

УДК 539.321;538.93

Рогачова О.І.,¹ Ніколаєнко Г.О.,¹ Водоріз О.С.,¹ Сіпатов О.Ю.¹
 Грігоров С.Н.¹, Федоров О.Г.²

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
 вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна;

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, ім. Леніна, 60,
 Харків, 61001, Україна

РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ GeTe

Досліджено залежності електропровідності σ , коефіцієнта Зеєбека S , коефіцієнта Холла R_H , рухливості носіїв заряду μ_H і термоелектричної потужності $P = S^2\sigma$ від товщини d ($d = 5 - 210$ нм) тонких плівок GeTe, вироцених методом термічного випаровування у вакуумі кристалів GeTe з наступною конденсацією на підкладки (001) KCl при температурі $T_S = 520$ К. Для плівок різних товщин отримані температурні залежності σ , R_H і μ_H в інтервалі 80 – 300 К і визначено степеневий коефіцієнт ν у залежності $\mu_H(T)$. Методами електронної мікроскопії й електроннографії показано, що плівки мають ромбоєдричну структуру, що відповідає низькотемпературній α -модифікації GeTe, і ростуть переважно з орієнтацією (111) й $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \parallel (001)$ KCl. Встановлено, що з зростанням товщин плівок до $\sim 100 - 150$ нм значення σ , μ_H і ν монотонно збільшуються, залежності $R_H(d)$, $S(d)$ і $P(d)$ мають вигляд кривих з максимумом при ~ 75 нм, а при подальшому збільшенні d кінетичні коефіцієнти практично не змінюються. Наявність залежності властивостей від товщини плівок свідчить про прояв у плівках GeTe класичного розмірного ефекту. Теоретичний розрахунок залежності $\sigma(d)$, проведений у рамках теорії Фукса-Зондгеймера, добре узгоджується з експериментальними даними. Встановлено, що концентрації дірок у плівках нижчі, а значення S і P вищі, ніж у масивному кристалі. Максимальні значення P досягаються при $d \sim 75$ нм.

Ключові слова: телурид германію, тонкі плівки, товщина, температура, термоелектричні властивості, класичний розмірний ефект.

Dependences of electric conductivity σ , the Seebeck coefficient S , the Hall coefficient R_H , charge carrier mobility μ_H and thermoelectric power $P = S^2\sigma$ on the thickness d ($d = 5 - 210$ nm) of GeTe thin films grown by thermal evaporation in vacuum of GeTe crystals with subsequent condensation on (001) KCl substrates at temperature $T_S = 520$ K have been studied. For films of different thickness the temperature dependences of σ , R_H and μ_H in the range of 80 – 300 K have been obtained and power coefficient ν in the dependence $\mu_H(T)$ has been determined. Electron microscopy and electron diffraction methods have been used to show that the films possess a rhombohedral structure corresponding to a low-temperature α -modification of GeTe and grow with the preferred orientation (111) and $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \parallel (001)$ KCl. It has been established that with a growth of film thickness to $\sim 100 - 150$ nm, the values of σ , μ_H and ν are monotonously increased, the dependences $R_H(d)$, $S(d)$ and $P(d)$ have the form of curves with a peak at ~ 75 nm, and with further increase of d the kinetic coefficients are practically unvaried. The dependence of properties on the thickness of films testifies to manifestation in GeTe films of classical size effect. Theoretical calculation of the dependence $\sigma(d)$ made in the framework of the Fuchs-Sondheimer theory is in good agreement with the experimental data. It has been established that the concentrations of holes in the films are lower, and S and P values are higher than in the bulk crystal. Maximum P values are achieved at $d \sim 75$ nm.

Key words: germanium telluride, thin films, thickness, temperature, thermoelectric properties, classical size effect.

Вступ

Монотелурид германію добре відомий як перспективний середньотемпературний термоелектричний (ТЕ) матеріал p -типу [1-3]. Це вузькозонний вироджений напівпровідник з багатодолінною структурою енергетичних зон і високим ступенем відхилення від стехіометрії. У межах широкої області гомогенності (50.3 – 51.5 ат. % Te), зміщеної в бік надлишку Te відносно стехіометричного складу, $GeTe$ має три поліморфні модифікації – високотемпературну (β) і дві низькотемпературні (α і γ). При температурах нижче ~ 670 К ГЦК ґратка типу $NaCl$ у β - $GeTe$ трансформується в ромбоєдричну (α - $GeTe$) або в ромбічну (γ - $GeTe$). Низькотемпературні α – і γ – модифікації існують в області складів поблизу границь області гомогенності з боку Ge і Te , відповідно, а в інтервалі складів 50.5-50.9 ат. % Te спостерігається евтектоїдний розпад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$. Значне відхилення від стехіометрії визначає високу концентрацію власних дефектів (переважно двічі іонізованих катіонних вакансій) і носіїв заряду p -типу ($\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$). До числа недоліків $GeTe$ як ТЕ матеріалу слід віднести дуже високу концентрацію дірок p , майже на порядок вищу, від оптимального значення. Проблему зниження p зазвичай вирішують шляхом легування [1-4].

Ще одним параметром, що дозволяє керувати фізичними властивостями, у тому числі і ТЕ властивостями, може бути розмір системи. [5 – 7]. Відомо, наприклад, що, якщо товщина плівки d співвимірною з середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду, спостерігається так званий класичний розмірний ефект, що проявляється в залежності кінетичних властивостей плівок від їх товщини [5, 6]. Наявність цього ефекту пов'язана з тим, що при зменшенні d внесок поверхневого розсіювання носіїв заряду в результуюче розсіювання зростає, стає співвимірним з внеском об'ємного розсіювання.

Вивченню плівок $GeTe$ присвячено багато робіт. У ряді робіт (напр., [8-10]) досліджувалися механізми росту і кристалічна структура плівок $GeTe$, осаджених на скло, слюду, (001) $NaCl$, (001) KCl , (001) $SnTe$, (111) BaF_2 і інші матеріали при різних температурах підкладки T_s . Було показано, що в залежності від температури підкладки плівки можуть бути аморфними, текстурованими або епітаксціальними і що тип підкладки не відіграє визначальної ролі у встановленні структурного стану плівок. Ряд робіт присвячений вивченню електричних властивостей плівок $GeTe$ в залежності від різних факторів (температури випарника, типу й температури підкладки, термічної обробки, складу вихідної речовини, швидкості конденсації і т.д.) [11-18]. Було встановлено, що від температури підкладки залежить не тільки структурний стан плівки, але й електрофізичні і ТЕ параметри. Наприклад, згідно з роботою [13], у якій досліджувалися плівки $GeTe$ на слюді, вміст Te в шихті практично не впливає на електричні властивості плівок, а концентрація дірок p у плівках залежить насамперед від T_s : при низьких температурах підкладки p у плівці в 1.5 – 2 рази перевершує p у вихідній речовині, а при високих T_s , - навпаки, зменшується в 3-4 рази. Автори роботи [14] показали, що електричні властивості й структура плівок $GeTe$ визначаються не тільки температурою підкладки, але й швидкістю конденсації, а також тривалістю й температурою відпалу і практично не залежать від складу шихти. Значна увага приділялася дослідженню характеру зміни електричних властивостей плівок $GeTe$ при переході з аморфного в кристалічний стан [7, 11, 16, 17]. При інтерпретації експериментальних результатів, особливо даних, що відносяться до концентрації дірок у тонких плівках, більшість пояснень зводилася до припущення про можливість не тільки кількісної, але і якісної зміни дефектної структури при зміні технологічних параметрів, а також про можливість процесів ревіпарування при конденсації.

Що стосується вивчення залежностей кінетичних властивостей тонких плівок $GeTe$ від товщини d , то відома робота [11], у якій були досліджені залежності питомого опору ρ , коефіцієнта Холла R_H і рухливості носіїв заряду μ_H від товщини кристалічних плівок $GeTe$, отриманих шляхом електронно-променевого випарування кристалів $GeTe$ з наступною конденсацією на скло при $T_s = 425$ К. В інтервалі товщин $d = 8 \div 40$ нм автори [11] спостерігали зниження ρ і R_H і збільшення μ_H з ростом d , пов'язавши цей факт із недосконалістю структури плівок при малих товщинах. У роботі [19] ми повідомили про спостереження нами залежності

електропровідності σ і μ_H від товщини плівок GeTe, отриманих шляхом термічного випаровування у вакуумі кристалів GeTe і наступної конденсації на поверхні (001) KCl при 520 К, і існування такої залежності пояснили проявом класичного розмірного ефекту.

Мета даної роботи – більш детальне дослідження класичного розмірного ефекту в тонких плівках GeTe, отриманих методом термічного випаровування у вакуумі, шляхом вимірювання гальваномагнітних і ТЕ властивостей.

Методика експерименту

Тонкі плівки GeTe з товщинами $d = 5 - 210$ нм були отримані методом термічного випаровування у вакуумі ($\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ Па) кристалів GeTe. У якості шихти для напилювання використовувався полікристалічний GeTe, отриманий методом прямого сплавлення вихідних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Швидкість конденсації плівок становила $0.1 - 0.3$ нм/с. У якості підложок використовувалися: скло при $T_s = 300 \pm 10$ К і відколи (001) KCl при $T_s = 300 \pm 10$ К і $T_s = 520 \pm 10$ К. Для запобігання взаємодії з повітряною атмосферою плівки покривали шаром Al_2O_3 товщиною $10 - 20$ нм, який наносили на поверхню плівок методом електронно-променевого випаровування. Товщина плівок визначалася за допомогою попередньо відкаліброваного кварцового резонатора, розташованого поруч із підкладками. Калібрування резонатора для плівок з $d > 100$ нм проводилося за допомогою інтерферометра, а для плівок з $d < 100$ нм – з використанням рентгенівських дифрактограм малокутового розсіювання для одношарових плівок шляхом порівняння експериментальних і розрахункових дифрактограм. При цьому поблизу первинного пучка спостерігається рентгенівська дифракція – осциляції Кіссінга, по періоду в яких можна визначити товщину плівок з точністю до 0.1 нм. Для припасування розрахункової кривої під експериментальну варіювалася розрахункова товщина плівок. Дифракційні криві були отримані на дифрактометрі ДРОН-2 в CuK_α випромінюванні в режимі $\Theta-2\Theta$ сканування. На рис. 1 як приклад наведені розрахункові й експериментальні дифракційні криві для плівок з $d = 77$ нм і $d = 105$ нм.

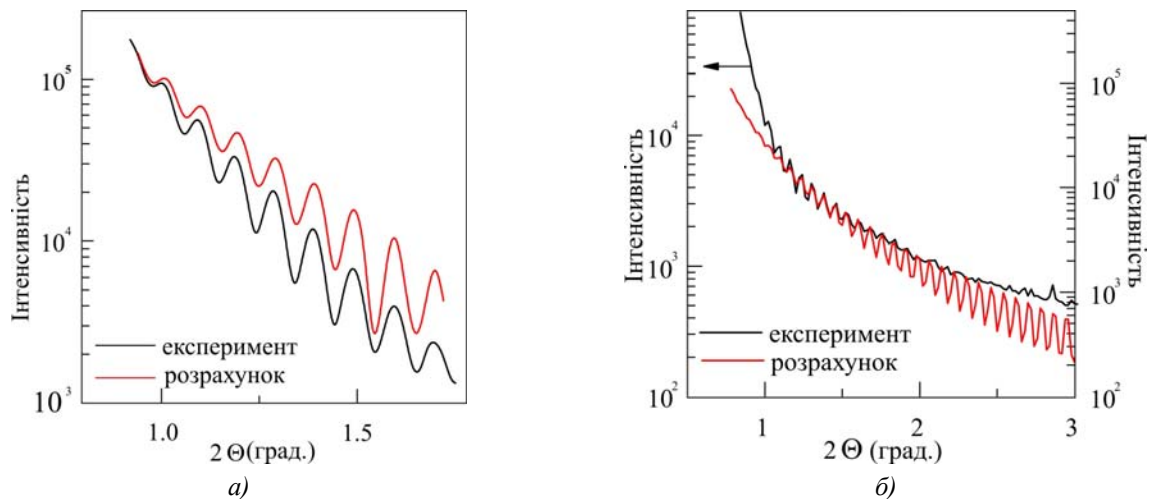


Рис. 1. Експериментальні й розрахункові дифрактограми малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання плівок GeTe: а - $d = 77$ нм, б - $d = 105$ нм.

Електронно-мікроскопічні дослідження плівок проводили на електронному мікроскопі ПЕМ-125К, що просвічує. Температурні залежності R_H і σ були отримані методом постійного струму через зразок і постійного магнітного поля з індукцією 1 Тл в інтервалі температур 80-300К. Вимірювання σ і R_H проводилися у двох режимах: охолодження (300 - 80 К) і нагрівання (80 - 300 К), що дозволило зробити висновок про практичну відсутність температурного гістерезису. Холівську рухливість носіїв заряду і концентрацію дірок (p) розраховували, відповідно, за

формулами $\mu_H = \sigma \cdot R_H$ і $p = 1/R_H \cdot e$, де e – заряд електрона. Коефіцієнт Зеебека (S) вимірювали компенсаційним методом щодо міді. Похибка вимірювань R_H , σ і S не перевищувала $\pm 5\%$. Вимірювання електрофізичних властивостей об'ємного кристала GeTe, що використовувався в якості шихти, показали, що кристал має діркову провідність і наступний набір електрофізичних параметрів: $p = 5.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 55 \text{ см}^2/\text{В с}$, $\sigma = 5820 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $S = 32 \text{ мкВ/К}$. Усі вимірювання проводилися на тільки що виготовлених плівках.

Результати експерименту

Електронно-мікроскопічне дослідження структури GeTe показало, що плівки, осаджені на скло і на поверхню (001) KCl при $T_s = 300 \text{ К}$, є аморфними. При дослідженні на електронному мікроскопі відбувалася їх кристалізація під впливом електронного пучка. На рис. 2 наведено електронно-мікроскопічний знімок кристалічного фрагмента в аморфній матриці і мікродифракційна картина від нього. Ріст кристалів має дендритний характер. Кристалічна структура кристаликів відповідає структурі низькотемпературної α -модифікації GeTe (ромбоедрично перекивлена структура NaCl з параметрами: $a = 0.5986 \text{ нм}$, $\alpha = 88.35^\circ$ [3,4]).

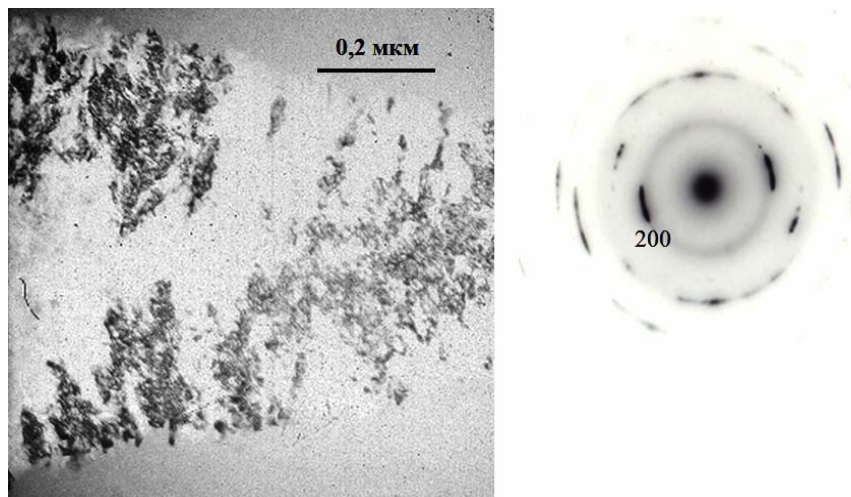


Рис. 2. Кристалізація аморфної плівки GeTe з $d = 40 \text{ нм}$.

За результатами електронно-мікроскопічного дослідження, на підкладці (001) KCl, нагрітій до температури $T_s = 520 \text{ К}$, плівка α -GeTe росте за острівковим механізмом з переважною орієнтацією (111) і $(\bar{1}11)$ α -GeTe \parallel (001) KCl, і повне заростання плівки спостерігається при $d \approx 20 \text{ нм}$ (рис. 3). Плівка з $d = 7 \text{ нм}$ (рис.3, а) знаходиться на острівковій стадії росту, у якій ізольовані кристалики α -GeTe мають чітко виражене кристалографічне огранування і зростаються один з одним механічно, без зміни огранування, взаємного розташування і орієнтування. Кути між гранями зрослих кристаликів практично не зкругляються. Описана форма росту характерна для конденсації речовин за механізмом «пара-кристал без коалесценції дотичних часток» [20]. Плівка α -GeTe з $d = 23 \text{ нм}$ (рис.3, б) є практично суцільною і має плоскі міжкристалітні границі, які ограняють зерна. Отримані результати в основному узгоджуються з даними робіт [7-9].

Плівки, осаджені на (001) KCl при $T_s = 520 \text{ К}$, при $d < 25 \text{ нм}$ виявилися непровідними, що узгоджується з наявністю острівкової структури при малих товщинах.

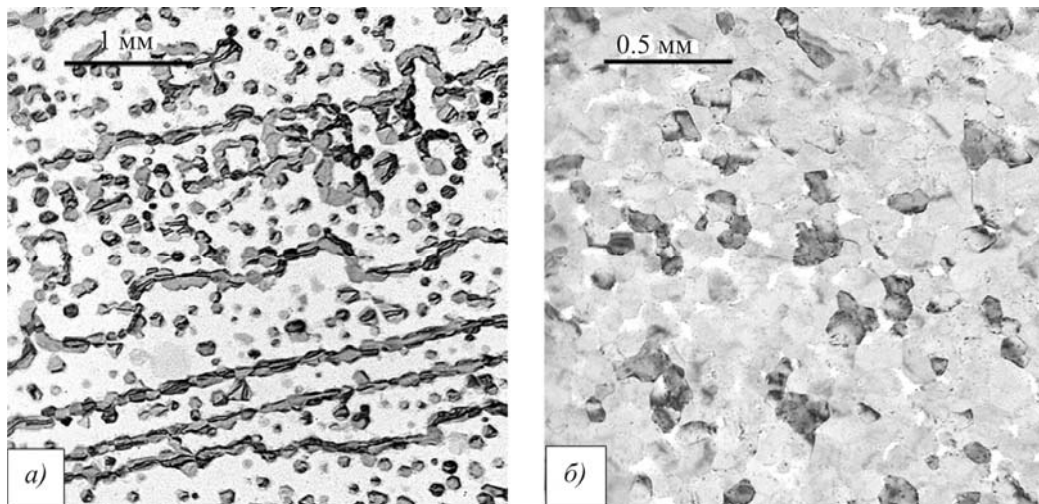


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні знімки плівок GeTe, осаджених на підкладки (001) KCL при температурі $T_s = 520$ К. Товщини плівок: $d = 7$ нм (а) і $d = 23$ нм (б).

На рис. 4, а-г наведені температурні залежності σ , μ_H і R_H для полікристала GeTe, з якого були виготовлені плівки, і для деяких плівок GeTe ($d = 208, 170$ і 30 нм). Для плівок інших товщин залежності $\sigma(T)$, $\mu_H(T)$, $R_H(T)$ мали аналогічний характер. З рис. 4а видно, що вибір режиму вимірювання (нагрів – охолодження або охолодження - нагрів) не впливає на загальний характер залежності $\sigma(T)$ і на значення σ . Це вказує на відсутність температурного гістерезису і свідчить про досить рівноважні умови проведення вимірювань.

Як видно, для всіх досліджених зразків зі збільшенням температури значення σ і μ_H знижуються, а значення R_H практично не змінюються з температурою для плівок і незначно збільшуються для полікристала GeTe. Такий характер температурних залежностей гальваномагнітних властивостей характерний для вироджених напівпровідників. Таке збільшення R_H з температурою для полікристала GeTe звичайно пов'язується зі складною структурою валентної зони GeTe, що складається із двох підзон з різною щільністю станів і перерозподілом дірок у підзонах при збільшенні температури [3, 4, 21-24].

У припущенні про степеневий характер температурної залежності рухливості носіїв заряду ($\mu_H \sim T^\nu$) на основі експериментальних даних (рис. 4, в) були визначені степеневі коефіцієнти ν шляхом побудови графіків у подвійних логарифмічних координатах ($\ln\mu_H - \ln d$). На рис. 4, г наведена залежність ν від товщини плівок. Видно, що з ростом d степеневий коефіцієнт збільшується від $\nu = -0.3 \pm 0.05$ для плівки з $d = 30$ нм до $\nu = -0.6 \pm 0.05$ для плівки з $d = 170$ нм, після чого практично не змінюється. Це свідчить про збільшення з ростом товщини плівок внеску розсіювання на фонах (для металів і сильновироджених напівпровідників $\nu = -1.0$) у порівнянні з розсіюванням на дефектах кристалічної ґратки ($\nu = 0$). Для полікристала $\nu = -0.4 \pm 0.05$ і це вказує на те, що в результаті розсіювання носіїв заряду на границях зерен полікристал виявляється більш дефектним, ніж «товста» текстурована плівка.

На рис. 5 наведені залежності σ , R_H , μ_H , S і ТЕ потужності $P = S^2\sigma$ від товщини плівок при кімнатній температурі. Аналіз залежностей $\sigma(d)$, $R_H(d)$, $\mu_H(d)$, $S(d)$ і $P(d)$ показує наступне.

1. У всьому дослідженому інтервалі товщин σ монотонно збільшується з ростом d , а рухливість носіїв заряду швидко зростає до ~ 100 нм, залишаючись далі практично постійною;

2. S , R_H і P змінюються з товщиною більш складним у порівнянні з σ і μ_H чином: до $d \sim 75$ нм відмічається швидкий ріст S , R_H і P при збільшенні товщини плівок, потім має місце падіння цих величин до $d \sim 100$ нм, після чого S , R_H і P не змінюються;
3. значення коефіцієнта Холла в масивному кристалі нижче, ніж у плівках. Наприклад, для плівки товщиною $d \sim 75$ нм R_H збільшується в порівнянні із кристалом в ~ 3.5 рази. Це означає, що в плівках можна отримувати концентрації носіїв заряду (дірок) більш низькі, ніж в полікристалі;
4. значення коефіцієнта Зеебека і термоелектричної потужності в масивному кристалі суттєво нижче, ніж у плівках. Максимальні значення S і P відповідають плівкам товщиною $d \sim 75$ нм.

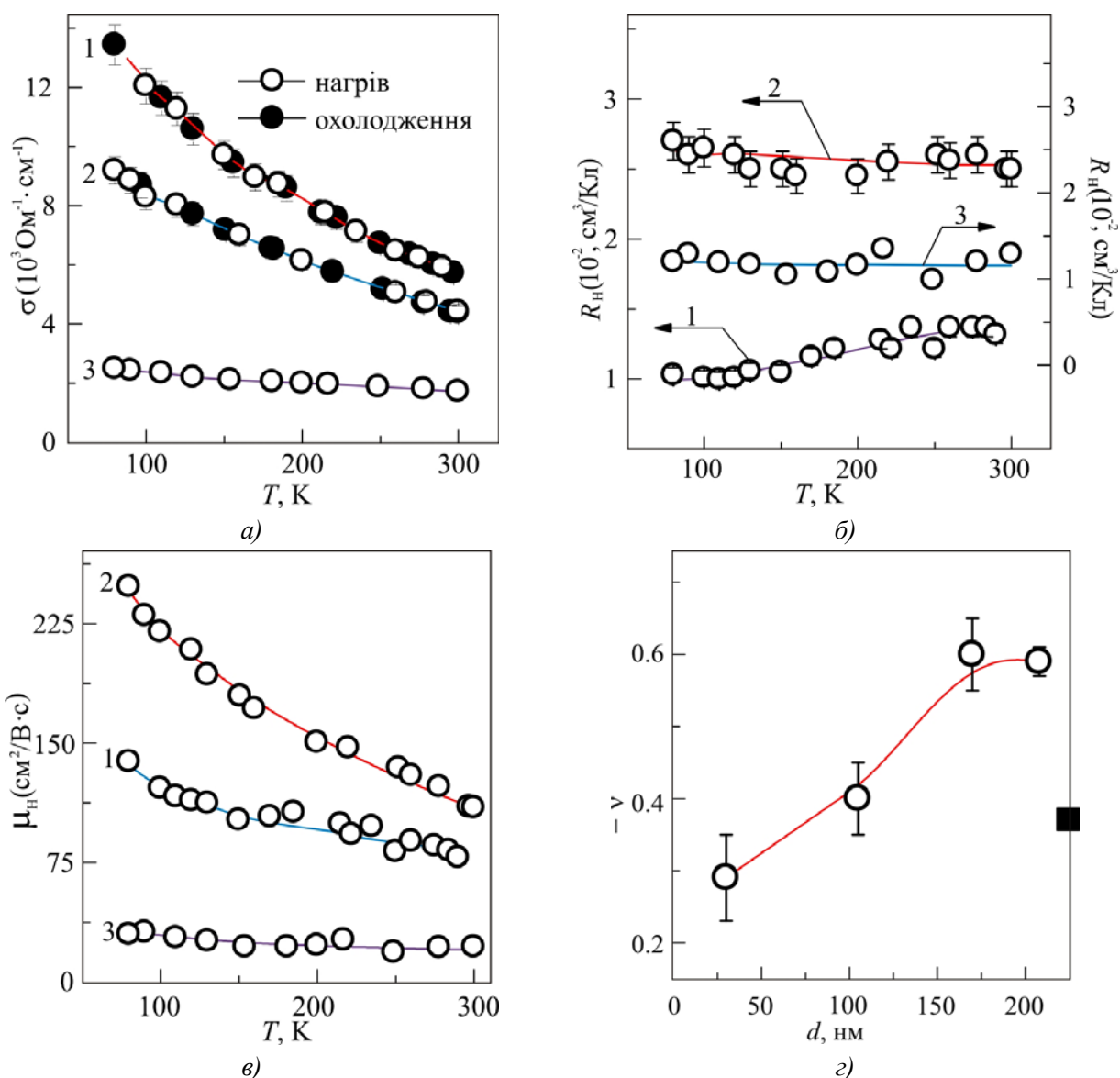


Рис. 4. Температурні залежності електропровідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), холловської рухливості носіїв заряду μ_H (в) тонких плівок GeTe і залежність статичного коефіцієнта ν у залежності $\mu_H \sim T_v$ від товщини плівок GeTe (г): 1 - полікристал; 2 - плівка, $d = 208$ нм; 3 - плівка $d = 30$ нм. (г): Чорний квадрат на осі - значення коефіцієнта ν для полікристала

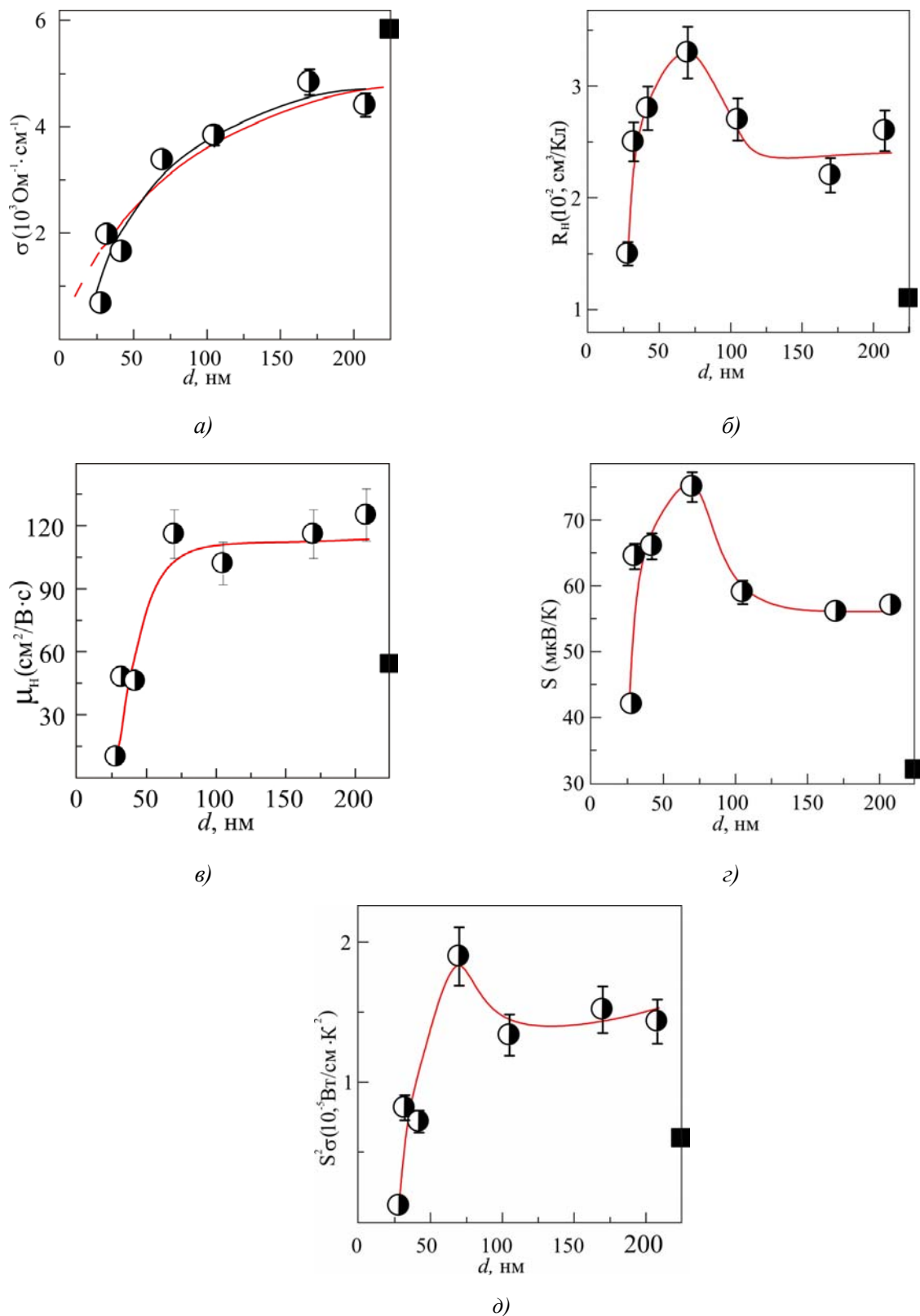


Рис. 5. Залежності електропровідності σ (а), коефіцієнта Холла R_H (б), холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (в), коефіцієнта Зеебека S (г) і термоелектричної потужності $P = S^2 \sigma$ плівок GeTe при 300 К. Чорні квадрати – значення σ , μ_H , R_H , S і P для об'ємного полікристала GeTe; червона лінія на мал. 5(а) – теоретичний розрахунок $\sigma(d)_{\text{теор}}$ з використанням теорії Фукса-Зондгеймера.

Аналіз результатів

1. Насамперед слід констатувати той факт, що в досліджуваних плівках має місце класичний розмірний ефект, пов'язаний зі збільшенням частки носіїв заряду, що розсіюються на поверхнях плівки, при зменшенні її товщини. В об'ємних кристалах роль поверхні, що відіграє роль структурної недосконалості, невелика і довжина вільного пробігу носіїв заряду l визначається в основному розсіюванням останніх в об'ємі кристала. При зменшенні товщини плівки внесок поверхневого розсіювання зростає, що приводить до відповідної зміни властивостей.

Теорія класичного розмірного ефекту Фукса-Зондгеймера [25-27], розроблена для металів, заснована на використанні кінетичного рівняння Больцмана і граничних умов на поверхні плівки. Теорія містить два незалежні параметри: 1) відношення d/l , де l – довжина вільного пробігу носіїв заряду, і 2) параметр дзеркальності R , що характеризує частку електронів, пружно відбитих від поверхні плівки. Значення R лежить між 0 (для повністю дифузійного розсіювання) і 1 (для повністю дзеркального розсіювання).

Згідно з теорією Фукса-Зондгеймера [25,26] формула для розрахунків залежності електропровідності σ від товщини плівки d має такий вигляд:

$$\sigma(d) = \frac{3}{4} \sigma_{\infty} \frac{d}{l} \ln\left(\frac{l}{d}\right) \left(\frac{1+p}{1-p}\right), \quad \frac{d}{l} \ll 1 \quad (1)$$

де σ_{∞} - електропровідність зразка нескінченно великої товщини і d – товщина плівки.

Слід відмітити, що теорія містить низку спрощень (розглядається метал зі сферичною поверхнею Фермі і ізотропною довжиною вільного пробігу, приймається, що параметр дзеркальності є константою, однаковою для обох поверхонь Фермі і незалежною від траєкторії). Однак, незважаючи на те, що теорія є досить наближеною, у багатьох випадках для металів між теорією і експериментом спостерігається гарна відповідність, хоча в дуже тонких плівках, навіть якщо вони безперервні, провідність зазвичай зменшується набагато швидше, ніж впливає з теорії [25-27].

При встановленні залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини плівки в напівпровідниках повинна враховуватись наявність у них приповерхнього просторового заряду. Автори ряду робіт намагалися зробити це (див., наприклад, [28-31]), але досі послідовна теорія розмірного ефекту для явищ переносу в напівпровідниках ще не створена.

У зв'язку з цим, нами були проведені теоретичні розрахунки залежності $\sigma(d)$ з використанням формули (1) теорії Фукса-Зондгеймера. У якості значення σ_{∞} було взято значення електропровідності для об'ємного полікристала ($\sigma_{\infty} = 5820 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Отримана теоретична залежність $\sigma(d)_{\text{теор}}$ (показана на рис. 5а червоною лінією) практично збігається з лінією, проведеною через експериментальні точки за методом найменших квадратів, при наступних значеннях параметра дзеркальності p і довжини вільного пробігу дірок l : $R = 0.5 \pm 0.01$ і $l = (680 \pm 10) \text{ нм}$. Однак, можна бачити, що перша точка, яка відповідає найменшій товщині, лежить нижче теоретичної кривої, що цілком зрозуміло, якщо врахувати вплив на значення електропровідності крім розмірного ефекту структурного фактора. Вплив структурного фактора пов'язаний з тим, що плівки GeTe ростуть на галюїдних кристалах за острівковим механізмом [20] і з ростом d відбувається перехід від плівки з ізольованими острівцями, які утворюються в результаті появи зародків і росту окремих часток конденсату, до структури з каналами, що з'єднують ці острівки і визначають перенос заряду уздовж усієї плівки. Після утворення суцільної плівки вплив структурного фактора на σ і μ_n значно зменшується; проте в області малих товщин важливо враховувати залежність структури плівки від d . На рис. 5 наведені d -залежності, починаючи з товщин, коли утворюється суцільна плівка. Тому

роль структурного фактора не буде настільки значною, як у випадку ультратонких плівок. Вище відзначалося, що при дуже малих товщинах, навіть у безперервних плівках, провідність зазвичай зменшується набагато швидше, ніж випливає з теорії [25-27]. Очевидно, із цієї причини перша точка на залежності $\sigma(d)$ лежить нижче теоретичної кривої.

2. Порівнюючи результати даної роботи і дані роботи [11], у якій вивчалися кристалічні плівки GeTe, вирощені на склі при $T_s = 425$ К, можна бачити, що плівки, отримані на підкладках (001) KCl при $T_s = 520$ К (дана робота) мають більш високі значення σ (майже в 2 рази) і μ_n (майже в 8 раз). Це свідчить про те, що при вибраному типі ((001) KCl) і температурі ($T_s = 520$ К) підкладки плівки GeTe виходять більш структурнодосконаліми і це надає більші можливості для виявлення класичного розмірного ефекту і його теоретичного опису.

3. Той факт, що криві $R_H(d)$ і $S(d)$ мають практично однаковий характер, показує, що залежності $S(p)$ відповідають напівпровідникові з одним сортом носіїв заряду. Відомо [3,4,21], що залежності електричних властивостей GeTe від концентрації дірок носять аномальний характер і це пов'язано з тим, що, з огляду сучасних уявлень про зонну структуру GeTe, валентна зона останньої складається із двох, розділених енергетичним зазором підзон з різною густиною станів. При зміні концентрації дірок в інтервалі $(1.8 - 7.5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ коефіцієнт Зеебека спадає з ростом концентрації дірок відповідно до уявлень зонної теорії вироджених напівпровідників з одним сортом носіїв заряду. У цьому випадку рівень Фермі знаходиться в зоні легких дірок, які і обумовлюють провідність кристала. Однак при подальшому збільшенні концентрації дірок рівень Фермі переходить в область перекриття валентних підзон і поряд з легкими дірками в провідності починають брати участь важкі дірки, все збільшуючий внесок яких приводить до росту S . В інтервалі товщин $d = 30 - 75$ нм концентрація дірок зменшується від $p = 4.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ до $p = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ і ці значення p показують, що в провідності беруть участь легкі дірки і залежність $S(p)$ відповідає залежності для напівпровідників з одним сортом носіїв. Зниження концентрації носіїв приводить до росту величини коефіцієнта Зеебека, максимальне значення якого досягається поблизу $d = 75$ нм. Спостерігається гарна кореляція між значеннями R_H і S , відповідна до залежності $S(p)$, встановленої в роботі [21].

4. Передбачити характер залежності R_H і S від товщини плівок GeTe, викликаний класичним розмірним ефектом, досить складно, враховуючи особливості зонної структури GeTe і наявність високої концентрації власних дефектів. Немонотонний характер залежностей $R_H(d)$ і $S(d)$ показує, що крім розмірного ефекту на характер залежностей, мабуть, впливають і інші фактори. Можна припустити, що на перших стадіях конденсації плівок GeTe має місце часткове реєпарування телуру, у результаті чого зменшуються концентрації заряджених катіонних вакансій і носіїв заряду p -типу (до $p = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $d = 75$ нм). Ефект може бути пов'язаний як з особливостями випарування GeTe, так і зі зміною умов термодинамічної рівноваги (і, відповідно, зі зміною рівноважної концентрації вакансій) у тонких шарах у порівнянні з об'ємним кристалом. Наступне зниження R_H при зміні d від 75 нм до ~ 100 нм показує, що починає діяти якийсь додатковий фактор, що збільшує число носіїв заряду p -типу. Можна припустити, що поблизу $d = 75$ нм досягається гранично низьке значення концентрації катіонних вакансій і далі, поряд з нестехіометричними вакансіями, з'являються інші дефекти акцепторного типу, наприклад, заряджені границі двійників, що утворюються в процесі росту плівки [9]. Не слід виключати також релаксаційні явища, враховуючи, що вимірювання проводилися на тільки що виготовлених плівках.

5. Слід зазначити, що залежність від товщини плівок GeTe іншого важливого ТЕ параметра – ТЕ потужності, - який у значній мірі визначає ефективність ТЕ перетворювача енергії, також має

немонотонний характер (рис. 5, д) і це необхідно враховувати при використанні плівок у ТЕ пристроях.

Висновки

Методом термічного випаровування у вакуумі вирощені плівки *GeTe* на підкладках (001) *KCl* при температурі $T_s = 520$ К в інтервалі товщин $d = 5 - 210$ нм. Методами електронної мікроскопії і електронографії показано, що плівки мають ромбоєдричну структуру, що відповідає низькотемпературній α -модифікації *GeTe*, і ростуть переважно з орієнтацією (111) і ($\bar{1}11$) α -*GeTe* || (001) *KCl*.

Встановлено, що з ростом товщини плівок до $d \sim 100 - 150$ нм значення електропровідності σ , рухливості носіїв заряду μ_n і степенювого коефіцієнта ν у температурній залежності μ_n монотонно збільшуються, а d - залежності коефіцієнта Холла R_H , коефіцієнта Зеебека S і ТЕ потужності $P = S^2 \sigma$ мають вигляд кривих з максимумом при ~ 75 нм; при подальшому збільшенні d кінетичні коефіцієнти практично не змінюються. Наявність залежності властивостей від товщини плівок свідчить про прояв у плівках *GeTe* класичного розмірного ефекту. Спостерігається гарна відповідність між експериментальною залежністю $\sigma(d)$ і результатами теоретичних розрахунків у рамках теорії Фукса-Зондгеймера.

З отриманих даних випливає, що методом термічного випаровування полікристалів *GeTe* у вакуумі при використуванні у роботі технологічних параметрах можна отримати тонкі плівки *GeTe* зі значеннями концентрацій дірок меншими, ніж в об'ємному полікристалі, і більш високими значеннями ТЕ потужності.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (грант № UU 42/006-2011) і Фонду CRDF (грант № UKP2-7074-KK-12).

Література

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук // Справочник. – Думка, Киев, 1979. – 766 с.
2. Коржуев М.А. Теллурид германия и его физические свойства. / М.А. Коржуев // - Наука, Москва, 1986. – 103 с.
3. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова // – Наука, Москва, 1975. – 195 с.
4. Рогачова О.І. Вплив дефектів нестехіометрії на механізм розчинення домішок і термоелектричні властивості монотелуриду германію / О.І. Рогачова, О.С. Водорез, О.Н. Нашекіна // Термоелектрика. – 2011 № 4. – С.23 – 32.
5. Комник Ю.Ф. Физика конденсированных металлических пленок. / Ю.Ф. Комник // - Наука, Москва, 1979. – 270 с.
6. Стасюк З.В. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів. Класичні ефекти (огляд), / З.В. Стасюк, А.І. Лопатинський // Фізика і хімія твердого тіла, 2(4). – 2001. – 521-542.
7. Розмірні ефекти в тонких плівках *PbSe* / О.І. Рогачова, О.М. Нашекіна, С.І. Ольховська, М.С. Дресселхаус // Термоелектрика 2012 – № 4. – С.25-32.
8. Bahl S.K. and Chopra K.L. Amorphous versus crystalline *GeTe* films. I. Growth and structural behavior, J. Appl. Phys., 40(10). – 1969. – 4171-4178.

9. Stoemenos J. and Vincent R. Twinning faults in epitaxial films of germanium telluride and *GeTe-SnTe* alloys, *Phys. stat. sol. (a)*, 11. – 1972. – 545-558.
10. Shtanov V.I., Shtanova T.V., Yashina L.V., Bondokov R.Ts., Saunin I.V. Growth of polycrystalline *GeTe* films on $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0.05$ or 0.2) and BaF_2 substrates, *Mendeleev Commun.*, 14(4). – 2004. – pp. 136-137.
11. Bahl S.K. and Chopra K.L. Amorphous versus crystalline *GeTe* films. III. Electrical properties and band structure, *J. Appl. Phys.*, 41(5). – 1970. – 2196-2212.
12. Mikolaichuk A.G., Kogut A.N., and Ignativ M.I. Electrical properties of thin films of germanium telluride and selenide, *Izvestiya VUZ. Fizika*, 7. – 1970. – 103-105.
13. Электрические свойства пленок *GeTe*, / О.Г. Василькова, В.Е. Лебедева, П.П. Константинов [и др.] // Неорган. матер., 12(6). – 1976. – 1000-1003.
14. Влияние условий конденсации и отжига на электрические свойства и структуру пленок *GeTe*, / Б.Б. Анисимов, А.А. Габедава, Ш.З. Джамагидзе [и др.] // Неорган. Матер., 14(8). – 1978. – 1417-1421.
15. Kumar S., Singh D., Sandhu S., and Thangaraj R. Structural, electrical, and optical properties of thermally evaporated Ge-Te, Ge-Sb-Te, and Sb-Te thin films, *Phys. Stat. Sol. A*, 209(10). – 2012. – 2014-2019.
16. Kumar P., Thangaraj R., and Sathiaraj T.S. Electrical and optical study of phase transitions in thermally evaporated *GeTe* films, *Phys. Stat. Sol. A*, 208(4). – 2011. – 838-842.
17. Kim K.-H., Kyoung Y.-K., Lee J.-H., Nam Y.-N., and Choi J.S. Evolution of the structural and electrical properties of *GeTe* under different annealing conditions, *J. Electronic Materials*, 42(1). – 2013. – 78-82.
18. Liu J. and Anantram M.P. Low-bias electron transport properties of germanium telluride ultrathin films, *J. Appl. Phys.*, 113. – 2013. – 063711-1-063711-6.
19. Ніколаєнко Г.О. Товщинні залежності гальваномагнітних властивостей плівок *GeTe*. / Г.О. Ніколаєнко, О.І. Рогачова // Вісник Львівського університету. Серія фізична, 48. – 2013. – 85-90.
20. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич // – Наука, Москва, 1972. – 320 с.
21. Электрофизические свойства *GeTe* при низких температурах, / Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов, И.А. Черник [и др.] // ФТП, 3(9). – 1969. – 1289-1292.
22. Андреев А.А. Температурная зависимость эффекта Холла и электропроводности в *GeTe*. / А.А. Андреев, Л.М. Сысоева, Е.Я. Лев // ФТТ, 7(8). – 1965. – 2558-2559.
23. Кинетические эффекты в кубической и ромбоэдрической фазах *GeTe*. / Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов, Б.Я. Мойжес [и др.] // ФТП, 10(3). – 1976. – 497-503.
24. Коломоец Н.В. Электрические свойства и модель валентной зоны теллуристого германия. / Н.В. Коломоец, Л.М. Сысоева, Е.Я. Лев // ФТТ, 6(3). – 1964. – 706-713.
25. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. // *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 34. -1938. - 100-108.
26. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals. *Adv. Phys.*, 1. -1952. -1-42.
27. Sondheimer E.H. The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films. *Phys. Rev.*, 80. -1950. - 401-406.
28. Schrieffer J.R. Effective Carrier Mobility in Surface-Space Charge Layers. *Phys. Rev.*, 97. –1955. – 641-646.
29. Greene R.F. Surface transport theory. *J. Phys. Chem. Solids*, 14. –1960. - .291-298.
30. Zemel J.N. Surface Transport Theory. *Phys. Rev.*, 112. –1958. – 762-765.
31. Amith A. Galvanomagnetic properties of semiconductor thin films and surface layers. *J. Phys. Chem. Solids*, 14. –1960. – 271-290.

Надійшла до редакції 30.05.2014