepsilon} \approx k_0 T$ . Таким образом для проявления размерного квантования толщина пленки должна быть соизмерима с длиной волны де Бройля  $\lambda_d$  для носителей. Также из (4) видно, что для проявления КРЭ при реальных толщинах требуется малая эффективная масса, небольшое заполнение спектра или низкие температуры. Расчеты по формуле (4) дают нереальные толщины для металлических и реальные – для полупроводниковых и полуметаллических пленок.

Процесс рассеяния носителей тока приводит к частичному размыванию квазидискретного спектра на величину  $\hbar/\tau$ , где  $\tau$  – время релаксации. Для сохранения дискретности спектра необходимо выполнение условия:

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

В (5) второе условие следует из первого за счет замены  $\varepsilon_n = \varepsilon_1 n^2$ . Условие существования квазидискретного спектра в пленке (5) является наиболее строгой и выполняется только в довольно совершенных и чистых пленках, где носители имеют большую длину свободного пробега. Прямо пропорциональная связь подвижности со временем релаксации  $\mu = e\tau/m$  накладывает на нее следующее условие

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

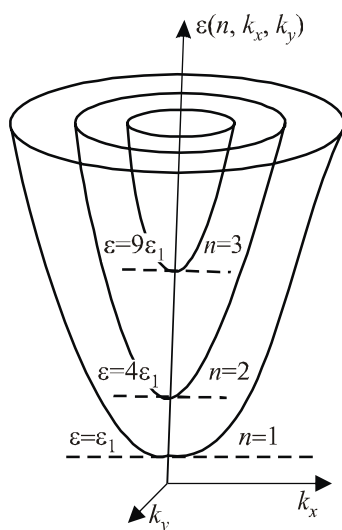


Рис. 4. Частично квантованный спектр носителей тока в тонкой пленке [41].

Кроме того, пленка должна быть довольно однородной по толщине, чтобы изменение положения размерных уровней в разных ее частях вследствие случайного разброса толщины была значительно меньшей, чем расстояние между ними. Для этого относительный разброс толщины должен удовлетворять условию [41]:

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

где  $n$  – номер подзоны. При относительно больших  $n$ , как видно из (7), разброс толщины  $|\Delta d|$  должен быть меньшим, чем  $d/n$ , чтобы пленочные подзоны разных участков не перекрывались. Однородность пленки по толщине необходима также для обеспечения зеркального рассеяния носителей от поверхности, когда проекция квазиимпульса при отражении от ее поверхности не меняется. Для этого размер неоднородности  $|\Delta d|$  должен быть меньший, чем длина волны де Бройля носителей тока.

Для наблюдения осцилляционных КРЭ носители тока в пленке должны быть вырождены  $k_0T \ll \zeta_F$ , а размытие распределения Ферми (граница Ферми) – значительно меньше чем расстояние между соседними подзонами [41, 42]:

$$k_0T \ll (2n+1)\varepsilon_1 < \zeta_F \quad (8)$$

Последнее неравенство в (8) освещает тот факт, что для наблюдения осцилляционных КРЭ под уровнем Ферми должно находиться хотя бы несколько пленочных подзон.

Таким образом, в общем, для наноструктур можно утверждать, что для реализации КРЭ нужны материалы с малой эффективной массой носителей, с малым заполнением (уровнем Ферми), с высокой подвижностью и зеркальным поверхностным рассеянием (однородность по толщине), а эксперименты желательно проводить при низких температурах (8).

## 2.2. Проявление квантово-размерных эффектов в металлах, полуметаллах и полупроводниках

Как уже было сказано, вышеупомянутым условиям реализации КРЭ лучше всего соответствуют полуметаллические и полупроводниковые структуры. Однако это не исключает

необходимость изучения КРЭ в металлах; ведь металлические включения являются важной составляющей современных наноструктурированных материалов (например, металлические включения в полупроводниковые матрицы нанокомпозитов или алюминиевые шаблоны нанопроволок  $Bi$ ).

В 1968 г. авторы [43] обнаружили эффект Блатта-Томпсона в тонких пленках олова, который заключался в том, что при изменении толщины пленки критическая температура и сверхпроводящая щель осциллировали с затухающей амплитудой. Эффект теоретически объяснен немонотонной зависимостью плотности состояний от толщины пленки. Период осцилляций был равен полуволне де Бройля.

В работе [44], в области температур жидкого гелия (4.2 К), показано наличие небольших осцилляций прозрачности пленки алюминия как функции толщины. Повышение температуры до температуры жидкого азота привело к уменьшению амплитуды колебаний и к ее полнейшему исчезновению при комнатной температуре. Согласно предположению авторов полученная немонотонная вариация прозрачности от толщины является результатом квантования. Алюминий формирует хорошую оптическую поверхность, способную к зеркальному отражению электронов, а спин-орбитальное взаимодействие, которое обуславливает размытие эффекта квантования, в алюминии является очень малым [44]. Поэтому немонотонное изменение прозрачности действительно может быть результатом квантования, а уменьшение амплитуды колебаний с ростом температуры может происходить за счет уменьшения средней длины свободного пробега электронов. Важные выводы относительно возможности проявления КРЭ в пленках золота сделаны авторами [45]. В связи с небольшим значением длины волны де Бройля и, соответственно, малым периодом осцилляций для их выращивания необходимо использовать специфические технологические средства или, так называемые, сурфактантные подкладки (например, с подслоем  $Bi_2O_3$ ,  $Al$ ,  $Ge$  и др.). Размерные зависимости удельного сопротивления пленок меди ( $d \approx 4 - 30$  нм), напыленных при высоком вакууме ( $10^{-7}$  Па) даже при низких температурах (78 К) не проявляют осцилляций. Ненаблюдаемость осцилляций была объяснена наличием неоднородностей поверхности и особенностями динамики роста пленки [46]. Таким образом, в металлах проявление размерного квантования должно наблюдаться, когда размер соответствующего включения становится меньшим, чем 4 – 5 нм, потому что именно эти размеры являются соизмеримыми с длиной волны де Бройля носителей тока. В случае тонких металлических пленок для получения однородных сплошных слоев таких малых толщин необходимо преодолеть ряд технологических проблем.

Что касается квантово-размерных эффектов в полуметаллах, то на данный момент наиболее исследованным в этой области является висмут. Так, толщина зависимости сопротивления, коэффициента Холла, магнитосопротивления, а также концентрации для тонких пленок висмута на слюде при 300, 78 и 4.2 К имеют осцилляционный характер с приблизительно одинаковым периодом ( $\Delta d = 400 - 500$  Å) и амплитудой колебаний [29, 47]. При комнатных температурах осцилляции существенно сглаживаются по сравнению с низкими температурами. При этом структурные характеристики эпитаксиальных пленок  $Bi$  на слюде свидетельствуют о их высоком совершенстве [48]. Результаты объясняются размерным квантованием.

Согласно теоретическим выкладкам В.Б. Сандомирского [32]  $d$ -зависимость электропроводности тонких пленок висмута является осциллирующей функцией, которая спадает с уменьшением толщины. Вместе с тем авторы [49] при низкой температуре (4.2 К) наблюдали аномальный размерный эффект, который характеризуется тем, что в поликристаллических тонких пленках висмута проводимость возрастает с уменьшением их толщины. Такую аномальную



зависимость можно объяснить ростом структурного совершенства пленки, но это почти невозможно при уменьшении толщины. Авторы [49] объяснили такой ход кривой  $\sigma(d)$  ростом дырочного и электронного времени релаксации при уменьшении толщины пленки. Рост времени релаксации приводит к росту подвижности и проводимости носителей. Значительно позже [50] этими же авторами было показано, что легирование пленок висмута сурьмой (4 ат.%) приводит к росту среднего сопротивления на всем промежутке исследуемых толщин, а также к росту его амплитуды и периода осцилляций от  $\sim 260$  до  $650 \text{ \AA}$ , то есть больше чем в два раза. Такие результаты позволили прийти к принципиальному заключению, что в структурно совершенных пленках висмута осцилляции сопротивления связаны именно с параметрами спектра, а не с какими-то другими случайными причинами.

Ход осцилляционной зависимости электропроводности от толщины тонких пленок сурьмы полностью согласовывается с соответствующей теоретической зависимостью В.Б. Сандомирского [32] – электропроводность падает с уменьшением толщины [51]. Этим она качественно отличается от соответствующей зависимости для пленок висмута с аномальным размерным эффектом. Снижение  $\sigma$  в пленках сурьмы может быть связано с ухудшением структурных характеристик пленок при уменьшении толщины, о чем свидетельствуют уменьшение амплитуды и размытие квантовых осцилляций.

Авторами [52] для пленок висмута показано, что амплитуда осцилляций зависит от их структурного совершенства и является, как правило, большей для участков близких максимальной толщине, где качество пленок выше в связи с перпендикулярным падением молекулярного пучка. Согласно данным эксперимента амплитуда осцилляций для пленок толщиной меньшей, чем 100 нм со снижением толщины заметно спадает вместо значительного роста, который предусматривала теория. Авторы предположили, что затухание осцилляций связаны с деформацией спектра вблизи поверхности под влиянием поверхностных состояний.

В [30] методом туннельной спектроскопии оценено значение энергии Ферми в пленке висмута в пределах  $(0.02 \div 0.027) \text{ эВ}$ , а также оценено значение эффективной массы электронов в  $Bi$   $m_{efBi} \sim 0.012m_0$ . По всей видимости, значения энергии Ферми в пленках  $Bi$  являются близкими к известным значениям энергии Ферми в массивном висмуте, а измерение эффективной массы методом туннельной спектроскопии хорошо согласуется с известным значением этой величины из дынных измерений эффекта де Гааза-ван Альфена. В работе [53] для пленок  $Bi$  на подкладках  $KBr$  обнаружено смещение красной границы оптического поглощения с изменением толщины пленки, то есть изменение ширины запрещенной зоны, что является следствием КРЭ.

Согласно [54] определяющее влияние на осцилляционные зависимости кинетических коэффициентов от толщины пленок  $Bi$ , напыленных в вакууме на подкладки из слюды, оказывает температура подкладки во время возделывания. Так, снижение температуры подкладки от  $T_n = 380 \text{ К}$  до комнатной приводит к сглаживанию осцилляций и к уменьшению максимальных величин кинетических коэффициентов. Это явление объяснено высшей степенью структурного совершенства пленок, выращенных при высшей температуре подкладки. Также в работе отмечен рост всех кинетических параметров с ростом толщины пленки  $\sim 200$  со следующим выходом на насыщение. Предположено, что критическая толщина пленок  $Bi$ , которая соответствует переходу "полуметалл-полупроводник" составляет  $d = 25 \pm 5 \text{ нм}$ .

Явление КРЭ в области полупроводниковых материалов характеризуется самым большим количеством работ, особенно по отношению к соединениям IV – VI. Значительное количество этих работ имеет не только научное, но и прикладное значение, поэтому основной акцент на

данные работы поставлен в следующем разделе данной работы.

Одной из условий наблюдения КРЭ в полупроводниках является вырождение электронного газа. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что в полупроводниковых тонких пленках энергетический спектр электронов имеет квазидискретный характер. Малая величина плотности состояний в зоне проводимости приводит к вырождению в ней электронного газа. Так, зависимость удельного сопротивления  $\rho$ , коэффициента Холла  $R_H$ , подвижности  $\mu = R_H/\rho$ , от толщины  $d$  пленок *InSb* *n*-типа имеют осцилляционный характер. При  $d \leq 300 \text{ \AA}$  наблюдается резкий рост  $\rho$ , обусловленный, в основном, уменьшением концентрации носителей. Авторами это явление интерпретируется как снятие вырождения электронного газа [55].

Процессы окисления, которые происходят в структуре тонкой пленки, имеют очень серьезное воздействие на ее свойства. Так, в наших предыдущих работах [56, 57] и в работах О.И. Рогачевой было показано, что действие кислорода на тонкие пленки халькогенидов свинца вызывает в них рост концентрации носителей *n*-типа. В конечном случае в пленках первоначально *n*-типа это приводит к инверсии знака доминирующего носителя от *n* до *p*. Исходя из результатов работ [58 – 61] можно сказать, что покрытие пленок тонким слоем *EuS* ( $\approx 30 \text{ нм}$ ) полностью защищает их от окисления. В данных работах исследована осцилляция термоэлектрических параметров в тонких пленках IV – VI *PbSe*, *PbS*, *PbTe*. Подкладка *KCl* (слюда для *PbTe*) и поверхностный слой *EuS* ( $Al_2O_3$  для *PbTe*) обеспечивали квантовую яму (КЯ) для носителей в слое пленки. Оценка периода осцилляций  $\Delta d$  ТО параметров по известному значению эффективной массы носителей заряда и энергии Ферми ( $\epsilon_F$ ) демонстрирует хорошее согласие с экспериментом для КЯ *PbTe*, и не четкое совпадение с экспериментом для КЯ *PbSe*, *PbS*. Такое несоответствие экспериментального и теоретически рассчитанного периода осцилляций авторы объясняют упрощениями в использованной модели, а именно: изотропностью и параболичностью зоны проводимости, зеркальным рассеянием носителей заряда, идентичностью и безграничной высотой стенок квантовой ямы. Сравнение *d*-зависимостей ТЕ параметров наноструктур стехиометрического и с 2 ат.% дополнительного свинца (001) *KCl/PbTe/EuS* показало, что излишек свинца приводит к росту концентрации носителей *n*-типа, к увеличению максимального значения коэффициента термоэлектрической мощности  $S^2\sigma$ , а также к смещению максимумов осцилляционных зависимостей  $\sigma(d)$  и  $S^2\sigma(d)$  вправо в сторону большей толщины конденсата *PbTe*, а для  $S(d)$  – влево [62]. Таким образом, изменение концентрации носителей заряда сохраняет общий осцилляционный характер *d*-зависимостей термоэлектрических параметров в квантовых ямах наноструктуры *KCl/PbTe/EuS*, хотя позиции экстремумов при этом смещены.

Хорошее согласие между экспериментальным и теоретическим периодом осцилляций в модели КЯ с неограниченными стенками наблюдается в зависимостях ТО параметров от толщины слоя *p-SnTe* в гетероструктуре *KCl/n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe/EuS*. При этом толщины нижнего и верхнего слоев *PbTe* сохранялись постоянными ( $d^l_{PbTe} \approx 40 \text{ нм}$  и  $d^r_{PbTe} \approx 10 \text{ нм}$ ), а толщина слоя *SnTe* менялась в пределах  $d_{SnTe} = (0.5 - 6.) \text{ нм}$  [63].

*d*-зависимости ТО параметров наноструктур *p-SnTe* [64, 65], *PbTe: Bi* [66] на слюде и *PbTe* на полиамиде [67] без внешнего защитного слоя также имеют осцилляционный характер. В этом случае квантовая яма для носителей реализуется за счет двух барьеров: подкладки и сильно обогащенного на акцепторные центры слоя, на поверхности структуры. В случае поликристаллической структуры диффузия кислорода может сопровождаться образованием тонкого адсорбированного слоя на поверхности каждого нанокристаллита; тогда квантование энергетического спектра носителей будет иметь место в пределах каждого кристаллита.

Авторы вышеупомянутых работ делают замечание, что максимумы в  $d$ -зависимостях электрических и кинетических параметров также определяются механизмами роста конденсата.

### 3. Наноструктурированные термоэлектрические материалы

В полупроводниковом наноматериаловедении вводятся три основных нанообъекта: двухмерные квантовые ямы, одномерные квантовые проволоки и нольмерные квантовые точки. На базе этих трех объектов сегодня конструируют сверхрешетки и композиты разного типа. Расчеты показывают, что изменением характерных размеров квантовых ям, проволок и точек можно значительно повысить значение коэффициентов термоэлектрической мощности  $P = S^2\sigma$  и добротности  $ZT$ . Это в первую очередь связано с тем, что снижение размерности приводит к изменению электронной плотности состояний.

#### 3.1. Сверхрешетки

Экспериментальное подтверждение возможности повышения коэффициента Зеебека, с которым сначала были связанные основные ожидания, которые возлагались на системы пониженной размерности, было продемонстрировано в сверхрешетке квантовых ям (СРКЯ)  $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$  [7]. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подкладках (111)  $BaF_2$  сначала выращивали буферный слой  $PbTe/Pb_{0.958}Eu_{0.042}Te$  толщиной 200 нм и потом, собственно, сверхрешетку КЯ  $PbTe/Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te$  с количеством периодов от 100 до 150. Толщины слоев  $PbTe$  варьировались между 17 и 55 Å, а толщина барьерных слоев  $Pb_{0.958}Eu_{0.042}Te$  составляла около 450 Å. Концентрация носителей варьировалась с использованием донорных атомов  $Bi$  в материале барьера. Таким образом, добивались проводимости  $n$ -типа в зоне проводимости квантовой ямы. Измерение сопротивления, коэффициентов Холла и Зеебека проводили в направлении параллельном к плоскостям слоев сверхрешетки при 300 К. В результате зафиксирован рост ТЭ мощности при уменьшении толщин слоев  $PbTe$  и при увеличении концентрации носителей  $n$ -типа (рис 5). Эксперимент также показал, что коэффициент Зеебека одинарной КЯ  $PbTe$  с барьерами  $Pb_{0.958}Eu_{0.042}Te$  равный  $S$  образца многократных квантовых ям. При этом экспериментальные точки для ТЭ мощности  $S^2n$  достаточно хорошо укладывались на теоретическую кривую для КЯ  $PbTe/Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te$  (рис. 5).

Важной характеристикой сверхрешеток является их способность уменьшать решеточную теплопроводность в сравнении с массивными материалами. В поперечном к плоскости слоев направлении наблюдается селективный пропуск высокочастотных фононов [68]. Так, теплопроводность СРКЯ  $Si/Ge$  с периодом (130 – 300) Å имеет величину около  $2 \text{ Вт}(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$ , то есть является вдвое ниже чем у пленок сплава  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$  с теплопроводностью  $(4 - 5) \text{ Вт}(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$ . Кроме того, уменьшение величины периода такой сверхрешетки приводит к росту решеточной теплопроводности [69]. Такое же уменьшение теплопроводности в два раза в перпендикулярном к слоям направлении наблюдалось в СРКЯ  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  с периодами (40 – 120) Å [70], что имеет теоретическое подтверждение [71].

Теоретические расчеты показывают, что в сверхрешетках со сложной структурной элементарной ячейкой, каждый период которой состоит из трех, четырех и большего числа слоев, возможно еще более значительное уменьшение теплопроводности [72, 73]. Рекордное значение термоэлектрической добротности наблюдалось в СРКЯ  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$   $p$ -типа  $ZT = 2.4$  при 300 К с толщинами слоев  $Bi_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3$  10 и 50 Å соответственно. При этом решеточная теплопроводность составляла  $0.22 \text{ Вт}(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$ , а сама структура сверхрешетки никак не влияла на подвижность дырок, которая была одинаковой вдоль и поперек слоев и почти вдвое превышала

дырочную подвижность в сплаве  $BiSbTe_3$ . В СРКЯ  $PbTe/PbTe_{0.75}Se_{0.25}$   $n$ -типа с высокой концентрацией электронов ( $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), выращенных тепловым испарением в вакууме, также наблюдается уменьшение теплопроводности в два раза по сравнению с пленками сплава  $PbTe_{0.75}Se_{0.25}$  к величине  $0.5 \text{ Вт}(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$ . ТЭ добротность для такой надрешетки представляет  $ZT = 0.63$  при 300 К в перпендикулярном к слоям направлении и  $ZT = 1.75$  при 425 К – параллельно слоям, что значительно превышает соответствующие значения для объемного  $PbTe$ .

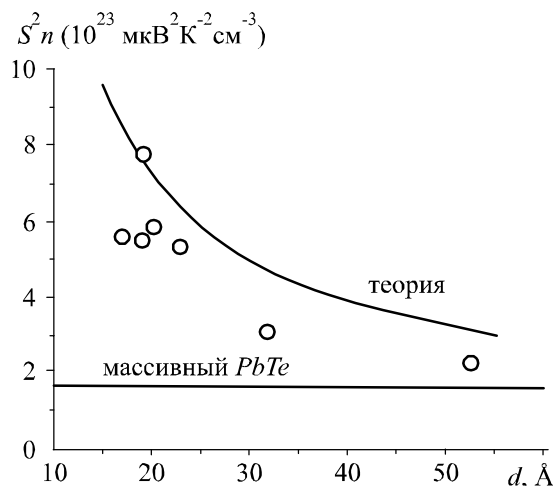


Рис. 5. Экспериментально определенный коэффициент  $S^2 n$  для НРКЯ  $PbTe/Pb_{0.927}Eu_{0.073}Te$  как функция толщины слоя  $PbTe$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Сплошная линия представляет теоретическую модель [7].

Новые технологические процедуры, в частности молекулярно-лучевая эпитаксия и реализация механизма роста Странски-Крастанова дали возможность создавать структуры из квантовых точек. К недавнему времени основной областью применения массивов квантовых точек предусматривали оптоэлектронику. Начиная с 2000 г. появились теоретические и экспериментальные работы, которые предусматривали, что в сверхрешетках квантовых точек (СРКТ) возможен значительный рост термоэлектрической добротности, и экспериментально это подтверждали [74, 75]. Ценность таких сверхрешеток в том, что в них одновременно реализуются две стратегии: рассеяние фононов на плоских слоях случайным образом распределенных квантовых точек без существенного влияния на электронную подсистему, а также повышение коэффициента мощности  $S^2 \sigma$  за счет квантово размерных эффектов.

Работа [76] подтверждает вышесказанное. На подкладках  $VaF_2$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращивали СРКТ  $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$  толщиной 100 мкм, размером  $(1.8 \times 1.8) \text{ см}^2$ . Типичный образец такой сверхрешетки состоял из 8005 периодов, толщиной 13 нм каждый. При этом, за счет легирования висмутом с источника эфузионной ячейки  $Bi_2Te_3$ , получали СРКТ  $n$ -типа. Собственно квантовые точки формировались в слоях  $PbSe_{0.98}Te_{0.02}$ . Изменением уровня легирования и параметров роста получены 15 образцов НРКТ  $PbSeTe/PbTe$  с разной термоэлектрической добротностью  $ZT$  и коэффициентом Зеебека  $S$  (рис. 6) [76]. Видно, что рост коэффициента Зеебека сопровождается увеличением величины  $ZT$  от  $\sim 1.4$  до  $\sim 1.7$ . Для образца с самой высокой  $ZT$  в атмосфере азота при давления  $\sim 1$  атм обнаружено доминирование металлического хода (роста) удельного сопротивления с температурой над ростом коэффициента Зеебека, что является причиной уменьшения величины  $S^2 \sigma$  (рис. 7). Отметим также, что в 2002 г. авторами [76] было сообщено  $ZT = 2$  при 300 К у СРКТ  $PbTe/Pb_{1-y}Sn_yTe_{1-x}Se_x$  с  $x = 98\%$ ,  $y = 16\%$  [77].

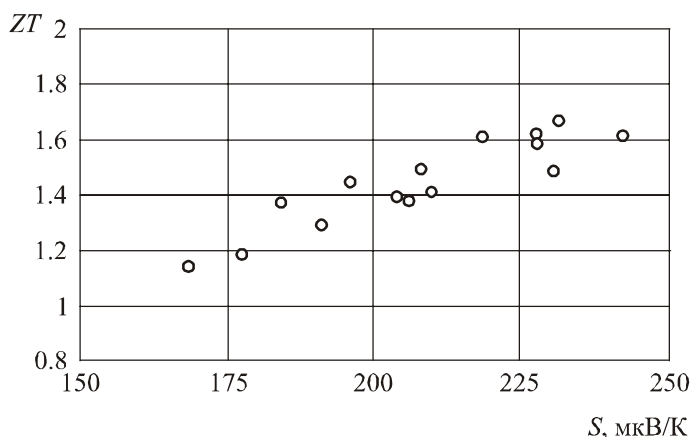


Рис. 6. Зависимость термоэлектрической добротности от коэффициента Зеебека для разных образцов СРКТ  $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$  n-типа при 300 К [76].

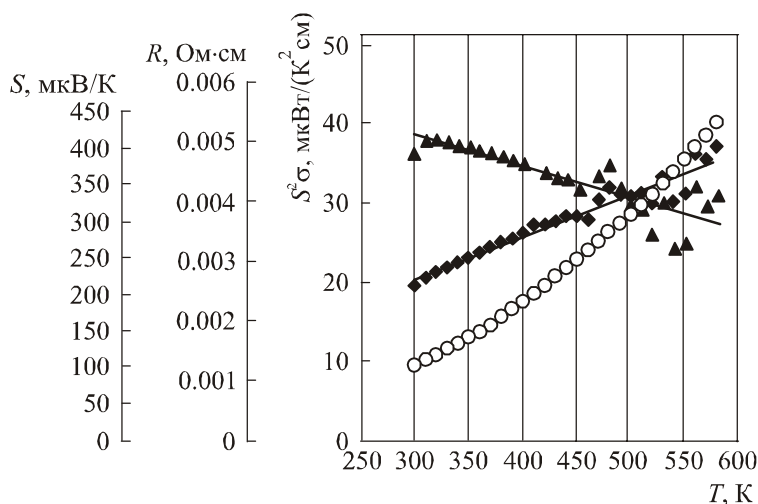


Рис. 7. Зависимость коэффициента Зеебека (ромбики), электрического сопротивления (кружочки) и коэффициента мощности (треугольники) от температуры для разных образцов СРКТ  $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$  n-типа при 300 К [76].

Рассмотрим более детально механизмы, которые являются ответственными за эти результаты. Во первых, для СРКТ  $PbSeTe/PbTe$  сильное понижение решеточной теплопроводности ( $\kappa_L$ ) дает значение общей теплопроводности в диапазоне (0.58 – 0.62) Вт/(м·К) [77]. Оценка электронной теплопроводности  $\kappa_E$  вместе с использованием закона Видемана-Франца позволяет получить  $\kappa_L \approx 0.33$  Вт/(м·К) (еще низшие величины возможные в четверных СРКТ  $Pb_{0.84}Sn_{0.16}Se_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$ ). Учитывая то, что решеточная теплопроводность эквивалентного неблагоустроенного сплава  $PbSeTe$   $\kappa_L \approx 1.25$  Вт/(м·К), можно сказать, что эффект квантовых точек состоит в понижении  $\kappa_L$  почти в 4 раза, и, вероятно, еще больше для четверных СРКТ. С другой стороны, к концентрации  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  подвижность носителей в халькогенидах свинца слабо зависит от уровня легирования [77]. Второй механизм, ответственный за повышение  $ZT$  в СРКТ состоит в росте коэффициента Зеебека, который окажется большим чем в массивных материалах с той же плотностью носителей. В СРКТ  $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se_{0.13}Te_{0.87}$  при подвижности высшей чем  $500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  довольно большой коэффициент ТЕ мощности  $S^2\sigma$ . Задачей дальнейших теоретических работ является объяснение такого хода, который, очевидно, связан с квантово-размерными эффектами.

Теоретические расчеты показывают также, что в случае выполнения условий образования минизон в СРКТ  $Ge$  в  $Si$   $p$ -типа и подбора параметров СР таким образом, чтобы перенос происходил по одной минизоне достаточной ширины, возможно повышение подвижности носителей, коэффициента Зеебека, и, соответственно, ТЭ добротности [78].

Отметим, что несмотря на ряд теоретических работ по исследованию ТЭ свойств отдельных нанопроволок, на сегодня нет технологии выращивания сверхрешеток на их основе. Вместо этого, сегодня существует технология создания массивов одномерных нанопроволок, в частности на основе сплавов висмута, внутри пор анодных образцов алюминия [79].

### 3.2. Композиты

Исследование механизмов теплопроводности в сверхрешетках привело к заключению, что для снижения теплопроводности периодическая структура не является необходимой. Это стало причиной создания композитных термоэлектрических материалов [80]. Нанокompозит – это массивный термоэлектрический материал (хозяин), который включает в себя компоненты нанометрового масштаба. Введение многих поверхностей в материал-хозяин позволяет за счет рассеивающей поверхности уменьшить теплопроводность, а также с помощью энергетической фильтрации носителей или квантового ограничения увеличить коэффициент Зеебека  $S$ . При этом, рост  $S$  должен с избытком компенсировать снижение электропроводности, тем самым приводя к увеличению коэффициента ТЭ мощности. Такие материалы легко обрабатываются и могут быть объединены в ряд желательной формы для их использования в приборах. Конструкция нанокompозитов должна обеспечивать в них меньшую теплопроводность чем у сплавов того же номинального состава компонентов.

Разные исследовательские группы предложили разные методики синтеза и обработки этих материалов [81, 82], которые объединены рядом общих принципиальных понятий, но отличаются в деталях их выполнения. Например, для подготовки наночастиц используют методы мокрой химии или шарового помола, или же метод конденсации инертного газа [83]. Так, для сплава  $Si_xGe_{1-x}$  подготовленные нанометровые частицы  $Si$  и микрометровые частицы  $Ge$  в горячем состоянии были прессованы под давлением плазмы или в среде аргона при 1333 К. Эта методика позволила получить твердые, механически прочные массивные нанокompозиты с плотностью близкой к теоретической. Таким образом был подготовлен диск диаметром 2.54 см и образцы других форм. Для контроля целостности наночастиц на всех этапах обработки использовали методики  $X$ -лучей сканирующей электронной микроскопии (СЭК) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). Такие исследования подтвердили предыдущие теоретические предсказания важности достижения в экспериментальном образце максимально близкой к теоретической плотности ТЭ нанокompозитов, особенно по отношению к нанометровым частицам [83].

Модельные расчеты, которые используются для выбора оптимальных технологических параметров в процессе подготовки нанокompозитных материалов, базируются на двух подходах: 1) решение уравнения Больцмана для единичной ячейки, которая содержит выровненные в линию наночастицы, с периодическими граничными условиями, введенными относительно направления теплового потока, и с фиксированной разницей температур через каждую ячейку, а также с отражательной способностью поверхности и временами релаксации, которые используются в качестве входных параметров [80]; 2) в случае неупорядоченного размера, ориентации и распределения частиц также используют метод Монте-Карло [84]. Такие расчеты показывают, что в нанокompозитах  $Si_xGe_{1-x}$  в диапазоне  $0.2 < x < 0.8$  в случае, когда

наночастицы имеют размер порядка 10 нм, теплопроводность может быть значительно снижена в сравнении со сплавом того же состава. Кроме того, с ростом объемной части наночастиц  $Si$  в материале-хозяина  $Ge$  имеет место спад теплопроводности, которая целиком отличается от сплава  $Si_xGe_{1-x}$ , теплопроводность которого растет с ростом концентрации  $Si$  [85]. Это объясняется тем, что размер наночастиц 50 нм и меньше создает соответствующее ограничение длины свободного пробега, поэтому теплопроводность становится более чувствительной к скорости звука и удельной теплоемкости. С увеличением объемной части  $Si$  основным механизмом снижения эффективной теплопроводности кремния является рассеяние [85].

Кроме композитов с неблагоприятным распределением наночастиц, которые при довольно малых размерах можно считать квантовыми точками, существуют также композиты со случайным образом распределенными нанопроволоками. Расчеты показывают, что нанокompозиты  $Si-Ge$  с диаметром проволок  $Si$  (10–50) нм могут иметь низшую теплопроводность, чем в сверхрешетках (полислоях)  $Si-Ge$  с тем же размером толщины пленки и в той же стехиометрии  $Si_xGe_{1-x}$  (при  $x > 0.60$ ) [86]. Это указывает на возможность замены дорогих сверхрешеток рентабельными нанокompозитами с низшей теплопроводностью. На рис. 8 показано полученную моделированием Монте-Карло зависимость теплопроводности от площади границы раздела на единицу объема наночастиц и нанопроволок  $Si$  в материале-хозяина  $Ge$  [1]. Величина минимальной теплопроводности бралась из работы [87]. По всей видимости, когда площадь границы на единицу объема превышает  $0.08 \text{ нм}^{-1}$ , теплопроводность нанокompозита является низшей, чем в объемном сплаве для этих же видов образцов. Эти результаты свидетельствуют о том, что для достижения низкой теплопроводности упорядоченные структуры не являются обязательными.

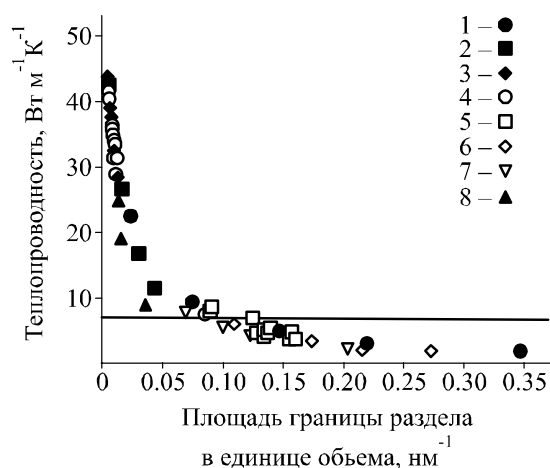


Рис. 8. Расчетная теплопроводность наноструктурированных материалов с неоднородностями разного размера и формы [1]. 1 – 3-мерные упорядоченные кубические частички 10 нм; 2 – 3-мерные упорядоченные кубические частички 50 нм; 3 – 3-мерные упорядоченные кубические частички 200 нм; 4 – 3-мерные частички неупорядоченные по размерам и по расположению; 5 – 3-мерные частички неупорядоченные по расположению 10 нм; 6 – 3-мерная неидеальная Г.Ц.К.-решетка, кубические частички 10 нм; 7 – 2-мерные упорядоченные нанопроволоки 10 нм; 8 – 2-мерные упорядоченные нанопроволоки 50 нм.

Теоретическая модель, предложенная в работе [88], показала, что коротковолновые фононы в нанокompозите в основном рассеиваются на точечных дефектах материала-хозяина, тогда как наночастицы рассеивают фононы со средними и большими длинами волн. В этой же работе для сплава  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  с нановключениями  $ErAs$  было экспериментально обнаружено

значительное снижение теплопроводности и, соответственно, увеличение ТЭ добротности этого материала в два раза. Снижение теплопроводности также было зафиксировано для нанокompозита  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$  от  $3.6 \text{ Вт}(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$  при отсутствии и к  $2.5 \text{ Вт}(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$  при наличии объемного содержимого частиц  $ZrO_2$  при  $T = 700 \text{ К}$ . При чем увеличение содержимого частиц  $ZrO_2$  привело к росту модуля коэффициента Зеебека и величины ТЭ добротности  $ZT = 0.75$ . Установлено, что теплопроводность наноструктурированных образцов  $Si$  с размером гранул  $10 - 30 \text{ нм}$  уменьшалась на порядок по отношению к массивному кремнию, а введение 5% атомов  $Ge$  уменьшило теплопроводность еще в 2 раза до величины  $5 - 6 \text{ Вт}(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$ . ТЭ добротность такого образца  $Si_{0.95}Ge_{0.05}$  составляла 0.95 при 900 К [89]. Легирование  $PbTe$  серебром и сурьмой приводит к образованию соединения  $AgPb_2NSbTe_{2n+2}$  вместе с наноразмерными включениями  $AgSb$ , что в результате дает  $ZT = 2.2$  при 800 К [90]. Рост  $S$  и снижение теплопроводности к наблюдается также в спеченных поликристаллических образцах  $PbTe$   $n$ -типа при уменьшении размера зерен от 4 до 0.7 мкм [91]. Это же наблюдается в наногранулированных образцах  $PbTe$  с размером зерен (30 – 50) нм.

Заметим, что при комнатных температурах значение ТЭ добротности нанокompозитов остается довольно незначительным по сравнению с сверхрешетками, поэтому в этом направлении сейчас ведется интенсивная работа.

### 3.3. Нанообъекты: квантовые ямы, проволоки и точки

Исследование отдельных нанообъектов в области термоэлектричества имеет ряд задач. Во первых, изучение термоэлектрических характеристик отдельной квантовой ямы позволяет подобрать оптимальные характеристики сверхрешетки с довольно высокими барьерами в случае переноса вдоль плоскостей ее слоев. Аналогичное можно сказать о квантовой проволоке в массивах КП некоторой матрицы. Информация об оптимальных геометрических характеристиках отдельной нанопроволоки может быть использована для синтеза композитов с их случайным распределением. Кроме того, важным является осмысление переноса в наноструктурах с периодической последовательностью квантовых точек. Также, потребность в таких исследованиях обусловлена чисто научным интересом к квантово-размерным эффектам и процессам рассеяния в наноструктурах.

Авторами [92] проведен систематический теоретический анализ электронных состояний и процессов переноса в квантовых ямах  $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$   $n$ -типа. При этом учитывалось рассеяние носителей на оптических и акустических фононах. Принимая во внимание межподзонные переходы, с помощью вариационного метода решены кинетические задачи и определены зависимости термоэлектрических параметров от ширины ямы для структур КЯ с кристаллографическими ориентациями [100] и [111] и с разными плотностями заряда. Определено, что коэффициент мощности ( $S^2\sigma$ ) больший для КЯ с ориентацией [100]. При этом увеличение потенциального барьера ( $U$ ), при постоянной плотности заряда, приводит к уменьшению коэффициента мощности. Однако, последний можно повысить за счет увеличения разрешенной концентрации носителей. Итак, при  $U = 250 \text{ мэВ}$ ,  $d = 20 \text{ \AA}$ ,  $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ожидаемые величины коэффициента мощности составляют  $175 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\text{К}^{-2}$  и  $10^8 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\text{К}^{-2}$  для ориентаций [100] и [111] соответственно. Экспериментальное подтверждение полученных прежде результатов для  $d$ -зависимостей термоэлектрических параметров КЯ [111]  $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$  с  $x = 0.073$  ( $U = 171 \text{ мэВ}$ ) при 300 К приведено в [93]. В работе зафиксировано уменьшение коэффициента мощности с ростом высоты потенциального барьера от  $U = 171 \text{ мэВ}$  к  $U = 250 \text{ мэВ}$  при постоянной концентрации  $n$ . Этот эффект объясняется спадом  $\sigma$  и  $S$ , который способствует



более локализованными волновым функциям в более глубокой потенциальной яме. Однако, в более глубоких ямах появляется возможность подъема оптимальной плотности носителей. Обнаруженное некоторое несовпадение экспериментальных и расчетных данных объяснено появлением новой подзоны, близкой к высоте потенциального барьера, которая появляется при  $d = 50 \text{ \AA}$ , а так как непрерывный спектр не принят во внимание, то для этой  $d$  расчеты менее точны. В [94] решение кинетических уравнений методом итераций позволило проанализировать термоэлектрическую добротность КЯ  $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$  в широком диапазоне ширины ямы и концентрации носителя (рис. 9). По всей видимости, при максимальной концентрации носителей ( $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и при ориентации  $[100]$   $ZT$  достигает значения 1.3 при  $T = 300 \text{ К}$ .

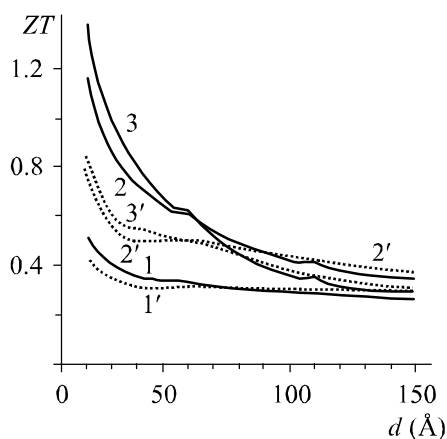


Рис. 9. Зависимость термоэлектрической добротности квантовых ям  $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$  от ширины ямы для ориентаций  $[100]$  (кривые 1, 2, 3) и  $[111]$  (кривые 1', 2', 3'). Концентрация носителей  $n$ ,  $\text{см}^{-3}$ :  $10^{18}$  – кривые 1, 1';  $5 \cdot 10^{18}$  – кривые 2, 2';  $10^{19}$  – кривые 3, 3',  $T = 300 \text{ К}$  [94].

В связи со сложностью измерения теплопроводности тонких пленок экспериментальные работы по измерению ТЭ параметров в них часто ограничиваются значением коэффициента термоэлектрической мощности  $S^2\sigma$ . Сравнение зависимостей толщин  $S^2\sigma$  тонких пленок IV – VI показывает, что самое высокое значение этого коэффициента может быть достигнуто в пленках  $PbSe$   $S^2\sigma \approx 90 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \text{К}^{-2}$  [58 – 63]. Кроме того, работы [62, 66] экспериментально подтверждают вышеупомянутые теоретические прогнозы относительно увеличения  $S^2\sigma$  за счет увеличения концентрации основного носителя. В работе [62] концентрацию носителей  $n$ -типа в пленках  $PbTe$  увеличивали за счет излишка  $Pb$  в исходной шихте, а в [66] – легированием телурида свинца висмутом. Хотя пленки  $PbTe$ , легированы  $Bi$ , не были защищены от окисления, максимальные значения  $S^2\sigma$  в обоих случаях оказались соизмеримыми ( $S^2\sigma \approx 30 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-1} \text{К}^{-2}$ ). Такое значение  $S^2\sigma$  окажется большим, чем в других известных наноструктурах на основе  $PbTe$  и  $Bi$  (рис. 10).

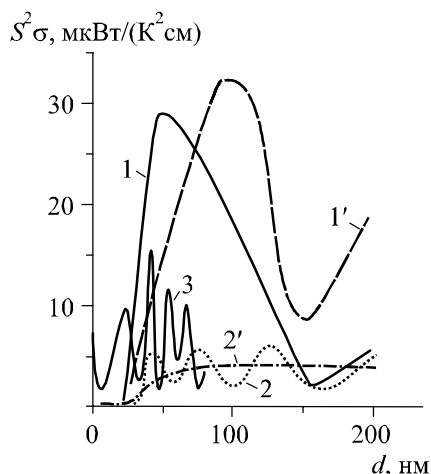


Рис. 10. Зависимости коэффициента термоэлектрической мощности  $S^2\sigma$  от толщины слоя: стехиометрического (кривая 1) и с 2 ат.% дополнительного свинца (кривая 1')  $PbTe$  в наноструктуре  $KCl/n-PbTe/EuS$  [62];  $Bi$ , выращенного при  $T_{n1} = 380 \text{ К}$  (кривая 2) и  $T_{n2} = 300 \text{ К}$  (кривая 2') в структуре слюда/ $n-Bi/EuS$  [54]; и  $Bi$  в гетероструктуре слюда/ $PbTe/Bi/Al_2O_3$  ( $d_{PbTe} = 50 \text{ нм}$ ) (кривая 3) [54] при  $T = 300 \text{ К}$ .

Здесь необходимо обратить внимание на следующее. Теоретически рассчитанные периоды осцилляций ТЭ параметров в КЯ при известной энергии Ферми для массивных образцов, не всегда совпадают с экспериментально определенными. Это, в частности может быть связано со значительной упрощенностью модели: неучетом присутствия примесей и других дефектов, как на поверхности, так и в объеме, анизотропии энергетических уровней и непараболической зависимости энергии носителей заряда от квазиимпульса. Кроме того модель не принимает во внимание специфическую слоистую структуру и неидентичность барьеров на поверхностях раздела.

Что касается квантовых проволок, то, как уже упоминалось, самые большие перспективы в этом направлении связывают с материалами на основе висмута. Теоретические расчеты показывают, что уменьшение диаметра нанопроволок приводит к росту ее  $ZT$ . В частности, в [95] показано, что при диаметре в  $5 \text{ \AA}$  в проволоке  $Bi_2Te_3$  при комнатной температуре  $ZT = 14$ . Эти результаты были подтверждены в теоретических работах [96, 97] для квантовой проволоки  $Bi$ . Отметим, что расчеты во всех этих работах проводились в приближении постоянного времени релаксации. В теоретических работах [98, 99] для свободных нанопроволок  $GaAs$  и  $Si$  были обнаружены снижения ее теплопроводности при уменьшении диаметра. Расчеты [99, 100] для полупроводников III – V и II – VI показали, что величина снижения теплопроводности нанопроволок по отношению к массивным образцам зависит от соотношения масс атомов компонентов соединения. При этом самое большое значение ТЭ добротности можно достичь в свободных КП  $InSb$  и  $InAs$   $ZT \approx 6$  (рис. 11) [101, 102].

Экспериментальные исследования температурной зависимости электрического сопротивления нанопроволок  $Bi$  диаметром 9 и 15 нм в матрице окиси алюминия показывают, что такие образцы владеют полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны 0.17 – 0.4 эВ. Коэффициент Зеебека при комнатной температуре оказался большим у образцов диаметром 9 нм и составлял  $2 \cdot 10^4 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ . ТЭ добротность прессованного порошка из нанотрубок  $Bi_2Te_3$ , полученного гидротермическим синтезом, при  $T = 450 - 500 \text{ К}$  приблизительно равна единице [103]. Измерение ТЭ добротности удобных для производства кремниевых нанопроволок диаметром 20 – 300 нм за счет снижения их теплопроводности на два порядка по отношению к массивным образцам дало ее значение  $ZT \approx 0.6$  при комнатной температуре [104].

В работах [105 – 108] показана возможность экспериментального синтеза сверхрешеток из квантовых точек вдоль нанопроволок (другие названия: стеки квантовых точек, сверхрешетки в квантовой проволоке), а в [109] – проведены расчеты с указанием параметров, которые должны контролироваться для повышения эффективности работы этого типа сверхрешеток. Установлено, что благодаря независимой от диаметра энергии подзоны области потенциального барьера и ямы массивной гетероструктуры могут быть инвертированы в сетки квантовых точек (СКТ). При этом зависимость термоэлектрической добротности

$ZT$  от длины сегмента нанопроволок имеет немонотонный осцилляционный характер (рис. 12). Видно, что оптимальная длина сегмента СКТ  $n\text{-PbSe/PbS}$  составляет около 3 нм для обеих

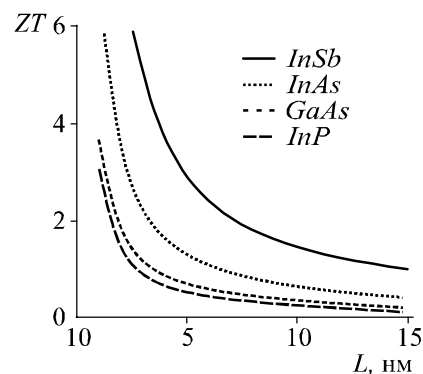


Рис. 11. Зависимость расчетной добротности  $ZT$  от диаметра нанопроволок  $InSb$ ,  $InAs$ ,  $GaAs$ ,  $InP$  [102].

ориентаций [001] и [111] с величиной  $ZT$  4.4 и 3.7 соответственно (рис. 12, а). Отметим, что СКТ  $p$ - и  $n$ -типа соответствующих диаметров имеют похожую зависимость  $ZT$  от длины сегмента (рис. 12 а, б). При этом  $ZT$  для СКТ  $p$ - $PbSe/PbS$  составляет 6.2 и 4.4 с длинами сегментов  $\sim 2$  нм и  $\sim 4$  нм для [001] и [111] ориентаций соответственно (рис. 12, б). СКТ  $p$ - $PbSe/PbS$  имеют немного большую величину  $ZT$  чем проволоки  $n$ -типа (рис. 12 а, б). Причиной этому может быть меньшая эффективная масса дырок чем электронов в  $PbSe$  и  $PbS$ . Из рис. 12, в видно, что для СКТ  $n$ - $PbSe/PbTe$  диаметром 10 нм осцилляторное поведение является менее выраженным чем для 5 нм. Для этих СКТ диаметром 5 нм оптимальные значения  $ZT$  6.4 и 8.1 для сегментов длиной 2 нм и для обеих ориентаций [001] и [111] (рис. 12, в). В общем, можно отметить, что СКТ  $PbSe/PbTe$  обладают лучшей термоэлектрической добротностью, чем их аналоги  $PbSe/PbS$ , причиной чего является большая анизотропия носителей и меньшие эффективные массы  $PbTe$  чем в  $PbS$ , которые обеспечивают большую плотность состояний, а также меньшие эффективные массы в нанопроволоках, чем в массивных материалах [109].

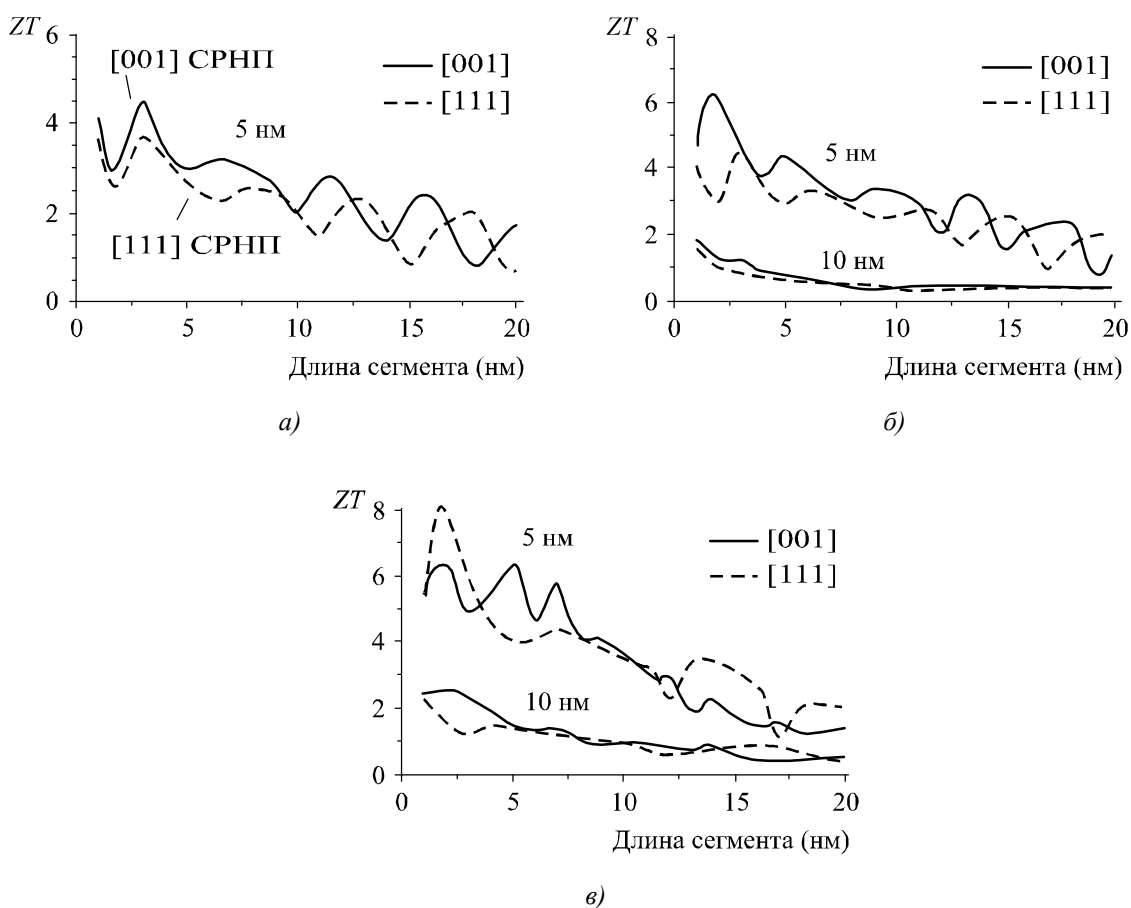


Рис. 12. Зависимость термоэлектрической добротности  $ZT$  сверхрешеток нанопроволок  $n$ - $PbSe/PbS$  (а),  $p$ - $PbSe/PbS$  (б) и  $n$ - $PbSe/PbTe$  (в) разных диаметров от длины сегмента гетероструктуры для ориентаций [001] (—) и [111] (---) при 77 К [109].

В 2010 г. в теоретических работах В. Фомина и П. Кратзера была обнаружена высокая чувствительность коэффициента  $ZT$  к значению энергии Ферми и, соответственно, концентрации носителей в СКТ  $InAs/GaAs$ . Так, при определенных значениях энергии Ферми величина  $ZT$  СКТ  $InAs/GaAs$  практически равна нулю, а при других, довольно близких к предыдущим, значениях  $T$  добротность достигает значения  $ZT = 3$  [110, 111].

## Выводы

В работе сделан обзор основных теоретических и экспериментальных работ по влиянию квантово-размерных эффектов на термоэлектрические свойства наноструктурированных материалов. Освещены основные стратегии и концепции в этом направлении. Показано, что основным фактором возрождения интереса к термоэлектричеству вначале 90-ых годов постоянная возможность повышения термоэлектрической добротности за счет снижения размерности материала. Экспериментальные измерения ТЭ добротности сверхрешеток на основе квантовых ям и точек, композитов на основе квантовых проволок и точек, массивов нанопроволок, а также отдельных нанообъектов частично подтвердили предыдущие теоретические предположения.

Для осмысления путей улучшения термоэлектрической добротности основная задача на сегодня состоит в разработке теоретических моделей влияния квантово-размерных эффектов на электронную и фононную подсистему наноструктур. Необходимым условием достижения желательной термоэффективности является разработка технологии получения наноструктур с заданным средним размером частиц, распределением их по размерам и плотности, которые должны поддерживаться как на этапе создания и обработки, так и на протяжении времени их эксплуатации.

Работа выполнена при финансировании в рамках госбюджетной темы № 0111U001766 Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, ДФФД, Государственного агентства по вопросам науки, инноваций и информатизации Украины № 0110U007674 и НАН Украины № 0110U006281.

## Литература

1. Dresselhaus M.S., Ghen G., Rang M.I., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.-P., Gogna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.* – N. 19. – 2007. – 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 // *Materials Today* – V. 10. – 2007. – P. 44 – 49.
4. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запхляк Р.І. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
5. Tritt T.M., Subramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // *MRS Bulletin* – 2006. – V. 31. – P. 188 – 198.
6. Lin Y.-M., Cronin S.B., Ying J. Y., Dresselhaus M.S., Heremans J.P. Transport properties of *Bi* nanowire arrays // *Appl. Phys. Lett.* – V. 76. – 2000. – P. 3944.
7. Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – V. 53. N. 16 – 1996. – R10493.
8. Koga T., Cronin S.B., Dresselhaus M.S., Liu J.L., Wang K.L. Experimental proof-of-principle investigation of enhanced  $Z_{3D}T$  in (001) oriented *Si/Ge* superlattices // *Appl. Phys. Lett.* – V. 77. – 2000. – P. 1490.

9. Harman T.C., Taylor P.J., Spears D.L., Walsh M.P. // Proc. for the 18th Int. Conf. on Thermoelectric. – AIP, New York. – 1999.
10. Venkatasubramanian R. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III (Ed: TM Tritt) in Semiconductors and Semimetals – V. 71, Chapt. 4 – San Diego: Academic, CA – 2001. – P. 175 – 201.
11. Yang B., Chen G. Beyond Bismuth Telluride in Chemistry, Physics, and Materials Science for Thermoelectric Materials – New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher. – 2003. – P. 147 – 167.
12. Humphrey T.E., O'Dwyer M.F., Linke H. Power optimization in thermionic devices // J. Phys. D: Appl. Phys. – V. 38. – 2004. – P. 2051.
13. Ravich Y.I. CRC «Handbook of Thermoelectrics» (Ed: DM Rowe). – New York: CRC Press. – 1995. – P. 67 – 73.
14. Koga T., Sun X., Cronin S.B., Dresselhaus M.S. Carrier pocket engineering to design superior thermoelectric materials using *GaAs/AlAs* superlattices // Appl. Phys. Lett. – V. 73. – 1998. – P. 2950.
15. Yu P.Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors – Physics and Material Properties. – 3rd edition – Berlin: Springer. – 2001. – P. 22.
16. Koga T., Sun X., Cronin S.B., Dresselhaus M.S. Carrier pocket engineering applied to “strained” *Si/Ge* superlattices to design useful thermoelectric materials // Appl. Phys. Lett. – V. 75. – 1999. – 2438.
17. Lin Y.-M., Dresselhaus M.S., Ying J.Y. Advances in Chemical Engineering (ed: K. Ricci) – Ch.5 – York: Academic, PA – 2001, P. 167 – 203.
18. Takaoka S., Murase K. Studies of Far-Infrared Properties of Thin Bismuth Films on *BaF<sub>2</sub>* Substrate // J. Phys. Soc. Jpn. – V. 54. – 1985. – 2250.
19. Heremans J., Thrush C.M., Lin Y.-M., Cronin S., Zhang Z., Dresselhaus M.S., Mansfield J.F. Bismuth nanowire arrays: Synthesis and galvanomagnetic properties // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – V. 61. – 2000. – 2921.
20. Hicks L.D., Harman T.C., Dresselhaus M.S. Use of quantum well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials // Appl. Phys. Lett. – V. 63. – 1993. – 3230.
21. Heremans J., Thrush C.M., Morelli D.T., Wu M.-C. Resistance, Magnetoresistance, and Thermopower of Zinc Nanowire Composites // Phys. Rev. Lett. – V. 91. – 2003. – 076 804.
22. Лифшиц И.М. К теории магнитной восприимчивости тонких слоев металлов при низких температурах / И.М. Лифшиц, А.М. Косевич // 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. Некоторые вопросы электронной теории металлов / И.М. Лифшиц, М.И. Каганов // Успехи физических наук. – 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. – № 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. – Т. 8, № 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., Deering W.D. The role of defects in the quantum size effect // Thin Solid Films. – N. 27. – 1975. – 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 квантующих пленках / А.В. Чаплик // ЖЭТФ. – 1970. – № 59. – С. 2110.
41. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Аскеров Б.М. – М.: Наука. Гл.ред. физ.-мат. лит., 1985. – 320 с.
42. Шик А.Я. Физика наноразмерных систем / Шик А.Я., Бакуева Г.Б., Мусихин С.Ф. – 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. – 1968. – № 8. – С. 9 – 13.

44. Alekseevskii N. E., Vedeneev S. I. Dependence of the transparency of aluminium on the thickness // *ZhETF Pis'ma*. – Vol. 6, N. 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 [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2006. – Т. 7, № 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. – Т. 6, № 3. – С. 414 – 417.
47. Комник Ю.Ф. Особенности магнетосопротивления тонких пленок висмута / Ю.Ф. Комник, В.В. Андриевский, Е.И. Бухштаб // *ФТТ*. – 1970. – Т. 12, № 11. – С. 3266 – 3269.
48. Квантовые размерные эффекты в тонких пленках висмута / Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, Р.М. Шефталъ [та ін.] // *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. – Т. 1, № 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. Особенности температурной зависимости сопротивления тонких пленок висмута / Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб, Ю.В. Никитин [та ін.] // *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”, С.Г. 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 *PbTe* при витримці на повітрі / Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.В. Бачук [та ін.] // *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 [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10, № 2. – С. 303 – 306.
58. Rogacheva E.I., Krivulkin I.M., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu., Volobuev V.V., Dresselhaus M.S. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of *PbTe* and *PbS* epitaxial films // *Applied Physics Letters*. – Vol. 78, N. 12 – 2001. – P. 1661 – 1663.
59. Rogacheva E.I., Tavrina T.V., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Nasedkin K.A. Quantum size effects

- in *PbSe* quantum wells // *Applied Physics Letters*. – Vol. 80, N. 15. – 2002. – P. 2690 – 2692.
60. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Vekhov Y.O., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. Effect of thickness on the thermoelectric properties of *PbS* thin films // *Thin Solid Films*. – N. 423 – P. 115 – 118.
61. Rogacheva E.I., Krivulkin I.M., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu., Volobuev V.A., Dresselhaus M.S. Percolation transition of thermoelectric properties in *PbTe* thin films // *Appl. Phys. Lett.* – Vol. 78, N. 21 – 2001 – P. 3238 – 3240.
62. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. Oscillatory behaviour of the transport properties in *PbTe* quantum wells // *Institute of Physics Publishing. Nanotechnology*. – N. 14 – 2003. – P. 53 – 59.
63. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Meriuts A.V., Lyubchenko S.G., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Quantum size effects in *n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe* heterostructures // *Applied Physics Letters*. – N. 86. – 2005. – P. 063103.
64. Rogacheva E.I. et al. Oscillations in the Thickness Dependences of the Room-Temperature Seebeck Coefficient in *SnTe* Thin Films // *Thin Solid Films*. – V.484, № 1 – 2. – 2005. – P. 433 – 437.
65. Розмірні ефекти у термоелектричних параметрах наноструктур телуриду олова / І.К. Юрчишин, І.І. Чав'як, Ю.В. Лисюк [та ін.] // *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. Лисюк [та ін.] // *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 [та ін.] // *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*. – 2011. – Т. 2, № 8. – С. 41 – 54.
68. Narayanamurti V. et al. Selective Transmission of High-Frequency Phonons by a Superlattice: The "Dielectric" Phonon Filter // *Phys. Rev. Lett.* – V. 43. – 1979. – P. 2012.
69. Lee S.-M., Cahill D.G., Venkatasubramanian R. Thermal conductivity of *Si-Ge* superlattices // *Appl. Phys. Lett.* – V. 70 – 1997. – P 2957.
70. Touzelbaev M.N. et al. Thermal characterization of *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* superlattices // *J. Appl. Phys.* – V. 90. – 2001. – P. 763.
71. Venkatasubramanian R. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures //, *Phys. Rev. B*. – V. 61. – 2000 P. 3091.
72. Landry E.S., Hussein M.I., McGaughey A.J.H. Complex superlattice unit cell designs for reduced thermal conductivity // *Phys. Rev. B*. – V. 77. – 2008. – 184302.
73. Dmitriev A.V., Keiper R., Makeev V.V. Electron spectrum and infrared transitions in semiconductor superlattice with a unit cell allowing for quasi-localized carrier states // *Physica E* – V. 11. – 2001. – P. 391.
74. Khitun A. et al. In-plane lattice thermal conductivity of a quantum-dot superlattice // *J. Appl. Phys.* – V. 88. – 2000. – P. 696.
75. Harman T.C. et al. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // *Science*. – V. 297. – 2002. – 2229.



76. Harman T.C., Walsh M.P., LaForge B.E., Turner G.W. Nanostructured thermoelectric materials // J. of Electronic Mater. – V. 34, N. 5. – 2005 – L19L22.
77. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // Science. – N. 297 – 2002. – P. 2229.
78. Balandin A.A., Lazarenkova O.L. Mechanism for thermoelectric figure-of-merit enhancement in regimented quantum dot superlattices // Appl. Phys. Lett. – V. 82 – 2003. – P. 415.
79. Yong Peng, Dong-Huan Qin, Rong-Lie Zhou, Hu-Lin Li. Bismuth quantum-wires arrays fabricated by electrodeposition in nanoporous anodic aluminum oxide and its structural properties // Materials Science and Engineering. – B 77. – 2000. – P. 246 – 249.
80. Yang R.G., Chen G. Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – V. 69, – 2004. – P. 195316.
81. Heremans J.P. // Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion MRS Proceedings. – Materials Research Society, Pittsburgh. – V. 886. – 2005. – P. 0886-F04-10.1.
82. Shakouri A. // Thermoelectric Materials 2005 - Research and Applications», MRS Symp. Proc. – 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. Jeng M.S., Yang R.G., Song D., Chen G. Modeling the Thermal Conductivity and Phonon Transport in Nanoparticle Composites Using Monte Carlo Simulation // J. Heat Transfer. – V. 130. – 2008. – 042410.
85. Yang R., Chen G., Dresselhaus M.S. Thermal conductivity of simple and tubular nanowire composites in the longitudinal direction // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – V. 72. – 2005. – 125418.
86. Yang R., Chen G. Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – V. 69. – 2004. – 195316.
87. Abeles B. Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures // Phys. Rev. – V. 131. – 1963. – 1906.
88. Kim W et al. Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors // Phys. Rev. Lett. V. 96. – 2006. – 045901.
89. Zhu G.H. et al. Increased Phonon Scattering by Nanograins and Point Defects in Nanostructured Silicon with a Low Concentration of Germanium // Phys. Rev. Lett. – N. 102. – 2009. – 196803.
90. Hsu K.F. et al. Cubic  $AgPb_mSbTe_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit // Science. – N. 303. – 2004. – 818.
91. Kishimoto K., Koyanagi T. Preparation of sintered degenerate *n*-type *PbTe* with a small grain size and its thermoelectric properties // J. Appl. Phys. – V. 92. – 2002. – P. 2544.
92. Casian A., Sur I., Scherrer H., Dashevsky Z. Thermoelectric properties of *PbTe/PbEuTe* quantum wells // Phys. Rev. B. – V. 61. – 2000. – P. 15965 – 15974.
93. Harman T.C., Spears D.L., Manfra M.J. High thermoelectric figures of merit in *PbTe* quantum wells // J. Electron. Mater. – V. 25. – 1996. – P. 1121 – 1127.

94. Sur I., Casian A., Baladin A. Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of *n*-type *PbTe/PbEuTe* quantum wells // Phys. Rev. B. – V. 69. – 2004. – 035306.
95. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B. – V.47. – 1993. – 12727.
96. Sun X., Zhang Z., Dresselhaus M.S. Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires // Appl. Phys. Lett. – V. 74. – 1999. – 4005.
97. Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M.S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires // Phys. Rev. V. 62. – 2000. – P. 4610.
98. Walkauskas S.G. et al. Lattice thermal conductivity of wires // J. Appl. Phys. V. 85. – 1998. – P. 2579.
99. Mingo N. Calculation of *Si* nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations // Phys. Rev. B. – V. 68. – 2003. – 113308.
100. Mingo N, Broido D.A. Lattice Thermal Conductivity Crossovers in Semiconductor Nanowires // Phys. Rev. Lett. – V.93. – 2004. – 246106.
101. Mingo N. Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires // Appl. Phys. Lett. – V. 84. – 2004. – 2652.
102. Mingo N. «Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III–V semiconductor nanowires» // Appl. Phys. Lett. – V. 88. – 2006. – 149902.
103. Zhao X.B. et al. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites // Appl. Phys. Lett. – V. 86. – 2005. – 062111.
104. Hochbaum A.I. et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires // Nature. – N. 451. – 2007. – P. 163.
105. Piraux L., George J.M., Despres J.F., Leroy C. Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires // Appl. Phys. Lett. – V. 65 – 1994. – 2484.
106. Wu Y., Fan R., Yang P. Block-by-Block Growth of Single-Crystalline *Si/SiGe* Superlattice Nanowires // Nano Lett. – N. 2. – 2002. – P. 83.
107. Gudiksen M.S., Lauhon L.J., Wang J., Smith D., Lieber C.M. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics // Nature. – N. 415. – 2002. – P. 617.
108. Bjork M.T., Ohlsson B.J., Sass T., Persson A.I., Thelander C., Magnusson M.H., Deppert K., Wallenberg L.R., Samuelson L. One-dimensional Steeplechase for Electrons Realized // Nano Lett. – N. 2. – 2002. – P. 87.
109. Lin Yu-Ming, Dresselhaus M.S. Thermoelectric properties of superlattice nanowires // Physical Review B. – V. 68. – 2003. – 075304.
110. Fomin V.M., Kratzer P. Thermoelectric transport in periodic one-dimensional stacks of *InAs/GaAs* quantum dots // Physical Review B. – V. 82. – 2010. – 045318.
111. Fomin V.M., Kratzer P. Modeling of minibands and electronic transport in one-dimensional stacks of *InAs/GaAs* quantum dots // Physica E – V.42. – 2010. – P. 906 – 910.

Поступила в редакцию 08.11.2011.