

Меньшикова С.І.<sup>1</sup>, Рогачова О.І.<sup>1</sup>, Сіпатов А.Ю.<sup>1</sup>,  
Кривоногов С.І.<sup>2</sup>, Матейченко П.В.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>«Інститут монокристалів» НАН України, ім. Леніна, 60, Харків, 61001, Україна.

## РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ *PbSe*, ЛЕГОВАНОГО ХЛОРОМ

Встановлено можливість одержання сильно вироджених ( $\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) тонких плівок *PbSe* ( $d = 5 - 220 \text{ нм}$ ) з *n*-типом провідності методом термічного випаровування у вакуумі кристалів *PbSe*, легованих *PbCl<sub>2</sub>*, із наступним конденсацією на підкладки (001)*KCl*. Показано, що плівки володіють високим ступенем однорідності, зернова структура не спостерігається. Отримано залежності термоелектричних властивостей від товщини (коефіцієнта Зеебека *S*, коефіцієнта Холла *R<sub>H</sub>* та електропровідності  $\sigma$ ) тонких плівок. В інтервалі товщин  $d \approx 5 \div 30 \text{ нм}$  спостерігаються осциляції властивостей зі зростанням *d*, наявність яких пов'язується із квантуванням електронного газу. Показано, що розрахунок залежності *S*(*d*) в наближенні розмірного квантування, з урахуванням внеску декількох підзон та залежності від товщини енергії Фермі, узгоджується з експериментальними даними. В області  $d > 30 \text{ нм}$  спостерігається зростання *S* та  $\sigma$  із товщиною, що пов'язано із проявом класичного розмірного ефекту та інтерпретується у рамках теорії Фукса-Зондхеймера і Майєра.

**Ключові слова:** селенід свинцю, тонка плівка, товщина, розмірний ефект.

*The possibility of obtaining strongly degenerate ( $\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) *PbSe* thin films ( $d = 5 - 220 \text{ nm}$ ) with *n*-type conductivity by thermal evaporation in vacuum of *PbSe* crystals doped with *PbCl<sub>2</sub>*, with subsequent condensation onto (001)*KCl* substrates was established. It was shown that the films had high homogeneity degree, no grain structure was observed. The thickness dependences of thermoelectric properties (the Seebeck coefficient *S*, the Hall coefficient *R<sub>H</sub>* and the electric conductivity  $\sigma$ ) of thin films were obtained. In the thickness range  $d \approx 5 \div 30 \text{ nm}$ , oscillation properties were observed with growth of *d* that are attributable to electron gas quantization. The calculation of *S*(*d*) dependence on the assumption of size quantization with regard to contribution of several subbands and the thickness dependence of the Fermi energy was shown to be in agreement with the experimental data. In the region of  $d > 30 \text{ nm}$  there was growth of *S* and  $\sigma$  with thickness, which is attributable to manifestation of classical size effect and interpreted in the framework of Fuchs-Sondheimer and Mayer theories.*

**Key words:** lead selenide, thin film, thickness, size effect.

### Вступ

Як відомо, спектр застосування напівпровідників класу IV-VI дуже широкий: ПЧ-техніка [1], лазери [2], сонячні елементи [3], термоелектрика (ТЕ) [4] та інші галузі науки й техніки [5]. Селенід свинцю (*PbSe*) показав себе як матеріал, що використовується у термоелектричних

перетворювачах енергії (термогенераторах) [6]. Ефективне застосування  $PbSe$  можливе за високих концентрацій носіїв заряду ( $n \sim 2-3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), одержати які за рахунок відхилення від стехіометрії не уявляється можливим. У зв'язку з цим  $PbSe$  легують різними домішками. Уведення хлору, йоду, натрію, вісмуту в ґратку  $PbSe$  робить можливим досягати значень концентрацій до  $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$  [6].

Збільшення ТЕ добротності матеріалу, що перебуває в низькорозмірному стані, було експериментально показано у надґратках на основі сполук IV-VI [7,8]. Для практичного використання тонких плівок важливо враховувати вплив розмірних ефектів (класичного й квантового), які можуть кардинально змінювати кінетичні властивості матеріалу [9].

Квантово-розмірні ефекти (КРЕ), що проявляються в осциляціях гальваноманітних і ТЕ властивостей зі збільшенням товщини плівки, спостерігалися в плівках  $PbX$  ( $X = S, Se, Te$ ) з  $n$ -типом провідності й концентрацією  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [10-13] і у плівках  $PbTe$  з високим ступенем діркового ( $p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) [14] та електронного ( $n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) виродження газів носіїв заряду [15]. Для плівок  $PbSe$ , отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів стехіометричного  $PbSe$  з концентрацією дірок  $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , спостерігалось збільшення електропровідності та рухливості зі збільшенням товщини плівки, що пояснювали проявом класичного розмірного ефекту (КлРЕ) [16, 17]. На прикладі плівок  $PbSe$  було показано можливість вивчення одночасно КлРЕ та КРЕ на тому самому об'єкті і змінюючи товщину плівки [17].

Дослідженню залежності від товщини ТЕ властивостей плівок  $PbSe$  з високим ступенем виродження електронного газу присвячена обмежена кількість праць. У роботі [18] нами було показано, що в плівках  $PbSe$ , легованих хлором, спостерігається складний характер залежності ТЕ властивостей від товщини плівок і було зроблено припущення про накладення КРЕ та КлРЕ.

Мета пропонованої роботи – проведення детальнішого дослідження впливу товщини  $d$  плівок  $PbSe$  з високим ступенем виродження електронного газу ( $n = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) на їх ТЕ властивості за кімнатної температури.

## Методика

Плівки  $PbSe$  з товщинами  $d = 5 - 220$  нм отримано методом термічного випаровування у вакуумі ( $10^{-5} - 10^{-6}$  Па) кристалів  $PbSe$ , легованих домішкою 2 мол.%  $PbCl_2$ , з подальшою конденсацією на відколи (001) $KCl$ , підтримувані за температури  $520 \pm 10$  К. Зверху електронно-променевим методом плівки покривали шаром  $Al_2O_3$  товщиною 20-25 нм. Товщина плівок  $d$  контролювалася за допомогою попередньо відкаліброваного кварцового резонатора.

Морфологію поверхні й хімічний склад плівок вивчали за допомогою електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗМА) з використанням скануючого електронного мікроскопа JSM-6390 LV (Jeol, Японія) із системою енергодисперсійного спектрометра X-Maxn 50 (Oxford Inst., Великобританія) за прискорювальної напруги 10 кВ. Морфологія поверхні й величина середньої шорсткості досліджувалися за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) Solver Pro NT-MDT із програмним забезпеченням Nova, зображення були отримані на повітрі в контактному режимі.

Електропровідність  $\sigma$  і коефіцієнт Холла  $R_H$  вимірювали стандартним  $dc$  методом із похибкою, що не перевищує 5 %. Як матеріал для припаювання контактів використовувався індій. Холлівську концентрацію носіїв заряду  $n$  розраховували, припускаючи наявність одного сорту носіїв за формулою  $n = r/R_H e$ , де холл-фактор  $r = 1$ ,  $e$  – заряд електрона. Холлівську рухливість  $\mu_H$  розраховували як  $\mu_H = R_H \sigma$ . Коефіцієнт Зеебека  $S$  вимірювали компенсаційним методом відносно міді з точністю  $\pm 3$  %. Тип носіїв заряду визначали за знаком  $R_H$  та  $S$ .

Теоретичний розрахунок для опису осцилюючого характеру залежності  $S(d)$  здійснювався з використанням засобів математичного пакета Maple 15; залежності  $S$  і  $\sigma$  від товщини плівок було розраховано в рамках теорій Фукса-Зондхеймера і Майєра з використанням засобів математичного пакета Matlab 6.5.

## Результати

Вимірювання  $R_H$  і  $S$  показали, що плівки мають  $n$ -тип провідності у всьому інтервалі досліджуваних товщин, як і кристал  $PbSe$   $\langle PbCl_2 \rangle$ , що був використаний як шихта для одержання плівок. Для кристала отримані такі величини кінетичних коефіцієнтів:  $S = 20$  мкВ/К,  $\sigma = 4600$  (Ом·см)<sup>-1</sup>,  $n = 3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $\mu_n = 100$  см<sup>2</sup>/(В·с). У плівках вдалось досягнути у 2-4 рази більших значень  $n$  та значень рухливостей, порівнюваних з  $\mu_n$  кристала. Електронний тип провідності та високі значення концентрації носіїв є результатом введення хлору в ґратку  $PbSe$  та узгоджуються з відомими літературними даними [6].

ЕЗМА поверхні плівок у режимі сканування по площі та у режимі зондування по точках показав, що плівки мали високий ступінь однорідності на мікрорівні (співвідношення елементів ( $Pb$ ,  $Se$ ,  $Cl$ ) від одної ділянки, що аналізується, до іншої зберігалось в межах похибки методу). Дослідження в режимі вторинних електронів (роздільна здатність 10 нм) показало, що зернова структура в плівках не спостерігається й поверхня однорідна (рис. 1).

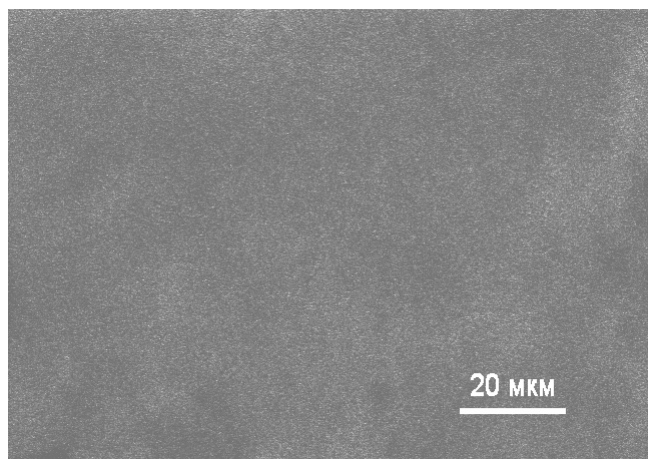


Рис. 1. Мікрофотографія поверхні плівки товщиною  $d = 220$  нм.

Результати АСМ - дослідження поверхні плівок наведено на рис. 2. Як видно, поверхня плівок переважно гладка, хоча можна спостерігати виступи продовгуватої форми, витягнуті уздовж напрямку  $\langle 100 \rangle$ , з пологою вершиною (рис. 2). Висота виступів становить  $\approx 12-18$  нм, ширина основи не перевищувала  $40 \div 60$  нм, а довжина –  $170 \div 240$  нм. Середня відстань між виступами  $\approx 350$  нм. Відзначимо, що величина середньої шорсткості в області між виступами становила величину  $R_a \approx 1,03$  нм. Однією з можливих причин появи виступів може бути наслідування шаром  $PbSe$   $\langle PbCl_2 \rangle$  поверхні підложки, у результаті чого уздовж поверхневих сходинок виникають дислокації, що пронизують плівку й виходять на поверхню у вигляді виступів.

Відомо, що у плівках халькогенідів свинцю, вирощених на лужно-галоїдних кристалах переважаючими дефектами є дислокації, які ковзають у площині (100) [19, 20]. Згідно з даними

просвічуючої електронної мікроскопії густина дислокацій у плівках PbTe, вирощених на відколах KCl, зазвичай становить  $\approx 10^8 \text{ см}^{-2}$  [19]. Припускаючи, що витягнуті уздовж напрямку  $\langle 100 \rangle$  структури на рис. 2а являють собою дислокації, що вийшли на поверхню, можна визначити їх густина. Оцінка густини дислокацій, що виходять на поверхню плівки, дає величину  $\approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , що добре згоджується із літературними даними [20]. Таким чином, можна припустити, що наявні виступи на поверхні плівок пов'язані з дислокаціями, згс виникають вздовж поверхневих сходинок внаслідок наслідування поверхні підкладки, розміщені на значній відстані один від одного ( $\approx 350 \text{ нм}$ ). Натомість плівкам PbSe<PbCl<sub>2</sub>> притаманна висока ступінь однорідності (рис. 1), гладка поверхня та відсутність макродефектів (тріщини, пори та ін.).

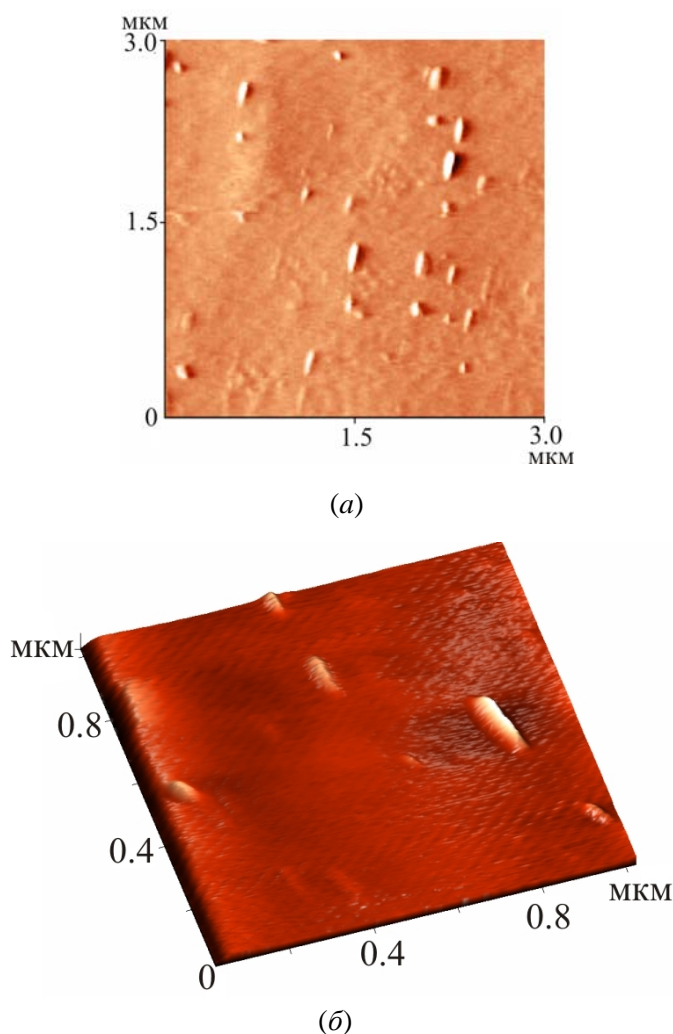
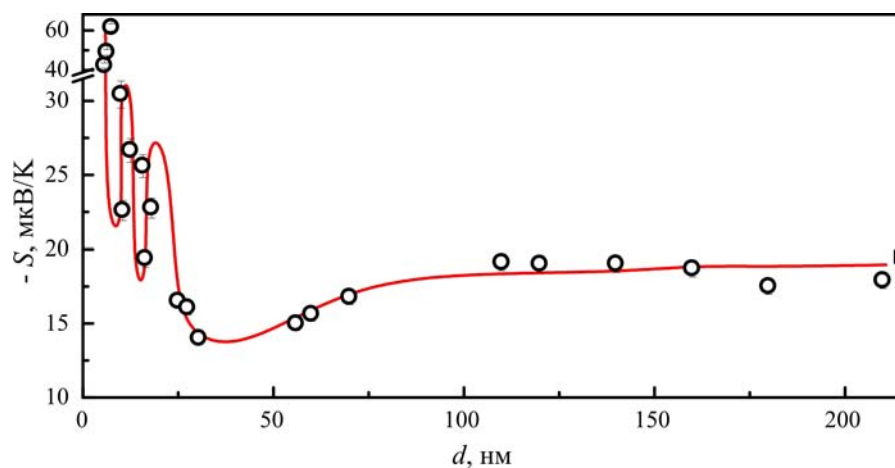
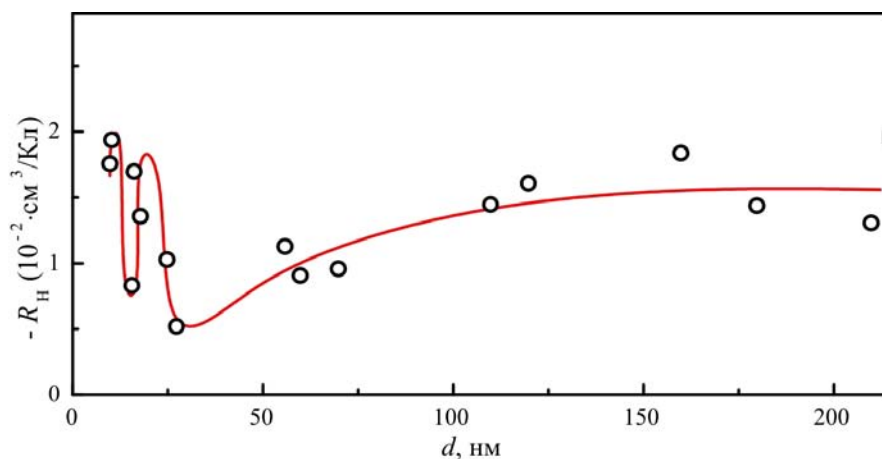


Рис. 2. АСМ-топографія (а) і тривимірне АСМ-зображення (б) поверхні плівки товщиною  $d = 56 \text{ нм}$ .

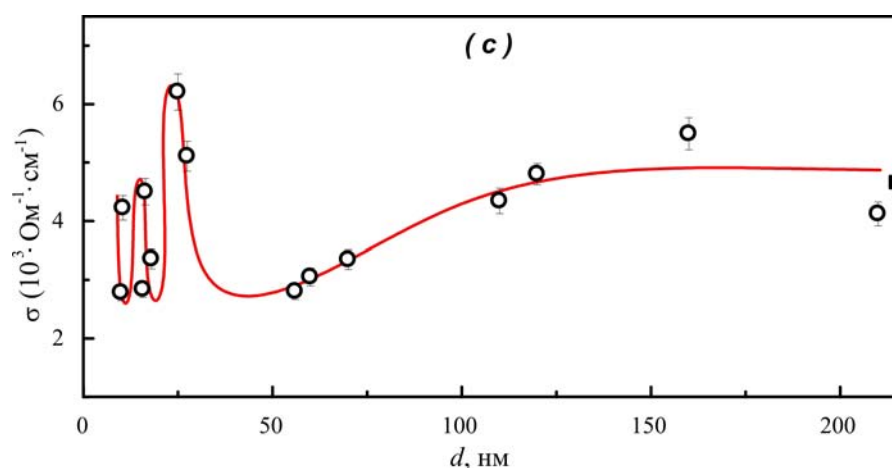
На рис. 3 наведено залежності  $S$ ,  $\sigma$  і  $R_H$  від товщини плівок за кімнатної температури, чорними квадратами позначені значення кінетичних коефіцієнтів кристала, який виступав як шихта для одержання плівок. У залежностях  $S(d)$ ,  $R_H(d)$  і  $\sigma(d)$  спостерігаються екстремуми за товщин 8, 11, 15, 18 і 23 нм, причому мінімумам на залежностях  $S(d)$  і  $R_H(d)$  відповідають максимуми на кривій  $\sigma(d)$  і навпаки. Середня відстань між двома найближчими мінімумами або двома максимумами становить  $\Delta d = (7 \pm 1) \text{ нм}$ . На ділянці  $d > \sim 30 \text{ нм}$  кінетичні коефіцієнти монотонно збільшуються з товщиною плівки й наближуються до значень  $S$ ,  $R_H$  і  $\sigma$  кристала.



а)



б)



в)

Рис. 3. Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б) і електропровідності  $\sigma$  (в) від товщини  $d$  плівок PbSe <PbCl<sub>2</sub>>.

Досить висока структурна досконалість плівок, їх однорідність, а також гладка поверхня дають можливість припустити, що КРЕ може бути причиною осцилюючого характеру зміни гальваномагнітних і ТЕ властивостей плівок зі зростанням  $d$ .

Плівку PbSe <PbCl<sub>2</sub>> можна уявити як квантову яму, розташовану між двома ізоляторами – підкладкою KCl і захисним покриттям Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рух електрона в напрямку, перпендикулярному поверхні плівки, обмежений, що призводить до квантування поперечної складової квазіімпульсу та утворення двомірних енергетичних підзон. У двох інших напрямках квазіімпульс електрона не квантується. Припускаючи, що всі носії заряду займають тільки нижчу підзону [21], у наближенні ефективної маси, використовуючи квадратичний закон дисперсії, енергія носіїв у квантово-розмірній плівці може бути записаною в такий спосіб:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*} \frac{\pi^2}{d^2} n^2 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*}, \quad (1)$$

де  $m_{\perp}^*$  – ефективна маса носіїв заряду уздовж напрямку, перпендикулярного квантовій ямі,  $k_x$ ,  $k_y$  і  $m_x^*$ ,  $m_y^*$  – компоненти хвильового вектора й ефективної маси, відповідно, для руху носіїв заряду паралельно квантовій ямі,  $n$  – квантове число ( $n = 1, 2, \dots$ ). Зі збільшенням  $d$  двомірні підзони будуть послідовно перетинати рівень Фермі  $\epsilon_F$ , що спричинить осцилюючий характер зміни густини станів. Осциляції густини станів викличуть осциляції кінетичних властивостей з періодом [9]

$$\Delta d = \frac{h}{\sqrt{8m_{\perp}^* \epsilon_F}}. \quad (2)$$

Товщина  $d_1$ , при якій перша підзона ( $N = 1$ ) перетинає  $\epsilon_F$ , збігається з величиною  $\Delta d$  [22], тому для визначення періоду осциляцій досить зафіксувати положення першого екстремума транспортних властивостей на залежностях від товщини.

Як відомо, прояв КРЕ можливий за виконання низки умов [9].

1. Відстань між енергетичними підзонами  $\Delta E$ , визначається як  $\Delta E = \frac{\hbar^2}{8m_{\perp}^* d^2} (2n + 1)$ , повинна перевищувати теплове розширення рівнів  $\Delta E \geq k_B T$  ( $k_B$  – постійна Больцмана).
2. Розсіювання носіїв заряду частково уширює квазідискретний спектр, тому для збереження квазідискретного характеру спектра необхідно, щоб розширення  $\hbar/\tau$  ( $\tau$  – час релаксації) було меншим за відстань між сусідніми підзонами  $\Delta E > \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar \cdot e}{2\pi \cdot m \cdot \mu}$ .
3. Необхідна висока якість поверхонь, що обмежують рух носіїв у квантових ямах, і дзеркальність відбиття, тобто розміри шорсткостей повинні бути менші від довжини хвилі, де Бройля  $\lambda_F$ .
4. Розмір кристалітів повинен перевищувати товщину  $d$ , в іншому випадку носії заряду будуть розсіюватися на границях зерен і спостереження КРЕ виявиться неможливим.

Неважко показати, що дані умови реалізуються в досліджуваних плівках. Наприклад, для плівки *n*-PbSe ( $m_{\perp}^* = 0.04 m_0$  [6]) товщиною  $d = 10$  нм величина  $\Delta E$  за  $n = 1$  становить  $\Delta E \approx 283$  меВ, а теплове розширення підзон за кімнатної температури  $k_B T = 25.8$  меВ, що вказує на виконання першої умови. Досить високі значення рухливостей носіїв заряду в тонких плівках, порівнянні зі значеннями  $\mu$  у кристалі, вказують на можливість виконання другої умови. Довжина хвилі де Бройля ( $\lambda_F = 2\Delta d$ ) перевищує величину шорсткості плівок ( $R_a \approx 1,03$  нм), визначено за допомогою АСМ, вказуючи на досить високу якість поверхні. Відсутність зернової структури, підтверджено результатами ЕМЗА, що робить можливим реалізацію й останньої умови. Усе сказане вказує на можливість розгляду та інтерпретації спостережуваних осциляцій у рамках уявлень про КРЕ.

Проведені розрахунки періоду квантових осциляцій за формулою (2) з урахуванням величини поперечного компонента ефективної маси електрона в PbSe [6] і  $\varepsilon_F$ , визначеної за значеннями  $R_H$  кристала, дали значення  $\Delta d = 3 \pm 0.5$  нм. Отримана величина  $\Delta d$  виявилася майже вдвічі меншою, ніж експериментально спостережувана середня відстань між найближчими мінімумами (або максимумами) на  $d$ -залежностях кінетичних коефіцієнтів ( $\Delta d = 7 \pm 1$  нм). Така різниця може бути пов'язаною зі спрощеннями, які використовуються в моделі прямокутної потенціальної ями з нескінченно високими стінками. Крім того, під час розрахунків передбачалося, що внесок у кінетичні коефіцієнти роблять тільки носії заряду, що займають нижчу підзону та що енергія Фермі не залежить від товщини плівки.

Для уточнення значення  $\Delta d$  було проведено розрахунки з урахуванням внеску декількох енергетичних підзон у величину коефіцієнта Зеєбека. Використовуючи припущення про незалежність часу релаксації носіїв заряду від енергії, вираз для коефіцієнта Зеєбека  $S$  у двовірній системі можна записати таким чином [23]:

$$S = \frac{1}{eT} \left( \varepsilon_F - \frac{\sum_{n=1}^{E_n < \varepsilon_F} \int_0^{\varepsilon_F} E \varepsilon \left( \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\sum_{n=1}^{E_n < \varepsilon_F} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \left( \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \right), \quad (3)$$

де  $f$  – функція розподілу Фермі,  $\varepsilon = E - E_n$ ,  $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{\perp}^* d^2} N^2$ . Після перетворень вираз для  $S$  набуває вигляду

$$S = \frac{k_B}{e} \left[ \xi - \frac{\beta + \gamma}{\alpha} \right], \quad (4)$$

де  $\alpha = \sum_{n=1}^{E_n \leq \varepsilon_F} (\ln z - y)$ ;  $\beta = b \cdot \sum_{n=1}^{E_n \leq \varepsilon_F} n^2 \cdot (\ln z - y)$ ;  $\gamma = \sum_{n=1}^{E_n \leq \varepsilon_F} \left( 2 \cdot d i \log z + y^2 + \frac{\pi^2}{3} \right)$ , а  $z = 1 + e^{bn^2 - \xi}$ ,

$y = bn^2 - \xi$ ,  $b = \frac{1}{k_B T} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{\perp}^* d^2}$ ,  $\xi = \frac{\varepsilon_F}{k_B T}$ . Відзначимо, що у виразі (4) підсумовування здійснюється

за декількома енергетичними підзонами, а також передбачається, що величина  $\varepsilon_F$  не залежить від товщини плівки.

Припущення про сталість  $\varepsilon_F$  з ростом  $d$  неточне: згідно з [24] енергія Фермі в 2D-виродженому газі носіїв заряду осцилює з товщиною. Залежно від  $d$  і числа заповнених рівнів  $N$  у потенціальній квантовій ямі за виконання умови  $E_N \leq \varepsilon_F \leq E_{N+1}$  величина  $\varepsilon_F$  має вигляд [25]:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F^0 \cdot \frac{4}{3} \left[ \frac{d}{\lambda_F N} + \frac{\lambda_F^2 (N+1)(2N+1)}{32 d^2} \right], \quad (5)$$

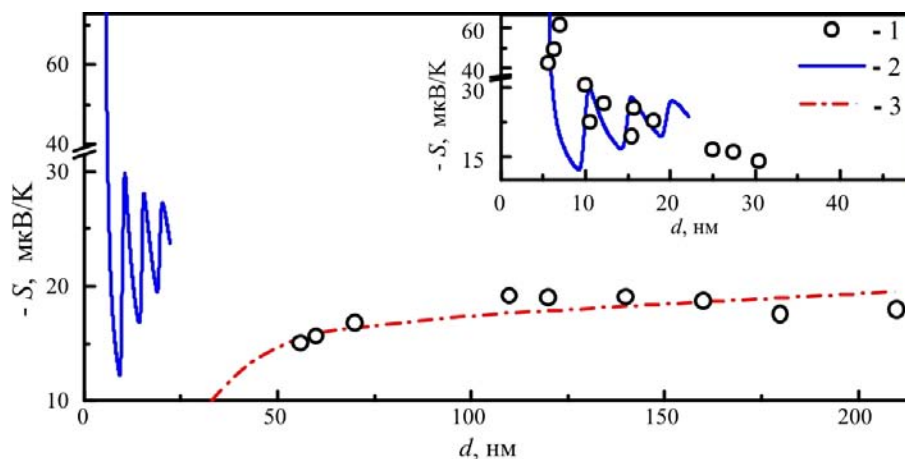
де  $\varepsilon_F^0$  – значення енергії Фермі в об'ємі кристала, де розмірне квантування є несуттєвим. Відзначимо, що  $N$  – максимальний номер підзони, розташованої нижче  $\varepsilon_F$ , і залежить від  $d$  і  $\varepsilon_F$  як

$$N = \frac{d \sqrt{8m_{\perp}^* \varepsilon_F(d)}}{h}.$$

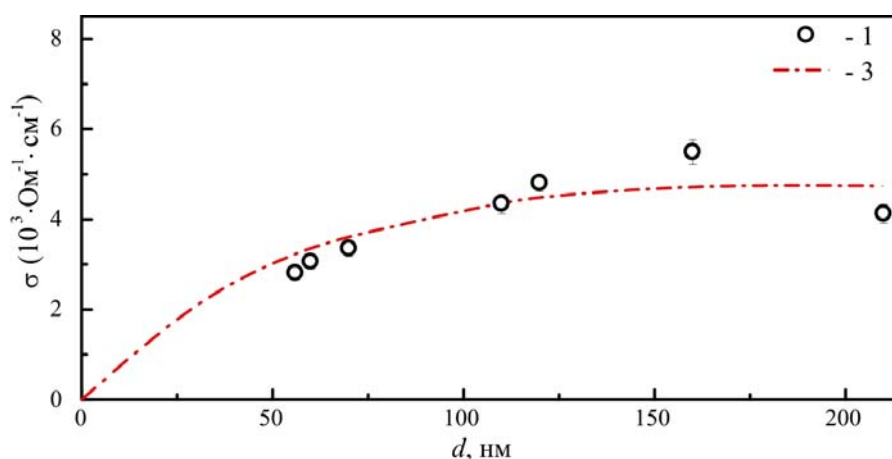
Результати розрахунків залежності  $S(d)$  з використанням виразів (3)-(5) наведено на рис. 4а (суцільна синя крива). Як вхідні параметри використовувалися значення ефективних мас носіїв

заряду і концентрація електронів кристала у  $n$ -PbSe. Як видно з рис. 4а, величина  $S$  осцилює з періодом  $\Delta d = 5 \pm 0.5$  нм, що є близьким до експериментального  $\Delta d$ . На вкладці рис. 4а для порівняння наведено експериментальні точки й теоретична крива. Варто підкреслити, що врахування усіх підзон, розташованих нижче  $\epsilon_F$ , і залежності  $\epsilon_F(d)$  за розрахунків коефіцієнта Зеебека дає можливість одержати більшу величину  $\Delta d$ , близьку до експериментальної, на відміну від розрахунків, де враховуються носії, що займають тільки нижчу підзону. Проте говорити про повне збігання розрахунків з експериментом не дає можливість мала кількість експериментальних точок в області з  $d < \sim 25$  нм, хоча експериментальні результати не суперечать теоретичним розрахункам навіть за величиною  $S$ .

З рис. 4а видно, що амплітуда квантових осциляцій  $S$  дуже швидко згасає з товщиною, і за  $d > \sim 25$ -30 нм описати залежність  $S(d)$  у наближенні розмірного квантування не вдається. Плавний ріст  $S$  і  $\sigma$  з товщиною на ділянці  $d > 30$  нм може бути пов'язаний із проявом КлРЕ. Враховуючи високий ступінь виродження електронного газу в плівках, було зроблено спробу описати результати в рамках теорії Фукса-Зондхеймера (ТФЗ) [26] і теорії Майєра [27].



а)



б)

Рис. 4. Теоретично розраховані залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  (а) і електропровідності  $\sigma$  (б) від товщини плівок: 1 – експериментальні дані; 2 – розрахунки за формулами (3)-(5); 3 – розрахунки за формулами (6) і (7).



ТФЗ як якість моделі розглядає метал зі сферичною поверхнею Фермі та ізотропною довжиною вільного пробігу носіїв заряду  $l$ , що не залежить від товщини плівки  $d$ . Вводиться параметр дзеркальності  $p$ , що визначає частку електронів пружно відбитих від поверхні, однаковий для обох поверхонь, що не залежить від  $d$ , траєкторії і кута падіння електронів на поверхню. При повному дифузному розсіюванні  $p = 0$ , а при повністю дзеркальному  $p = 1$ .

У наближенні тонких плівок ( $d \ll l$ ) вирази для  $\sigma$  і  $S$  (при  $p \sim 0$ ) мають такий вигляд [26, 27]:

$$\sigma_d = \sigma_\infty \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1+p}{1-p} \cdot \frac{d}{l} \ln\left(\frac{l}{d}\right), \quad (6)$$

$$S = S_\infty \left( 1 + \frac{U}{1+U} \cdot \frac{\ln\left(\frac{d}{l}\right) - 1.42}{\ln\left(\frac{d}{l}\right) - 0.42} \right), \quad p \sim 0, \quad (7)$$

де  $\sigma_\infty$ ,  $S_\infty$  – значення  $\sigma$  і  $S$  у зразку з нескінченно великою товщиною, а параметр

$U = \left( \frac{\partial \ln l}{\partial \ln E} \right)_{E=\varepsilon_F}$  характеризує енергетичну залежність  $l$ .

За квадратичним законом дисперсії  $U = 2$ . Як  $\sigma_\infty$  і  $S_\infty$  було взято значення кінетичних коефіцієнтів кристала, з якого отримані плівки. З використанням формул (6) і (7) було побудовано теоретичні залежності  $S(d)$  і  $\sigma(d)$  (рис. 4, рис 3) і визначено величини  $p$  і  $l$ , за яких спостерігається найкраща відповідність експериментальних даних і теоретичної кривої, визначена за найменшою величиною середньоквадратичного відхилення. Виявилось, що залежність  $\sigma(d)$  найкраще описується за  $p = 0.58 \pm 0.02$  і  $l = 490 \pm 40$  нм, а залежність  $S(d)$  – за  $l = 380 \pm 40$  нм. Зазначимо, що для плівок нелегованого *PbSe* розрахунки залежності  $\sigma(d)$  за формулою (6) дали такі значення  $p$  і  $l$ :  $p = 0.57 \pm 0.02$  і  $l = 800 \pm 40$  нм [17]. Можна побачити, що розраховані значення  $l$  у плівках *PbSe*<*PbCl*<sub>2</sub>> виявилися значно нижчими, ніж для нелегованих плівок *PbSe*, що природно пов'язати із наявністю значної кількості домішки хлору в досліджуваних плівках.

## Висновки

Методом термічного випару у вакуумі кристалів *PbSe*, легованих *PbCl*<sub>2</sub>, на підкладках (001)*KCl* вирощено тонкі плівки з товщинами  $d = 5 - 220$  нм, що мають *n*-тип провідності.

Методами електронно-зондового мікроаналізу й атомно-силової мікроскопії встановлено, що в плівках спостерігається високий ступінь однорідності, переважно гладка поверхня, зернова структура не проявляється.

Виявлено осцилюючий характер залежностей коефіцієнта Зеєбека  $S$ , електропровідності  $\sigma$  та коефіцієнта Холла  $R_H$  від товщини  $d$  плівки в інтервалі  $d \approx 5 \div 30$  нм, що пов'язується з проявом квантового-розмірного ефекту. Експериментальні дані узгоджуються з теоретичними розрахунками залежності  $S(d)$  у наближенні розмірного квантування з урахуванням внеску декількох енергетичних підзон і залежності енергії Фермі від  $d$  як за величиною періоду осциляцій, так і за значеннями  $S$ . Показано можливість спостереження квантування електронного спектра в *n-PbSe* з високим ступенем виродження носіїв заряду за кімнатної температури.

Виявлено збільшення  $S$  і  $\sigma$  з товщиною плівки в області  $d > 30$  нм, що приписується прояву класичного розмірного ефекту. Дано інтерпретацію залежностей  $S(d)$  і  $\sigma(d)$  у рамках теорій Фукса-Зондхеймера й Майєра.

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

## Література

1. Martin J.M., Hernandez J.L., Adell L., Rodriguez A., Lopez F., Arrays of thermally evaporated Pbse infrared photodetectors deposited on Si substrates operating at room temperature, *Semicond. Sci. Technol.*, 11, 1996, p. 1740-1744.
2. Preier H., Recent advances in lead-chalcogenide diode lasers, *Appl. Phys.*, 20, 1979, p. 189-206.
3. Choi J.J., Lim Y.F., Santiago-Berrios M.B., Oh M., Hyun B.R., Sun L.F., Bartnik A.C., Goedhart A., Malliaras G.G., Abruna H.D., Wise F.W., Hanrath T., Pbse Nanocrystal Excitonic Solar Cells, *Nano Lett.*, 9, 2009, p. 3749-3755.
4. Anatyshuk L.I., *Thermoelements and Thermoelectric Arrangements*. Reference book, Kiev, Naukova dumka, (in Russian), 1979, 768 p.
5. Rowe D.M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995, 701 p.
6. Ravich Yu.I., Efimova B.A., Smirnov I.A., *Methods of Research on Semiconductors as Applied to Lead Chalcogenides Pbte, Pbse and Pbs*, Moscow, Nauka, 1968, 384 p.
7. Harman T.C., Spears D.L., Manfra M.J.J., High thermoelectric figures of merit in Pbte quantum wells, *J. Electron. Mater.*, 25, 1996, p. 1121-1127.
8. Harman T.C., Spears D.L., Walsh M.P., Pbte/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit, *J. El. Mater.*, 28, 1999, p. L1-L5.
9. Komnik Yu.F., *Physics of Metal Films*, Moscow: Atomizdat, 1979. 264 p.
10. Rogacheva E.I., Tavrina T.V., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Nasedkin K.A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Quantum size effects in Pbse quantum wells, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2002, p. 2690-2693.
11. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Vekhov Y.O., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Effect of thickness on the thermoelectric properties of Pbs thin films, *Thin Solid Films*, 423, 2002, p. 115-118.
12. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Tavrina T.V., Us M., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Rabin O., Quantum size effects in IV-VI quantum wells, *Physica E*, 17, 2003, p. 313-315.
13. Olkhovskaya S.I., Rogacheva E.I., Size effects in lead telluride thin films and thermoelectric properties, *Thermoelectricity*, 5, 2013, p. 22-27.
14. Rogacheva E.I., Vodoretz O.S., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu., Fedorov A.G., Olkhovskaya S.I., Dresselhaus M.S., Oscillatory Behavior of Thermoelectric Properties in p-Pbte Quantum Wells, *J. Electronic Materials*, 39(9), 2010, p. 2085-2091.
15. Rogacheva E.I., Lyubchenko S.G., Volobuev V.V., Sipatov A.Yu., Quantum size effects in *PbTe/mica* films, *Proc. IV European Conference on Thermoelectrics, Wales (UK)*, 2006, p. 1-4.
16. Rogacheva E.I., Olkhovskaya S.I., Sipatov A.Yu., Fedorov A.G., Size effect in lead selenide thin films, *Bulletin of Kharkov National University, Ser. Physics*, 914 (13), 2010, P. 115-118.
17. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Olkhovskaya S.I., and Dresselhaus M.S., Size Effects in Pbse Thin Films, *J. Thermoelectricity*, 4, 2012, p. 25-32.

18. Ol'khovskaya S.I., Rogacheva E.I., Sipatov A.Yu., Thickness Dependences of Pbse<Cl> Films Thermoelectric Properties, *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 33, 2011, p. 213-220.
19. Pongratz P., Sitter H., TEM analysis of lead telluride films grown by hot-wall epitaxy on Kcl and BaF<sub>2</sub>, *J. Cryst. Growth*, 80, 1987, p. 73-78.
20. Springholz G., Molecular beam epitaxy of IV-VI semiconductors: multilayers, quantum dots and device applications, Chapter 13, 2013, p. 263-310.
21. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin B., Coga T., Low-dimensional thermoelectric materials, *Physics of the solid state*, 41 (5), 1999, p. 679-682.
22. Rogacheva E.I., Dresselhaus M.S., Quantum Size Effects and Thermoelectric Transport in IVVI-Based 2D-Structures, *Proc. ECT, Odessa, Ukraine, 2007*, p. 29-34.
23. Singh M.P., Bhandari C.M., Non-monotonic thermoelectric behavior of lead telluride in quantum-well-like structures, *Solid State Communications*, 133 (1), 2005, p. 29-34.
24. Schulte F.K., A theory of thin metal films: electron density, potentials and work function, *Surface Science*, 55, 1976, p. 427-444.
25. Dymnikov V.D., Fermi energy of electrons in a thin metallic plate, *Physics of the Solid State*, 53 (5), 2011, p. 901-907.
26. Sondheimer E.H., The mean free path of electrons in metals, *Adv.Phys.*, 1(1), 1952, p.1-42.
27. Mayer H., *Physik dunner Schichten*, V. 2, Wissenschaftliche Verlag, Stuttgart, 1955.

Надійшла до редакції 07.04.2015