

Д.М. Фреїк¹, Л.Т. Харун¹, А.М. Добровольська²

Квантово-розмірні ефекти у конденсованих системах. Науково-історичні аспекти (Огляд)

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

²Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76090, Україна

Зроблено огляд робіт, присвячених квантовим розмірним ефектам у матеріалах пониженої розмірності, зокрема: металах, напівметалах та напівпровідниках.

Ключові слова: квантово-розмірні ефекти, осциляції, період коливань, плівки, наноструктури, квантові ями, бар'єри нескінченної та скінченної висоти.

Стаття поступила до редакції 07.09.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Зміст

Вступ

1. Квантово-розмірні ефекти у металічних плівках

2. Квантово-розмірні ефекти у напівметалічних плівках

3. Квантово-розмірні ефекти у напівпровідникових плівках і наноструктурах

Висновки

Література

Вступ

Значна увага до вивчення фізичних явищ у тонких плівках зумовлена як широкими перспективами практичного використання плівок у мікроелектроніці, техніці надвисоких частот, оптоелектроніці та інших галузях новітньої техніки, так і можливістю отримання важливої інформації, необхідної для розв'язання окремих фундаментальних проблем фізики твердого тіла та фізики поверхні.

Завдяки суттєвому прогресу фізики і можливості досягнення надвисокого вакууму, починаючи з другої половини ХХ-го століття, стало можливим проведення досліджень у добрих вакуумних умовах, що дозволило отримувати достатньо чисті зразки з наперед заданими структурою і фізичними характеристиками.

Внаслідок того, що властивості плівок суттєво залежать від перебігу процесів на їх поверхні, тонкі плівки виявились зручними об'єктами для експериментального дослідження механізмів утворення конденсованого стану речовини, для вивчення зонної енергетичної структури твердих тіл та їх поверхні, механізмів переносу заряду в приповерхневих ділянках твердого тіла, для

вияснення природи адсорбційного зв'язку, вивчення проблем каталізу і розв'язання інших питань.

Властивості тонких шарів, звичайно, відрізняються від властивостей масивного матеріалу внаслідок можливих відмінностей у структурі та внаслідок обмеження розмірів у одному з напрямків. Обмеження розмірів у плівках і наноструктурах призводить до появи ряду фізичних ефектів, які в масивних зразках слабо виражені або взагалі не спостерігаються. Дані явища називаються розмірними і, звичайно, вивчаються в процесі зміни товщини матеріалів пониженої розмірності.

Найбільш кардинально перебудовою властивостей відрізняються квантово-розмірні структури, в котрих вільні носії заряду обмежені в одному (тонкі плівки, наноструктури), двох (квантові дроти) або в усіх трьох (квантові точки та їх системи) напрямках в області, розміри якої співмірні з довжиною хвилі де Бройля для вільних носіїв заряду. При цьому вступають у силу закони квантової механіки і відбуваються зміни в найбільш фундаментальній характеристиці електронної системи – енергетичному спектрі.

Квантовий розмірний ефект (КРЕ) – це один із небагатьох прикладів прояву квантово-механічних закономірностей, які властиві мікросвіту, у

властивостях об'єкта макроскопічного розміру. Згідно з принципами квантової механіки стан квазічастинок у потенціальній ямі визначається дискретними значеннями енергії. Якщо розміри кристалу співмірні з довжиною хвилі де Бройля λ_D для електронів провідності, то електронні стани являються квантованими. В типовому металі довжина хвилі де Бройля λ_D має той самий порядок, що й міжатомна відстань ($\leq 10\text{Å}$) і при макроскопічних розмірах кристалу (з урахуванням концентрації електронів провідності $\sim 10^{23}\text{см}^{-3}$) електронні стани зливаються у неперервний спектр. Та при більшій величині довжини хвилі де Бройля λ_D , наприклад, у напівметалах і напівпровідниках, з'являється можливість спостереження квантування електронного спектру. В тонких плівках напівметалів і напівпровідників це відбувається при товщинах $\sim 10^2\text{-}10^3\text{Å}$.

Квантовий розмірний ефект у тонких плівках обумовлений тим, що поперечний рух електронів є квантованим: проекція квазіімпульсу на напрямок малого розміру d (по осі z) може приймати лише дискретний набір значень: $|p_z| = (\pi\hbar/d)n$, $n=1,2,3,\dots$. Це просте співвідношення є справедливим для квазічастинок із квадратичним законом дисперсії в прямокутній нескінченно високій потенціальній ямі, але воно достатнє для розуміння фізичної природи ефекту. Розмірне квантування квазіімпульсу призводить до перебудови спектру і виникнення "двовимірних" підзон, в яких енергія електронів визначається компонентами квазіімпульсу, що паралельні до поверхні плівки, і квантовим числом n . Квазидискретний характер спектру призводить до стрибків у густині станів при значеннях енергії, які відповідають мінімальним енергіям у підзонах. З іншого боку, при збільшенні товщини плівки при певних значеннях d_n змінюється число підзон у межах енергії Фермі ϵ_F . Поява нових підзон відбувається в околі точок перетину екстремальної хорди P_z^{extr} з поверхнею Фермі. Внаслідок цього термодинамічні і кінетичні характеристики осцилюють із періодом $\Delta d = 2\pi\hbar/P_z^{\text{extr}}$.

Усі теоретичні роботи, що згадані в даній статті розглядають, як правило, ідеалізовану модель монокристалічної плівки з дзеркальними гладкими поверхнями. Проте наперед слід відмітити, що наявність дефектів у об'ємі плівки призводить до зменшення амплітуди квантово-розмірних осциляцій опору [1]. Поверхневі неоднорідності також мають вплив на густину станів квазічастинок у розмірно-квантованій і класичній плівках [2]. При умовах квантування, розсіювання поверхнею призводить до згладжування скачків густини станів [2] і забезпечує наявність не нульового залишкового опору навіть за відсутності якого-небудь об'ємного механізму розсіювання [3]. Також відбувається зміна характеру розсіювання електронів на фонах у квантованій плівці, яка пов'язана з наявністю поверхні [4]. Шороховатості поверхні плівки призводять до виникнення в розмірно-квантованому електронному спектрі локалізованих станів електронів, розміщених нижче мінімальної енергії в першій підзоні [4]. В

результаті взаємодії електронів із домішками при розмірному квантуванні залежність електропровідності від товщини досить ускладнюється, хоча зберігає осцилюючий характер [5].

Для експериментального спостереження розмірного квантування умови експерименту і матеріал плівки мають задовільняти відповідним вимогам.

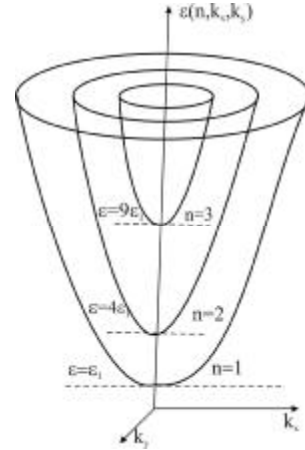


Рис. 1. Частково квантований спектр носіїв струму в тонкій плівці [6].

Найперше, слід відмітити, що спектр носіїв у плівці, як видно з рис.1, складається з зон, які перекриваються. Коли носії струму займають велику кількість цих зон, що перекриваються, то квантування спектру не повинно відігравати суттєвої ролі. Розмірне квантування може проявлятися тільки в тому випадку, коли середня енергія електрона провідності $\bar{\epsilon}$ має той самий порядок, що й характерна енергія квантування ϵ_1 (відмінною особливістю спектру в плівці є наявність скінченної мінімальної енергії ϵ_1 [6,7]:

$$\epsilon_1 \equiv \epsilon(n=1, k_x=k_y=0) = \frac{\hbar^2 p^2}{2m_{\perp} d^2}, \quad (1.1)$$

де n – розмірне квантове число, $n = 1,2,3,\dots$; m_{\perp} – ефективна маса носіїв струму в напрямку перпендикулярному до руху; d – товщина плівки.) Тобто носії повинні займати невелику кількість підзон (під терміном "підзона" в даному випадку слід розуміти ті значення, яких набуває енергія ϵ , при даному значенні квантового числа n .) Отже, необхідною умовою прояву КРЕ є:

$$\bar{\epsilon} \approx \frac{\hbar^2 p^2}{2m_{\perp} d^2} \text{ або } d \approx \frac{p\hbar}{\sqrt{2m_{\perp}\bar{\epsilon}}} \approx l_D, \quad (1.2)$$

де λ_D – довжина хвилі де Бройля. Також в умові (1.2) для виродженого електронного газу $\bar{\epsilon}$ має той самий порядок, що й гранична енергія Фермі ζ_F , а для неvirодженого $\bar{\epsilon} \approx k_0 T$. Таким чином для прояву розмірного квантування товщина плівки має бути співмірною з довжиною хвилі де Бройля λ_D для носіїв. Із (1.2) видно, що для прояву КРЕ при реальних товщинах вимагається мала ефективна маса, невелике заповнення спектру або низькі

температури. Розрахунки за формулою (1.2) дають нереальні товщини для металічних і реальні – для напівпровідникових і напівметалічних плівок.

Друга умова накладає обмеження на процес розсіювання носіїв струму. Через розсіювання, квазидискретний спектр у плівці частково розмивається на величину \hbar/τ , де τ – час релаксації. Для того, щоб дискретність спектру збереглася, необхідне виконання умови:

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll e(n+1) - e(n), \quad \frac{\hbar}{\tau} \ll e_1(2n+1), \quad (1.3)$$

де до останнього виразу легко дійти, згадавши, що $\varepsilon = \varepsilon_n = \varepsilon_1 n^2$, отже, $\varepsilon(n+1) - \varepsilon(n) = \varepsilon_1(n+1)^2 - \varepsilon_1 n^2 = \varepsilon_1(n^2 + 2n + 1) - \varepsilon_1 n^2 = \varepsilon_1(2n+1)$.

Ще, враховуючи формулу (1.1), вираз (1.3) можна записати у вигляді:

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll (2n+1) \frac{\hbar^2 p}{2m_{\perp} d^2}. \quad (1.3^*)$$

Оскільки час релаксації τ прямо пропорційно пов'язаний з іншою важливою характеристикою носіїв, а саме, з їх рухливістю $\mu = e\tau/m$, то вираз (1.3) можна переписати так:

$$\frac{\hbar e}{m m_{\perp}} \ll e(n+1) - e(n). \quad (1.3^{**})$$

Ця умова існування квазидискретного спектру в плівці являється найбільш строгою, яка виконується тільки в досить досконалих і чистих плівках, де носії мають велику довжину вільного пробігу. Для виконання умови (1.3) вимагаються достатньо високі рухливості носіїв струму [6], що задовольняють (при невеликих концентраціях n) умові

$$m \gg \frac{ed^2}{p\hbar}. \quad (1.4)$$

Крім вище вказаних двох умов слід відмітити, що для спостереження КРЕ плівка має бути досить однорідною по товщині так, щоб зміна положення розмірних рівнів у різних її частинах внаслідок випадкового розкиду товщини була значно меншою за відстань між ними. Для цього відносний розкид товщини [6] має задовольняти умові:

$$\frac{|\Delta d|}{d} \ll \frac{2n+1}{2n^2}. \quad (1.5)$$

де n – номер підзони. При відносно великих n , як видно з (1.5), розкид товщини $|\Delta d|$ має бути менший за d/n , щоб плівкові підзони різних ділянок не перекривались.

Однорідність плівки по товщині необхідна і для того, щоб розсіювання носіїв від поверхні було дзеркальним. Тобто таким, коли проекція квазіімпульсу $\hbar|k_z|$ (ми розглядаємо плівку, що обмежена по осі z , вільний рух носіїв здійснюється по осі (x,y) , тому маємо двовимірний \mathbf{k} - простір (k_x, k_y) , в якому рух електрона є неперервний, а по третьому напрямку (k_z) рух або заборонений ($n=1$) або обмежений) при відбитті від поверхні плівки не змінюється. Для цього розмір неоднорідності $|\Delta d|$ має бути менший за довжину хвилі де Бройля для носіїв

струму [6]:

$$|\Delta d| \ll l_D. \quad (1.6)$$

Для спостереження осциляційних КРЕ, носії струму в плівці мають бути вироджені $k_0 T \ll \zeta_F$ [6,7], крім того вимагається, щоб розмиття фермієвського розподілу (границя Фермі) було значно меншим за відстань між сусідніми підзонами [6,7], тобто

$$k_0 T \ll (2n+1)e_1 < z_F. \quad (1.7)$$

Остання нерівність у (1.7) необхідна для того, щоб під рівнем Фермі знаходилось хоча б декілька плівкових підзон. Тільки в цьому випадку можна спостерігати осциляційні КРЕ [6,7].

Отже, для реалізації КРЕ потрібні матеріали з незначною ефективною масою носіїв, із малим заповненням (рівнем Фермі), з високою рухливістю, та дзеркальним поверхневим розсіюванням (однорідні по товщині плівки), а експерименти необхідно проводити за низьких температур (1.7). Цим умовам досить добре задовольняють напівметалічні та напівпровідникові плівки.

У даній роботі здійснено опис основних теоретичних та експериментальних робіт, що відносяться до квантово-розмірних ефектів у тонких плівках металів, напівметалів і напівпровідникових наноструктур, дотримуючись історичної хронології.

I. Квантово-розмірні ефекти у металічних плівках

Вперше ідея розмірного квантування була застосована Фреліхом у 1937 році [8], при обчисленні електронної теплоємності металічних плівок.

Теорія квантово-розмірного ефекту вперше була розроблена в роботах І.М. Ліфшица та його співробітників [9-12] (перша з робіт датована 1953 роком), де досліджені осциляції термодинамічних величин сильно виродженого електронного газу в обмежених металічних зразках. Про деякі ефекти, обумовлені дискретністю енергетичного спектру електрона в тонких плівках описали в роботі [13] Б.А. Тавгер та В.Я. Деміховський у 1963 році. Зокрема, в статті розглянуто явище парамагнетизму в тонких металічних плівках.

У період появи робіт [9-11], отримані в них результати розглядалися, як суцільно теоретичні, бо експериментальне підтвердження прояву КРЕ було зроблено більше як через десять років, після появи роботи [9].

У 1968 році Ю.Ф. Комнік та Є.І. Бухштаб [14], застосовуючи метод зразків змінної товщини, спостерігали квантові розмірні ефекти в тонких плівках олова. Залежності опору від товщини плівки $R(d)$ із кроком 1-2 Å в інтервалі товщин 200-270 Å описуються складною осцилюючою кривою, гармонічний аналіз якої виявив три гармоніки з періодами 19, 10 і 8 Å. Відповідні значення P_z^{extr} узгоджуються з параметрами малих груп носіїв у спектрі S_n [15,16].

Олово, як відомо, належить до нормальних металів, тому на перший погляд, здається, що ці ефекти мають тут тільки теоретичний інтерес, бо електрони в металах поряд із малою довжиною хвилі де Бройля характеризуються також малим коефіцієнтом дзеркальності відбиття від поверхні. Автори роботи [14] намагались виявити ефект Блатта-Томпсона у плівках олова, який полягав у тому, що при зміні товщини плівки повинні осцилювати з затухаючою амплітудою критична температура і надпровідна щілина. Ефект теоретично обумовлений немонотонною залежністю густини станів від товщини плівки. Період осциляцій, як і в попередніх випадках мав дорівнювати півхвилі де Бройля. Конденсація плівок проводилась у вакуумі $\sim 133,322 \cdot 10^{-6}$ Па на скляну підкладку при температурі 200 К. Охолодження підкладки було з метою зменшення критичної товщини, що звичайно ж зумовило погіршення структури плівок. За результатами експерименту (рис.2), період осциляцій критичної температури узгоджується з припущеннями Блатта і Томпсона. Мала ж величина амплітуди спостережуваних осциляцій пояснена структурною недосконалістю плівок і малою часткою дзеркально відбитих електронів в олові. Проте, як відзначили автори, хід монотонної складової залежності $T_c(L)$ визначається в значній мірі іншими

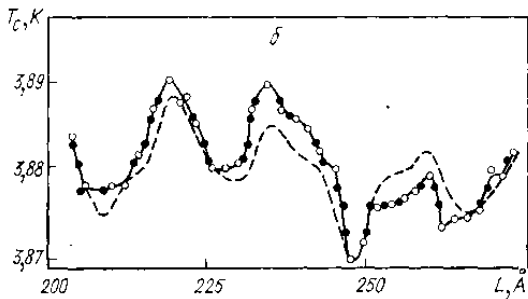


Рис. 2. Залежність критичної температури T_c від товщини $L(\text{Å})$ плівок олова: \circ – точки, отримані інтерполяцією температури; \bullet – точки, отримані інтерполяцією товщини; пунктирна крива – теоретична крива [14,23].

причинами, а не розмірним квантовим ефектом.

Аналіз температурної зміни амплітуди квантово-розмірних осциляцій, яка також визначається параметрами спектру, показав, що в плівках Sn спостерігається нормальне, яке добре узгоджується з параметрами масивного металу, температурне затухання амплітуди. Це показано Ю.Ф. Комніком, Є.І. Бухштабом, Ю.В. Нікітіним, Ч. Сулковським у роботі [16] у 1972 році.

Олово є надпровідником, що дозволило перевірити вплив КРЕ на надпровідні властивості. Експериментально на протязі 1969-1972 рр. була

отримана серія кривих $R(d)$ із малим кроком по температурі в області критичної температури T_c олова [15,17]. Аналіз кривих дозволив установити осцилюючий характер залежності $T_c(d)$, причому період осциляцій є близький до значень, отриманих для залежності $R(d)$. Амплітуда осциляції складає $\sim 2,5\%$ від середньої величини T_c . Крім того, були виконані експерименти по визначенню залежності надпровідної щілини Δ від товщини плівок Sn [17]. На зразку змінної товщини були реалізовані 30 тунельних переходів, що відповідають зміні ефетивної товщини досліджуваної плівки з кроком $\sim 1\text{Å}$ і за допомогою тунельного ефекту отримана залежність $\Delta(d)$, яка являє собою осцилюючу криву з періодом $9,5\text{Å}$.

Поглинання електромагнітного випромінювання при переході електронів між рівнями розмірного квантування в плівках розглядалось у багатьох роботах, серед них [18-21]. Поглинання фотонів, яке супроводжується між підзонними переходами електронів, повинно мати резонансний характер, отже, залежність коефіцієнта поглинання монохроматичного світла від товщини плівки повинна бути осцилюючою. Крім того, можливі резонансні піки поглинання світла в плівці певної товщини при зміні довжини хвилі випромінювання. Н.С. Ритова розглянула в своїй роботі [18] у 1966 році

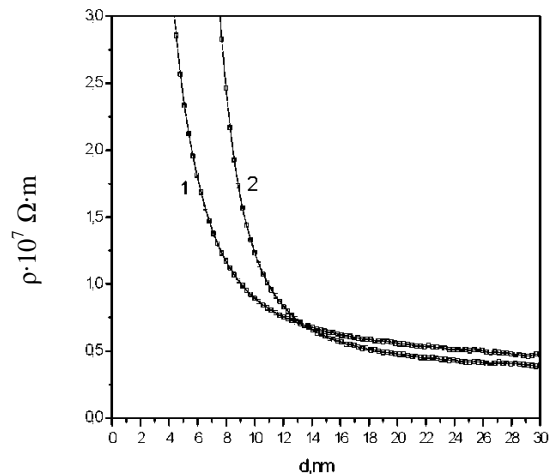


Рис. 3. Розмірні залежності питомого опору ρ плівок міді нанесених на чисте скло, що покриті підшаром сурми (1), та на чисте скло (2)[33].

випадок, коли падаюче світло поляризоване по нормалі до плівки. В 1969 році А.Я. Шик у роботі [19] вказав, що в результаті того, що поперечна височастотна провідність розмірно-квантованої плівки є малою, то виникає різка анізотропія діелектричних властивостей плівки. Ним же, в роботі [20] у 1970 році показано, що при падінні хвилі, яка поляризована в площині плівки, в останній встановлюється неоднорідний розподіл струму і поля, що призводить до резонансного поглинання електромагнітної хвилі при певних частотах, які залежать від товщини. Звідси, за довільної

поляризації світла при зміні товщини плівки, повинні осцилювати оптичні коефіцієнти. Такі спостереження проведені для плівок алюмінію [22].

Н.С. Алексеевський та С.І. Веденєєв у роботі [22] в 1967 році досліджували прозорість плівок алюмінію від товщини. Їхні вимірювання в області температур рідкого гелію (4,2 К) показали наявність невеликих осциляцій прозорості плівки, як функції від товщини. При підвищенні температури до температури рідкого азоту, амплітуда коливань зменшилася і зникла цілком за кімнатної температури. Автори передбачали, що отримана немонотонна варіація прозорості від товщини, є наслідком квантування. Оцінивши число рівнів, які повинні міститися в інтервалі товщин від 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-6}$ см, вони визначили, що їх число складає $d_1/d_2 \approx 5$. Значення ефективної маси носіїв вчені обчислили, використовуючи модель потенціальної ями. Така оцінка призвела до величини $m^* = (0.1-0.3)m_0$. Оскільки ця модель має багато спрощень, обчислені значення ефективної маси автори розцінили як задовільні, особливо зважаючи на можливий вплив легких носіїв на спостережуваний ефект. Якщо немонотонна зміна прозорості дійсно є наслідком квантування, то зменшення в спостережуваних коливаннях при рості температури, можливо, відбувається внаслідок того, що зменшується довжина середнього вільного пробігу електронів.

Прояв квантово-розмірного ефекту в плівках алюмінію абсолютно вірогідний, насамперед, тому що відомо, що алюміній формує хорошу оптичну поверхню, здатну до створення дзеркального відбиття електронів, а також, тому що спіно-орбітальна взаємодія, яка зумовлює розмиття ефекту квантування, є в алюмінії дуже мала [22].

Однак виходячи із статті В.Г. Когана та В.З.Кресіна [21], яка датована 1969 роком, слід вважати, що в даному випадку осциляції пов'язані з міжзонними переходами, а не з розмірним квантуванням.

Котті у роботах [24-26] 1972-1975 років уточнив деякі питання теорії квантово-розмірного ефекту на моделі одновимірного кристалу обмежених розмірів, ввівши у розгляд реалістичну форму граничного потенціалу. При цьому власні значення енергії дещо зміщуються порівняно з випадком нескінченно високого прямокутного бар'єру.

Велика кількість теоретичних робіт присвячена властивостям квантованих плівок у магнітному полі. Г.А. Гогадзе та І.О. Кулик у 1969 році в роботі [27], розглядаючи плівку нормального металу, передбачили появу всплесків термодинамічного потенціалу при співпадинні рівнів Ландау за зміни поля і квазидискретних рівнів енергії, які обумовлені розмірним квантуванням.

Термодинамічні властивості металічних плівок у магнітному полі, яке орієнтоване паралельно до плівки, розглянув С.С. Недорезов у 1969 році в роботі [28]. Він показав, що при зміні магнітного поля виникають осциляції з періодом, який визначається зміщенням підзон на величину, що дорівнює відстані

між квазидискретними рівнями поблизу енергії Фермі. При переході до похилого чи до перпендикулярного напрямку поля, квазидискретні рівні стають щільнішими, і спектр стає дискретним, як автор показав того ж року в роботі [29]. Ці результати відносяться до випадку великого числа підзон та довільної анізотропної форми ізоенергетичних поверхонь.

Одна з можливостей вивчення квантового розмірного ефекту пов'язана з використанням тунельної спектроскопії. Г.А. Гогадзе та І.О. Кулик у 1965 році в роботі [30] показали, що тунельний струм із розмірно-квантованої металічної плівки є осцилюючою функцією зміщення, яка відображає особливості густини станів. Провідність тунельної системи при зміні товщини плівки, як показала Е.Т.Роговська [31] у 1973 році, монотонно змінюється, причому області швидкого і повільного спаду провідності чергуються між собою.

Розмірні залежності питомого опору плівок міді ($d \approx 4-30$ нм) досліджували львівські вчені Р.І. Бігун та З.В. Стасюк у роботі [33] в 2005 році. Проте, хоча при напilenні плівок використовувався дуже високий вакуум (10^{-7} Па), а виміри проводились при низьких температурах (78 К), експериментальні осциляції питомого опору не спостерігалися. Отримані d-залежності питомого опору автори описали з допомогою виразів квантової (яка передбачає існування осциляційних залежностей $\rho = \rho(d)$ з періодом d_0 , що дорівнює довжині хвилі де-Бройля електрона) та квазікласичної теорії явищ переносу заряду в зразках обмежених розмірів. Неспостережуваність осциляцій, вчені пояснюють наявністю неоднорідностей поверхні плівки, недостатньою чутливістю вимірювання її товщини та особливостями динаміки росту плівки. Розмірні залежності питомого опору ρ плівок міді, які одержані в роботі [33], наведені на рисунку 3.

Цікаві висновки щодо можливості прояву КРЕ в плівках золота зроблені авторами статті [32] у 2006 році. Вчені підмітили таке: 1) оскільки в плівках Au довжина хвилі де Бройля становить $\lambda_b \approx 0,5$ нм, то період прогнозованих осциляцій динамічних характеристик (особливо виражених у поглинанні) металевих плівок дорівнює $d_0 \approx \lambda_b / 2 = 0,25$ нм, отже, потрібний дуже чутливий метод для визначення товщини плівки, і 2) ультратонкі плівки повинні бути не острівцевими, а суцільними, що може забезпечити використання певних технологічних способів осадження або спеціальних так званих сурфактантних підкладок (наприклад, із підшаром Bi_2O_3 , Al, Ge та ін.).

У плівках металів прояв розмірного квантування повинен спостерігатись при товщинах шару менших за 4-5 нм, саме ці товщини є співмірні з довжиною хвилі де Бройля носіїв струму. Отримання однорідних суцільних шарів таких малих товщин є достатньо складною технологічною проблемою. Наявність на поверхні шару макроскопічних неоднорідностей може повністю погасити осциляції. Перспективними є досягнення можливостей

подолання впливу коагуляції при конденсації та зародженні шару металу з метою створення електрично суцільних шарів товщиною в декілька нанометрів.

II. Квантово-розмірні ефекти у напівметалічних плівках

До перших теоретичних робіт по квантово-розмірних ефектах в області напівметалічних плівок, відносяться наступні роботи.

В.Н. Луцкий [34] у 1965 році, на прикладі Ві показав можливість переходу напівметалу в діелектрик, при реалізації умов розмірного квантування спектру носіїв струму. Також, на прикладі Ві, в роботі вказано на деякі особливості оптичного поглинання напівметалічних плівок в області переходу напівметал-діелектрик.

В.Б. Сандомирський у 1967 році в роботі [35] розвинув теорію квантового розмірного ефекту на прикладі ізотропного напівметалу. Він припустив, що розсіювання відбувається на δ -подібному потенціалі центрів розсіювання. Час релаксації виявився зубчато-подібною функцією від товщини, що й визначає осциляції кінетичних параметрів.

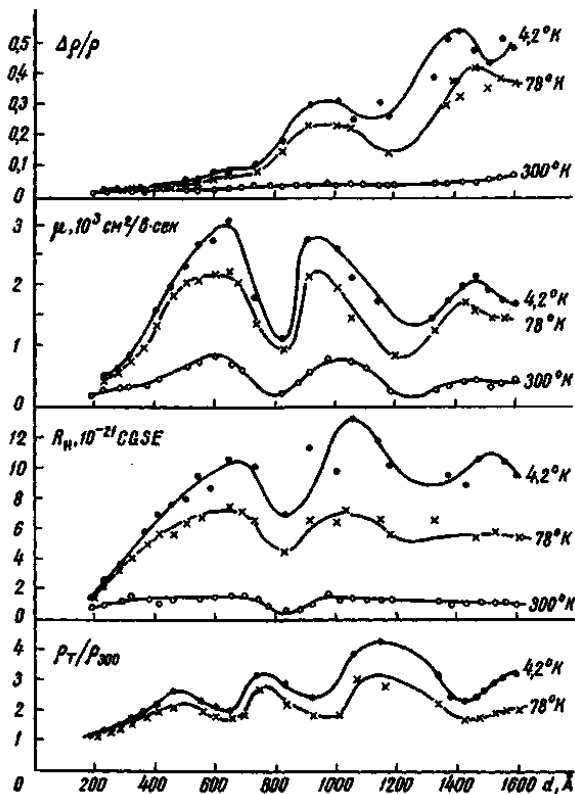


Рис. 4. Залежність відносного опору ρ_T/ρ_{300} , коефіцієнта Холла R_H , рухливості носіїв заряду μ і магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ від товщини плівок вісмуту за температури 300, 78 і 4,2 К [42].

Кінетичні властивості розмірно-квантованих плівок у магнітних полях розглядалися у багатьох роботах [36-41] у 1968-1972 роках. Автори

передбачали появу осциляцій у перпендикулярному магнітному полі, які пов'язані з квантово-розмірними підзонами.

Вперше розмірне квантування спостерігалось саме у напівметалічних зразках. До цих експериментальних праць належать роботи Ю.Ф.Огріна, В.Н. Луцкого, М.І. Єлінсона, Д.Н.Корнеєва [42-43] в 1966 році.

Роботу [42] В.Н. Луцкий зі співробітниками згодом доповнили роботою [44] (1967р.). Метою останньої було проведення детального дослідження властивостей плівок вісмуту в широкому інтервалі товщин, для підтвердження запропонованого трактування спостережуваних осциляцій розмірним квантуванням.

В статті [42] авторами досліджена залежність опору, коефіцієнта Холла і магнітоопору від товщини плівок вісмуту при 300, 78 і 4,2 К (рис.4) (магнітне поле було перпендикулярним до площини плівки). Плівки приготувались напиленням чистого вісмуту (99,9999%) у вакуумі 10^{-6} мм.рт.ст. на скло, нагріту до 343÷353 К при швидкості напилення $\sim 50\text{Å/хв}$. Із рисунка видно, що криві мають осциляційний характер із приблизно однаковим періодом (відстанню між сусідніми максимумами чи мінімумами), який складає $\Delta d \cong 400 \div 500 \text{Å}$.

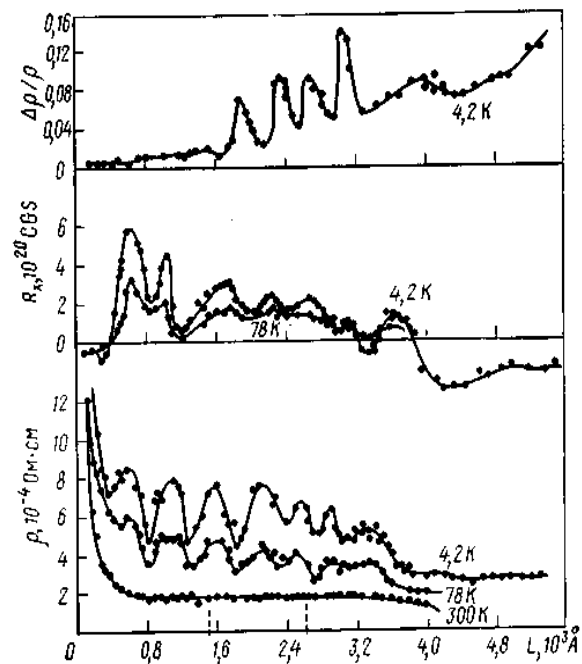


Рис. 5. Залежність електроопору ρ , коефіцієнта Холла R_H і магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ від товщини плівок вісмуту, що сконденсовані на склі. Вимірювання виконані на серіях зразків, які приготвлені з кроком по товщині [44,23].

Виконані вимірювання за кімнатних і низьких температур, дозволили побачити, що осциляції суттєво згладжуються при кімнатних температурах, а

найбільшу амплітуду вони мають за найнижчих температур. Результати отримані в даній роботі автори пояснюють розмірним квантуванням.

У роботі [44] було проведено детальне дослідження властивостей плівок вісмуту в широкому інтервалі товщин, а також отримані дані про структурні характеристики епітаксійних плівок вісмуту, що свідчать про їх високу досконалість. У інтервалі товщин від 120 до ~ 4000 Å спостерігалось до 8 періодів добре виражених осциляцій питомого опору (рис.5).

Перше повідомлення про експериментальний прояв КРЕ зумовило появу великої кількості теоретичних робіт, присвячених квантовому розмірному ефекту. Досягнення в експерименті виявились суттєво скромніші, що пов'язано зі складністю спостереження ефекту в реальних плівках.

Першопочатково в роботах по квантово-розмірному ефекту найчастіше розглядалась ситуація, коли заселена тільки одна підзона з квадратичним законом дисперсії. Результати серії теоретичних робіт, в яких розглядалися у рамках такої моделі електропровідність і гальвано-магнітні властивості розмірно-квантованих напівпровідникових та напівметалічних плівок, відображені в огляді [45] Б.А.Тавгера та В.Я. Демиховського у 1968 році.

Основною причиною осциляцій кінетичних характеристик повинні бути осциляції густини станів. Детальні розрахунки зміни густини станів і енергії Фермі в залежності від товщини плівок напівметалів, таких як вісмут і сурма, які врахували

відбуватись у межах однієї підзони. Розсіювання електронів на електронах у квантованій плівці також суттєво обмежене.

У роботі М.Д. Блоха [48] (1970р.) розглянута теплопровідність напівметалічних плівок в умовах квантового розмірного ефекту.

І.О. Кулик, застосовуючи методи квантової теорії поля в 1967 році в роботі [49] повідомив про розрахунок двох квантово-розмірних ефектів у кінетичних характеристиках тонких плівок: 1)осциляцій питомого опору ρ від товщини d плівок; 2)осцилюючої залежності густини струму j від напруженості електричного поля E .

Критична товщина переходу напівметал-діелектрик для моделі прямокутної ями з нескінченно високими стінками при різних орієнтаціях плівок вісмуту і сурми розрахована в роботі [46]. Підмітимо, що критична товщина може відрізнятись від очікуваної внаслідок перенормування електронних станів під дією на даний електрон сумарного поля зарядів у плівці. Перенормування рівнів за рахунок звичайної електрон-електронної взаємодії розраховано в роботах [50,51](1965р.,1966р.), а під дією електричного поля, яке виникає через неоднорідності електронної густини в плівці, – в роботі [52](1969р.).

Перехід напівметал-напівпровідник при зміні товщини плівок сплаву вісмут-сурма спостерігали в 1982 році у своєму дослідженні Є.І. Бухштаб, Ю.Ф.Комнік та Ю.В. Нікітін [53]. На основі виконаних вимірювань, вони зробили висновок, що зі збільшенням товщини в плівках сплаву вісмут-сурма

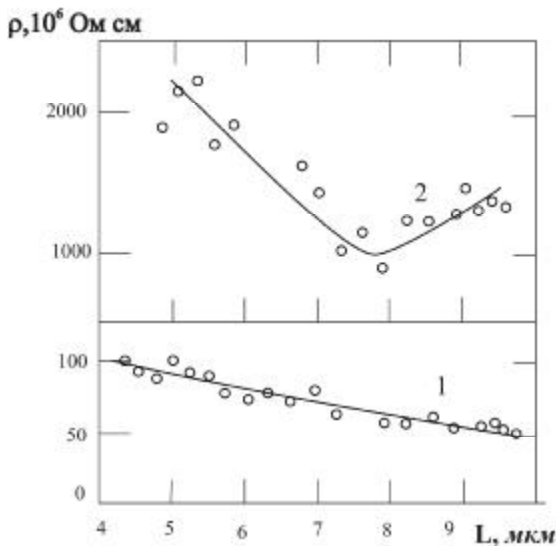


Рис. 6. Залежність питомого опору ρ при $T=4,2$ К для плівок Ві (1) і для сплаву $\text{Bi}_{0,83}\text{Sb}_{0,17}$ (2) від їх товщини [53].

анізотропію спектру, при різних орієнтаціях плівок, виконані в роботі М.І. Каганова, С.С. Недорезова, і А.М. Рустамовой [46] у 1970 році.

Л.В. Іогансеном [47] у 1966 році теоретично був знайдений час релаксації електронів у плівці при заповненні двох підзон. При достатньо низькій температурі, розсіювання на фонах повинно

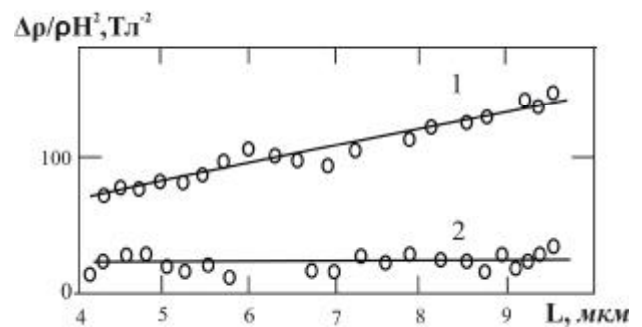


Рис. 7. Залежність коефіцієнта магнітоопору $\Delta\rho/\rho H^2$ при $H=0,079$ Тл для плівок Ві (1) та для сплаву $\text{Bi}_{0,83}\text{Sb}_{0,17}$ (2) від їх товщини [53].

напівпровідникового складу відбувається перехід напівметал-напівпровідник. Для плівок $\text{Bi}_{0,83}\text{Sb}_{0,17}$ він має місце при товщині 7-8 мкм. Зокрема, це видно з рисунка 6, де для сплаву $\text{Bi}_{0,83}\text{Sb}_{0,17}$ залежність питомого опору від товщини якісно змінюється. Проте висновок про виникнення напівпровідникової щільності у сплаві, на відміну від чистого вісмуту, вчені

зробили з порівняння поведінки коефіцієнту магнітоопору від товщини цих самих зразків у магнітному полі (рис.7) з поведінкою залежності питомого опору зразків від їх товщини (рис.6). Для плівок Ві величина коефіцієнту магнітоопору $\Delta\rho/\rho H^2$

досліджених плівок при низьких температурах унаслідок виникнення напівпровідникової щілини.

С.Г. Любченко [54] на основі дослідження температурних (80-300 К), товщинних ($d=4-300$ нм) та польових (0.1-1.0 Тл) залежностей кінетичних коефіцієнтів тонких плівок Ві, отриманих на підкладках зі слюди з температурами $T_s^1=300$ К та $T_s^2=380$ К, зробила висновок, що зі зменшенням товщини плівок при $d \cong 25 \pm 5$ нм має місце перехід напівметал-напівпровідник, який обумовлений розмірним квантуванням енергетичного спектру носіїв заряду. Також автором встановлено, що при зменшенні d у напівпровідниковій області ширина забороненої зони зростає, і це підтверджує наявність і квантову природу переходу. Автореферат [54] опублікований у 2007 році. Дослідження товщинних залежностей $S^2\sigma$, S , R_H , μ_H та σ плівок вісмуту в інтервалі $d=4-300$ нм при кімнатній температурі показало, що за температури підкладки $T_s^2=380$ К спостерігаються осциляції з періодом $\Delta d=30 \pm 5$ нм, що узгоджується з більшістю літературних даних. Загальний характер залежностей зберігається і за температури підкладки $T_s^1=300$ К, але осциляції проявляються менш чітко (рис.8) (рисунок 8 наведений у роботі [55], яка опублікована у 2003 році.). Осцилюючий характер залежностей із тим же Δd має місце і за низьких температур, причому відносна зміна кінетичних коефіцієнтів у результаті осциляцій, практично не залежить від температури вимірювання. Якщо приймати до уваги тільки монотонну складову кривих σ , R_H , $\mu_H(d)$, то Г.С.Любченко відзначила зростання усіх кінетичних коефіцієнтів із збільшенням товщини плівки до ~ 200 нм і вихід на насичення при подальшому зростанні d . Факт збереження загального характеру залежностей параметрів від товщини плівок, незважаючи на те, що кожний із досліджуваних зразків одержано в окремому експерименті, вказує на добре відтворення результатів та вірогідність закономірностей, що спостерігаються.

Також у [54] було проведено детальне дослідження товщинних залежностей кінетичних параметрів тонких плівок Ві в інтервалі $d=7-60$ нм. У межах цих товщин, як пише автор, можна виділити дві підобласті з різною залежністю параметрів від товщини: $d=7-25$ та $d=25-60$ нм. У першій підобласті залежності мають вигляд кривих із максимумом при $d \sim 20$ нм, а в другій – осцилюючий характер із періодом осциляцій $\Delta d=5 \pm 1$ нм. Висловлюється припущення, що товщина $d=25 \pm 5$ нм відповідає переходу напівметал-напівпровідник (НМНП), розмежовуючи підобласті з напівпровідниковим і напівметалевим характером провідності, і що в області $d=25-60$ нм має місце прояв розмірного квантування дірок. Теоретична оцінка Δd для діркового газу показує, що це значення наближається до експериментального.

На основі одержаних температурних залежностей R_H для плівок із товщиною $d=7-60$ нм Г.С. Любченко було проведено теоретичний розрахунок значень ширини забороненої зони E_g у припущенні, що

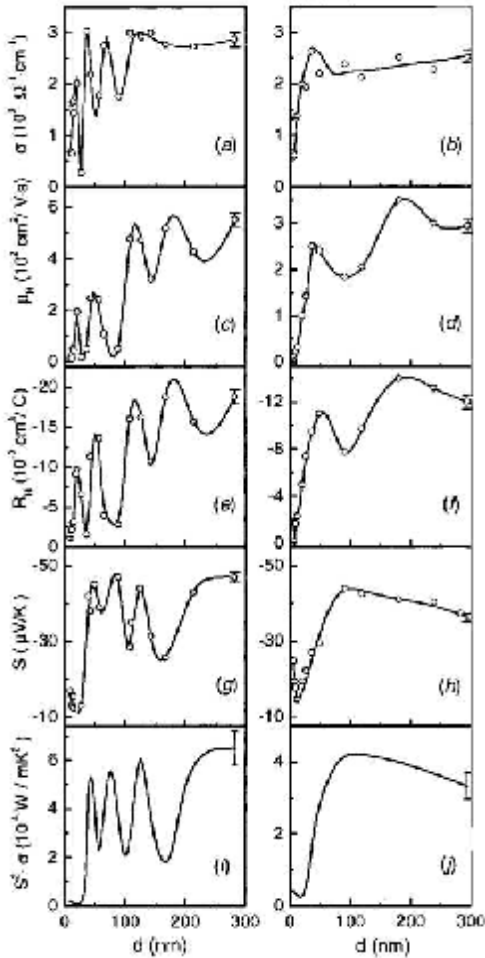


Рис. 8 Залежності за кімнатної температури електричної провідності σ [(a),(b)], рухливості носіїв заряду μ_H [(c),(d)], коефіцієнту Холла R_H [(e),(f)], коефіцієнту Зеебека S [(g),(h)] коефіцієнту потужності $S^2\sigma$ [(i),(j)] від товщини d тонких плівок Ві за температур підкладок $T_s^1=380$ К [(a),(c),(e),(g),(i)] та $T_s^2=300$ К[(b),(d),(f),(h),(j)] [55].

значніше зростає з ростом товщини, ніж для плівок $Bi_{0,83}Sb_{0,17}$ (рис. 7). Цей невеликий підйом пов'язаний із залежністю ефективної довжини вільного пробігу носіїв від товщини, яку визначає класичний розмірний ефект і розсіювання електронів на межах кристалітів. Поряд із цим залежності коефіцієнту магнітоопору $\Delta\rho/\rho H^2$ від товщини d для плівок Ві і для сплаву $Bi_{0,83}Sb_{0,17}$ є монотонні і не зазнають якісних змін при $d \approx 7-8$ мкм. Із порівняння цього результату з рис.6 автори зробили однозначний висновок про те, що зміна характеру залежності ρ від d для плівок сплаву $Bi_{0,83}Sb_{0,17}$ в області 7-8 мкм пов'язана зі зменшенням концентрації носіїв заряду в

критична товщина, яка відповідає переходу НМНП, дорівнює $d=25\pm 5$ нм і при $d<25\pm 5$ нм має місце напівпровідниковий хід провідності.

Авторам статті [56] (1968р.) вдалося спостерігати і квантовий, і класичний розмірний ефект у полікристалічних тонких плівках вісмуту. Автори виявили аномальний розмірний ефект у провідності вісмуту (рис.9), при прояві КРЕ, де зі зменшенням товщини провідність плівок зростає. Цю аномальну залежність у провідності автори пояснюють не структурною досконалістю плівки, бо це майже неможливо при зменшенні товщини плівки, а ростом часу релаксації для дірок і електронів, при зменшенні товщини плівки. Оскільки зростає час релаксації, то відповідно зростає рухливість і провідність носіїв.

Дуже важливий висновок зроблений цими ж

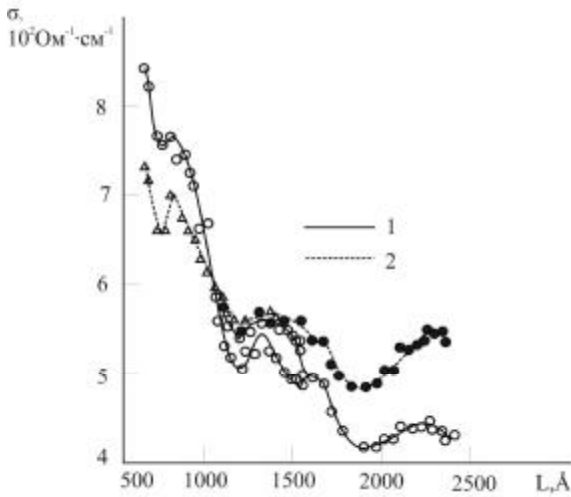


Рис. 9. Залежність питомої провідності σ від товщини тонких плівок $L(\text{Å})$ вісмуту Ві. Вимірювання виконані за температури 4,2 К на зразках змінної товщини, отриманих при 350 К: 1 – до відпалу; 2 – після відпалу при 420 К. Різні позначення експериментальних точок відносяться до різних зразків[56,23].

авторами, але в значно пізнішій роботі [57] (1975р.), в якій досліджувались квантові осциляції опору чистого вісмуту до і після нанесення на зразок тонкого шару сурми і дифузного відпалу. На основі експерименту, результати якого відображені на рис.10, було показано, що осциляції опору в структурно досконалих плівках вісмуту пов'язані саме з параметрами спектру, а не з якими-небудь іншими випадковими причинами. Кількість нанесеної сурми складала ~ 4 ат.% у сплаві. Це відповідає дуже сильному зменшенню перекриття електронної і діркової зон у сплаві вісмут-сурма, порівняно з чистим вісмутом, а саме: більше, ніж у два рази. З рис.10 видно, що додання сурми зумовило зміну періоду осциляцій від ~ 260 до ~ 650 Å, тобто, більше як у два рази, що повністю узгоджується зі

зміною параметрів спектру. Зростання амплітуди автори пояснили тим, що спостережені осциляції відповідають меншим квантовим числам.

Для виявлення квантового розмірного ефекту в тонких плівках сурми в роботі [58](1967р.) детально вивчені залежності опору від товщини плівок при 4,2; 78 і 300 К. При дослідженні використовувалися зразки змінної товщини. На рис.11 наведені отримані в роботі [58] залежності електропровідності від товщини плівок сурми, де видно, що електрична провідність плівок сурми падає зі зменшенням товщини. Криві мають осцилюючий характер; період осциляцій складає $\sim 25\div 28$ Å. Ця залежність якісно відрізняється від відповідної залежності для плівок вісмуту, в яких виявився аномальний розмірний ефект у провідності. В дуже тонких плівках сурми

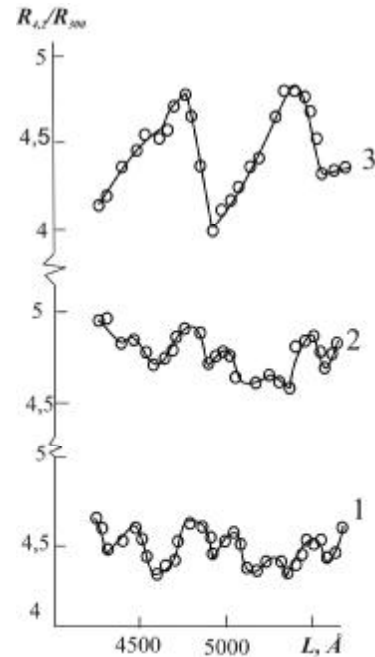


Рис. 10. Залежність відносного опору $R_{4,2}/R_{300}$ від товщини плівок вісмуту для зразків чистого вісмуту (1), після нанесення шару сурми (2) і дифузного відпалу (3) [57].

пониження σ пов'язано з визначальним впливом погіршення структурних характеристик плівок при зменшенні товщини, про що свідчить зменшення амплітуди і розмиття квантових осциляцій.

Вагомий внесок у розвиток розуміння КРЕ зроблено в роботі [59](1971р.). Ю.Ф. Комнік, Є.І.Бухштаб, Ю.В. Нікітін та В.В. Андрієвський дослідили температурну зміну осциляційних залежностей опору тонких плівок вісмуту від товщини, які обумовлені квантовим розмірним ефектом. Використовуючи метод зразків змінної товщини, вчені переконались, що амплітуда осциляцій залежить від досконалості структури плівок; вона, як правило, більша для ділянок поблизу максимальної товщини, де якість плівок вища у зв'язку з перпендикулярним падінням молекулярного

пучка. Експеримент показав, що амплітуда осциляцій для плівок, товщина яких менша за 100 нм помітно спадає зі зменшенням товщини замість значного росту, який передбачала теорія. В багатьох випадках осциляції мають вигляд биття. Згасання осциляцій зі зменшенням товщини плівок тісно пов'язано, як висловили автори, з деформацією спектру поблизу поверхонь під впливом поверхневих станів.

Методом тунельної спектроскопії [43](1966р.) спостерігалися квантово-розмірні ефекти в тонких плівках вісмуту. Вимірювання проводились на трьох системах: 1) Ві(тонка плівка)-діелектрик-Ві(товста плівка); 2) Ві(тонка плівка)-діелектрик-Ag; 3) Ві(тонка плівка)-діелектрик-Ві(тонка плівка). На рис.12 наведені результати для третьої системи. У випадку квадратичного закону дисперсії залежність густини станів від енергії в квантованій плівці має вигляд ступінчастої функції, причому довжина сходинки росте зі зростанням енергії. Відповідно до цього відстань між екстремумами на вольтамперній характеристиці при тунелюванні електронів із квантованої плівки в масивний метал повинна

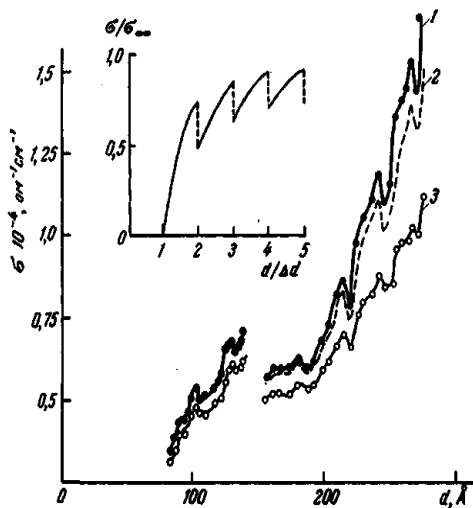


Рис. 11. Залежність електропровідності σ від товщини $d(\text{Å})$ плівок сурми Sb за температур: 1 – 4,2 К; 2 – 78 К; 3 – 293К [58].

зменшуватися; при зворотній полярності напруги вказана відстань повинна збільшуватися. Далі, при напрузі, яка відповідає зсуву рівня Фермі масивного електроду нижче за дно першої підзони в тонкій плівці, немонотонна залежність повинна змінюватися монотонним наростанням струму. Звідси автори оцінили значення енергії Фермі в плівці вісмуту, які знаходяться в межах $0,02 \pm 0,027$ еВ, тобто виявляються близькими до відомих значень енергії Фермі у масивному вісмуті. Відстань між екстремумами на вольтамперній характеристиці дозволяє оцінити значення компоненти ефективної маси електронів у Ві, що відповідає напрямку тригональної осі. Це значення виявилось рівним $\sim 0,012m_0$, що добре узгоджується з відомих значенням цієї величини з вимірювань ефекту де Гааза-ван Альфена.

У роботі [60](1970р.) автори досліджували

магнітоопір монокристалічних плівок вісмуту товщиною 200-400 нм у магнітних полях. У плівках вони спостерігали прояв квантового розмірного ефекту: залежності опору, гальваномагнітних параметрів і концентрації від товщини плівок мали осциляційний характер. Амплітуди коливань спостережуваних осциляцій були співмірні для різних параметрів.

В.Н. Луцкий та Л.А. Кулик у своїй роботі [61](1968р.) розглядали оптичні характеристики плівок вісмуту в умовах квантово-розмірного ефекту. Плівки були отримані вакуумним випаровуванням на підкладки КВг. Основними результатами даної роботи є наступні: 1) спостережено зміщення червоної межі оптичного поглинання (тобто зміна ширини забороненої зони, що є наслідком КРЕ) зі зміною товщини плівки; 2) спостережено момент переходу метал-напівпровідник, що є важливим проявом КРЕ в напівметалах; 3) відмічено немонотонний характер спектральної залежності оптичного пропускання; 4) поблизу краю поглинання спостережено максимум пропускання, який

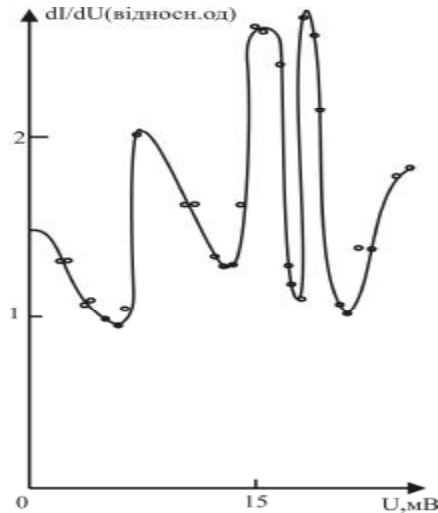


Рис. 12. Залежність dI/dU (відносн. од.) від U (мВ) для системи Ві(тонка плівка)-діелектрик-Ві(тонка плівка) [43].

зміщується при зміні товщини плівки.

III. Квантово-розмірні ефекти у напівпровідникових плівках і наноструктурах

Першими теоретичними роботами по квантово-розмірних ефектах у напівпровідникових плівках є роботи В.Б. Сандомирського [62,63], та робота Б.А.Тавгера і В.Я. Демиховського [13], в яких були зроблені теоретичні оцінки і була показана реальна можливість прояву КРЕ в тонких напівпровідникових плівках. Роботи [13,62,63] поступили в редакцію в 1962 році.

Перші експериментальні спостереження КРЕ, як зазначено вище, були проведені у напівметалічних

зразках [42]. Стаття [42] поступила в редакцію в 1965 році. Та вже через декілька місяців А.Фаулер, Ф.Фенг, У.Говард і П.Стайлс [64] спостерігали квантовий розмірний ефект на Si МДН(метал-діелектрик-напівпровідник)-структурах. Робота [64] поступила в редакцію в 1966 році.

Провідність тонкої напівпровідникової плівки з довільним числом підзон розглянули в 1969 році в роботі [65] Л.І. Магарілл, А.А. Романов та В.С.Сардарян. Розрахунок провідності зроблений на основі квантового кінетичного рівняння. При виродженій статистиці виникає осцилююча залежність

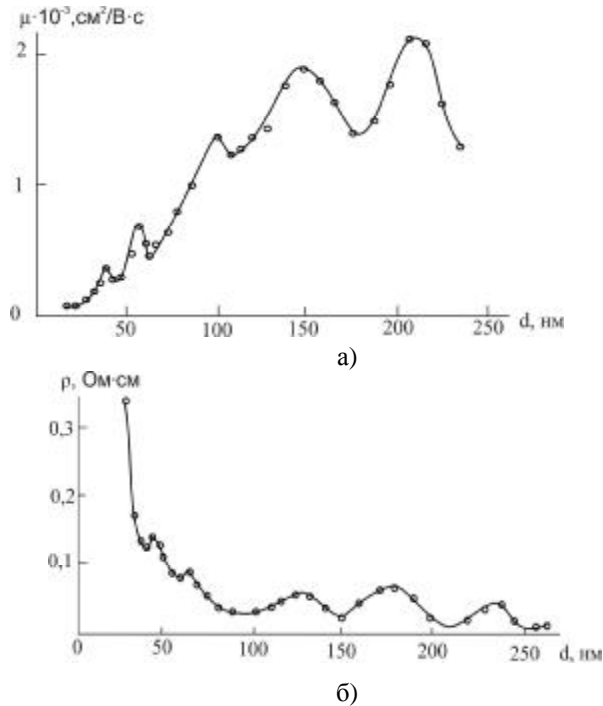


Рис. 13. Залежності: рухливості μ (а) та питомого опору ρ (б) від товщини d плівки InSb за кімнатної температури [69].

$\sigma(d)$, при невиродженій статистиці осциляції за низької температури є відсутні. Те, що електропровідність при розсіюванні на оптичних фонах осцилює як за відсутності, так і при наявності виродження, але при цьому періоди осциляцій різні, дослідив у 1971 році в роботі [40] В.А. Маргуліс.

У роботах А.А. Романова [66,67] (1969-1970 рр.) розглянуті термо-ЕРС напівпровідникових плівок в умовах квантового розмірного ефекту.

Кінетичні властивості розмірно-квантованих напівпровідникових плівок у магнітних полях розглядалися у роботі [68](1970 р.), які передбачали появу осциляцій у перпендикулярному магнітному полі, що пов'язані з квантово-розмірними підзонами.

У роботі [69](1969р.) О.Н. Філатов та І.А.Карпович спостерігали квантові розмірні ефекти в плівках вироджених напівпровідників InSb. У своїй попередній роботі, автори оптичними вимірюваннями визначили, що енергетичний спектр електронів у тонких плівках InSb має квазідискретний характер.

Вони стверджують, що внаслідок малої величини густини станів у зоні провідності електронний газ у плівках InSb n-типу є вироджений при кімнатній температурі. Цим самим задовольняється умова спостереження КРЕ (1.7). У роботі досліджувалась залежність питомого опору ρ , коефіцієнту Холла R_H , рухливості $\mu=R_H/\rho$, від товщини d плівок InSb n-типу (див. рис.13). При $d \leq 300$ Å спостерігається різке зростання ρ , обумовлене в основному зменшенням концентрації носіїв. Автори це явище інтерпретують, як зняття виродження електронного газу.

Найбільше в області прояву КРЕ в

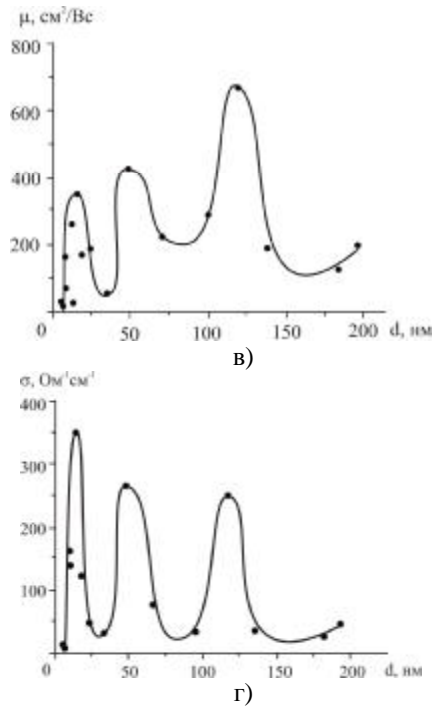


Рис. 14. Залежності за кімнатної температури рухливості μ (в) та питомої електропровідності σ (г) від товщини d шару PbSe в двошаровій структурі (100)KCl/PbSe/EuS. Криві проведені через експериментальні точки [73].

напівпровідникових матеріалах є робіт, що стосуються тонких плівок халькогенідів свинцю.

У наших роботах [70,71](2009р.,2010р.) видно, що процеси окиснення, які відбуваються в структурах на основі плюмбум халькогенідів, мають дуже серйозний вплив на їх властивості. Аналізуючи роботи О.І. Рогачової, видно неможливість спостереження квантових осциляцій у напівпровідникових плівках нанорозмірів, якщо їх не захистити від окиснення. Таким захистом, як говориться у статтях [72,73](2001р.,2002р.), для плівок PbS, PbTe, PbSe є тонкий шар EuS (≈ 30 nm). Він повністю захищає плівки від окиснення, завдяки чому вони зберігають провідність n-типу.

Квантово-розмірні ефекти в квантових ямах PbSe досліджено у статті [73](2002р.). На осцилюючих кривих (рис.14) видно чітке співпадіння максимумів і мінімумів для $\sigma(d)$ та $\mu(d)$. Це свідчить про хорошу реалізацію КРЕ і структурну досконалість плівок. Саме підкладка KCl і шар EuS забезпечували в даній

роботі квантову яму для носіїв у шарі PbSe. Не чітке співпадіння експериментального і теоретично обчисленого періоду осциляцій автори пояснюють спрощеннями у використаній моделі, а саме: ізотропністю і параболічністю зони провідності, дзеркальним розсіюванням носіїв заряду, ідентичністю та нескінченною висотою стінок квантової ями.

Подібно, як і в статті [73] для плівок PbSe, квантова яма для плівок PbS ($d=2-200\text{nm}$) реалізована у роботі [74](2003р.). Осциляції в залежностях від товщини кінетичних параметрів (рис.15), автори

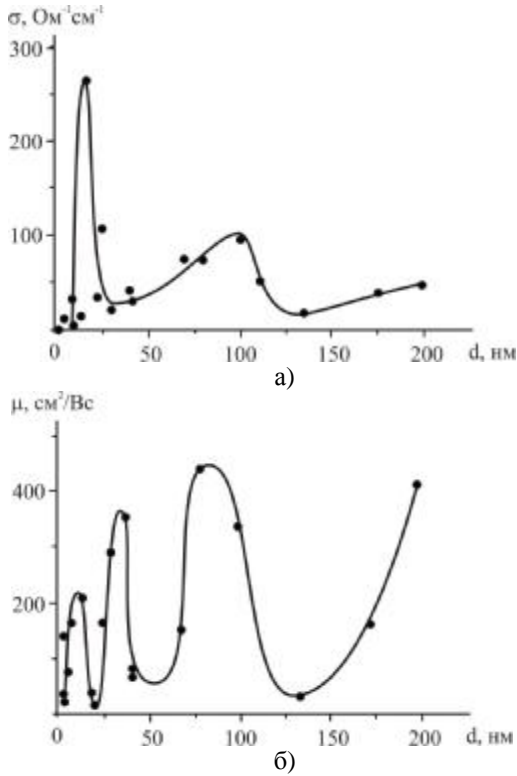


Рис. 15. Залежності: провідності σ (а), рухливості μ (б) від товщини d шару PbS у двошаровій структурі (100) KCl/PbS/EuS за кімнатної температури [74].

приписують появі в тонких шарах квантово-розмірних ефектів. Теоретично визначений період осциляцій знову ж не чітко співпадає з експериментальним. Крім причин, вказаних у роботі [73], автори зазначають, що ця відмінність у періодах осциляцій пов'язана з тим фактом, що вимірювання здійснювалися при кімнатній температурі. Зазвичай приймається, що для спостереження КРЕ, крок квантування і теплове розширення енергетичних рівнів не повинні перевищувати відстань між рівнями (умова (1.7)). Тому осцилююча поведінка залежностей від товщини різних кінетичних параметрів може спостерігатися тільки в достатньо низькотемпературному діапазоні і при достатньо високій рухливості носіїв заряду [6,7]. Проте автори підмічають, що КРЕ може спостерігатися навіть,

коли ці умови не виконуються, хоча його прояв, можливо, не такий чіткий, як при низьких температурах і деякі осциляції, можливо, зникають, що приводить до похибки в експериментальному періоді осциляцій.

Осцилююча поведінка кінетичних параметрів, завдяки прояву КРЕ, досліджувалася у квантових ямах PbTe [75] у 2003 році. Важливим параметром, що визначає осцилюючий характер d -залежностей різних кінетичних параметрів є концентрація носіїв заряду, яка визначає номер заповненого підрівня і період осциляцій. У зв'язку з цим, автори виконували

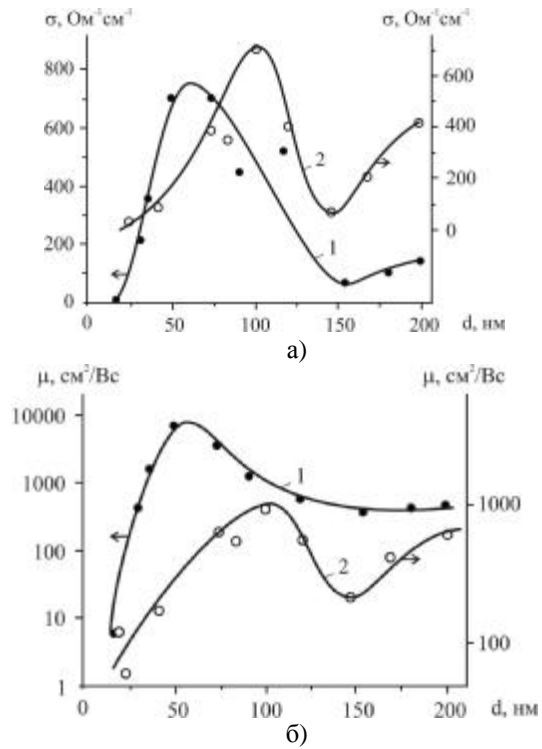


Рис. 16. Залежності: провідності σ (а), рухливості μ (б) від товщини d плівок PbTe, які приготовлені від стехіометричного PbTe(криві-1) і PbTe з 2 ат.% додаткового свинцю (криві-2) у структурі (001) KCl/PbTe/EuS за кімнатної температури [75]. Стрілки вказують напрямок використання осей.

більш деталізовано вивчення залежностей від товщини гальваномагнітних і термоелектричних параметрів структур KCl/PbTe/EuS із різними концентраціями носіїв зарядів. Було встановлено, що в осцилюючих d -залежностях кінетичних параметрів позиції максимумів змінюються, при зміні концентрації носіїв струму (рис.16).

Слід відмітити, що ріст тонких плівок сполук типу $A^{IV}B^{VI}$ на підкладках є переважно острівним, що ускладнює дослідження КРЕ в діапазоні малих товщин ($d < 10\text{nm}$), який є особливо важливим, коли період коливання $\Delta d = \lambda_D/2$ є малим. Можна очікувати, що, коли бар'єри і шар квантової ями вирощують послідовно один на одному шар за шаром, то можливість спостереження КРЕ в окремій квантовій ямі збільшиться.

Завдяки цьому, важливим об'єктом для спостереження КРЕ є не тільки тонкі плівки, а й гетероструктури. Прикладом цього є робота [76](2005р.) для гетероструктур n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe. Тут реалізована модель квантової ями для шару

вироснені шар за шаром, що дозволило вченим вивчати розмірне квантування при малій товщині, де КРЕ проявляються найчіткіше. Також у статті встановлено, що максимальний коефіцієнт потужності відповідає товщині $d_{SnTe} \cong 2,5 \text{ нм}$ при

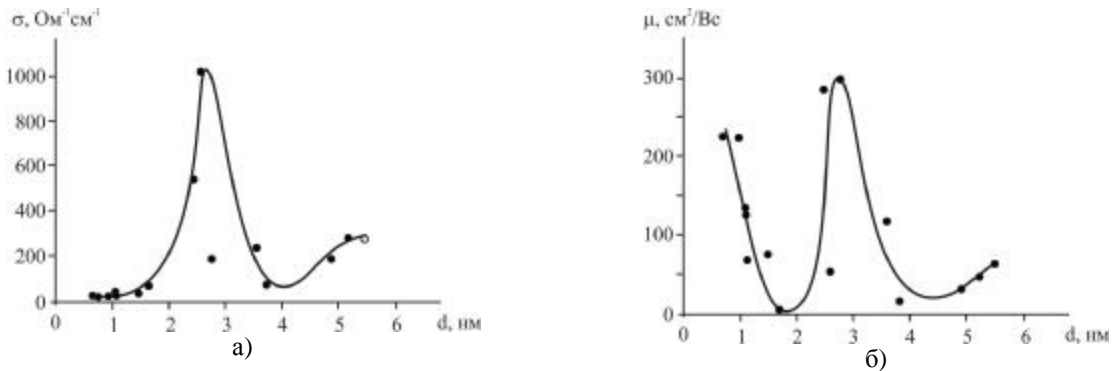


Рис. 17. Залежності: провідності σ (а), рухливості μ (б) від товщини d шару p-SnTe у гетероструктурі n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe за кімнатної температури [76].

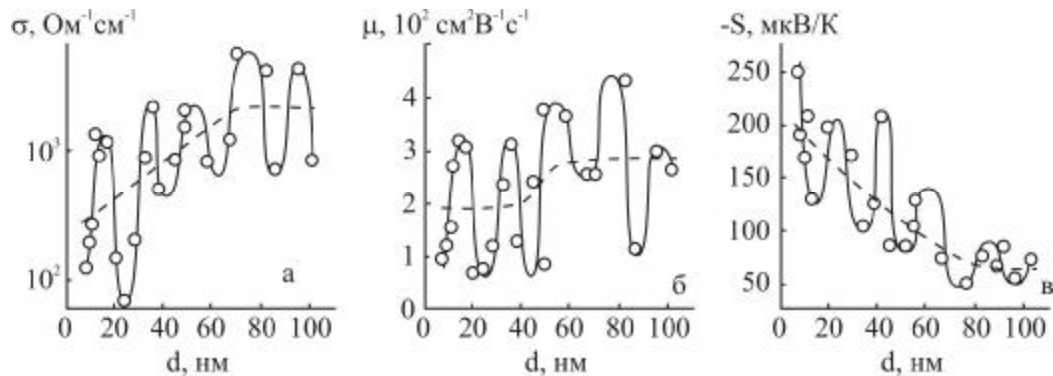


Рис. 18. Залежності електропровідності σ , рухливості електронів μ_n та коефіцієнта Зеебека S від товщини плівок PbTe, одержаних із шихти з концентрацією електронів $n \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [54].

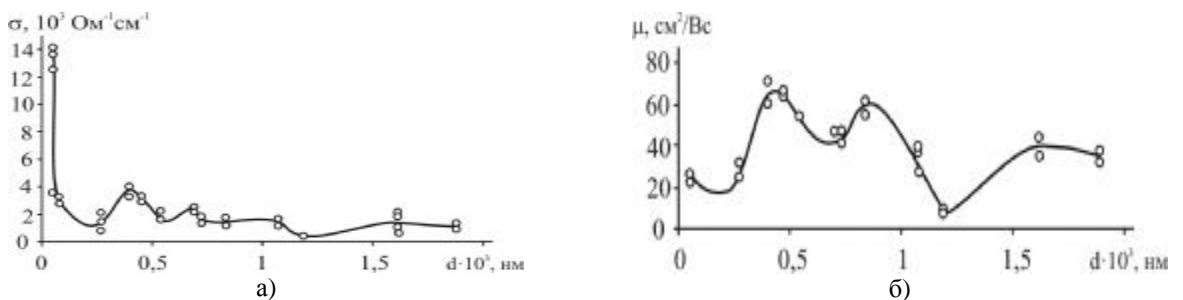


Рис. 19. Залежність питомої провідності σ (а) та рухливості μ (б) від товщини плівок SnTe у наноструктурі (0001) СТА/p-SnTe при $T=300 \text{ K}$ [77].

p-SnTe, бар'єрами для якої є шари n-PbTe. У статті спостерігається чітка немонотонна поведінка (див.рис.17) залежностей термоелектричних параметрів гетероструктур від ширини квантової ями SnTe ($d_{SnTe}=0,5-6 \text{ нм}$), при нерухомій товщині бар'єрних шарів PbTe, яку не можна пояснити в межах тришарової сандвіч-моделі. Автори приписують цю поведінку прояву КРЕ для газу дірок у квантовій ямі 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'єрів, що підтверджує прояв КРЕ. Гетероструктури були

незмінній товщині нижніх і верхніх шарів PbTe ($d^1_{PbTe} \approx 40 \text{ нм}$ і $d^2_{PbTe} \approx 10 \text{ нм}$). Цей ефект потрібно взяти до уваги, оптимізуючи термоелектричні параметри квантових ям і надрешіток. Щоб захистити гетероструктури від окиснення, вони були покриті 15-25 нм шаром EuS.

Дуже цікавою роботою по даній тематиці є автореферат дисертації [54] на тему "Явища переносу і квантові розмірні ефекти в тонких плівках телуриду свинцю та вісмуту та структурах на їх основі". Ми зупинимось на тих аспектах роботи, які стосуються даного пункту.

У третьому розділі наведено результати комплексних досліджень явищ переносу в тонких

плівках PbTe на слюді з метою виявлення осцилюючого характеру товщинних залежностей кінетичних параметрів та встановлення умов спостереження КРЕ.

Для дослідження КРЕ у плівках PbTe, вони були приготовлені з шихти n-PbTe з концентрацією електронів $n \approx 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в інтервалі товщин $d=5-100$ нм із захисним покриттям Al_2O_3 . Всі плівки мали електронний тип провідності. На d-залежностях σ , R_H , μ_H , та S було виявлено осциляції з періодом $\Delta d \approx 20 \pm 2$ нм (рис. 18). На основі кривих $\sigma(d)$ та $S(d)$ було розраховано термоелектричну потужність $P=S^2 \cdot \sigma$ і побудовано залежність $P(d)$, яка подібно залежностям $\sigma(d)$, $R_H(d)$, $\mu_H(d)$, та $S(d)$ мала осцилюючий характер з тим же періодом осциляцій Δd . Природно припустити, як пише автор, що такий характер залежностей кінетичних коефіцієнтів є наслідком розмірного квантування енергетичного спектру, що має місце в квантовій ямі PbTe, яка оточена діелектричними бар'єрами (слюда та Al_2O_3). Для такої системи може бути використана модель нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями.

У [54] встановлено осцилюючий характер ($\Delta d=15 \pm 2$ нм) залежностей кінетичних параметрів від товщини шару Ві в гетероструктурах слюда/PbTe/Bi/ Al_2O_3 ($d_{\text{Bi}}=1-80$ нм, $d_{\text{PbTe}}=50$ нм), що свідчить про розмірне квантування енергетичного спектру носіїв заряду. Зменшення періоду осциляцій у порівнянні з Δd у плівці Ві пояснюється зміною структури і параметрів квантової ями для електронів. У відсутності захисного шару Al_2O_3 період осциляцій зростає до $\Delta d=25 \pm 2$ нм внаслідок процесів окиснення, які знижують концентрацію електронів у шарі PbTe. Показано, що в гетероструктурах PbTe/Bi можна досягти вищих значень термоелектричної потужності в порівнянні із плівками Ві.

Проте, нам вдалося спостерігати осциляції термоелектричних параметрів наноструктур p-SnTe на слюді [77](2010р.), без додаткового захисту їх від окиснення (див.рис.19). На нашу думку, ми реалізували квантову яму для дірок у шарі p-SnTe, бар'єрами для якої служили з одного боку слюдяна підкладка, з іншого – сильно збагачений на акцепторні центри шар на поверхні структури слюда/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.

Одним із цікавих завдань на даний час є намагання вчених зуміти управляти механізмами росту епітаксійних плівок, серед яких найвідомішими є механізми Ван-дер-Мерве, Странські Крастанова і Фольмера-Вебера. В цій же роботі [77], де реалізовані два механізми росту Ван-дер-Мерве (конденсат покриває підкладку суцільним шаром на окремих її ділянках) і Фольмера-Вебера (ріст окремих наноутворень) ми зауважили, що при аналізі d-залежностей термоелектричних параметрів наноструктур, слід враховувати процеси

самовпорядкування, які визначатимуть максимумами d-залежностей.

Оглядовою роботою по квантово-розмірних ефектах у напівпровідникових наноструктурах є стаття Б.К. Остафійчука, Д.М. Фреїка, А.П. Шпака [78](2010р.). У цій роботі ми спостерігали осциляції товщинних залежностей кінетичних коефіцієнтів структур p-PbTe на поліаміді. 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 $T_v=970$ К, а температура підкладок $T_n=420$ К. Ми припустили, що така поведінка осциляцій обумовлена розмірними ефектами у квантовій ямі, утвореній потенціальними бар'єрами на межі поліамідної підкладки і окисного шару на поверхні нанокристалітів p-PbTe.

У статті [79](2011р.) зроблено огляд сучасних робіт в області низькорозмірних термоелектричних матеріалів. Показано перспективність застосування наноструктур на основі надрешіток квантових точок, квантових дрітків та квантових ям на базі сполук $A^{IV}-B^{VI}$. Спостережувані осциляції у залежностях електропровідності, коефіцієнтів Зеебека та термоелектричної потужності від товщини квантової ями пов'язано із розмірним квантуванням через електронне обмеження у ній. На основі періоду осциляцій товщинних залежностей експериментально визначених термоелектричних параметрів розраховано енергетичні характеристики наноструктур на основі халькогенідів свинцю та телуриду олова.

При поміщенні розмірно-квантованої плівки в сильне квантуєче магнітне поле, яке перпендикулярне до поверхні плівки, спектр електронів має ставати повністю дискретним. У роботах [27,37] передбачена поява осциляцій термодинамічних і кінетичних властивостей розмірно-квантованих металічних та напівметалічних плівок при зміні напруженості перпендикулярного магнітного поля. Фізична природа цих осциляцій полягає у тому, що відбувається рух рівнів Ландау відносно системи розмірних підзон. У масивному кристалі рух рівнів Ландау відносно рівня хімічного потенціалу призводить до появи осциляцій опору. Останнє явище отримало назву ефекту Шубнікова-де Гааза. Виникнення осциляцій опору в розмірно-квантованій плівці в магнітному полі в найпростішій інтерпретації [37] пов'язано з тим, що роль екстремального перерізу виконують дозволені розмірним квантуванням перерізи поверхні Фермі.

Вивчення осциляцій Шубнікова-де Гааза (ШДГ) у гетероструктурах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ різного складу показало різноманіття фізичних явищ у таких системах. При вивченні осциляцій ШДГ у двовимірному дірковому газі в германієвій квантовій ямі було виявлено відхилення від лінійної залежності логарифму амплітуди осциляцій ШДГ від зворотного магнітного поля. Така аномалія пояснюється впливом додаткового розмиття рівнів Ландау, пов'язаного з існуванням у площині двовимірного газу неоднорідного розподілу концентрації носіїв заряду,

обумовленого природними варіаціями ширини ями на величину міжатомної сходинок. Ця неоднорідність приводить до того, що в різних областях зразка екстремуми осциляцій на шкалі магнітного поля не співпадають. Наслідком цього є зменшення амплітуди осциляцій у порівнянні з її значенням в однорідному зразку, що відповідає додатковому “неоднорідному розширенню” рівнів Ландау. Врахування такого “неоднорідного розширення” дозволило розрахувати значення ефективної маси, квантового часу релаксації і величини флуктуацій концентрації дірок [80](2006р.). Оскільки товщина шару змінюється дискретно, а саме на товщину моношару атомів, то розрахунок величини флуктуацій концентрації носіїв заряду дає можливість оцінити величину шорсткості межі квантового каналу [81](2008р.). Дослідження температурної зміни амплітуди осциляцій Шубнікова-де Гааза в двовимірній системі дірок у квантових ямах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (при $x = 0.13, 0.36, 0.8, 0.95$) у режимі перегріву носіїв заряду показали, що з підвищенням температури для всіх зразків спостерігається ідентична поведінка часу дірково-фононої релаксації, а саме перехід від режиму розсіювання в малих кутах до режиму часткової непружності [82](2008р.). Принципово важливі пріоритетні результати були отримані при вивченні ефектів слабкої локалізації (СЛ) і електрон-електронної взаємодії (ЕЕВ) у 2D дірковому газі в квантовій ямі з чистого Ge в кристалі $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ [83](2006р.). Теорія квантових інтерференційних ефектів спочатку була побудована для неупорядкованих систем, в яких реалізується дифузний режим, який відповідає нерівності $k_B T < \hbar/\tau$, τ – час імпульсної релаксації. Недавно було відмічено, що ефекти взаємодії можуть давати квантові поправки і в балістичному режимі, коли $k_B T > \hbar/\tau$. У вивченому об’єкті маса – $m^* = 0.112m_0$, а час – $\tau = 3 \cdot 10^{-12}$ с. Для такого значення τ рівність $k_B T = \hbar/\tau$ досягається при $T = 2,55$ К. При температурі, що нижча за 2,55 К у дифузній області спостерігалися ефекти СЛ і ЕЕВ. При температурі, яка вища за 2,55 К виявлені ефекти ЕЕВ у балістичному режимі. Розрахунки за теоретичними формулами при єдиному підгоночному параметрі, яким була константа Фермі, добре описали експериментальну залежність провідності від температури. Були підтверджені теоретичні прогнози про перехід при рості температури від логарифмічної до степеневі залежності поправки взаємодії і перехід від негативного до позитивного магнітоопору при певній температурі (в даному випадку при $T \sim 10$ К).

Спостереження спінового розщеплення максимумів в осциляціях Шубнікова-де Гааза провідності двовимірного газу дірок у квантових ямах із чистого германію і кремнію з малим вмістом германію (13%) дало можливість визначити величину ефективного фактора Ланде в цих об’єктах. Для аналізу були використані магнітопольові залежності опору ρ_{xx} , отримані за температур від 33 мК до 4 К у магнітних полях до 11 Тл [84](2009р.).

Висновки

Зроблено огляд основних теоретичних та експериментальних робіт по квантово-розмірних ефектах у конденсованих системах, в яких виявлено наступне:

1. Основною моделлю, яка задовільно описує спостережувані осциляційні явища внаслідок квантування енергетичного спектру носіїв є модель потенціальної ями з нескінченною (в переважній більшості робіт) та скінченною [76] висотою бар’єрів.

2. Найкращими матеріалами для дослідження прояву КРЕ є напівметали ($5 \leq d \leq 400$ нм [44,54]) та напівпровідники ($1 \leq d \leq 1500$ нм [76,77]), де КРЕ проявляється в широкому діапазоні товщин. У металах дослідження КРЕ ускладнює наявність малого періоду осциляції $d_0 \approx 0,25$ нм [32], який вимагає дуже чутливого методу для визначення товщини плівки. Технологічною проблемою для металів є також те, що ультратонкі плівки для прояву КРЕ повинні бути не острівцевими, а суцільними, чого важко досягнути при малих товщинах.

3. При аналізі d -залежностей термоелектричних параметрів наноструктур, при прояві КРЕ, слід враховувати процеси самовпорядкування, які визначатимуть максимуми d -залежностей [77]. Тобто перспективним завданням на даний час являється досягнення управління процесами росту наноплівок та структур на їх основі.

4. Вивчення осциляцій Шубнікова-де Гааза (ШДГ) у гетероструктурах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ різного складу показало різноманіття фізичних явищ у таких системах. Перспективним є вивчення даного ефекту в умовах розмірного квантування в інших гетероструктурах.

Робота виконана згідно наукових проектів МОН України “Термоелектричні матеріали на основі нанорозмірних структур сполук IV-VI” НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281) та Держкомінформ науки України (державні реєстраційні номери 0110U007674, 0110U007676).

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

Харун Л.Т. – аспірант;

Добровольська А.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Malone, W.D. Deering The role of defects in the quantum size effect // *Thin Solid Films*. **27**, p. 177 (1975).
- [2] А.В. Чаплик, М.В. Энтин Энергетический спектр и подвижность электрона в тонкой пленке с неидеальной границей // *ЖЭТФ*. **55**, с.990 (1968).
- [3] А.В. Чаплик, М.В. Энтин Поглощение света свободными носителями в тонкой пленке с неидеальной поверхностью // *ЖЭТФ*. **59**, с. 857 (1970).
- [4] Э.М. Баскин, М.В. Энтин Влияние поверхности на электрон-фононное взаимодействие в пленках // *ФТТ*. **13**, с.903 (1971).
- [5] А.В. Чаплик О примесном рассеянии электронов в квантовых пленках // *ЖЭТФ*. **59**, с. 2110 (1970).
- [6] Б.М. Аскеров *Электронные явления переноса в полупроводниках*. М.:Наука.Гл.ред.физ.-мат. лит., 320 с. (1985).
- [7] А.Я Шик, Г.Б. Бакуева, С.Ф. Мусихин *Физика наноразмерных систем*. Санкт-Петербург: Наука. 160 с. (2001).
- [8] H. Frölich Die spezifische Wärme der Elektronen kleiner metallteilchen bei tiefen Temperaturen // *Physica*. **4**, p.406 (1937).
- [9] И. М. Лифшиц, А.М. Косевич // *ДАН СССР*. **91**, с. 795 (1953).
- [10] И.М. Лифшиц, А.М. Косевич Об осцилляциях термодинамических величин для вырожденного ферми-газа при низких температурах // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **19**, с. 395 (1955).
- [11] А.М. Косевич, И.М. Лифшиц Эффект де-Гааза-ван Альфена в тонких слоях металлов // *ЖЭТФ*. **29**, с. 743 (1955).
- [12] И.М. Лифшиц, М.И. Каганов // *Успехи физических наук*. **69(3)**, сс. 419-458 (1959); **78(3)**, сс. 411-461 (1962); **87(3)**, сс. 389-469 (1965).
- [13] Б.А.Тавгер, В.Я.Демиковский О некоторых эффектах, обусловленных дискретностью энергетического спектра электрона в тонких пленках // *ФТТ*. **5(2)**, сс.644-648 (1963).
- [14] Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб Квантовые размерные эффекты в тонких пленках олова // *Письма в ЖЭТФ*. **8**, сс.9-13 (1968).
- [15] Yu.F. Komnik, E.I. Bukhshtab, Yu.V. Nikitin, F.I. Chuprinin, and C. Sulkowskii Space quantization in thin tin films // *Thin Solid Films*. **11**, p.43 (1972).
- [16] Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб, Ю.В. Никитин, Ч. Сулковский Температурная зависимость амплитуды квантовых осцилляций сопротивления тонких пленок олова // *ФТТ*. **14**, с.641 (1972).
- [17] Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб, К.К. Маньковский Квантовый размерный эффект в сверхпроводящих пленках олова // *ЖЭТФ*. **57**, с.1495 (1969).
- [18] Н.С. Рытова Резонансное поглощение электромагнитных волн в тонкой пленке // *ФТТ*. **8**, с.2672 (1966).
- [19] А.Я. Шик Анизотропия высокочастотной проводимости размерно-квантованных пленок // *ЖЭТФ*. **56**, с.1737 (1969).
- [20] А.Я. Шик Оптические свойства размерно-квантованных пленок в резонансной области // *ФТТ*. **12**, с.67 (1970).
- [21] В.Г. Коган, В.З. Кресин Поглощение света в тонких пленках при наличии квантового размерного эффекта // *ФТТ*. **11**, с.3230 (1969).
- [22] N. E. Alekseevskii, S. I. Vedeneev Dependence of the transparency of aluminium on the thickness // *ZhETF Pis'ma*. **6(9)**, pp. 865-868 (1967).
- [23] Ю.Ф. Комник *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты*. М.: Атомиздат, 264 с. (1979).
- [24] A.A. Cottey Band theory of the quantum size effect // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **5**, p.2591 (1972).
- [25] A.A. Cottey Quantum size effect with arbitrary surface potential // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **6**, p.2446 (1973).
- [26] A.A. Cottey Resonant tunneling into a size-quantised metal film // *Phys. status solidi (b)*. **67**, p.619 (1975).
- [27] Г.А. Гогодзе, И.О. Кулик К теории размерных осцилляционных эффектов и геометрических резонансов в пленке нормального металла // *ФТТ*. **11**, с. 2182 (1969).
- [28] С.С. Недорезов Квантовые осцилляции в термодинамике пленок металла в слабых магнитных полях // *ЖЭТФ*. **56**, с. 299 (1969).
- [29] С.С. Недорезов Эффект де-Гааза-ван Альфена в пленках металла // *ЖЭТФ*. **57**, с. 907 (1969).
- [30] Г.А. Гогодзе, И.О. Кулик Осцилляции туннельного тока из тонких металлических слоев // *ФТТ*. **7**, с. 432 (1965).
- [31] Э.Т. Роговская Влияние размерного квантования на проводимость систем металл-оксид-полупроводник // *ФТП*. **7**, с. 1209 (1973).
- [32] М.Л. Дмитрук, О.С. Кондратенко, С.А. Коваленко, І.Б. Мамонтова Класичний і топологічний розмірні ефекти в оптичних властивостях тонких плівок золота // *Фізика і хімія твердого тіла*. **7(1)**, сс. 39-44 (2006).
- [33] Р.І. Бігун, З.В. Стасюк Перехід від квантового до класичного переносу заряду в тонких плівках міді // *Фізика і хімія твердого тіла*. **6(3)**, сс. 414-417 (2005).
- [34] В.Н. Луцкий Об особенностях оптического поглощения металлических пленок в области превращения металла в диэлектрик // *Письма в ЖЭТФ*. **2**, сс.391-395 (1965).
- [35] В. Б. Сандомирский Квантовый эффект размеров в пленке полуметалла // *ЖЭТФ*. **52**, с.158 (1967).

- [36] В.И. Рыжий Квантовые осцилляции электропроводности тонких пленок в магнитном поле // *ФТТ*. **10**, с.2887 (1968).
- [37] Е.П. Фесенко, В.Н. Луцкий Гальваномагнитные характеристики размерно-квантованных пленок висмута в поперечно-квантующем магнитном поле // *ФТТ*. **12**, с. 2392 (1970).
- [38] Л.И. Магарилл, А.А. Романов Проводимость вырожденной размерно-квантованной пленки в квантующем магнитном поле // *ФТТ*. **13**, с. 993 (1971).
- [39] В.А. Маргулис Явления переноса в сильном магнитном поле в условиях эффекта размерного квантования // *ФТП*. **5**, с. 662 (1971).
- [40] В.А. Маргулис Осцилляции проводимости в пленках // *ФТТ*. **13**, с. 1187 (1971).
- [41] Е.И. Бутиков, А.С. Кондратьев, А.Е. Кучма Квантовый размерный эффект в тонкой пленке полуметалла в магнитном поле // *Вестн. Ленингр. ун-та*. **22**, с. 146 (1972).
- [42] Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, М.И. Елинсон О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках Bi // *Письма в ЖЭТФ*. **3**, сс.114-118 (1966).
- [43] В.Н. Луцкий, Д.Н. Корнеев, М.И. Елинсон О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках висмута методом туннельной спектроскопии // *Письма в ЖЭТФ*. **4**, сс. 267-270 (1966).
- [44] Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, Р.М. Шефгаль, М.У. Арифова, М.И. Елинсон Квантовые размерные эффекты в тонких пленках висмута // *Радиотехника и электроника*. **12**, с.748 (1967).
- [45] Б.А. Тавгер, В.Я. Демиховский Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках // *Успехи физических наук*. **96**(1), сс.61-86 (1968).
- [46] М.И. Каганов, С.С. Недорезов, А.М. Рустамова К теории квантовых размерных эффектов // *ФТТ*. **12**, с.2277 (1970).
- [47] Л.В. Иогансен О рассеянии электронов проводимости в очень тонких пленках // *ЖЭТФ*. **50**, с.709 (1966).
- [48] М.Д. Блох Теплопроводность пленок полуметалла в условиях квантового размерного эффекта // *ФТТ*. **2**, с.1999 (1970).
- [49] И.О. Кулик О квантовых размерных эффектах в электропроводности тонких пленок // *Письма в ЖЭТФ*. **5**(11), сс. 423-425 (1967).
- [50] Н.С. Рытова Кулоновское взаимодействие электронов в тонкой пленке // *ДАН СССР*. **163**, с.1118 (1965).
- [51] Н.С. Рытова Химический потенциал и плотность состояний неидеального электронного газа в легированной тонкой пленке // *ФТТ*. **8**, с.1725 (1966).
- [52] А.Ya. Shik Scattering of carriers by charge centers under conditions of quantum size effect // *Phys. status solidi*, **34**, p. b61 (1969).
- [53] Е.И. Бухштаб, Ю.Ф. Комник, Ю.В. Никитин Переход полуметалл-полупроводник при изменении толщины пленок сплава висмут-сурьма // *Физика низких температур*. **8**(5), сс.513-517 (1982).
- [54] Любченко С. Г. *Явища переносу і квантові розмірні ефекти в тонких плівках телериду свинцю та вісмуту та структурах на їх основі* : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.10 “Фізика напівпровідників та діелектриків” / Г.С.Любченко. – Харків, 2007. – 20с.
- [55] E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, and S. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus Quantum-size effects in n-type bismuth thin films // *Applied Physics Letters*. **82**(16), pp. 2628-2630 (2003).
- [56] Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб Наблюдение квантового и классического размерных эффектов в поликристаллических тонких пленках висмута // *ЖЭТФ*. **54**(1), сс.63-68 (1968).
- [57] Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб, Ю.В. Никитин Квантовый размерный эффект в тонких пленках висмута с добавлением сурьмы // *ФНТ*. **1**(2), сс.243-246 (1975).
- [58] Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб Обнаружение квантовых осцилляций проводимости в тонких пленках сурьмы // *Письма в ЖЭТФ*. **6**, сс.536-540 (1967).
- [59] Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб, Ю.В. Никитин, В.В. Андриевский Особенности температурной зависимости сопротивления тонких пленок висмута // *ЖЭТФ*. **60**(2), сс. 669-687 (1971).
- [60] Ю.Ф. Комник, В.В. Андриевский, Е.И. Бухштаб Особенности магнетосопротивления тонких пленок висмута // *ФТТ*. **12**(11), сс. 3266-3269 (1970).
- [61] В.Н. Луцкий, Л.А. Кулик Особенности оптических характеристик пленок висмута в условиях квантового размерного эффекта // *Письма в ЖЭТФ*. **8**, сс. 133-137 (1968).
- [62] В. Б. Сандомирский К теории квантовых эффектов в электропроводности полупроводниковых пленок // *Радиотехника и электроника*. **7**, с.1971 (1962).
- [63] В. Б. Сандомирский О зависимости ширины запрещенной зоны в полупроводниковых пленках от их толщины и температуры // *ЖЭТФ*, **43**, с. 2309 (1962).
- [64] A.A. Fowler, F.F. Fang, W.E. Howard, P.J. Stiles // *Phys.Rev.Lett.* **16**, p.901 (1966).
- [65] Л.И. Магарилл, А.А. Романов, В.С. Сардарян Квантовый размерный эффект проводимости в тонких полупроводниковых пленках // *ФТП*. **3**, с.1277 (1969).
- [66] А.А. Романов Термо-ЭДС размерно-квантованной полупроводниковой пленки // *ФТП*. **3**, с.1859 (1969).
- [67] А.А. Романов Термо-ЭДС тонких полупроводниковых пленок с учетом увлечения электронов фононами // *ФТП*. **4**, с.904 (1970).
- [68] А.А. Романов, Л.И. Магарилл, В.С. Сардарян Проводимость размерно-квантованной полупроводниковой пленки в квантующем магнитном поле // *ФТП*. **4**, с.1262 (1970).

- [69] О.Н. Филатов, И.А. Карпович Квантовые размерные эффекты в тонких пленках InSb // *Письма в ЖЭТФ*. **10**, сс.224-226 (1969).
- [70] Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун, Г.Д. Матеїк Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **10**(2), сс. 303-306 (2009).
- [71] Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.В. Бачук, Л.Т. Харун, Ю.В. Лисюк Термоелектричні властивості тонких плівок PbTe при витримці на повітрі // *Фізика і хімія твердого тіла*. **11**(3), сс.598-603 (2010).
- [72] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, O.N. Nashchekina, A.Yu. Sipatov, and V.V. Volobuev, M.S. Dresselhaus Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films // *Applied Physics Letters*. **78**(12), pp. 1661-1663 (2001).
- [73] E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, K.A. Nasedkin Quantum size effects in PbSe quantum wells // *Applied Physics Letters*. **80**(15), pp.2690-2692 (2002).
- [74] E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin Effect of thickness on the thermoelectric properties of PbS thin films // *Thin Solid Films*. **423**, pp. 115-118 (2003).
- [75] 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**, pp. 53-59 (2003).
- [76] 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).
- [77] І.К. Юрчишин, І.І. Чав'як, Ю.В. Лисюк, Л.Т. Харун Розмірні ефекти термоелектричних параметрів у наноструктурах p-SnTe на слюді // *Фізика і хімія твердого тіла*. **11**(4), сс. 898-903 (2010).
- [78] Б.К. Остафійчук, Д.М. Фреїк, А.П. Шпак Квантово-розмірні ефекти і осциляції кінетичних параметрів у напівпровідникових наноструктурах // *Фізика і хімія твердого тіла*. **11**(4), сс. 804-814 (2010).
- [79] Д.М. Фреїк, І.К. Юрчишин, В.М. Чобанюк, Р.І. Никируй, Ю.В. Лисюк Наноструктури на основі сполук IV-VI для термоелектричних перетворювачів енергії (Огляд) // *Сенсорна і мікросистемна техніка*. **2**(8), №1, сс. 3-12(2011).
- [80] Ю.Ф. Комник, И.Б. Беркутов, В.В. Андриевский, О.А. Mironov, M. Mironov, and D.R. Leadley Особенности осцилляций Шубникова де-Гааза проводимости высокоподвижного двумерного дырочного газа в квантовой яме SiGe/Ge/SiGe // *ФНТ*. **32**(1), сс.109-114 (2006).
- [81] I.V. Berkutov, V.V. Andrievskii, Yu.F. Komnik, D.R. Leadley, M. Mironov, H. von Känel, O.A. Mironov // *J.Phys.:Cond. Mat.* **20**, p. 224024 (2008).
- [82] I.V. Berkutov, V.V. Andrievskii, Yu.F. Komnik, M. Mironov, O.A. Mironov Overheating effect and hole-phonon interaction in SiGe heterostructures // *ФНТ*. **34**, сс. 1192-1196 (2008).
- [83] И.Б. Беркутов, Ю.Ф. Комник, В.В. Андриевский, О.А. Mironov, M. Mironov, and D.R. Leadley Эффекты слабой локализации и взаимодействия носителей заряда в двумерном дырочном газе в германиевой квантовой яме в гетероструктуре SiGe/Ge/SiGe // *ФНТ*. **32**(7), сс. 896-904 (2006).
- [84] И.Б. Беркутов, В.В. Андриевский, Ю.Ф. Комник, О.А. Миронов, М. Миронов, Д. Ледли Осцилляции Шубникова де-Гааза проводимости двумерного дырочного газа в квантовых ямах на основе германия и кремния. Определение эффективной массы и g-фактора // *ФНТ*. **35**(2), сс. 188-193 (2009).

D.M. Freik¹, L.T. Kharun¹, A.M. Dobrovolska²

Quantum-Size Effects in Condensed Systems. Scientific and Historical Aspects (Review)

¹The Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

Shevchenko str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: freik@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk State Medical University, 2, Galyska Str, Ivano-Frankivsk, 76090, Ukraine

The review on size effects in materials of reduced dimensionality, including: metals, semimetals and semiconductors, is done.

Key words: quantum-size effects, oscillations, oscillation period, films, nanostructures, infinite and finite barrier height.