

Б.К. Остафійчук^{1,2}, Д.М. Фреїк^{1,2}, А.П. Шпак²

Квантово-розмірні ефекти і осциляції кінетичних параметрів у напівпровідникових наноструктурах (огляд)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

²Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36,
Київ, 03680, Україна, E-mail: metall@imp.kiev.ua

Зроблено огляд робіт, присвячених вивченню особливостей поведінки товщинних залежностей кінетичних параметрів наноструктур на основі напівпровідникових сполук IV-VI. Спостережувана осциляційна поведінка пояснена розмірним квантуванням спектру енергії електронів у нормальному напрямку до поверхні наноструктур та топологією нанокристалів. За умови реалізації квантових ям із нескінченно високими стінками визначено енергетичні характеристики досліджуваних нанорозмірних гетероструктур.

Ключові слова: халькогеніди свинцю, наноструктури, квантово-розмірний ефект.

Стаття постуила до редакції 19.04.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Зміст

Вступ

1. Елементи теорії
 2. Наноструктури (001) КСІ/PbS/EuS
 3. Наноструктури (001) КСІ/PbSe/EuS
 4. Наноструктури (001) КСІ/PbTe/EuS
 5. Наноструктури ПМ1/p-PbTe, СТА/ p-SnTe
 6. Наноструктури n-PbTe/p-SnTe/n- PbTe
 7. Дискусія
- Висновки**
Література

Вступ

Електронна підсистема якісно змінює свої властивості коли розмір зразка є співмірним середньому вільному пробігу електрона і довжині хвилі де-Бройля [1,2]. У цьому випадку, електронний рух стає квантованим і викликає зміни в енергетичному спектрі і властивостях [1-5]. Теоретичний прогноз коливної поведінки залежностей кінетичних і термодинамічних параметрів від товщини через квантування енергетичного спектру отримав експериментальне підтвердження в тонких металічних плівках [6-8]. Для напівпровідникових тонких плівок є значно менше досліджень [9]. Проте, вірогідність спостереження квантово-розмірних ефектів (КРЕ)

вища в напівпровідникових плівках ніж у металевих, оскільки енергія Фермі в напівпровідниках може бути досить малою, тоді як довжина хвилі (λ_F) є велика. Слід зауважити, що як зазначено у [10] проблеми електронних явищ у твердотільних системах низької розмірності вперше обговорювалися в теоретичних роботах І.М. Ліфшица і О.М. Косевича (1953 р.). Там вивчалися осциляції термодинамічних величин при зміні товщини металевих плівок. Явища в напівпровідникових плівках були теоретично розглянуті майже одночасно в роботах Б.А. Тавгера і В.Я. Деміховський і В.Б. Сандомирського (1962 р.). Тут обговорюються особливості електронних станів та пов'язані з ними ефекти в тонких плівках напівпровідників, відзначені осциляції кінетичних величин вироджених плівок і

залежність ширини забороненої зони від товщини. Перші експериментальні спостереження квантового розмірного ефекту були виконані в ІРЕ РАН у роботах В.М. Луцького, Д.М. Корнєєва, Ю.Ф. Огрїна, М.І. Елінсона і в роботі А. Фаулера, Ф. Фенг, У. Говарда, П. Стайлс (фірма ІВМ). Зокрема приведені осциляції кінетичних коефіцієнтів плівок Ві залежно від їх товщини, виявлено розмірне квантування методом тунельної спектроскопії знову ж таки на плівках Ві та квантовий розмірний ефект на Si МДП-структурах.

Нами пропонується перша спроба систематизації робіт, присвячених вивченню експериментально виявлених "аномальних" осциляційних товщинних залежностей електричних параметрів у наноструктурах на основі сполук IV-VI, які пов'язані із розмірними квантовими ефектами.

I. Елементи теорії

Для низько розмірних структур характерною ознакою є зміна енергетичного спектра електронів і дірок [11]. Тонка плівка (наноструктура) являє собою потенціальну яму для носіїв, у якій кантується їх енергія. Так, якщо товщина плівки (d) знаходиться в межах $0 < z < d$, то у цьому випадку хвильві функції $\Psi(z)$ і енергетичні рівні (E_n) квантованих станів визначаються співвідношеннями

$$\Psi_n(z) = \sqrt{2/d} \sin \frac{pn}{d} z, \quad (1)$$

$$E_n = \frac{p^2 h^2 n^2}{2m^* d^2}, \quad (2)$$

Де m^* – ефективна маса електрона.

Іншою необхідною умовою, яка визначає потенціальну яму величиною Φ нескінченно глибокою є співвідношення між E_n згідно (2) і значенням Φ . Ця умова, яку для нижніх рівнів можна записати у вигляді $a > \mathbf{p}h / (2m^*\Phi)^{1/2}$ при $m^*=0,1m_0$ відповідає товщині плівок $d \geq 1$ нм, що відповідає декільком міжатомним відстаням. Для всіх реальних структур ця умова виконується повністю.

Тонка напівпровідникова плівка між двома діелектриками забезпечує квантову яму (КЯ) в межах якої, фактично, обмежені носії зарядів. Це приводить до квантування поперечної складової квазіімпульсу і формування латеральних підзон. Густина станів має також квантовий характер. Квантування енергетичного спектру є причиною осциляційної поведінки залежності кінетичних параметрів від товщини наноструктури [5].

Для бар'єрів нескінченної висоти і при використанні наближення ефективних мас рівні енергії додаються [4]:

$$E = \frac{\mathbf{h}^2 p^2}{2m_z^* d^2} N^2 + \frac{\mathbf{h}^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\mathbf{h}^2 k_y^2}{2m_y^*}, \quad (3)$$

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

руху. З (3) видно, що при зменшенні товщини плівки d енергії основного стану КЯ ($N=1$) зміщуються до вищих значень.

Коли товщина d зростає, число заповнених підрівнів N змінюється стрибкоподібно: кожного разу, коли товщина збільшується на d , наступний підрівень знижується нижче енергії Фермі e_F і стає провідним. Цей взаємозв'язок між d і N приводить до коливної поведінки фізичних параметрів.

За умови ізотропності і параболічності зони провідності носіїв, дзеркального розсіювання носіїв заряду бар'єри будуть ідентичними і матимуть нескінченно високі стінки. Тоді, згідно [3,4], Δd і N визначаються із наступних співвідношень:

$$I_F = \frac{h}{\sqrt{2m_z^* e_F}}, \quad (4)$$

$$\Delta d = \frac{h}{\sqrt{8m^* e_F}}, \quad (5)$$

$$N = \frac{2d}{I_F} = \frac{2d}{h} \sqrt{2m^* e_F} \quad (6)$$

Необхідною вимогою для спостереження осциляційних ефектів у напівпровідниках є вироджений електронний газ і, як наслідок, можливість заселення носіями заряду декількох підрівнів. Окрім того, прояв квантово-розмірних ефектів стає можливим тільки в суцільній структурі з достатньо високим ступенем структурної досконалості.

Звичайно, така модель може використовуватися тільки для приблизних підрахунків, які не беруть до уваги, що енергетичні зони у кристалах IV-VI є анізотропними, з еліпсоїдними постійними енергетичними поверхнями, що розрізняють дві ефективні маси носіїв заряду (повздожно і поперечну), непараболічну зону провідності і, що квазіімпульс досягає достатньо високих енергій. Крім того, модель нескінченно глибокої квантової ями не враховує ніяким чином шарову структуру і неідентичність бар'єрів на поверхнях розділу. Звичайно, плівка містить і об'єм, і поверхневі дефекти типу вакансій халькогену або дефектів впровадження металу, що діють як донори електронів провідності.

II. Наноструктури (001) KCl/PbS/EuS

Наноструктури PbS отримували тепловим випаровуванням у вакуумі (10^{-5} – 10^{-6}) Па із його подальшим осадженням на сколи (001) кристалів KCl при температурі $T_n = 570$ К [5]. Захисний шар EuS осаджувався електронно-променевим випаровуванням. Товщина PbS змінювалася в діапазоні $d = (2-200)$ нм, а шару EuS складала (25-30) нм.

Всі структури (001) KCl/PbS/EuS мали провідність n-типу з концентрацією носіїв ($4,0 \cdot 10^{16}$ – $8,0 \cdot 10^{18}$) см^{-3} . Зауважимо, що шар EuS, повністю

захищав плівку PbS від окислення.

Товщинні залежності кінетичних параметрів (001) KCl/PbS/EuS виразно вказують на немонотонну поведінку (рис. 1, а-г) Осциляційний характер, що спостерігається на кривих $\sigma(d)$, $R(d)$, $\mu(d)$, $n(d)$ при зміні товщини d пов'язана із розмірним квантуванням.

У структурі (001)KCl/PbS/EuS, тонка плівка PbS обмежується між двома діелектриками (EuS і KCl) з бар'єрами, сформованими на поверхнях розділу. У такій структурі, може бути реалізована необхідна умова для розмірного квантування. Оцінка періоду осциляції Δd , зроблена авторами [5], використовуючи рівняння (5), дає значення $\Delta d_T = (10-15)$ нм для концентрації носіїв заряду $n = (4-8) \cdot 10^{18} \text{ нм}^{-3}$, а згідно експерименту $\Delta d_e \approx (25-30)$ нм.

Відмінність між експериментально визначеним періодом осциляцій і теоретично обчисленим пов'язана із спрощенням і ідеалізацією моделі.

III. Наноструктури (001) KCl/PbSe/EuS

Структури (001) KCl/PbSe/EuS, як і попередня, були приготовлені тепловим випаровуванням PbSe та електронно-променевим випаровування EuS у вакуумі $\sim 10^{-6}$ Па і осадженням на поверхню (001) KCl при температурі $T_n = (570 \pm 10)$ К. Товщина d плівок

PbSe змінювалася в діапазоні (3-200) нм, при незмінній товщині шару EuS ~ 30 нм [3].

Дослідження [3] також показали осциляційну залежність кінетичних параметрів від товщини d (рис. 2, а-г), які є проявом КРЕ в квантовій ямі PbSe.

Виміряна питома електропровідність спочатку зафіксована при $d \sim 5$ нм і різко зростає із збільшенням d , досягаючи максимуму при $d \sim 14$ нм (рис 2, а). При цьому значенні d спостерігаються максимуми в n , σ та μ . Подальше збільшення d приводить до осциляційної поведінки для кожного параметра (рис. 2).

У $\sigma(d)$, $\mu(d)$ на кривих спостерігаються три різні максимуми і три мінімуми. Інтервал між першими двома максимумами на кривих $\sigma(d)$, $\mu(d)$, $n(d)$ становить (35 ± 3) нм, тоді як інтервал між другим і третім максимумами і відповідними мінімумами становить (70 ± 5) нм, тобто у два рази більший. Спостережувані різниці в двох періодах коливань можуть відбуватися через брак експериментальних точок для товщини $d = (50-100)$ нм. Слід відмітити, що, хоч σ і n були виміряні незалежно, але їх залежності від товщини мають зміни з приблизно тими ж самими періодами.

За відомої ефективної маси носіїв заряду в PbSe n-типу ($m_e^* = 0,04m_0$, $m_h^* = 0,07m_0$) і енергії Фермі

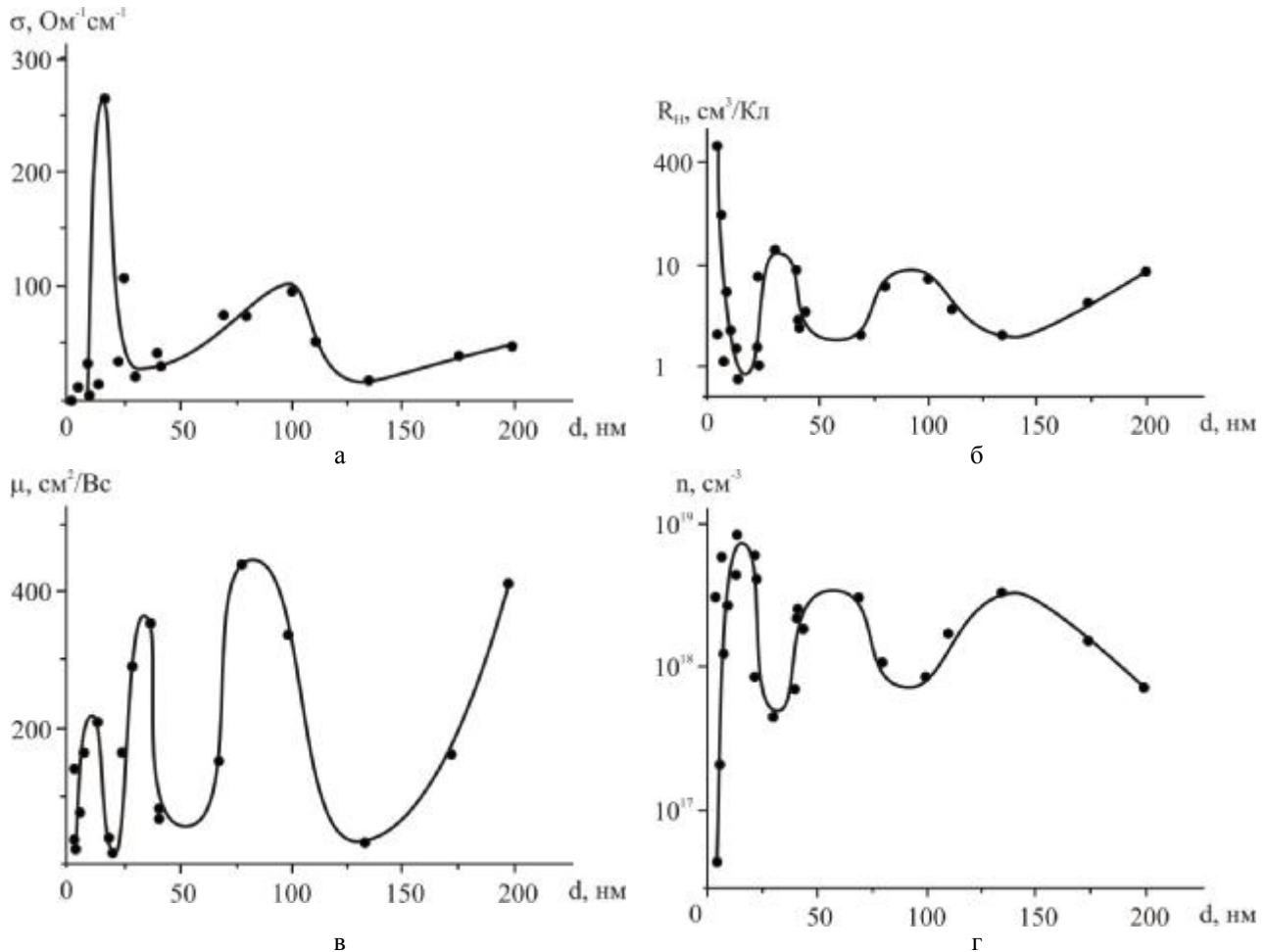


Рис. 1. Залежності: провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості μ (в) та концентрації носіїв n (г) від товщини d наноплівки PbS у структурі (100) KCl/PbS/EuS при кімнатній температурі [5].

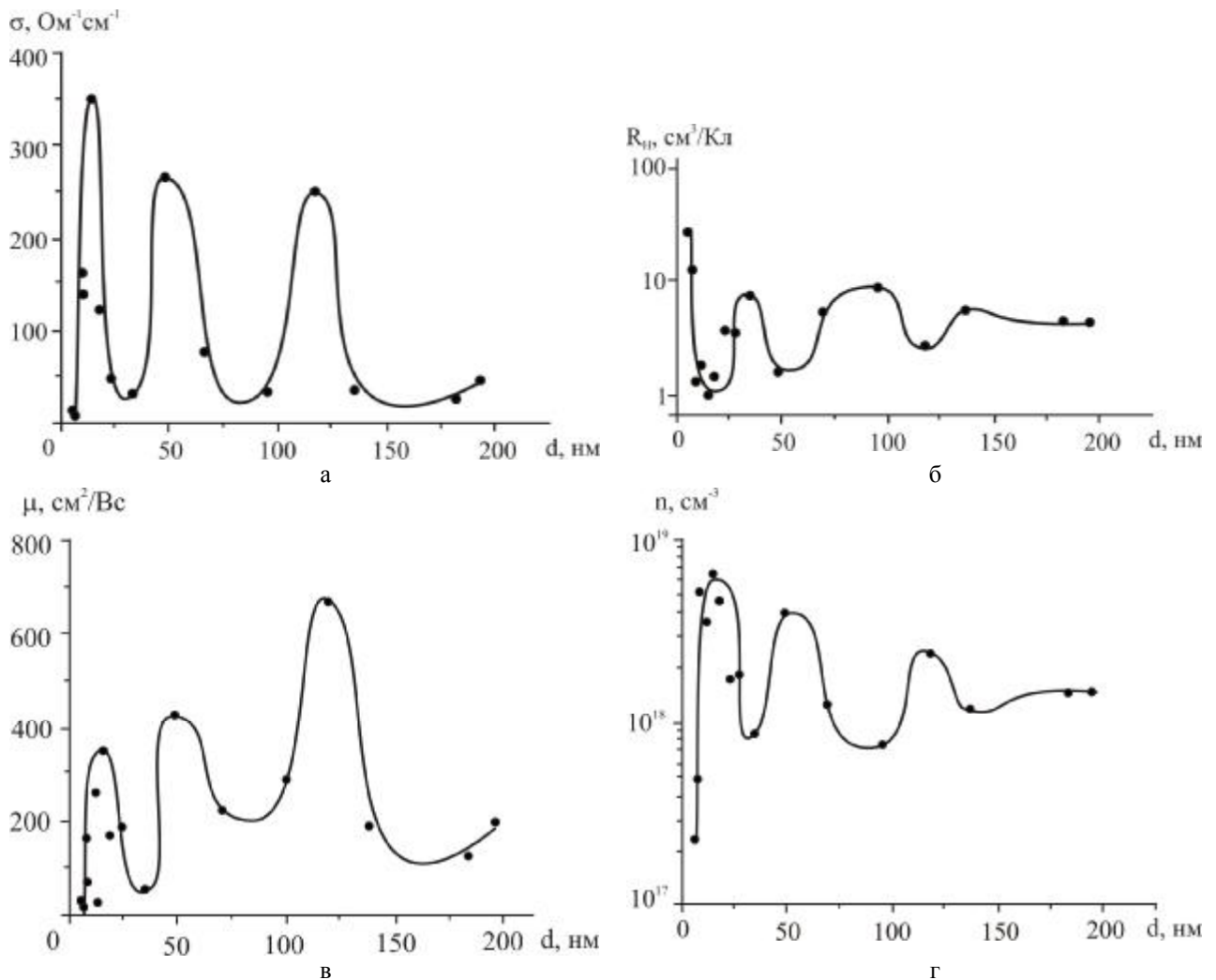


Рис. 2. Залежності: провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості μ (в) та концентрації носіїв n (г) від товщини d наноплівки PbSe у структурі (100) KCl/PbSe/EuS при кімнатній температурі [3].

(e_F) теоретично оцінений період осциляцій за рівнянням (5) складає $\Delta d_T = 27$ нм. Він узгоджується із експериментально визначеним періодом $\Delta d_c = (35 \pm 3)$ нм. Оцінка N за рівнянням (6) дає $N=2$ для $d = 50$ нм, і $N=4$ для $d = 100$ нм.

Факт, що КРЕ має місце при кімнатних температурах, вказує з одного боку, на досить високий ступінь структурної досконалості плівок, а також на можливі інші впливи.

IV. Наноструктури (001) KCl/PbTe/EuS

Дві серії тонких плівок PbTe товщиною $d = (2-220)$ нм осаджені на сколах (001) KCl були приготовлені, використовуючи наважки з різними складами: стехіометричного і з 2 ат.% додаткового свинцю. Концентрація носіїв заряду у товстих ($d > 200$ нм) плівках складала $n = (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ і $(3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, відповідно [4].

На рис. 3, представлені залежності від товщини R_H для квантових ям PbTe від стехіометричного PbTe (а) і від PbTe з 2 ат.% додаткового свинцю (б). Видно, що в плівках обох серій, спостерігається осциляційна поведінка в залежностях $R_H(d)$. Явні максимуми в R_H мають місце при $d_1 = 50$ нм і $d_2 =$

150 нм для плівок, що готувалися від стехіометричного PbTe, і при $d_1 = 40$ нм і $d_2 = 140$ нм для плівок нестехіометричного PbTe. Бачимо, що із збільшенням вмісту свинцю максимуми в R_H зміщуються до менших значень d . Це зміщення екстремумів виразно спостерігається в залежностях від товщини концентрації носіїв заряду, показаної на рис. 3,а для двох серій плівок.

У залежностях $\mu(d)$ для плівок, приготовлених від стехіометричної і нестехіометричної наважки PbTe, спостерігається тільки один чіткий максимум (рис. 3,в). На відміну від залежностей $R_H(d)$ (рис. 3,б), позиції максимумів μ переміщуються в бік більшої товщини зі збільшенням концентрації електронів у PbTe (рис. 3,в). Також видно (рис. 3,в), що значення рухливості носіїв заряду у плівках, які готувалися від стехіометричного PbTe значно вищі, ніж у плівках приготовлених від PbTe з 2 ат.% додаткового свинцю. У випадку нестехіометричної наважки, мінімум рухливості носіїв заряду спостерігається при $d \approx 150$ нм.

Таким чином, при зміні у наважці PbTe концентрації носіїв заряду n , загальний осциляційний характер d -залежностей кінетичних параметрів в квантових ямах (001) KCl/PbTe/EuS зберігається, хоча позиції екстремуму зміщені.

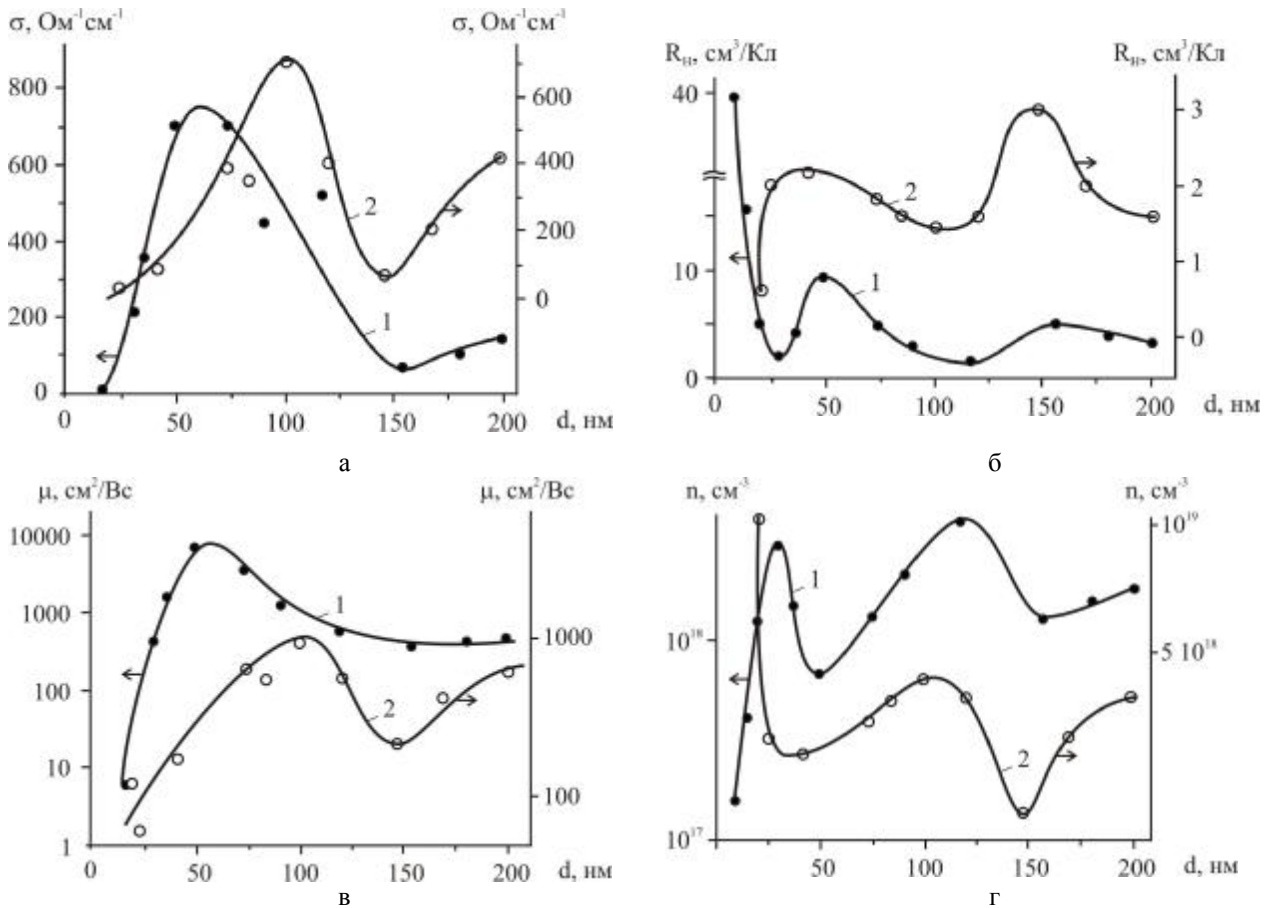


Рис. 3. Залежності: провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості μ (в) та концентрації носіїв n (г) від товщини d наноплівки PbTe, які приготовлені від стехіометричного PbTe (криві –1) і PbTe з 2 ат.% додаткового свинцю (криві – 2) у структурі (001) KCl/PbTe/EuS при кімнатній температурі [4]. Стрілки вказують напрямок використання осей.

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

Квантове походження осциляцій кінетичних параметрів в PbTe підтверджує факт, що, відповідно до рівнянь (4) і (5), зі збільшенням енергії Фермі ϵ_F відбувається зміщення точок екстремуму в товщинних залежностях кінетичних параметрів і навіть зафіксована поява додаткового екстремуму (як наприклад, додатковий мінімум на кривій $\mu(d)$ (рис. 3,в)).

V. Наноструктури ПМ1/p-PbTe, СТА/p-SnTe

Зразки для дослідження вирощували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладках з поліамідної стрічки типу ПМ-1. Температура випарника під час осадження складала $T_v=970$ K, а температура підкладок $T_n=420$ K.

Результати атомно-силової мікроскопії показують, що PbTe на поліаміді має чітку острівну

структуру (рис. 4). При цьому із збільшенням часу осадження (товщини конденсату) розміри наноструктур у латеральному і вертикальному напрямках зростають (рис. 4).

Згідно отриманих даних експерименту (рис. 5) товщинні залежності кінетичних коефіцієнтів структур p-PbTe на поліаміді мають явно виражений осциляційний характер. Природно припустити, що така їх поведінка обумовлена також розмірними ефектами у квантовій ямі (КЯ), утвореній потенціальними бар'єрами на межі поліамідної підкладки і окисного шару на поверхні нанокристалів p-PbTe, аналогічно до результатів робіт [3,4,12].

Так, зокрема, залежність питомої провідності від товщини для наноструктури ПМ-1/PbTe з різним часом витримки на повітрі при товщині $d \approx 370$ nm відзначається чітким максимумом. Також маємо різке зростання провідності, починаючи зі 150 nm до менших товщин (рис. 5,а).

Для коефіцієнта Холла у товщинних залежностях (рис. 5,б) спотерігається два чітких максимуми при ~ 160 nm і 540 nm. При цьому для обох величин σ і R_H має місце зміщення максимумів у d -залежностях вліво із ростом концентрації носіїв p-типу (рис. 5,а і рис. 5,б).

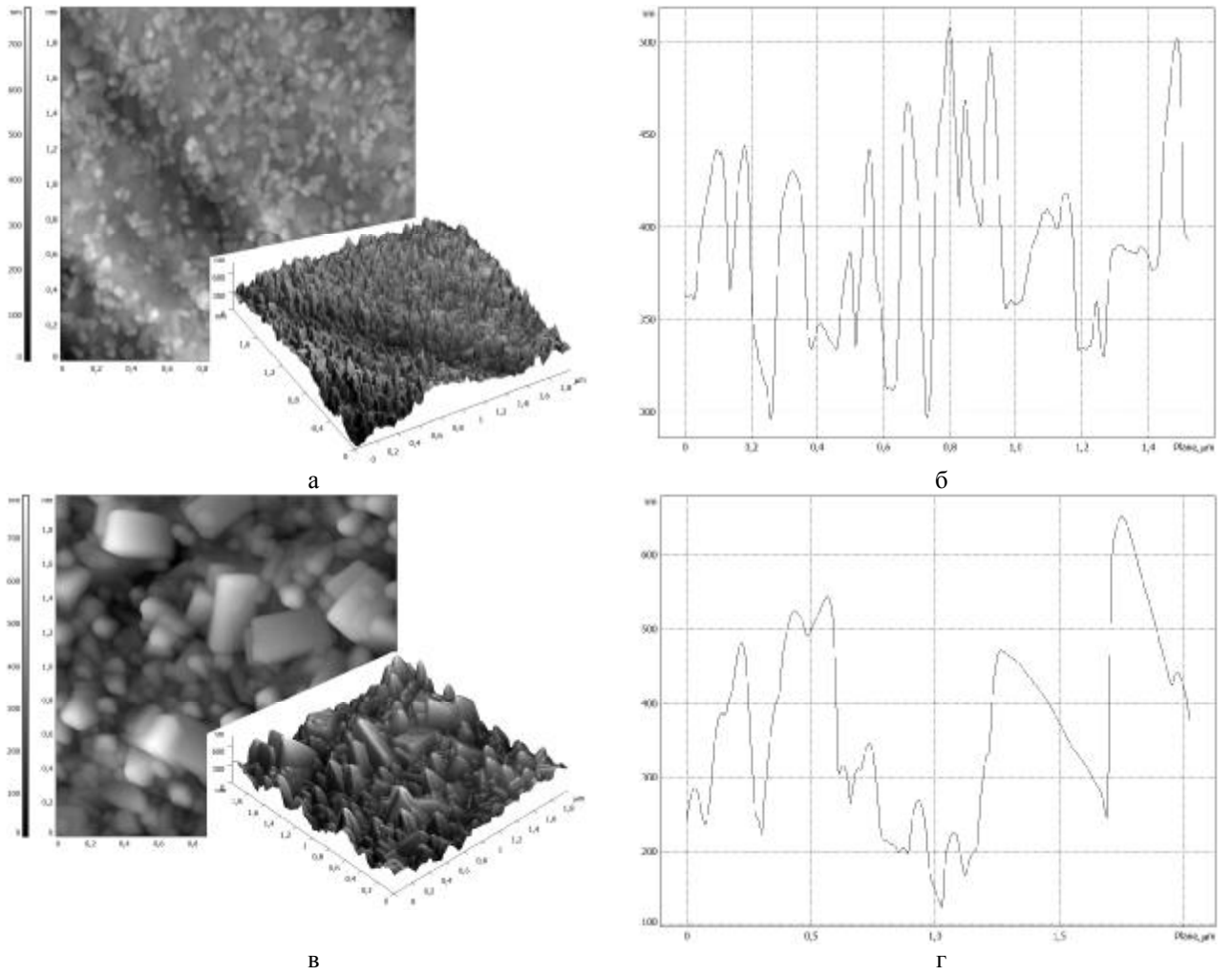


Рис. 4. АСМ-зображення (а,б) і профілограми (б,г) наноструктур ПМ-1/р-RbTe, отриманих при різному часі осадження t , хв: 5 (а,б); 30 (в,г).

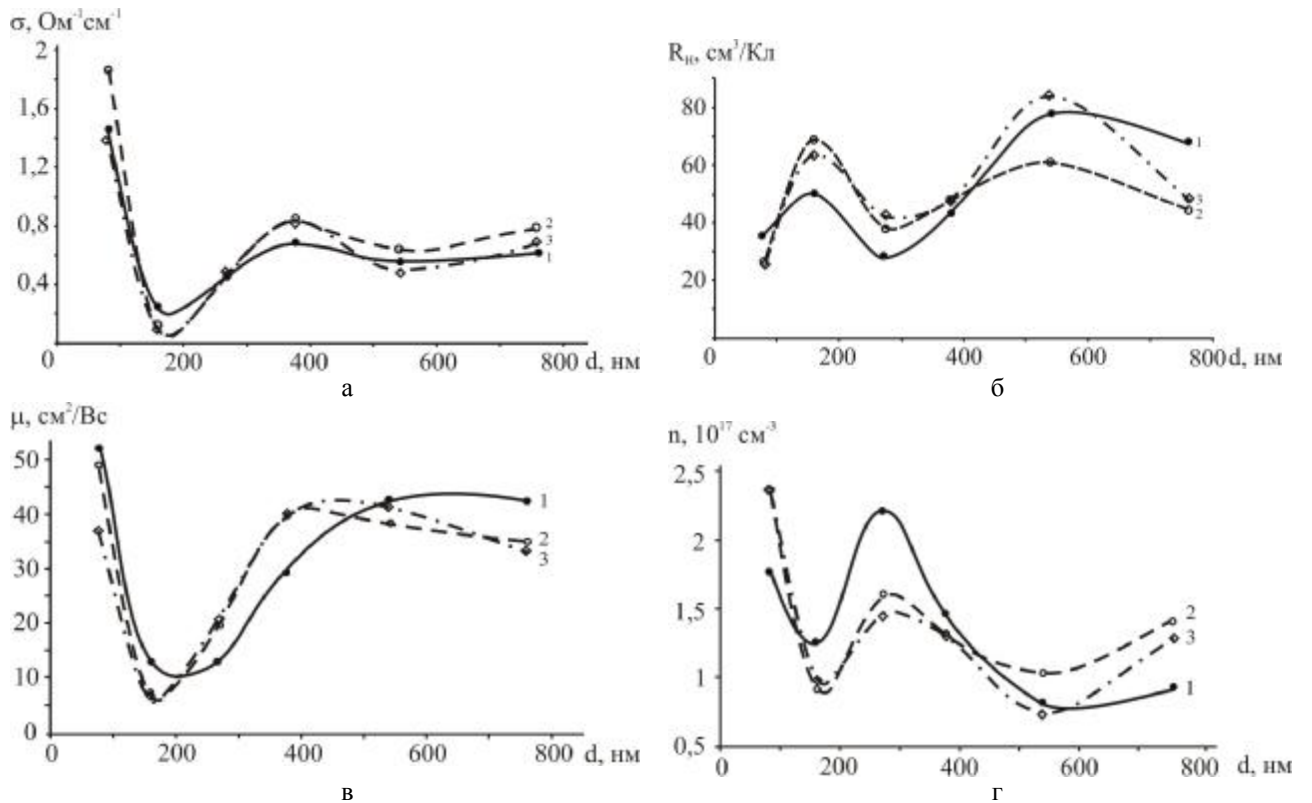


Рис. 5. Залежності: провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості μ (в) та концентрації носіїв n (г) від товщини d шару RbTe у наноструктури ПМ1/р-RbTe при кімнатній температурі для різного часу

У товщинних залежностях для рухливості носіїв видно один чіткий мінімум (рис. 5,в). Для свіжовирощених структур $x_{\min}=200$ нм, $x_{\max}=640$ нм (рис. 5,в. – крива 1). Для двох інших – ці величини приблизно рівні: $x_{\min}=170$ нм, $x_{\max}=450$ нм (рис. 5,в. – криві 2, 3) відповідно.

Для концентрації носіїв виявлено два мінімуми і один максимум: для свіжовирощених структур $x_{\min1}=160$ нм, $x_{\min2}=570$ нм, $x_{\max}=270$ нм (рис. 5,г. – крива 1); для двох інших – $x_{\min1}=170$ нм, $x_{\min2}=540$ нм, $x_{\max}=280$ нм (рис. 5,г. – криві 2, 3).

Оскільки різка зміна в концентрації основного типу носія має місце на початкових етапах експозиції на повітрі [13], то при тривалій витримці ми не фіксуємо видимого відносного зміщення екстремумів товщинних залежностей наноструктур PbTe на поліаміді (рис. 5).

Аналогічні результати отримані і для наноструктури, сформованої осадженням у вакуумі пари телуриду олова на сколах(0001) слюди-мусковіт типу СТА/р-SnTe (рис. 6).

Зауважимо, що за умови сильного виродження носіїв (концентрація дірок у р-SnTe складає $\sim 10^{21}$ см⁻³) має місце достатньо чітко вироджений осциляційний характер зміни електричних властивостей із товщиною (рис. 6, а-г).

VI. Наноструктури n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe

Структури n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe були отримані тепловим випаровуванням у вакуумі на сколах (001)

кристалів KCl, нагрітих до $T_{II} = (520 \pm 10)$ К. Товщина нижніх і верхніх шарів PbTe зберігалась постійною ($d_{PbTe}^1 \approx 40$ нм і $d_{PbTe}^2 \approx 10$ нм), а товщина шару SnTe змінювалася в межах $d_{SnTe} = (0,5 - 6,0)$ нм. Вся структура була покрита шаром EuS товщиною (15-25) нм, щоб захистити їх від окислення [12].

Наночар SnTe, знаходиться між двома бар'єрами, якими є плівки n-PbTe, що забезпечують квантову яму, в межах якої дірки ефективно обмежені в напрямі нормалі до площини тонкої структури. Згідно отриманих результатів (рис. 7), видно, що товщинні залежності електричних параметрів гетероструктури є виразно немонотонними у діапазоні $d_{SnTe} = (2,8 \pm 0,2)$ нм: мають максимуми, які відповідають товщині $d_{SnTe} = (1,8 \pm 0,2)$ нм, і при товщині $d_{SnTe} = (4,7 \pm 0,2)$ нм мають мінімуми.

У діапазоні $d_{SnTe} = (0,5 - 1,8)$ нм, при збільшенні d_{SnTe} , спостерігається зменшення рухливості носіїв заряду μ і абсолютні значення R_H мають від'ємний знак. При товщині $d_{SnTe} \approx 1,8$ нм спостерігається зміна знаку домінуючого заряду від n до p. Хоча в гетероструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe як носії заряду в шарі SnTe, так і носії заряду в бар'єрних шарах дають свій внесок в електричну провідність, 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

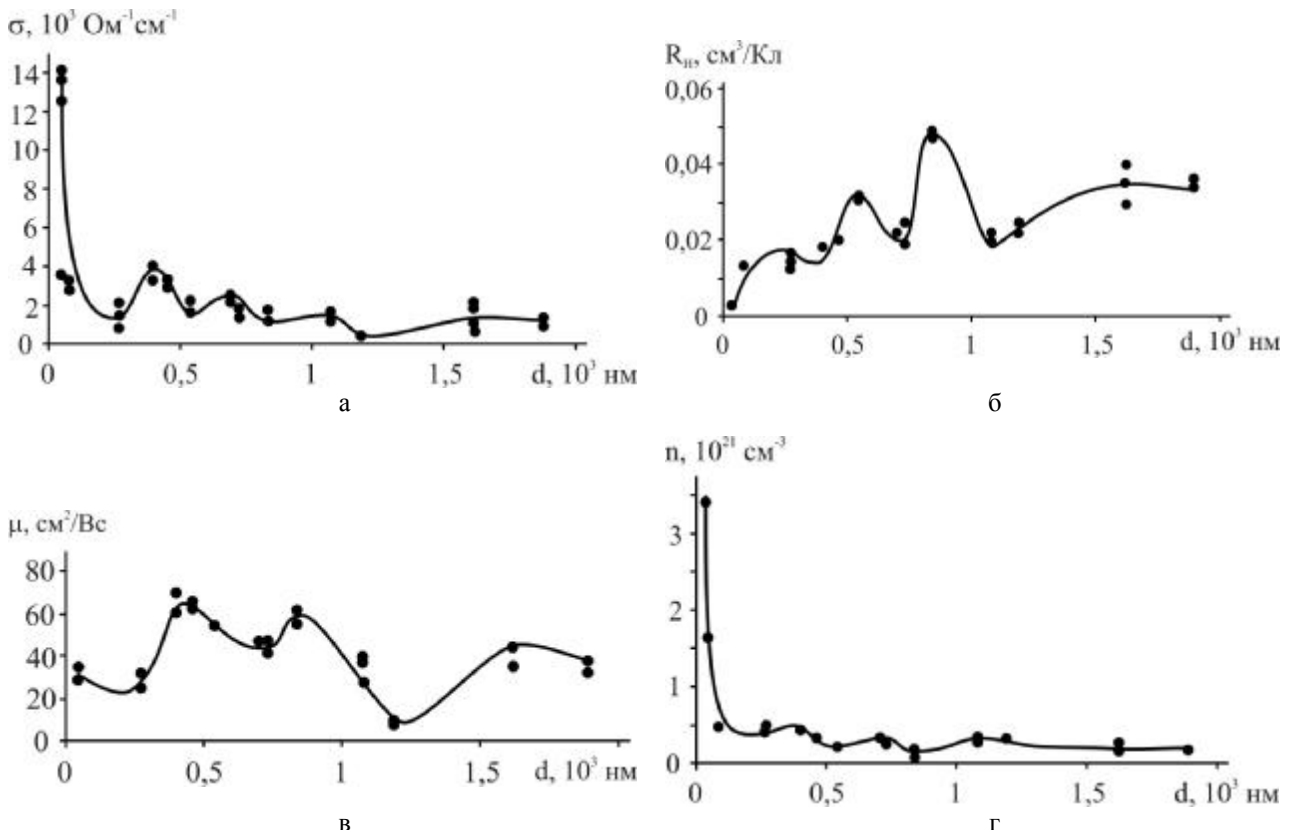


Рис. 6. Залежності: провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості μ (в) та концентрації носіїв n (г) від товщини d шару PbTe у наноструктурах СТА/SnTe при кімнатній температурі.

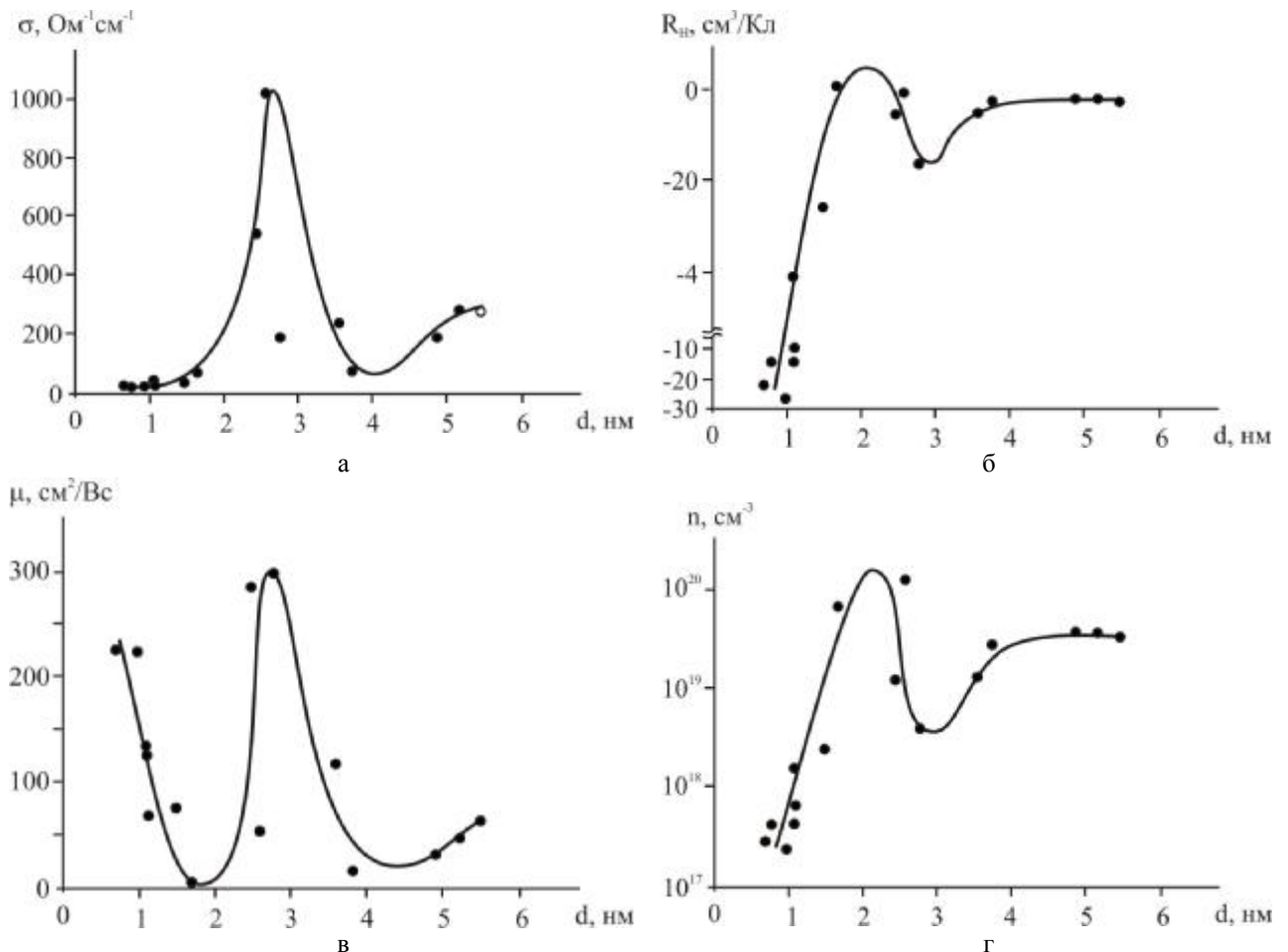


Рис. 7. Залежності: провідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), рухливості μ (в) та концентрації носіїв n (г) від товщини d наноплівки p -SnTe у структурі n -PbTe/ p -SnTe/ n -PbTe при кімнатній температурі [11].

збільшенням d_{SnTe} вклад носіїв заряду p -типа стає істотнішим і приводить до зменшення абсолютних значень R_H та подальшої інверсії знаку домінуючого носія заряду. Поблизу товщини $d_{\text{SnTe}} \approx 1,8$ нм знак домінуючого носія заряду змінюється назад на негативний при зростанні μ і R_H поки вони не досягнуть своїх максимальних значень при товщині $d_{\text{SnTe}} \approx 2,8$ нм. Потім μ , R_H зменшуються при $d_{\text{SnTe}} \approx 4,8$ нм. За більших значень товщини d_{SnTe} μ зростає, а R_H практично не міняється (рис. 7, б, в).

Відомо, що валентна зона в SnTe, містить підрівні легких і важких дірок. Природно запропонувати, що КРЕ пов'язаний з обмеженнями для легких дірок, які формують вироджений газ (це було б малоймовірним для важких дірок), ефективна маса яких є менша. Зауважимо, що ефективна маса легких дірок є функцією концентрації. Так, у діапазоні концентрацій носіїв заряду $p = (2-8) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (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 $\frac{3}{m_s^*} = \frac{2}{m_l^*} + \frac{1}{m_i^*}$, яке є правильне для еліпсоїдного рівня, можна оцінити поперечну ефективну масу: $m_i^* = (0,12 \pm 0,02)m_0$. Згідно з даними різних авторів [14-] для вищевказаного

діапазону концентрацій дірок енергія Фермі становить $\epsilon_F = (0,3-0,4)$ еВ. Підставляючи значення величин m_i і ϵ_F в рівняння (5), ми отримуємо, що $\Delta d_T = (3 \pm 0,4)$ нм. Якщо припустити, що середня відстань між мінімумами $\Delta d_c = (2,9 \pm 0,3)$ нм, які спостерігаються в залежностях $\mu(d)$, $R_H(d)$, відповідає періоду осциляцій, тоді теоретично розрахований період осциляцій Δd_T і його експериментальне значення Δd_c знаходяться в добрій узгодженості.

VII. Дискусія

Згідно отриманих даних експерименту (рис. 1-рис. 7) товщинні залежності електричних параметрів наноструктур мають явно виражений осциляційний характер. Природно припустити, що така їх поведінка обумовлена розмірними ефектами у квантовій ямі (КЯ), утвореній потенціальними бар'єрами на межах сендвіч структури, чи окисного шару на поверхні нанокристалітів p -PbTe, p -SnTe у випадку осадження на ПМ-1 чи СТА відповідно.

З метою перевірки адекватності описаної моделі квантової ями, автори робіт [3,4,12] для наноструктур на основі сполук IV-VI, за відомою енергією Фермі ϵ_F для монокристалів, пропонують визначати

теоретичне значення періодів осциляцій (Δd_r) використовуючи співвідношення (5). При цьому суттєві розбіжності у величинах визначених на експерименті Δd_e і розрахованих теоретично Δd_r пов'язують із значною спрощеністю моделі КЯ та не зовсім коректними підходами [17, 18]. Зокрема, модель не бере до уваги присутність домішок і інших дефектів, як на поверхні, так і в об'ємі. Звичайно, така модель може використовуватися тільки для приблизних оцінок, не беручи до уваги факт, що енергетичні рівні в халькогенідах свинцю і олова є анізотропні, з еліпсоїдними поверхнями сталих енергій, що мають дві компоненти ефективної маси (поздовжню і поперечну) і непараболічну залежність енергій носіїв заряду для квазіімпульсу при достатньо високій енергії. Окрім того, модель нескінченно глибокої потенціальної ями не бере до уваги специфічну шарову структуру і неідентичність бар'єрів на поверхнях розділу. Також, обчислюючи період осциляцій використовували величину рівня Фермі і значення тензора ефективної маси для масивного зразка.

Необхідно відзначити і те, що відмінність між значеннями експериментальних і теоретичних розрахунків періоду осциляцій пов'язана з фактом, що вимірювання здійснювалися при кімнатній температурі. Осциляційна поведінка залежностей від товщини різних кінетичних параметрів може більш яскраво спостерігатися тільки в достатньо низькотемпературному діапазоні і при достатньо високій рухливості носіїв заряду. Проте, видно, що КРЕ спостерігаються навіть, коли ці умови не виконуються, хоча його прояв, можливо, не такий чіткий, як при низьких температурах і деякі осциляції зникають, що приводить до похибки при визначенні їх періоду. Слід також відмітити, що шороховатість поверхонь плівки і дифузне розсіювання носіїв заряду від поверхні плівки зазвичай перешкоджають спостереженню КРЕ і можуть приводити до зміни в періоді коливальності, до відхилення періоду від $I_F/2$ і, навіть, до зникнення осциляцій [13].

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 технологічними факторами вирощування. Тому для бар'єрних наноструктур більш оправдано буде робити оцінку їх енергетичних характеристик за значеннями періодів осциляцій (Δd_e) кінетичних параметрів, визначених на експерименті (рис. 1-рис. 7). У таблиці наведено значення енергій Фермі для ряду досліджуваних наноструктур, визначені підстановкою експериментальних значення періодів осциляцій (Δd_e) у вираз (6). Зауважимо, що вони суттєво відрізняються від величини енергій Фермі для масивних монокристалів. Це 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. 4). 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.

Зауважимо, що при аналізі d-залежностей кінетичних параметрів наноструктур, слід врахувати процеси самовпорядкування, які визначатимуть їх максимуми [13, 19].

Тепер, що стосується наноструктури n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe, то слід відзначити, що чітку немонотонну поведінку не можна пояснити в межах тришарової – сандвіч моделі. Вона добре зрозуміла за умови квантування газу дірок в квантовій ямі p-SnTe, між бар'єрами n-PbTe. Експериментальне значення періоду осциляцій і положення екстремуму точок знаходиться в хорошій відповідності 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.

Крім того, можна припустити, що розмірне квантування, яке супроводжує електронні процеси,

Таблиця

Значення періоду осциляцій (Δd), ефективної маси (m_z^*) та порахованої 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

може впливати на підсистему решітки, стабілізуючи структуру по критичних значеннях товщини d , що задовольняє умови квантування.

Робота виконується в рамках наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0109U001414; 0109U004505) та НАН України («Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій», договір № 13/10-Н).

Висновки

1. Встановлено що у наноструктурах на основі сполук IV-VI мають місце квантоворозмірні ефекти які зумовлюють осциляційний характер зміни кінетичних параметрів.
2. За експериментально визначеним періодом осциляцій кінетичних параметрів розраховано енергетичні характеристики квантових ям у наноструктурах на основі халькогенідів свинцю та телуриду олова.
3. Зроблено припущення, що квантово-розмірні ефекти у наноструктурах на основі сполук IV-VI пов'язані із топологічними особливостями наноутворень та процесами їх самовпорядкування при рості.

Остафійчук Б.К – лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, доктор фізико-математичних наук, професор, заслужений працівник науки і техніки України, член-кореспондент НАН України, ректор;

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

Шпак А.П. – двічі лауреат Державних премій України в галузі науки і техніки, заслужений діяч науки і техніки України, академік НАН України, директор.

- [1] А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, О.О. Коротченков, С.Ю. Смик. *Квантові низько розмірні системи*. Акад. книга. К. 310 с. (2003).
- [2] Z.V. Stasyuk, Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films / Stasyuk Z.V. // *Journ. Phys. Studies.*, **3**(1): 7696–7703.(1999).
- [3] E. I. Rogacheva, T. V. Tavrina, O. N. Nashchekina, S. N. Grigorov, and K. A. Nasedkin, Quantum size effects in PbSe quantum wells // *Applied Physics Letters*, **80**(15): 2690-2692. (2002).
- [4] E I Rogacheva, O N Nashchekina, S N Grigorov, M S Dresselhaus, S B Cronin Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells // *Institute of Physics Publishing. Nanotechnology.*, **14**: 53–59. (2003).
- [5] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Croninaaab Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films // *Thin Solid Films*. 423, pp. 115–118 (2003).
- [6] Ю.Ф. Комник *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты*. М: Атомиздат, 264 с. (1979)
- [7] N.Trivedi, N.W. Ashcroft Quantum size effects in transport properties of metallic films // *Phys. Rev. B* **38**, pp. 12298–12309 (1988).
- [8] G. Fishman, D. Calecki Influence of surface roughness on the conductivity of metallic and semiconducting quasi-two-dimensional structures // *Phys. Rev. B* **43**, pp. 11581–11585 (1991).
- [9] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov *Semiconducting Lead Chalcogenides*. (New York: Plenum) pp 156-227 (1970).
- [10] Ю.В. Гуляев, В.Н. Луцкий Физика низкоразмерных систем // *Успехи физических наук*. 173(12), (2003)
- [11] А.Я Шик, Г.Б. Бакуева, С.Ф. Мусихин *Физика наноразмерных систем*. Санкт-Петербург: Наука. (2001) 160 с.
- [12] E. I. Rogacheva, O. N. Nashchekina, A. V. Meriuts, and S. G. Lyubchenko M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus Quantum size effects in n-PbTe/ p-SnTe/ n-PbTe heterostructures // *Applied Physics Letters*. **86**, P. 063103 (2005).
- [13] Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.В. Бачук, Л.Т. Харун, Ю.В. Лисюк Термoeлектричні властивості тонких плівок РbТe при витримці на повітрі // *Фізика і хімія твердого тіла*. **11**(3), сс. 598-603 (2010)
- [14] G. Nimtz and B. Schlicht, in *Narrow Gap Semiconductors*, edited by G.Hohler, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 98 springer, Berlin, 1983, p. 1.
- [15] R. Tsu, W.E. Howard, L. Esaki Optical and Electrical Properties and Band Structure of GeTe and SnTe // *Phys. Rev.* **172**, pp. 779–788 (1968).
- [16] R. F. Bis, J. R. Dixon Electric-Susceptibility Mass of Free Holes in SnTe // *Phys. Rev. B* **2**, pp. 1004–1012 (1970).
- [17] A J. Knabchen // *Phys.: Condens. Matter.* **7**, p. 5209 (1995).
- [18] A. Gold // *Solid State Commun.* **60**, p. 531 (1986).
- [19] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Y. Sipatov, V.V. Volobuev, M.S. Dresselhaus Percolation transition of thermoelectric properties in PbTe thin films // *Appl. Phys. Lett.* **78**, p. 3238 (2001).

Б.К. Остафійчук, Д.М. Фреїк, А.П. Шпак

B.K. Ostafiychuk, D.M. Freik, A.P. Shpak

**Quantum-Size Effects and Kinetic Parameters of Oscillations in
Semiconductor Nanostructures**
(*Review*)

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

An overview of works devoted to studying the peculiarities of behavior of thickness dependence of kinetic parameters of nanostructures based on semiconductors IV-VI. The observed oscillating behavior is explained by dimensional quantization energy spectrum of electrons in the direction normal to the surface topology of nanostructures and nanocrystals. In case of quantum wells with infinitely high walls of determined energy of the investigated nanoscale heterostructures.