

СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

PHYSICAL SENSORS

УДК 621.315.592

НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ СПОЛУК IV-VI ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ (ОГЛЯД)

Д. М. Фреїк, І. К. Юрчишин, В. М. Чобанюк, Р. І. Никируй, Ю. В. Лисюк

Фізико-хімічний інститут
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна,
e-mail: fcss@pu.if.ua, freik@pu.if.ua, igoor2010@gmail.com, chobanuk@pu.if.ua

НАНОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ СПОЛУК IV-VI ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ (ОГЛЯД)

Д. М. Фреїк, І. К. Юрчишин, В. М. Чобанюк, Р. І. Никируй, Ю. В. Лисюк

Анотація. Зроблено огляд робіт в області низькорозмірних термоелектричних матеріалів. Показано перспективність застосування надрешіток квантових точок, квантових дротів та квантових ям на базі сполук IV-VI для сенсорів теплових полів та термоелектричних перетворювачів енергії. Спостережувані осциляції у залежностях електропровідності, коефіцієнтів Зеебека та термоелектричної потужності від товщини квантових ям пояснено розмірним квантуванням через електронне обмеження. За періодом осциляцій товщинних залежностей експериментально визначених термоелектричних параметрів розраховано енергетичні характеристики наноструктур на основі халькогенідів свинцю та телуриду олова.

Ключові слова: наноструктури, надрешітки квантових точок, квантових дротів, квантових ям, квантово-розмірні ефекти

NANOSTRUCTURES ON THE BASE OF COMPOSITIONS IV-VI FOR THERMOELECTRIC ENERGY CONVERTERS. (OVERVIEW)

D. M. Freik, I. K. Yurchyshyn, V. M. Chobaniuk, R. I. Nykyruyi, Yu. V. Lysiuk

Abstract. The review of the works in the region of low-dimensional thermoelectric materials is done. It was shown the utilization's availability of superlattice of quantum dots, quantum wires and quantum wells on the base of composition IV-VI for thermal fields sensors of the thermoelectric energy converters. Observed oscillations in dependences of electrical conductivity, Seebeck and thermoelectric powers coefficients on the quantum wells thickness are associated with quantum size effects due to electron confinement. On the base of oscillation's period of thickness dependences of experimentally measured thermoelectric parameters the nanostructures energy characteristics on the base of lead chalcogenides and stannum teluride were evaluated.

Keywords: nanostructures, superlattice of quantum dots, quantum wires, quantum wells, quantum-size effects

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ IV-VI ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ (ОБЗОР)

Д. М. Фрейк, И. К. Юрчишин, В. М. Чобанюк, Р. И. Никурий, Ю. В. Лисюк

Аннотация. Сделан обзор работ в области низкоразмерных термоэлектрических материалов. Показана перспективность применения сверхрешеток квантовых точек, квантовых проволок и квантовых ям на базе соединений IV-VI для сенсоров тепловых полей и термоэлектрических преобразователей энергии. Наблюдаемые осцилляции в зависимостях электропроводности, коэффициентов Зеебека и термоэлектрической мощности от толщины квантовых ям связаны с размерным квантованием из-за электронного ограничения. За периодом осцилляций толстотных зависимостей экспериментально определенных термоэлектрических параметров рассчитаны энергетические характеристики наноструктур на основе халькогенидов свинца и теллурида олова.

Ключевые слова: наноструктуры, сверхрешетки квантовых точек, квантовых проволок, квантовых ям, квантово-размерные эффекты

Вступ

Поява новітніх технологій стала основою відродження інтересу до термоелектрики. Для низькорозмірних термоелектричних матеріалів (надграток квантових ям (КЯ), квантових дрітків (КД) і квантових точок (КТ)) мають місце фізичні явища, які створюють додаткові можливості для незалежної варіації коефіцієнта Зеебека (S), електро- (σ) і теплопровідності (χ) з метою підвищення величини термоелектричної добротності матеріалу $Z=S^2\sigma/\chi$ [1].

Серед багатьох відомих напівпровідникових термоелектричних матеріалів провідне місце займають сполуки $A^{IV}B^{VI}$. Зокрема, це було підтверджено дослідженнями наноструктур надграток низькорозмірних матеріалів, які складаються з квантових ям $PbTe$ і бар'єрів $Pb_{1-x}Eu_xTe$ із підвищеною термоелектричною добротністю [2].

Зауважимо, що реалізація у системі $PbTe/PbSe/PbTe$ острівного процесу росту Фольмера-Вебера призвела до упорядкованої структури квантових точок $PbSe$, що перемежується між шарами $PbTe$ [3,4]. Харман і інші [5–7] отримали багат шарові структури квантових точок з більше тисячі періодів $PbTe/PbSe_{0.98}Te_{0.02}$ на підкладці BaF_2 , що йде за відносно тонким буферним шаром $PbTe$. В цих НГКТ були досягнуті значення $ZT \sim 1.6$ і 3.5 при 300 K і $\sim 570\text{ K}$ відповідно [5].

Досить обнадійливими є теоретичні прогнози термоелектричних властивостей нанодрітків на основі різних солей свинцю (PbS , $PbSe$, $PbTe$) [8]. Відомо також про використання напівпровідника $PbTe$ в якості базового матеріалу для

нанокомпозитних термоелектричних структур [9,10]. У цьому випадку в матеріал-"господар" $PbTe$ вводяться нанорозмірні металеві частинки (Pb або Ag). Експериментальні дослідження комплексу термоелектричних параметрів таких нанокомпозитів дозволили досить детально вивчити механізми розсіювання, пов'язані з металевими включеннями, які призводять до росту коефіцієнта Зеебека. Багатообіцяючими є експериментальні і теоретичні дослідження термоелектричних властивостей квантових ям на основі сполук IV-VI, — халькогенідів плюмбуму і стануму.

Це відкриває нові можливості для застосування напівпровідників IV-VI в якості сенсорів для потреб оптоелектроніки та термоелектрики. Зважаючи на те, що на сьогоднішній день багато аспектів впливу параметрів матеріалу: хімічного складу, легування, мікро- і наноструктури — на термоелектричні характеристики залишаються неясними [11], в цій області належить провести ще багато роботи. Однак важливість задачі виправдовує зусилля, які прикладаються в даному напрямку.

Метою даної оглядової роботи є висвітлення характерних властивостей перспективних для термоелектричного та оптоелектронного застосування наноструктур на основі сполук IV-VI.

1. Надгратки квантових точок

Методом молекулярно-променевої епітаксії вирощували НГКТ $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$ товщиною 100 мкм на підкладки BaF_2 , розміром $(1.8 \times 1.8)\text{ см}^2$. Температура підкладки була рівною 600 K ,

а швидкості росту знаходились в межах (1,0–2,0) мкм/год. При цьому, за рахунок легування вісмутом з джерела ефузійної комірки Bi_2Te_3 , отримували НГКТ n-типу [5].

Зміною рівня легування і параметрів росту отримано 15 зразків НГКТ PbSeTe/PbTe з різною термоелектрично добротністю ZT та коефіцієнтом Зеебека (рис. 1) [5]. Видно, що ріст коефіцієнта Зеебека супроводжує збільшення величини ZT. Для зразка з найвищою ZT в атмосфері нітрогену при тиску ~1 атм виявлено домінування металічного ходу (росту) питомого опору із температурою над зростанням коефіцієнта Зеебека, що є причиною зменшення величини $S^2\sigma$ (рис. 2).

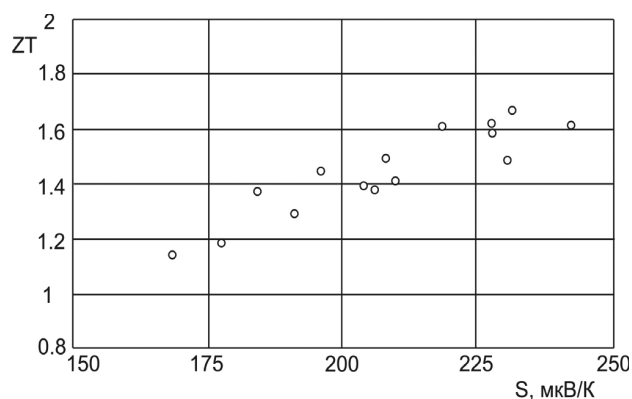


Рис. 1. Залежність термоелектричної добротності від коефіцієнту Зеебека для різних зразків НГКТ $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ n-типу при 300 К [5]

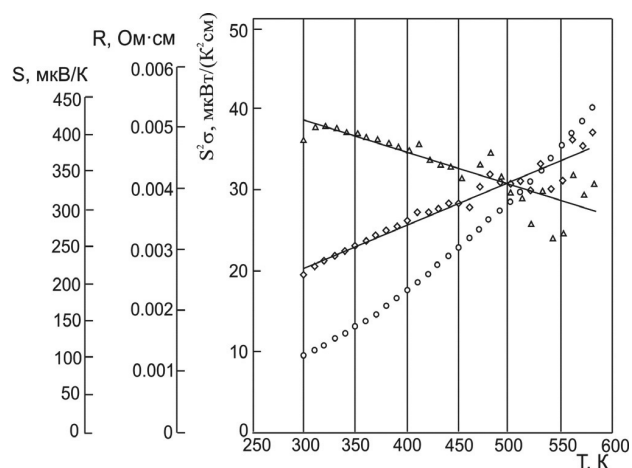


Рис. 2. Залежність коефіцієнту Зеебека (ромбики), електричного опору (кружечки) і коефіцієнту потужності (трикутники) від температури для різних зразків НГКТ $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ n-типу при 300 К [5]

Порівнюючи отримані значення термоелектричної добротності, можна однозначно сказати,

що у НГКТ вони є значно більшими ніж у масивних зразках (табл. 1, 2, 3). Для НГКТ $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ величини ZT і коефіцієнта потужності ~ 1 і ~ 20 мкВт/см·К² відповідно і є значно вищими за попередньо досягнуті найкращі значення використовуючи Тl в якості легуючої добавки у тих самих потрійних системах НГКТ [5]. При цьому Na значно менш токсичний за Ag і Тl, які також використовуються в якості легуючих акцепторних домішок. Значимо також, що у 2002 р. авторами [5] було повідомлено ZT = 2 при 300 К у НГКТ $\text{PbTe/Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ з x = 98 %, y = 16 % [6]. Які механізми є відповідальними за ці результати?

Таблиця 1

Термоелектричні властивості зразків PbTe , легованих Bi (n-тип) при 300К [5].

Зразок	Коефіцієнт Зеебека, S (µV/K)	ZT*	Концентрація носіїв, n (см ⁻³)	Коефіцієнт потужності S ² σ (µW/cm ² ·K ²)
G-118	-181	0.47	1.1 x 10 ¹⁹	40
G-131	-187	0.52	1.1 x 10 ¹⁹	46
G-188	-284	0.50	3.5 x 10 ¹⁸	36

* Для зразків використовувалася літературна величина ґраткової теплопровідності 20 mW/cm·K

Таблиця 2

Термоелектричні властивості зразків PbTe , легованих Na (p-тип) при 300К [5].

Зразок	Коефіцієнт Зеебека, S (µV/K)	ZT*	Концентрація носіїв, n (см ⁻³)	Коефіцієнт потужності S ² σ (µW/cm ² ·K ²)
G-388	+245	0.47	7.8 x 10 ¹⁸	35
G-398	+195	0.45	1.3 x 10 ¹⁹	36
G-391	+254	0.51	7.8 x 10 ¹⁸	39

* Для зразків використовувалася літературна величина ґраткової теплопровідності 17 mW/cm·K

Таблиця 3

Термоелектричні властивості зразків НГКЯ $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$, легованих Na (p-тип) при 300К [5].

Зразок	Коефіцієнт Зеебека, S (µV/K)	ZT*	Концентрація носіїв, n (см ⁻³)	Коефіцієнт потужності S ² σ (µW/cm ² ·K ²)
G-409	+196	1.10	1.0 x 10 ¹⁹	21
G-408	+189	1.04	1.1 x 10 ¹⁹	20
G-400	+194	1.00	1.1 x 10 ¹⁹	18

* Для зразків використовувалася літературна величина ґраткової теплопровідності 3.3mW/cm·K

По перше, сильне пониження ґраткової теплопровідності (κ_l) дає значення загальної те-

плопровідності в діапазоні 0.58 - 0.62 Вт/(м К) для НГКТ PbSeTe/PbTe [6]. 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 $Pb_{0.84}Sn_{0.16}Se_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$). Зважаючи на те, що ґраткова теплопровідність еквівалентного неупорядкованого сплаву PbSeTe $k_L \approx 1.25$ Вт/(м К), можна сказати, що ефект квантових точок полягає у пониженні k_L майже у 4 рази, і, ймовірно, ще більше для кватернару НГКТ. З іншої сторони, до концентрації $2 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ рухливість носіїв у халькогенідах свинцю слабо залежить від рівня легування [6].

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 $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se_{0.13}Te_{0.87}$ при рухливості вищій за $500 \text{см}^2/(\text{В с})$ досить великий коефіцієнт потужності $S^2\sigma$. Наразі невідомо однозначного механізму цього збільшення і для його пояснення існує кілька теорій, які базуються на впливі розсіювання носіїв або на їх фільтрації на енергетичних бар'єрах [7].

2. Надґратки нанодротів на основі халькогенідів свинцю

Відомо, що халькогеніди свинцю володіють ґратковою структурою типу NaCl із параметрами $a_0 = 5.94 \text{ Е}$, $a_0 = 6.12 \text{ Е}$, $a_0 = 6.46 \text{ Е}$ для PbS, PbSe і PbTe відповідно. Поверхні сталої енергії для зони провідності і валентної зони у них мають форму витягнутих еліпсоїдів обертання, центрованих у чотирьох рівнозначних L точках зони Брілюена, а головні осі цих еліпсоїдів мають напрямок [111] [12]. У гетероструктурі із двох різних халькогенідів свинцю виникає значне зонне зміщення, яке обмежує рух носіїв між квантовими точками. Фундаментальними параметрами, які визначають міжзонне зміщення і міжзонне дисперсійне співвідношення $E_{nm}(k)$ надґраток нанодротів, є енергія підзони $\epsilon_{n,m}$ і ефективні маси у кожному сегменті. Області потенціального бар'єру і ями масивної гетероструктури можуть бути інвертовані у надґратки нанодротів (НГНД) завдяки незалежній від діаметру енергії підзони $\epsilon_{n,m}$ [8].

Оскільки валентна зона халькогенідів свинцю подібна до їх провідної зони, цілком ймовірно, що надрешітки нанодротів із матеріалу

p-типу демонструватимуть термоелектричну добротність, подібну до їх аналогів n-типу (рис. 3-а,б) [8].

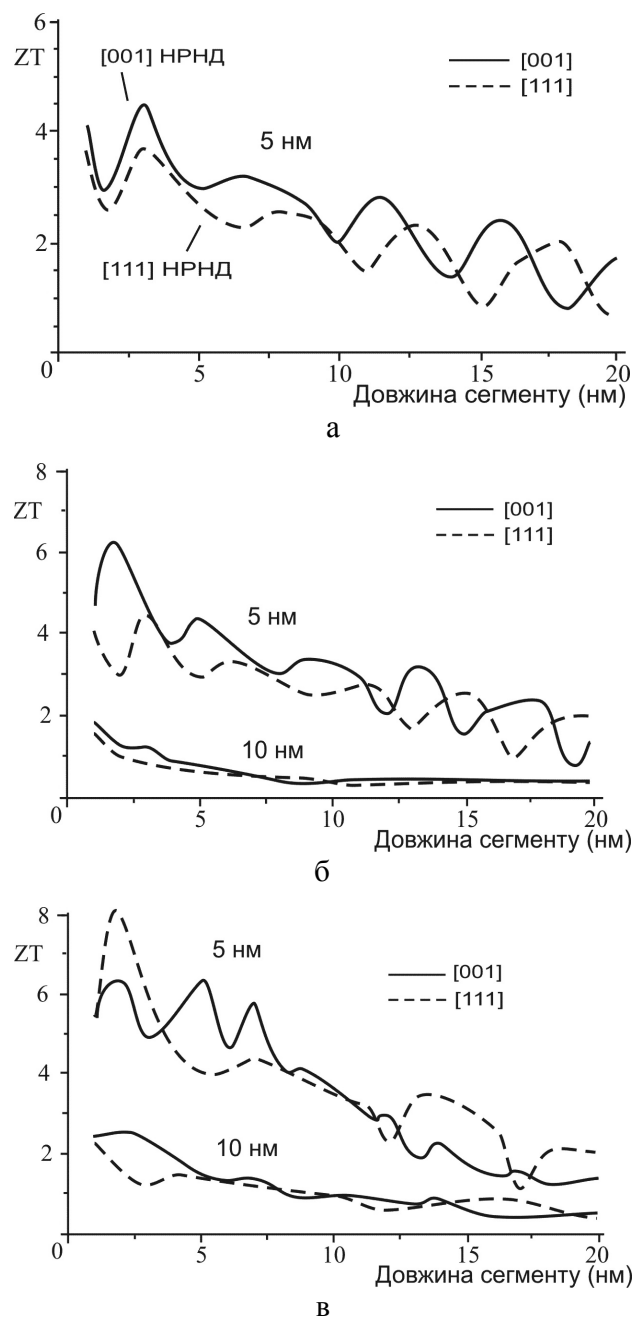


Рис. 3. Залежність термоелектричної добротності ZT надґраток нанодротів n-PbSe/PbS (а), p-PbSe/PbS (б) та n-PbSe/PbTe (в) різних діаметрів від довжини сегменту гетероструктури для орієнтацій [001] (—) і [111] (---) при 77 К [8]

Залежність термоелектричної добротності ZT від довжини сегменту нанодротів має немонотонний осциляційний характер (рис.3). Видно, що оптимальна довжина сегменту НГНД n-PbSe/PbS становить близько 3 нм для

обох орієнтацій [001] та [111] з величиною ZT 4.4 і 3.7 відповідно (рис. 3-а). Зазначимо, що НГНД р- і n-типу відповідних діаметрів мають подібну залежність ZT від довжини сегменту (рис. 3-а,б). При цьому ZT для НГНД р-PbSe/PbS становить 6.2 і 4.4 з довжинами сегментів ~2 нм та ~4 нм для [001] та [111] орієнтацій відповідно (рис. 3-б). НГНД р-PbSe/PbS мають дещо більшу величину ZT ніж дроти n-типу (рис. 3-а,б). Причиною цьому може бути менша ефективна маса дірок ніж електронів у PbSe і PbS. З рис. 3-в видно, що для НГНД n-PbSe/PbTe діаметром 10 нм осциляторна поведінка є слабше виражена ніж для 5 нм. Для цих НГНД діаметром 5 нм оптимальні значення ZT 6.4 та 8.1 для сегментів довжиною 2 нм і для обох орієнтацій [001] і [111] (рис. 3-в).

Загалом, можна відзначити, що НГНД 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.

3. Награтки квантових ям

3.1. Наноструктури n-PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe

Систематичний теоретичний аналіз електронних станів і транспортних процесів у квантових ямах PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe n-типу проведено авторами [13]. При цьому враховувалося розсіювання носіїв на оптичних і акустичних фонових. 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 (рис. 4). Виявлено, що коефіцієнт потужності ($S^2\sigma$) більший для КЯ із орієнтацією (100). При цьому збільшення потенціально 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.

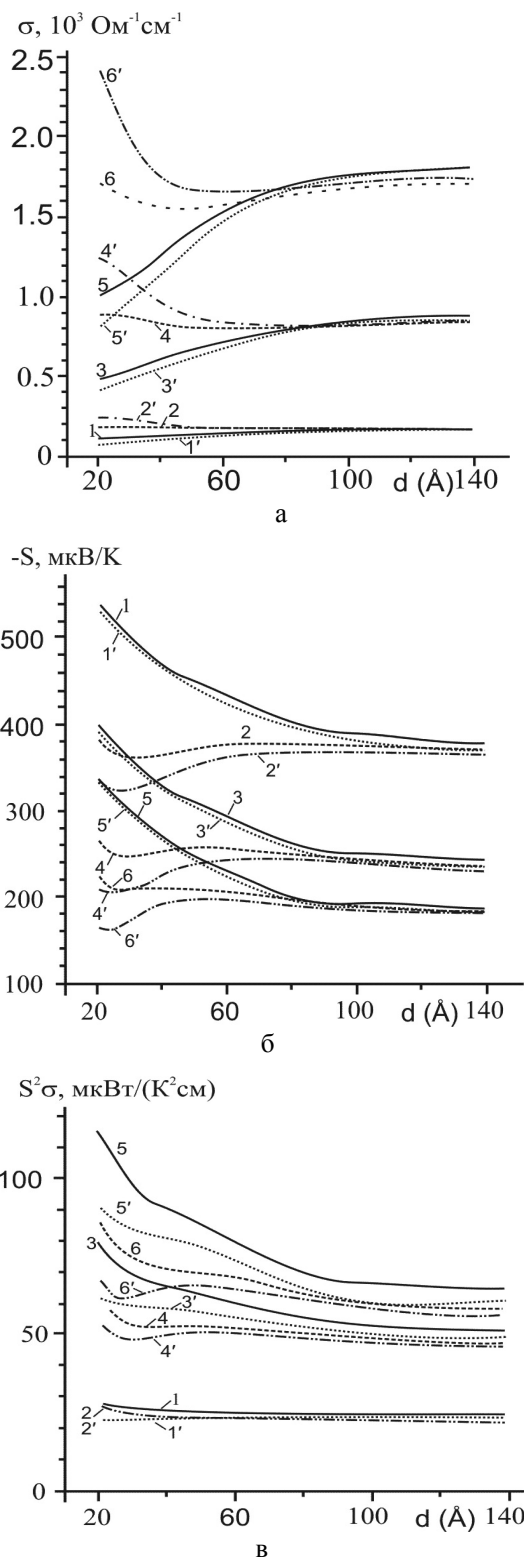


Рис. 4. Залежності електропровідності σ (а), коефіцієнта Зеєбека S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) квантових ям PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe від ширини d для орієнтацій КЯ (100) (криві 1, 1', 3, 3', 5, 5') і (111) (криві 2, 2', 4, 4', 6, 6'): 1, 2, 3, 4, 5, 6 потенціально бар'єр $U=171$ меВ ($x=0.073$); 1', 2', 3', 4', 5', 6' $U=250$ меВ, $T=300$ К. Криві 1, 1', 2, 2' обраховані для $n=10^{18}$ см⁻³; 3, 3', 4, 4' для $n=5 \cdot 10^{18}$ см⁻³, 5, 5', 6, 6' для $n=10^{19}$ см⁻³ [13]

Експериментальне підтвердження отриманих раніше результатів для d -залежностей термоелектричних параметрів КЯ (111) $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ з $x=0.073$ ($U=171$ меВ) при 300 К наведено у роботі [14]. Для першої групи чотирьох зразків з вузькими КЯ ($d \sim 20$ Å) обраховані провідності $\sigma^{\text{обр}}$ (рис. 4-а) більші за експериментальні $\sigma^{\text{експ}}$ в середньому на 50 %, що є зрозумілим, оскільки не всі механізми розсіювання взяті до уваги. В результаті переоцінки $\sigma^{\text{обр}}$, $S^{\text{обр}}$ (рис. 4-б) менше за $S^{\text{експ}}$ в середньому на 4 %, що знаходиться в межах похибки вимірювання. Для іншої групи чотирьох зразків з "великою" КЯ ($d \sim 40$ Å) $\sigma^{\text{обр}}$ більше за $\sigma^{\text{експ}}$ в середньому на 20 %, $S^{\text{обр}}$ більше за $S^{\text{експ}}$ в середньому на 50 %, і $(S^2\sigma)^{\text{обр}}$ (рис. 4,в) більше за $(S^2\sigma)^{\text{експ}}$ в середньому на 170 %. Очевидно, що експериментальні і обрахункові дані не співпадають тому, що при $d=50$ Å з'являється нова підзона близька до висоти потенціального бар'єру і для цієї d обрахунки менш точні (неперервний спектр не взято до уваги). З ростом висоти потенціального бар'єру від $U=171$ меВ до $U=250$ меВ, при сталій n , коефіцієнт потужності зменшується (рис. 6-в). 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.

У [15] розв'язок кінетичних рівнянь методом ітерацій довзволів проаналізувати термоелектричну добротність у широкому діапазоні ширини ями і концентрацій носія (рис. 5). Дані залежності пояснено на основі теорії розсіювання носіїв на фонах. При цьому важливими параметрами, які визначають хід залежностей на рис. 5 є коефіцієнти розсіювання на акустичних та LO фонах і відповідні часи релаксації.

Загалом, величина ZT для НГКЯ вища ніж у масивних зразках і збільшується зі зменшенням ширини ями [15]. Така поведінка пов'язана з ефектом росту густини станів. Частково цей ефект компенсується збільшенням коефіцієнту розсіювання у квазидвумірній системі, що чітко виражено при сильному обмеженні ($U \rightarrow \infty$), коли вся хвильова функція локалізована у ямі. При великому значенні d термоелектрична добротність слабо залежить від орієнтації КЯ і її максимальна величина $ZT \approx 0.4$ досягаєть-

ся при концентраціях носія $n \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, як у масивному зразку. При цьому термоелектрична добротність збільшується з ростом концентрації носія основного типу у зразку (рис. 5). Найвищу термоелектричну добротність демонструє крива 3 в точці, яка відповідає товщині КЯ ~ 20 Å, концентрації $n=10^{19} \text{ см}^{-3}$ при орієнтації (100) (рис.5) [15].

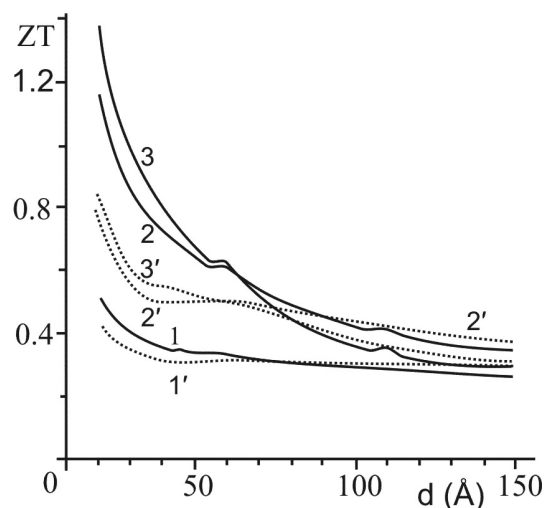


Рис. 5. Залежність термоелектричної добротності квантових ям $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ від ширини ями для орієнтацій (100) (криві 1, 2, 3) і (111) (криві 1', 2', 3'). Концентрація носіїв n , см^{-3} : 10^{18} — криві 1, 1'; $5 \cdot 10^{18}$ — криві 2, 2'; 10^{19} — криві 3, 3', $T=300$ К [15]

3.2. Наноструктури (001) $\text{KCl}/\text{PbS}/\text{EuS}$ та (001) $\text{KCl}/\text{PbSe}/\text{EuS}$

Наноструктури PbS товщиною $d = (2-200)$ нм отримано тепловим випаровуванням у вакуумі ($10^{-5}-10^{-6}$ Па на сколах (001) кристалів KCl при температурі $T_{\text{п}} = 570$ К [16]. Методом електронно-променевого випаровування конденсат покривали шаром EuS (25–30) нм, який повністю захищав його від окислення.

Всі зразки (001) $\text{KCl}/\text{PbS}/\text{EuS}$ демонстрували провідність n -типу з концентрацією носіїв $4,0 \cdot 10^{16} - 8,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Осциляційний характер кривих $\sigma(d)$, $S(d)$, $S^2\sigma(d)$ (рис. 6) пов'язано з розмірним квантуванням та з процесам перколяції — переходом від каналної структури до суцільної плівки.

У структурі (001) $\text{KCl}/\text{PbS}/\text{EuS}$, коли конденсат PbS обмежується двома діелектриками (EuS і KCl) з бар'єрами, сформованими на поверхнях розділу, може бути реалізована необхідна умова для розмірного квантування.

За умови ізотропності і параболічності зони провідності носіїв, дзеркального розсіювання носіїв заряду, бар'єри будуть ідентичними і матимуть нескінченно високі стінки. Тоді, оцінка періоду осциляцій визначається співвідношенням:

$$\Delta d = \frac{h}{\sqrt{8m_t^*e_F}}, \quad (1)$$

де m_t^* — поперечна ефективна маса, e_F — енергія Фермі.

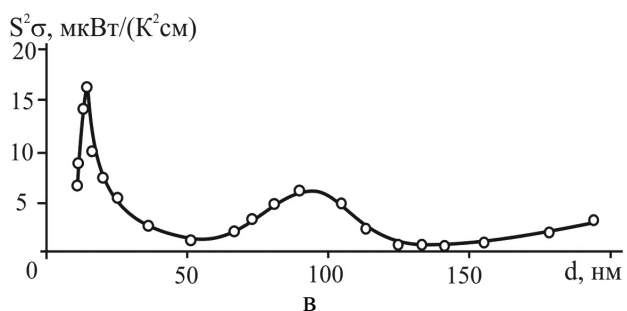
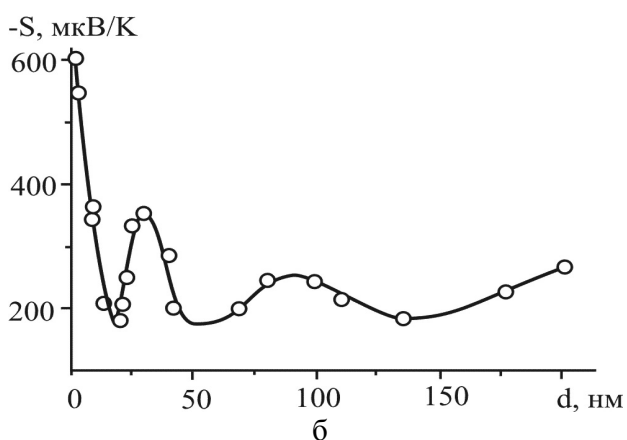
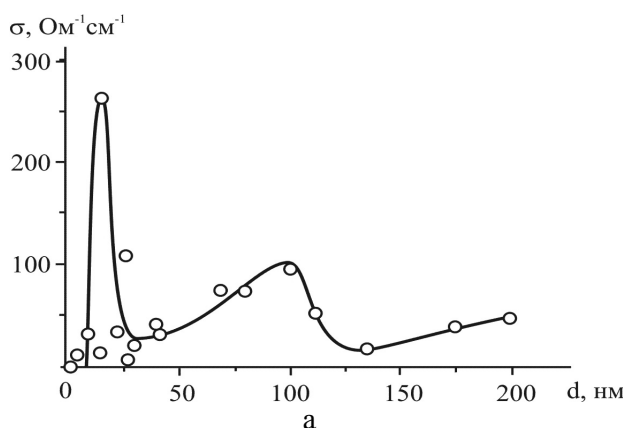


Рис. 6. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнтів Зеебека S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини шару PbS у наноструктурі (100) KCl/n-PbS/EuS при $T=300$ K [16]

Авторами [16] зроблено оцінку періоду осциляції Δd на основі рівняння (1), яка дає значення $\Delta d_T = (10-15)$ нм для концентрації носіїв заряду $n = (4-8) \cdot 10^{18}$ нм⁻³, тоді як згідно даних експерименту $\Delta d_e \approx (25-30)$ нм. Відмінність між експериментально визначеним періодом осциляцій і теоретично обчисленим пов'язана із спрощенням та ідеалізацією моделі, в якій передбачено ізотропність та параболічність зони провідності, а також дзеркальність і безмежну висоту бар'єрів. Шороховатість поверхонь плівок і дифузне розсіювання носіїв заряду від поверхонь зазвичай перешкоджають спостереженню квантово-розмірних ефектів (КРЕ), можуть приводити до зміни в періоді коливальності і його відхиленні від величини $\lambda_F/2$, і навіть до зникнення осциляцій. Все це значно ускладнює аналіз експериментальних даних, які, проте, можуть бути задовільно інтерпретовані, з точки зору авторів [16], у термінах розмірного квантування.

Структури (001) KCl/PbSe/EuS, подібно до вищезгаданих, підготовлені тепловим випаровуванням PbSe у вакуумі $\sim 10^{-6}$ Па і осадженням на поверхню (001) KCl при температурі $T_n = (570 \pm 10)$ K з наступним покриттям шаром EuS ~ 30 нм. Товщина d шару PbSe змінювалася в діапазоні (3–200) нм. Дослідження [17] також показали осциляційну залежність термоелектричних параметрів від товщини d (рис. 7), які є проявом КРЕ в квантовій ямі PbSe. Виміряна питома електропровідність, початково зафіксована при $d \sim 5$ нм різко зростає із збільшенням d , досягаючи максимуму при $d \sim 14$ нм (рис 7, а). Подальше збільшення d призводить до немонотонної поведінки параметрів $S(d)$, $S^2\sigma(d)$ (рис. 7).

За відомої ефективної маси носіїв заряду в PbSe n-типу ($m_t^* = 0,04m_0, m_l^* = 0,07m_0$) і енергії Фермі (e_F) теоретично оцінений період осциляцій за рівнянням (1) складає $\Delta d_T = 27$ нм. Він узгоджується з експериментально визначеним періодом $\Delta d_e = (35 \pm 3)$ нм. Оцінка числа заповнених підрівнів N за рівнянням

$$N = \frac{2d}{h} \sqrt{2m^*e_F} \quad (2)$$

дає $N=2$ для $d = 50$ нм, і $N=4$ для $d = 100$ нм.

Наявність КРЕ при кімнатних температурах вказує на досить високий ступінь структурної досконалості конденсату.

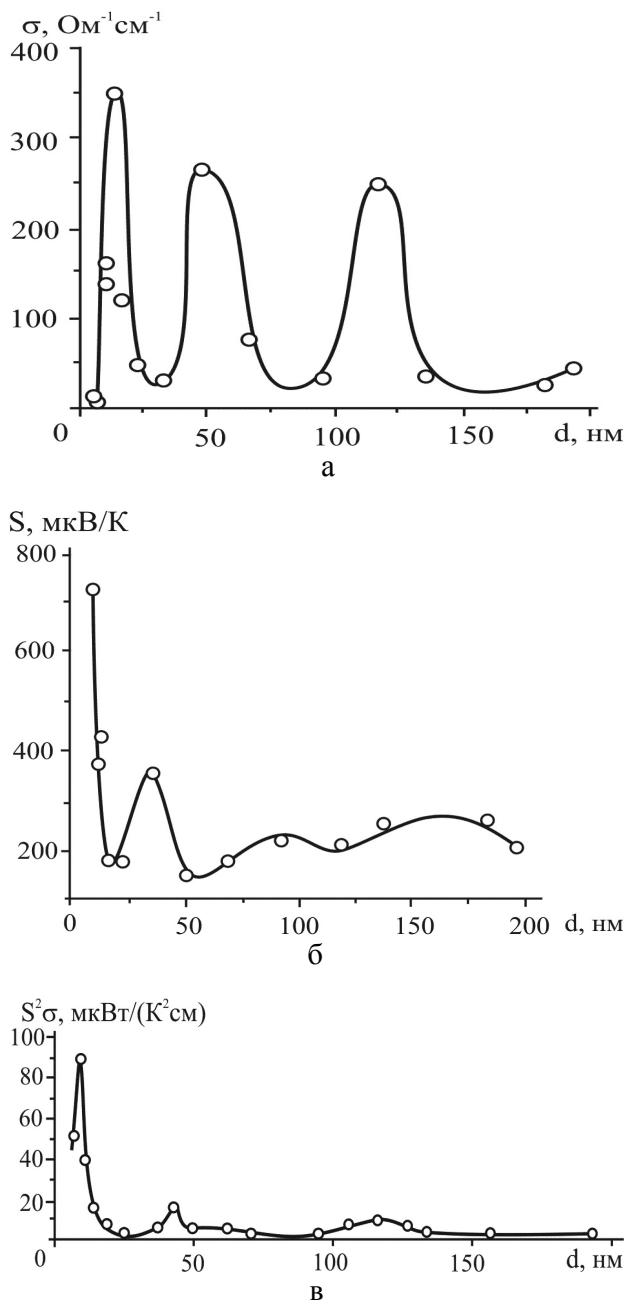


Рис. 7. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнтів Зеебека S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини шару PbSe у наноструктурі (100) KCl/PbSe/EuS при $T=300$ K [17]

3.3. Наноструктури (001) KCl/n-PbTe/EuS, ПМ1/p-PbTe

Автори [18] досліджували дві серії наноструктур PbTe товщиною $d = (2-220)$ нм, вирощених тепловим випаровуванням у вакуумі на сколах (001) KCl з використанням наважок різного складу: стехіометричного і з 2 ат. % додаткового свинцю. Тут також застосовували захисний шар EuS товщиною 30 нм. Концентрація носіїв заряду у

товстих ($d > 200$ нм) плівок з першої і другої серії складала $n = (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ і $(3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Це означає, що ріст відсоткового вмісту свинцю призводить до росту концентрації носіїв n-типу у даній структурі.

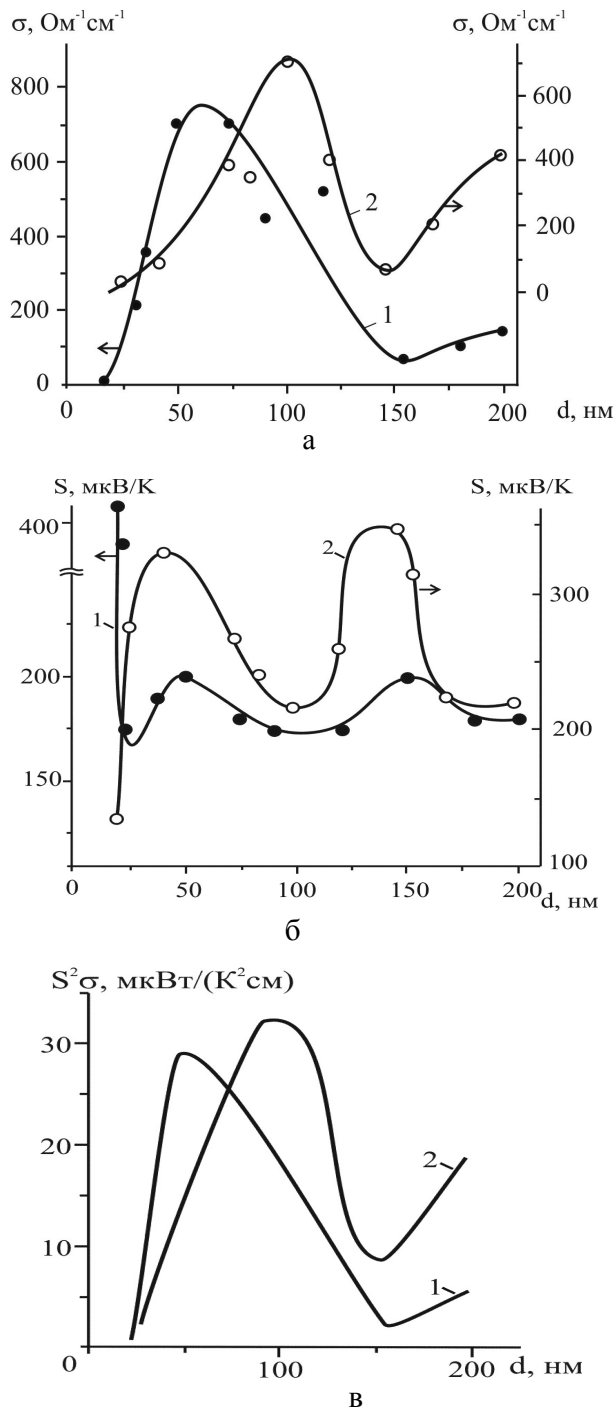


Рис. 8. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнтів Зеебека S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини d наноплівки PbTe, які приготвлені від стехіометричного PbTe (криві — 1) і PbTe з 2 ат. % додаткового свинцю (криві — 2) у наноструктурі (001) KCl/PbTe/EuS при $T=300$ K. Стрілки вказують напрямок використання осей [18]

На рис. 8 видно характер зміни товщинних залежностей термоелектричних параметрів наноструктур (001) KCl/n-PbTe/EuS в залежності від початкової концентрації носіїв n-типу у них. Так, при збільшенні концентрації носіїв n-типу спостерігається зміщення максимумів залежностей $\sigma(d)$ та $S^2\sigma(d)$ вправо у сторону більшої товщини конденсату PbTe, а для $S(d)$ — вліво. Таким чином, зміна концентрації носіїв заряду n зберігає загальний осциляційний характер d-залежностей термоелектричних параметрів (ТЕ) в квантових ямах наноструктури KCl/PbTe/EuS, хоча позиції екстремумів при цьому зміщені.

За умови, що структура (001) KCl/n-PbTe/EuS може бути апроксимована як квантова яма з нескінченно високими стінками отримуємо $\Delta d_T \approx 32,5$ і $20,0$ нм для стехіометричного і нестехіометричного PbTe відповідно. Проте, експериментально спостережуваний період осциляцій $\Delta d_c \approx 100$ нм значно перевищує розрахункове значення.

Квантове походження осциляцій кінетичних параметрів в PbTe підтверджується рівнянням (1), згідно з яким збільшення енергії Фермі ε_F призводить до зміщення точок екстремуму в товщинних залежностях кінетичних параметрів.

Дослідження впливу повітря на структури p-PbTe показало різкий ріст концентрації основного типу носія на початкових етапах експозиції зразків на повітря [19]. Це дозволило проаналізувати вплив концентрації носіїв p-типу на характер товщинних залежностей відповідних параметрів наноструктур PbTe, отриманих з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладках з поліамідної стрічки типу ПМ-1. Температура випарника під час осадження складала $T_b=970$ К, а температура підкладок $T_n=420$ К.

Залежність питомої провідності від товщини наноструктур ПМ-1/PbTe з різним часом витримки на повітрі при товщині $d \approx 370$ нм відзначається чітким максимумом. Також має місце різке зростання провідності, починаючи зі 150 нм до менших товщин (рис. 9,а). Для коефіцієнта Зеебека (рис. 9,б) зафіксовано два чітких максимуми $x_{max1} \approx 120$ нм, $x_{max2} \approx 380$ нм і один мінімум $x_{min} \approx 270$ нм. Тут має місце зміщення максимумів d-залежностей вліво з ростом концентрації носіїв p-типу. Для товщинної залежності коефіцієнта термоелектричної потужності $S^2\sigma$ спостерігається чіткий максимум:

для плівки з часом витримки на повітрі $t=10$ хв $x_{max}=0,39$ мкм, при $t=1482$ хв $x_{max}=0,38$ мкм і при $t=2760$ хв $x_{max}=0,37$ мкм. Також видно різкий ріст $S^2\sigma$ при зменшенні товщини плівки починаючи уже з 200 нм.

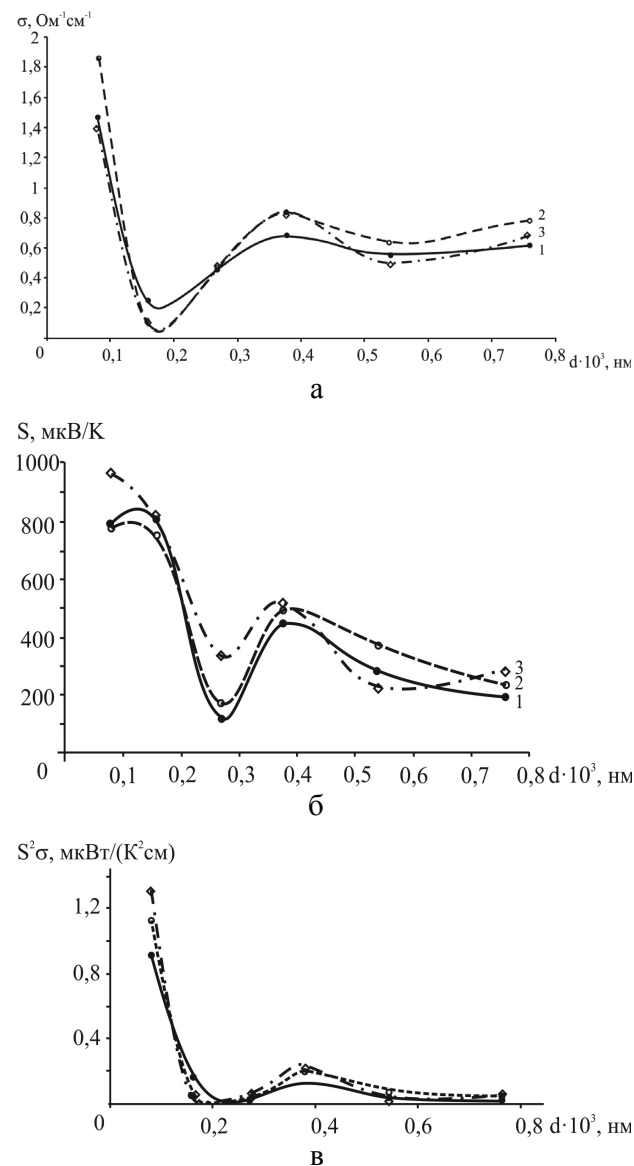


Рис. 9. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнтів Зеебека S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини плівок PbTe у наноструктурі ПМ-1/p-PbTe при $T=300$ К для різного часу витримки на повітрі t : свіжовирощені — 1; 24 год — 2; 50 год — 3

Оскільки різка зміна в концентрації основного типу носія має місце на початкових етапах експозиції на повітрі [19], то при тривалій витримці ми не фіксуємо видимого відносного зміщення екстремумів товщинних залежностей ТЕ параметрів наноструктур ПМ-1/PbTe (рис. 9).

Результати атомно-силової мікроскопії показали, що РbTe на поліаміді має чітку острівну структуру. При цьому збільшення часу оса-

дження (товщини конденсату) призводить до зростання розмірів наноструктур у латеральному і вертикальному напрямках (рис. 10).

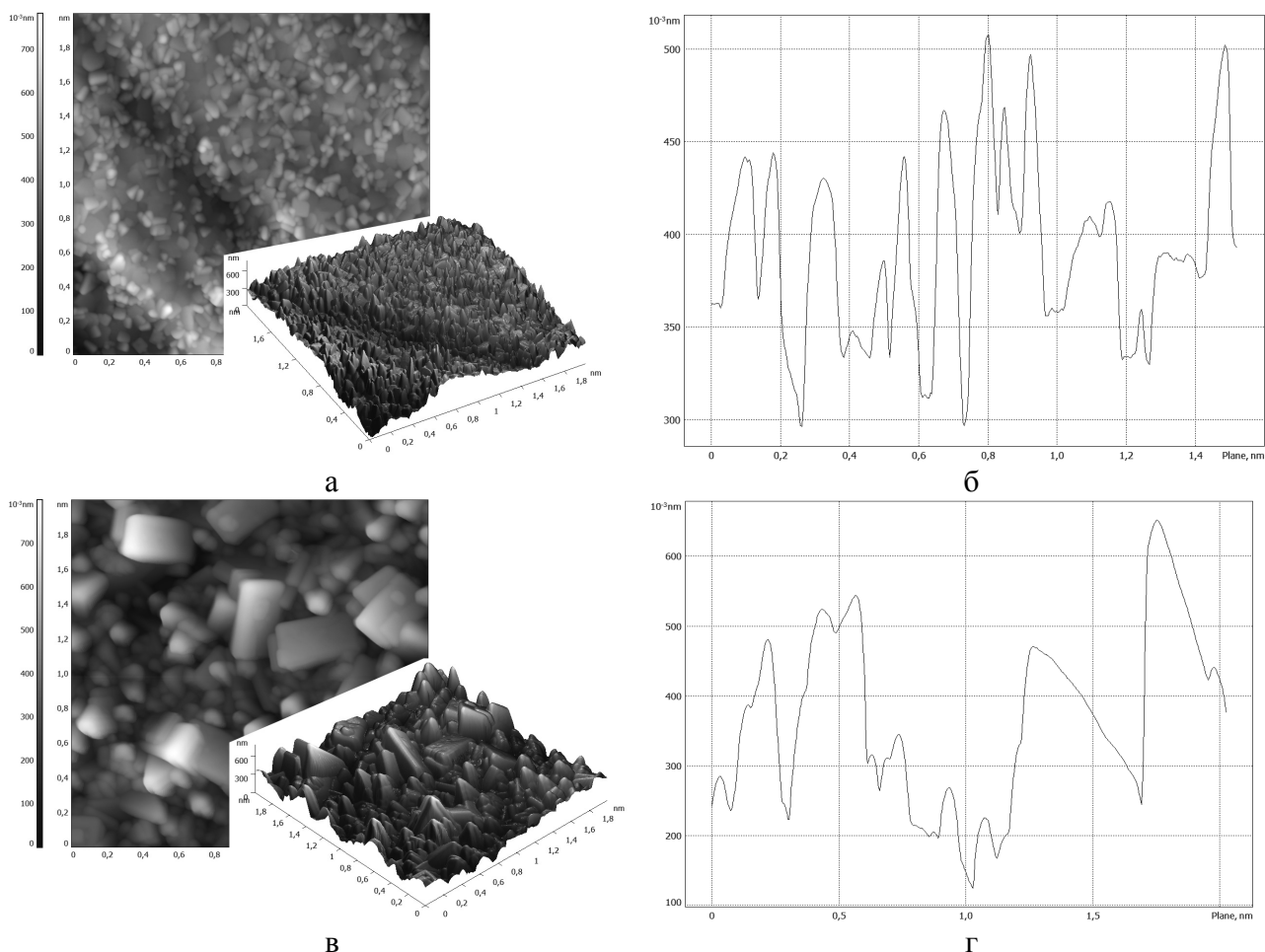


Рис. 10. АСМ зображення (а,б) і профілографи (б,г) наноструктур ПМ-1/р-РbTe, отриманих при різному часі осадження t , хв: 5 (а,б); 30 (в,г)

3.4. Наноструктури $n\text{-PbTe}/p\text{-SnTe}/n\text{-PbTe}$, $\text{CTA}/p\text{-SnTe}$

Структури $n\text{-PbTe}/p\text{-SnTe}/n\text{-PbTe}$ були отримані тепловим випаровуванням у вакуумі на сколах (001) кристалів КСІ, нагрітих до $T_{\text{п}} = (520 \pm 10)$ К. Товщина нижнього і верхнього шару РbTe зберігалась постійною ($d_{\text{PbTe}}^1 \approx 40$ нм і $d_{\text{PbTe}}^2 \approx 10$ нм), а товщина шару SnTe змінювалася в межах $d_{\text{SnTe}} = (0,5 - 6,0)$ нм. Для захисту від окислення вся структура була покрита шаром EuS товщиною (15–25) нм [20].

Два шари $n\text{-PbTe}$ виступають в якості бар'єрів, що забезпечують квантову яму, в межах якої дірки ефективно обмежені в напрямі нормалі до площини структури. У d -залежності питомої електропровідності зафіксовано

максимум при товщині 2.6 нм і мінімум при товщині 4 нм (рис. 11,а). Для коефіцієнта Зеєбека виявлено два максимуми при товщинах: $x_{\text{max1}} \approx 1.6$ нм, $x_{\text{max2}} \approx 4.9$ нм і один мінімум $x_{\text{min}} \approx 2.4$ нм (рис. 11,б). У товщинній залежності термоелектричної потужності зафіксовано один максимум і один мінімум: $x_{\text{max1}} \approx 2.4$ нм, $x_{\text{min}} \approx 4.9$ нм (рис. 11,в). Отже, точки екстремуму незалежно виміряних електропровідності і коефіцієнту Зеєбека практично співпадають. На залежності $S(d)$ (рис. 11,б) видно, що при товщині $d_{\text{SnTe}} \approx 1,5$ нм спостерігається зміна знаку домінуючого заряду від n до p . Зазначимо, що в гетероструктурі $n\text{-PbTe}/p\text{-SnTe}/n\text{-PbTe}$ провідність бар'єрних шарів зберігає сталі значення. Концентрація дірок в шарі SnTe складає на 2–3 порядки вищу величину ніж

концентрація електронів у PbTe. У результаті, навіть при малій товщині d_{SnTe} , питома електропровідність у межах квантової ями співмірна з електропровідністю в бар'єрному шарі. Із збільшенням d_{SnTe} вклад носіїв заряду р-типу стає істотнішим і приводить до збільшення значення S до точки екстремуму $x_{\text{max1}} \approx 1.6$ нм, після якої концентрація носіїв р-типу спадає. Поблизу товщини $d_{\text{SnTe}} \approx 1,8$ нм знак домінуючого носія заряду змінюється назад на негативний (рис. 11,б).

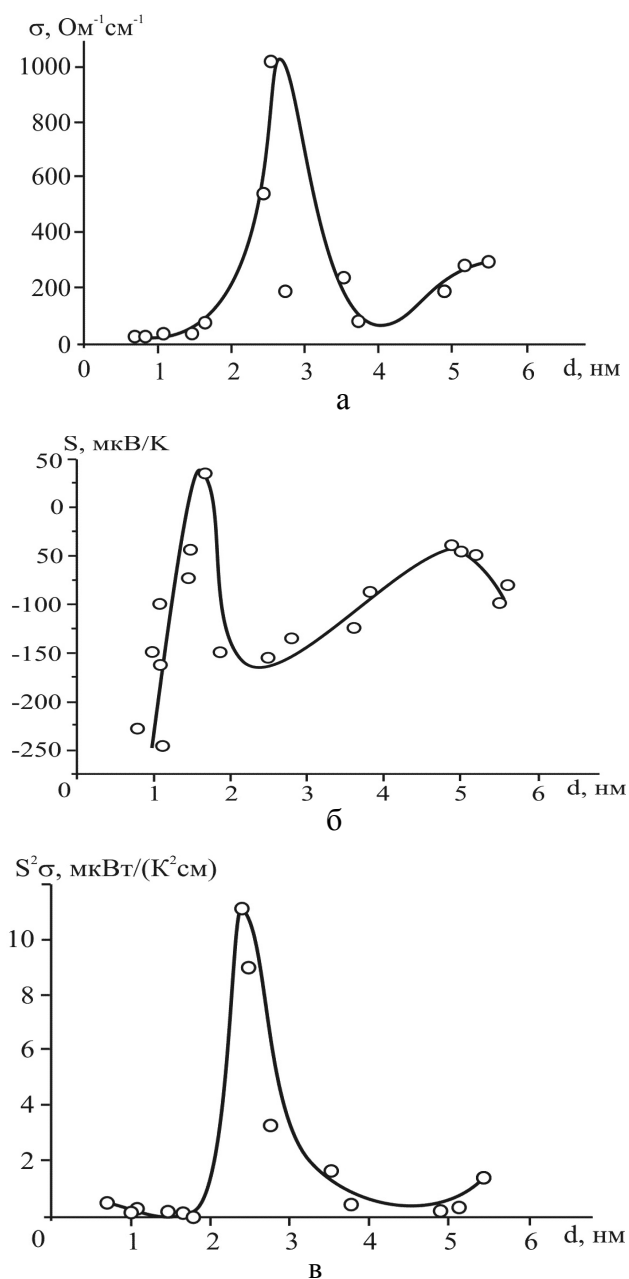


Рис. 11. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнтів Зеебека S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини шару SnTe у наноструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe при $T=300$ K [20]

Відомо, що валентна зона SnTe містить підрівні легких і важких дірок. Природно припустити, що КРЕ пов'язані з обмеженнями для легких дірок, які формують вироджений газ (що було б малоімовірним для важких дірок, ефективна маса яких є меншою [21]). Зазначимо, що ефективна маса легких дірок є функцією концентрації. Так, у діапазоні концентрацій носіїв заряду $p = (2 - 8) 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (типові концентрації дірок для тонких плівок SnTe), ефективна маса m_s^* змінюється в межах $m_s^* = (0,12 - 0,15)m_0$. Підставивши значення m_s^* і повздовжньої ефективної маси $m_l^* = 0,28m_0$ у рівняння $\frac{3}{m_s^*} = \frac{2}{m_l^*} + \frac{1}{m_t^*}$, можна оцінити поперечну ефективну масу: $m_t^* = (0,12 \pm 0,02)m_0$. Згідно з даними різних авторів [20, 21] для вищевказаного діапазону концентрацій дірок енергія Фермі становить $\varepsilon_F = (0,3 - 0,4) \text{ eV}$. Підставляючи значення величин m_t і ε_F в рівняння (1), отримуємо, що $\Delta d_T = (3 \pm 0,4) \text{ нм}$. Це означає, що теоретично розрахований період осциляцій Δd_T і його експериментальне значення Δd_e знаходяться в добрій узгодженості.

Подібні результати отримані для наноструктури, сформованої осадженням у вакуумі пари телуриду олова на сколах (0001) слюдмусковіт типу СТА (рис. 12). Температура випарника під час осадження складала $T_b = 700$ °C, а температура підкладок змінювалася в межах $T_n = (150 - 250)$ °C [22].

Для питомої електропровідності (рис. 12,а) спостерігаються два чітких максимуми при товщинах $x_{\text{max1}} = 404$ нм та $x_{\text{max2}} = 678$ нм і два мінімуми при товщинах $x_{\text{min1}} = 229$ нм, $x_{\text{min2}} = 564$ нм. При цьому маємо різке зростання провідності, починаючи з 200 нм до менших товщин. Для коефіцієнта Зеебека (рис. 13,б) зафіксовано два максимуми $x_{\text{max1}} = 102$ нм, $x_{\text{max2}} = 567$ нм і два мінімуми $x_{\text{min1}} = 425$ нм, $x_{\text{min2}} = 720$ нм. Також виявлено різкий ріст коефіцієнта термоелектричної потужності при зменшенні товщини структури, починаючи з величини першого мінімуму. Зафіксовано чотири максимуми і чотири мінімуми: $x_{\text{max1}} = 396$ нм, $x_{\text{max2}} = 535$ нм, $x_{\text{max3}} = 1073$ нм, $x_{\text{max4}} = 1606$ нм; $x_{\text{min1}} = 275$ нм, $x_{\text{min2}} = 458$ нм, $x_{\text{min3}} = 848$ нм, $x_{\text{min4}} = 1252$ нм (рис. 13,в). Коректність одержаних даних підтверджується d -залежностями аналогічних параметрів при різних температурах, отриманих в рамках даного експерименту.

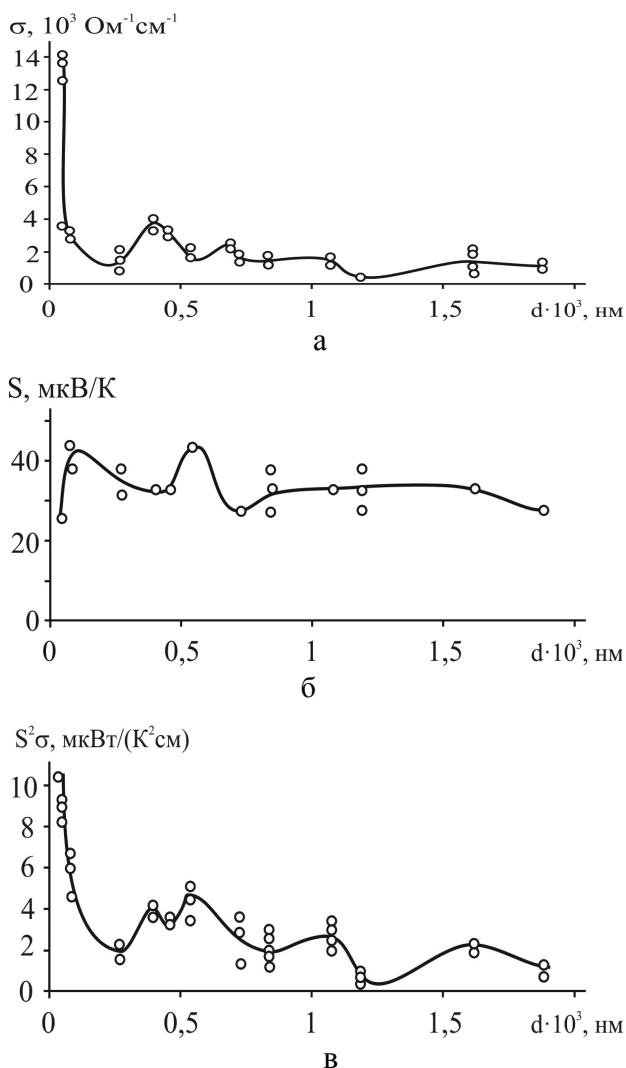


Рис. 12. Залежність питомої провідності σ (а), коефіцієнтів Зеебека S (б) і термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (в) від товщини плівок SnTe у наноструктурі (0001) СТА/p-SnTe при $T=300$ К [22]

Зауважимо, що при аналізі d -залежностей термоелектричних параметрів наноструктур, слід врахувати процеси самовпорядкування, які визначатимуть їх максимуми [23]. Крім того, квантування енергетичного спектру у наноструктурах зумовлює значне покращення значень термоелектричних параметрів за умов реалізації їх певних топологічних особливостей, що є важливим у термоелектричному наноматеріалознавстві.

Обговорення

Експериментальні дані для товщинних залежностей термоелектричних параметрів наноструктур (рис. 6–9, 11, 12) свідчать про їх явно виражений осциляційний характер. При-

родньо припустити, що така поведінка обумовлена розмірними ефектами у квантовій ямі (КЯ), утвореній потенціальними бар'єрами на межах сендвіч-структури, або окисного шару на поверхні нанокристалітів p-PbTe, p-SnTe і підкладки ПМ-1 чи СТА відповідно.

З метою перевірки адекватності описаної моделі квантової ями, автори робіт [16,17,18] для наноструктур на основі сполук IV-VI, виходячи з співвідношення (1), за відомою енергією Фермі ϵ_F для монокристалів, пропонують визначати теоретичне значення періодів осциляцій (Δd_r). При цьому суттєві розбіжності у періодах осциляцій, визначених на експерименті Δd_e і розрахованих теоретично Δd_r , пов'язують із значною спрощеністю моделі КЯ та не зовсім коректними підходами [21, 24], які, зокрема, не беруть до уваги присутність домішок і інших дефектів, як на поверхні, так і в об'ємі, а також те, що енергетичні рівні в халькогенідах свинцю і олова є анізотропні, з еліпсоїдними поверхнями сталих енергій, мають дві компоненти ефективної маси (поздовжню і поперечну) і непараболічну залежність енергії носіїв заряду від квазіімпульсу. Окрім того, модель нескінченно глибокої потенціальної ями не бере до уваги специфічну шарову структуру та неідентичність бар'єрів на поверхнях розділу. Зауважимо, що при обчисленні періоду осциляцій використовували величину рівня Фермі і значення тензора ефективної маси для масивного зразка.

Відмінність між значеннями експериментальних і теоретичних розрахунків періоду осциляцій пов'язана також і з тим, що вимірювання здійснювалися при кімнатній температурі. Осциляційна поведінка товщинних залежностей термоелектричних параметрів може більш яскраво спостерігатися тільки в низькотемпературному діапазоні і при достатньо високій рухливості носіїв заряду [25]. Можливо, що вимірювання при кімнатній температурі приводить до зникнення деяких піків осциляцій d -залежностей термоелектричних параметрів, що призводить до похибки у визначенні їх періоду. Все це значно ускладнює аналіз експериментальних даних, які, проте, можуть бути задовільно інтерпретовані з нашої точки зору в термінах розмірного квантування.

На нашу думку рівень Фермі для наноструктур у значній мірі залежить від їх топології та розмірів, які, у свою чергу, визначаються тех-

нологічними факторами вирощування. Тому для бар'єрних наноструктур більш оправдано робити оцінку їх енергетичних характеристик за значеннями періодів осциляцій (Δd_c) експериментально визначених термоелектричних параметрів (рис. 1–12). У табл. 4 наведено значення енергій Фермі для ряду досліджуваних наноструктур, визначені підстановкою експериментальних значень періодів осциляцій (Δd_c) у вираз (1). Вони суттєво відрізняються від величини енергій Фермі для масивних монокристалів, що підтверджує необхідність врахування інших причин, які впливають на розмірні ефекти у даних структурах. У нашому випадку ними виступають розміри і топологічні відмінності окремих наноутворень, які залежать і від товщини наноструктури. Це, зокрема, чітко підтверджується даними АСМ досліджень (рис. 10). Для наноструктур ПМ-1/p-PbTe та СТА/p-SnTe за умови, що дифузія кисню супроводжується утворенням тонкого адсорбованого шару на поверхні кожного нанокристаліту, квантування енергетичного спектру дірок матиме місце в межах цього утворення.

Таблиця 4

Значення періоду осциляцій (Δd), ефективної маси (m_z^*) та порохованої на їх основі енергії Фермі (ϵ_F) наноструктур на основі сполук IV-VI.

Структури	$\Delta d_{\text{експ}}$, нм	m_z^*	Енергія Фермі ϵ_F , eV	Література
KCl(001)/n-PbS/EuS	55,6	0.13,2 m_e	$9,2 \cdot 10^{-4}$	[5]
KCl(001)/n-PbSe/EuS	59	0.08 m_e	$1,3 \cdot 10^{-3}$	[3]
KCl(001)/n-PbTe/EuS	100	0.24 m_e	$1,54 \cdot 10^{-4}$	[4]
KCl(001)/n-PbTe з 2 ат % Pb/EuS	132	0.24 m_e	$8,9 \cdot 10^{-5}$	[4]
поліамід/p-PbTe	350	0.31 m_e	$1,0 \cdot 10^{-5}$	*
слюда/p-SnTe	400	0.12 m_e	$1,9 \cdot 10^{-5}$	*
n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe	3	0.12 m_e	0.35	[7]

* — наші дані

Що стосується наноструктури n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe, то експериментальне значення періоду осциляцій знаходиться в хорошій від-

повідності з результатами теоретичних обчислень, зважаючи на обмежену висоту бар'єру. Така узгодженість отримана, судячи з усього, завдяки тому, що наноструктури були вирощені шар за шаром, що дозволило вивчати розмірне квантування при малій товщині, де КРЕ проявляються найчіткіше.

Висновки

1. На базі експериментальних даних для термоелектричних властивостей НГКТ PbSe_{0,98}Te_{0,02}/PbTe показано, що у таких системах має місце різке зниження граткової теплопровідності більш ніж у 4 рази порівняно з масивними матеріалами такого ж складу, а також ріст коефіцієнта Зеєбека. Виявлено, що термоелектрична добротність матеріалів на основі НГКТ досягає значення ZT = 2 при 300 К.

2. Виходячи з теоретичних досліджень зафіксовано немонотонний осциляційний характер термоелектричної добротності НГНД на основі солей свинцю. При цьому у структурі n-PbSe/PbTe значення ZT = 8.1 при 77 К для довжини сегменту ~2 нм та орієнтації [111], що є значно вищим ніж для НГНД p-PbSe/PbS і n-PbSe/PbS.

3. Теоретичний аналіз ZT НГКЯ PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe дозволив отримати її найвище значення ZT ≈ 1.4 для КЯ товщиною ~20 Е з орієнтацією (100) при концентрації носія n=10¹⁹ см⁻³ і T=300 К.

4. Визначено, що залежності провідності, коефіцієнта Зеєбека і термоелектричної потужності від товщини для НГКЯ на базі сполук IV-VI демонструють немонотонну, осциляційну поведінку, яка пов'язана із розмірним квантуванням спектру енергії носіїв заряду у квантових ямах, утворених бар'єрами на межах багаточислової структури або підкладкою і окисним шаром на поверхні нанокристалітів.

5. За експериментально визначеним періодом осциляцій термоелектричних параметрів розраховано енергетичні характеристики наноструктур на основі халькогенідів свинцю та телуриду олова.

6. Виявлено визначальну роль розмірів і топологічних відмінностей окремих наноутворень, а також процесів самовпорядкування на характер товщинних залежностей термоелектричних параметрів наноструктур.

Робота фінансується Держкомінформнауки України у рамках виконання цільових тематичних проєктів навчально-наукових центрів (№ Ф38/03).

Література

- 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.* — 2007. — № 19. — P. 1043-1053.
- L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, M. S. Dresselhaus Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* — 1996. — V. 53 — R10493.
- G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, P. Bauer, G. Bauer Self-Organized Growth of Three-Dimensional Quantum-Dot Crystals with fcc-Like Stacking and a Tunable Lattice Constant // *Science*, — 1998 — №282 — P 734-737.
- G. Springholz, M. Pinczolits, P. Mayer, V. Holy, G. Bauer, H. Kang, L. Salamanca-Riba Tuning of Vertical and Lateral Correlations in Self-Organized PbSe/Pb_{1-x}Eu_xTe Quantum Dot Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — V84. — P. 4669-4672.
- Harman T. C., Walsh M. P., LaForge B. E., Turner G. W. Nanostructured thermoelectric materials // *J. of Electronic Mater.* — 2005. — V.34. — №5 — L19L22.
- T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // *Science*, — 2002 — №297 — p. 2229.
- Heremans J. P. Low-Dimensional Thermoelectricity // *Acta Physica Polonica A* — 2005 — V.108 — №4 — pp. 609-634.
- Yu-Ming Lin, M. S. Dresselhaus Thermoelectric properties of superlattice nanowires // *Physical Review B* — 2003 — V. 68 — 075304.
- J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates // *J. Appl. Phys.* — 2005 — V98 — 63 703.
- J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures // *Phys. Rev. B*, — 2004 — V70 — 115 334.
- Дмитриев А. В., Звягин И. П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *Успехи физических наук* — 2010 — Т.180 — №8 — С.821-838.
- R. Dalven A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO // *Infrared Phys.* — 1969 — V9 — P. 141.
- Casian A., Sur I., Scherrer H., Dashevsky Z. Thermoelectric properties of PbTe/PbEuTe quantum wells // *Phys. Rev. B.* — 2000 — V.61 — P. 15965-15974.
- T. C. Harman, D. L. Spears, M. J. Manfra High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells // *J. Electron. Mater.*, — 1996 — V25 — P.1121-1127.
- Sur I., Casian A., and Baladin A. Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of n-type PbTe/PbEuTe quantum wells // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V.69. — 035306.
- 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.* — 2003 — №423. — P. 115–118.
- 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.* — 2002 — V80 — №15. — P. 2690-2692.
- 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.* — 2003 — №14. — P. 53–59.
- Фреїк Д. М., Юрчишин І. К., Бачук В. В., Харун Л. Т., Лисюк Ю. В. Термоелектричні властивості тонких плівок PbTe при витримці на повітрі // *Фізика і хімія твердого тіла.* — 2010 — Т11 — №3, — сс. 598-603.
- Rogacheva E. I., Nashchekina O. N., Meriuts A. V., and Lyubchenko S. G., Dresselhaus M. S. and Dresselhaus G., Quantum size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* — 2005 — V.86 — 063103.
- Nimtz G., Schlicht B., edited by Hohler G., Springer Tracts in Modern Physisc // *Narrow Gap Semiconductors*, — 1983. — V.98. — P. 1.
- Юрчишин І. К., Чав'як І. І., Лисюк Ю. В., Харун Л. Т. Розмірні ефекти у термоелектричних параметрах наноструктур телуриду олова // *Фізика і хімія твердого тіла* — 2010 — Т.11 — №4. сс. 898-903.
- E. I. Rogacheva, I. M. Krivulkin, O. N. Nashchekina, A. Yu. Sipatov, V. A. Volobuev, M. S. Dresselhaus Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films // *Appl. Phys. Let.* — 2001 — V. 78 — №21 — P. 3238-3240.
- Ota Y., Rabii S. // *J. Nonmet.* 1 — 1972. — P. 117.
- E. I. Rogacheva, I. M. Krivulkin, O. N. Nashchekina, A. Y. Sipatov, V. V. Volobuev, M. S. Dresselhaus Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films // *Appl. Phys. Lett.* — 2001 — V78 — P. 1661.