

УДК 539.321; 538.93

Рогачева Е.И.¹, Николаенко А.А.¹, Водорез О.С.¹, Сипатов А.Ю.¹,
Григорьев С.Н.¹, Федоров А.Г.²

¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина;

²Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр. Ленина, 60,
Харьков, 61001, Украина

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GeTe

Исследованы зависимости электропроводности σ , коэффициента Зеебека S , коэффициента Холла R_H , подвижности носителей заряда μ_H и термоэлектрической мощности $P = S^2\sigma$ от толщины d ($d = 5 - 210$ нм) тонких пленок GeTe, выращенных методом термического испарения в вакууме кристаллов GeTe с последующей конденсацией на подложки (001) KCl при температуре $T_S = 520$ К. Для пленок различных толщин получены температурные зависимости σ , R_H и μ_H в интервале 80 – 300 К и определен степенной коэффициент ν в зависимости $\mu_H(T)$. Методами электронной микроскопии и электронографии показано, что пленки обладают ромбоэдрической структурой, отвечающей низкотемпературной α -модификации GeTe, и растут с преимущественной ориентацией (111) и (111) $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ || (001) KCl. Установлено, что с ростом толщины пленок до $\sim 100 - 150$ нм значения σ , μ_H и ν монотонно увеличиваются, зависимости $R_H(d)$, $S(d)$ и $P(d)$ имеют вид кривых с максимумом при ~ 75 нм, а при дальнейшем увеличении d кинетические коэффициенты практически не изменяются. Наличие зависимости свойств от толщины пленок свидетельствует о проявлении в пленках GeTe классического размерного эффекта. Теоретический расчет зависимости $\sigma(d)$, проведенный в рамках теории Фукса-Зондгеймера, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Установлено, что концентрации дырок в пленках ниже, а значения S и P выше, чем в массивном кристалле. Максимальные значения P достигаются при $d \sim 75$ нм.

Ключевые слова: теллурид германия, тонкие пленки, толщина, температура, термоэлектрические свойства, классический размерный эффект.

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 (111) $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ || (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.

Введение

Монотеллурид германия хорошо известен как перспективный среднетемпературный термоэлектрический (ТЭ) материал p -типа [1-3]. Это узкозонный вырожденный полупроводник с многодолинной структурой энергетических зон и высокой степенью отклонения от стехиометрии. В пределах широкой области гомогенности (50.3 – 51.5 ат.% Te), смещенной в сторону избытка Te относительно стехиометрического состава, GeTe имеет три полиморфные модификации – высокотемпературную (β) и две низкотемпературные (α и γ). При температурах ниже ~ 670 К ГЦК решетка типа NaCl у β -GeTe трансформируется в ромбоэдрическую (α -GeTe) или в ромбическую (γ -GeTe). Низкотемпературные α - и γ - модификации существуют в области составов вблизи границ области гомогенности со стороны Ge и Te соответственно, а в интервале составов 50.5 – 50.9 ат.% Te наблюдается эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$. Значительное отклонение от стехиометрии определяет высокую концентрацию собственных дефектов (преимущественно дважды ионизированных катионных вакансий) и носителей заряда p -типа ($\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$). К числу недостатков GeTe как ТЭ материала следует отнести слишком высокую концентрацию дырок p , почти на порядок превышающую оптимальное значение. Проблему снижения p обычно решают путем легирования [1-4].

Еще одним параметром, позволяющим управлять физическими свойствами, в том числе и ТЭ свойствами, может быть размер системы [5-7]. Известно, например, что, если толщина пленки d соизмерима со средней длиной свободного пробега носителей заряда, то наблюдается так называемый классический размерный эффект, проявляющийся в зависимости кинетических свойств пленок от их толщины [5, 6]. Наличие этого эффекта связано с тем, что при уменьшении d вклад поверхностного рассеяния носителей заряда в результирующее рассеяние возрастает, становясь соизмеримым с вкладом объемного рассеяния.

Изучению пленок GeTe посвящено значительное количество работ. В ряде из них (напр., [8-10]) исследовались механизм роста и кристаллическая структура пленок GeTe, осажденных на стекло, слюду, (001) NaCl, (001) KCl, (001) SnTe, (111) BaF₂ и другие материалы при различных температурах подложки T_s . Было показано, что в зависимости от температуры подложки пленки могут быть аморфными, текстурированными или эпитаксиальными и что тип подложки не играет определяющей роли в установлении структурного состояния пленок. Ряд работ посвящен изучению электрических свойств пленок GeTe в зависимости от различных факторов (температуры испарителя, типа и температуры подложки, термической обработки, состава исходного вещества, скорости конденсации и т.д.) [11-18]. Было установлено, что от температуры подложки зависит не только структурное состояние пленки, но и электрофизические, и ТЭ параметры. Например, согласно работе [13], в которой исследовались пленки GeTe на слюде, содержание Te в шихте практически не влияет на электрические свойства пленок, а концентрация дырок p в пленках зависит прежде всего от T_s : при низких температурах подложки p в пленке в 1.5 – 2 раза превосходит p в исходном веществе, а при высоких T_s ,

– наоборот, уменьшается в 3–4 раза. Авторы работы [14] показали, что электрические свойства и структура пленок GeTe определяются не только температурой подложки, но и скоростью конденсации, длительностью и температурой отжига, а также практически не зависят от состава шихты. Значительное внимание уделялось исследованию характера изменения электрических свойств пленок GeTe при переходе из аморфного в кристаллическое состояние [7, 11, 16, 17]. При интерпретации экспериментальных результатов, особенно данных, касающихся концентрации дырок в тонких пленках, большинство объяснений сводилось к предположению о возможности не только количественного, но и качественного изменения дефектной структуры при изменении технологических параметров, а также о возможности процессов реиспарения при конденсации.

Что касается изучения зависимостей кинетических свойств тонких пленок GeTe от толщины d , то известна работа [11], в которой были исследованы зависимости удельного сопротивления ρ , коэффициента Холла R_H и подвижности носителей заряда μ_H от толщины кристаллических пленок GeTe, полученных путем электронно-лучевого испарения кристаллов GeTe с последующей конденсацией на стекло при $T_s = 425$ К. В интервале толщин $d = 8 \div 40$ нм авторы [11] наблюдали снижение ρ и R_H и увеличение μ_H с ростом d , связав этот факт с несовершенством структуры пленок при малых толщинах. В работе [19] мы сообщили о наблюдении нами зависимости электропроводности σ и μ_H от толщины пленок GeTe, полученных путем термического испарения в вакууме кристаллов GeTe и последующей конденсации на поверхности (001) KCl при 520 К, и существование такой зависимости объяснили проявлением классического размерного эффекта.

Цель настоящей работы – более детальное исследование классического размерного эффекта в тонких пленках GeTe, полученных методом термического испарения в вакууме, путем измерения гальваномагнитных и ТЭ свойств.

Методика эксперимента

Тонкие пленки GeTe толщиной в 5–210 нм были получены методом термического испарения в вакууме ($\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ Па) кристаллов GeTe. В качестве шихты для напыления использовался поликристаллический GeTe, полученный методом прямого сплавления исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. Скорость конденсации пленок составляла 0.1–0.3 нм/с. В качестве подложек использовались: стекло при $T_s = 300 \pm 10$ К и сколы (001) KCl при $T_s = 300 \pm 10$ К и $T_s = 520 \pm 10$ К. Для предотвращения взаимодействия с воздушной атмосферой пленки покрывали слоем Al_2O_3 толщиной 10–20 нм, который наносили на поверхность пленок методом электронно-лучевого испарения. Толщина пленок определялась с помощью предварительно откалиброванного кварцевого резонатора, расположенного рядом с подложками. Калибровка резонатора для пленок с $d > 100$ нм проводилась с помощью интерферометра, а для пленок с $d < 100$ нм – с использованием рентгеновских дифрактограмм малоуглового рассеяния для однослойных пленок путем сравнения экспериментальных и расчетных дифрактограмм. При этом вблизи первичного пучка наблюдается рентгеновская дифракция – осцилляции Киссинга, по периоду которых можно определить толщину пленок с точностью до 0.1 нм. Для подгонки расчетной кривой под экспериментальную варьировалась расчетная толщина пленок. Дифракционные кривые были получены на дифрактометре ДРОН-2 в CuK_α -излучении в режиме $\Theta - 2\Theta$ сканирования. На рис. 1 в качестве примера приведены расчетные и экспериментальные дифракционные кривые для пленок с $d = 77$ нм и $d = 105$ нм.

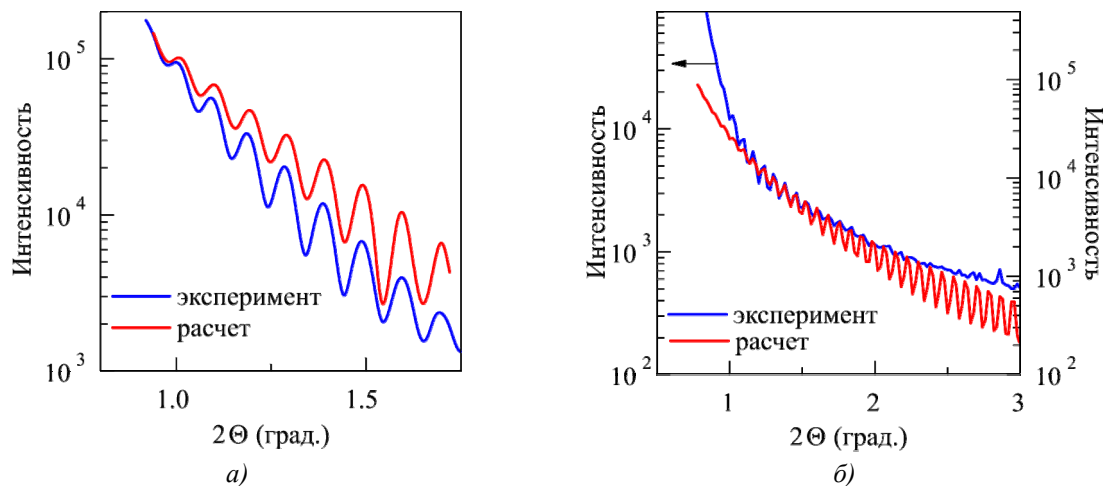


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные дифрактограммы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения пленок GeTe: а) – $d = 77$ нм, б) – $d = 105$ нм.

Электронно-микроскопические исследования пленок проводили на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К. Температурные зависимости R_H и σ были получены методом постоянного тока через образец и постоянного магнитного поля с индукцией 1 Тл в интервале температур 80 – 300 К. Измерения σ и R_H проводились в двух режимах: охлаждения (300 – 80 К) и нагрева (80 – 300 К), что позволило сделать вывод о практическом отсутствии температурного гистерезиса. Холловскую подвижность носителей заряда и концентрацию дырок (p) рассчитывали, соответственно, по формулам $\mu_H = \sigma R_H$ и $p = I/R_H e$, где e – заряд электрона. Коэффициент Зеебека (S) измеряли компенсационным методом относительно меди. Погрешность измерений R_H , σ и S не превышала $\pm 5\%$. Измерение электрофизических свойств объемного кристалла GeTe, используемого в качестве шихты, показало, что кристалл имеет дырочную проводимость и следующий набор электрофизических параметров: $p = 5.7 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $\mu = 55$ см²/В·с, $\sigma = 5820$ Ом⁻¹см⁻¹, $S = 32$ мкВ/К. Все измерения проводились на свежеприготовленных пленках.

Результаты эксперимента

Электронно-микроскопическое исследование структуры GeTe показало, что пленки, осажденные на стекло и на поверхность (001) KCl при $T_s = 300$ К, являются аморфными. При исследовании в электронном микроскопе происходила их кристаллизация под воздействием электронного пучка. На рис. 2 приведены электронно-микроскопический снимок кристаллического фрагмента в аморфной матрице и микродифракционная картина от него. Рост кристаллов имеет дендритный характер. Кристаллическая структура кристалликов соответствует структуре низкотемпературной α -модификации GeTe (ромбоэдрически искаженная структура NaCl с параметрами: $a = 0.5986$ нм, $\alpha = 88.35^\circ$ [3, 4]).

Согласно результатам электронно-микроскопического исследования, на подложке (001) KCl, нагретой до температуры $T_s = 520$ К, пленка α -GeTe растет по островковому механизму с преимущественной ориентацией (111) и $(\bar{1}11)$ α -GeTe \parallel (001) KCl, и полное зарастание пленки наблюдается при $d \approx 20$ нм (рис. 3). Пленка с $d = 7$ нм (рис. 3, а) находится на островковой стадии роста, в которой изолированные кристаллики α -GeTe имеют отчетливо выраженную кристаллографическую огранку и срастаются друг с другом механически, без изменения огранки, взаимного расположения и ориентировки. Углы между гранями сросшихся кристалликов

практически не скругляются. Описанная форма роста характерна для конденсации веществ по механизму «пар-кристалл без коалесценции соприкасающихся частиц» [20]. Пленка α -GeTe с $d = 23$ нм (рис. 3, б) является практически сплошной и имеет плоские межкристаллитные границы, ограничивающие зерна. Полученные результаты в основном согласуются с данными работ [7-9].

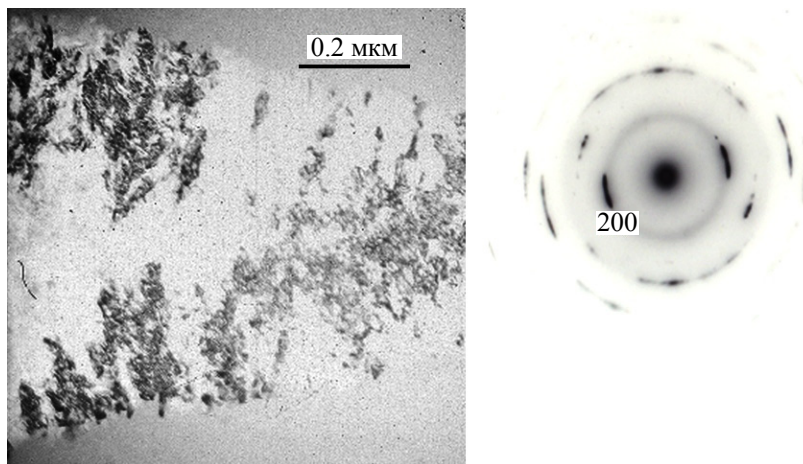


Рис. 2. Кристаллизация аморфной пленки GeTe с $d = 40$ нм.

Пленки, осажденные на (001) KCl при $T_s = 520$ К, при $d < 25$ нм оказались непроводящими, что согласуется с наличием островковой структуры при малых толщинах.

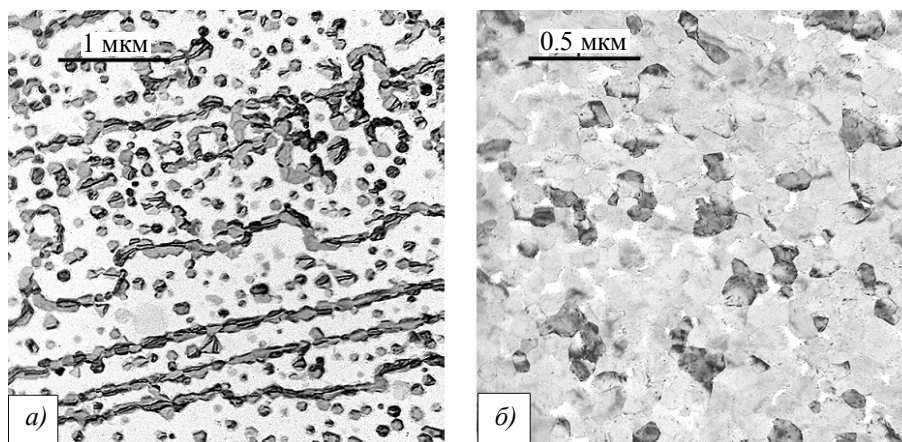


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки пленок GeTe, осажденных на подложки (001) KCl при температуре $T_s = 520$ К. Толщины пленок: $d = 7$ нм (а) и $d = 23$ нм (б).

На рис. 4, а – в приведены температурные зависимости σ , μ_H и R_H для поликристалла GeTe, из которого были изготовлены пленки, и для некоторых пленок GeTe ($d = 208, 170$ и 30 нм). Для пленок других толщин зависимости $\sigma(T)$, $\mu_H(T)$, $R_H(T)$ имели аналогичный характер. Из рис. 4, а видно, что выбор режима измерения (нагрев – охлаждение или охлаждение – нагрев) не влияет на общий характер зависимости $\sigma(T)$ и на значения σ . Это указывает на отсутствие температурного гистерезиса и свидетельствует о достаточно равновесных условиях проведения измерений.

Как видно, для всех исследованных образцов с увеличением температуры значения σ и μ_H снижаются, а значения R_H практически не изменяются с температурой для пленок и незначительно увеличиваются для поликристалла GeTe. Такой характер температурных зависимостей гальваномагнитных свойств характерен для вырожденных полупроводников. Наблюдаемое увеличение R_H с температурой для поликристалла GeTe обычно связывается со сложной

структурой валентной зоны GeTe, состоящей из двух подзон с различной плотностью состояний и перераспределением дырок в подзонах при увеличении температуры [3, 4, 21-24].

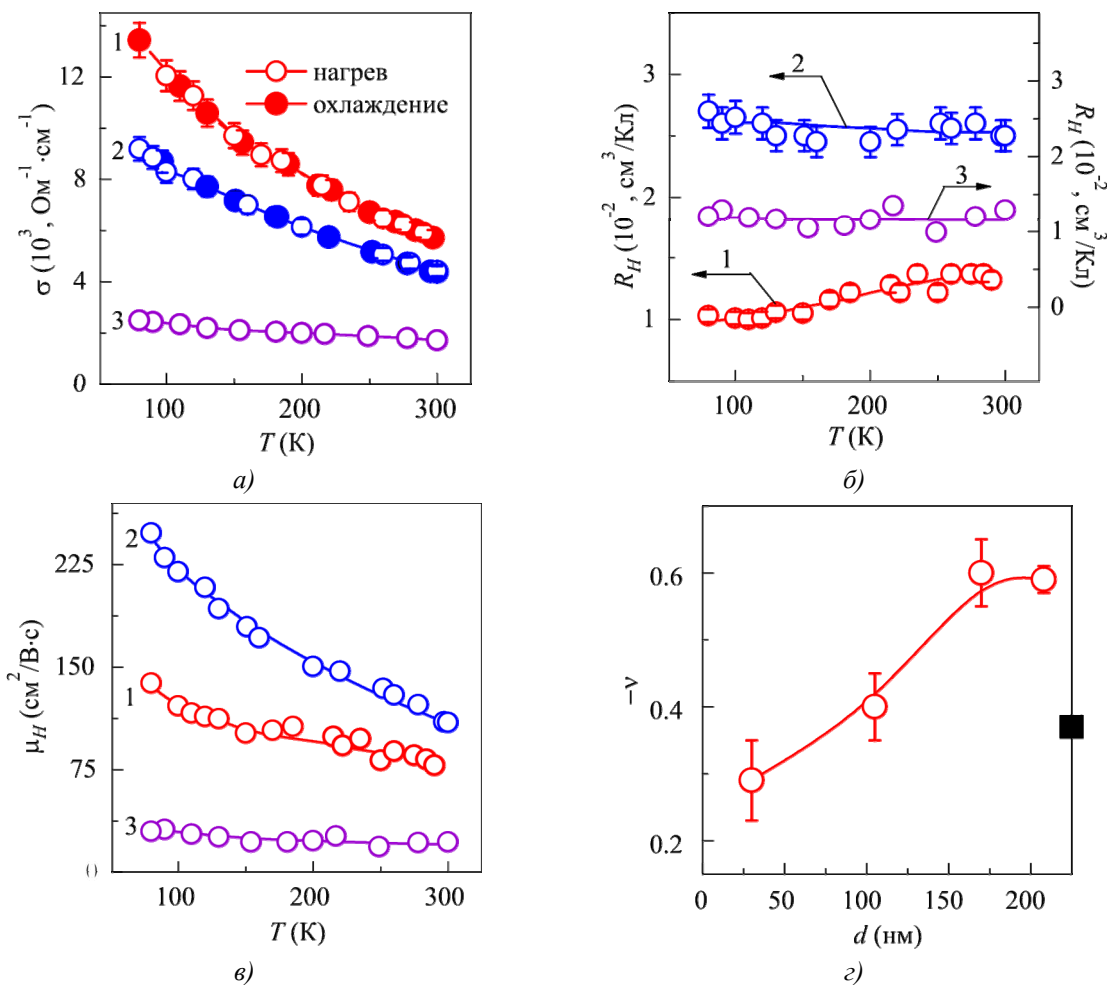


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности σ (а), коэффициента Холла R_H (б), холловской подвижности носителей заряда μ_H (в) тонких пленок GeTe и зависимость степенного коэффициента ν в зависимости $\mu_H \sim T^\nu$ от толщины пленок GeTe (г): 1 – поликристалл; 2 – пленка, $d = 208$ нм; 3 – пленка $d = 30$ нм. (г): Черный квадрат на оси – значение коэффициента ν для поликристалла.

В предположении о степенном характере температурной зависимости подвижности носителей заряда ($\mu_H \sim T^\nu$) на основе экспериментальных данных (рис. 4, в) были определены степенные коэффициенты ν путем построения графиков в двойных логарифмических координатах ($\ln \mu_H - \ln T$). На рис. 4, г приведена зависимость ν от толщины пленок. Видно, что с ростом d степенной коэффициент увеличивается от $\nu = -0.3 \pm 0.05$ для пленки с $d = 30$ нм до $\nu = -0.6 \pm 0.05$ для пленки с $d = 170$ нм, после чего практически не изменяется. Это свидетельствует об увеличении с ростом толщины пленок вклада рассеяния на фононах (для металлов и сильновырожденных полупроводников $\nu = -1.0$) по сравнению с рассеянием на дефектах кристаллической решетки ($\nu = 0$). Для поликристалла $\nu = -0.4 \pm 0.05$ и это указывает на то, что в результате рассеяния носителей заряда на границах зерен поликристалл оказывается более дефектным, чем «толстая» текстурированная пленка.

На рис. 5 приведены зависимости σ , R_H , μ_H , S и ТЭ мощности $P = S^2 \sigma$ от толщины пленок при комнатной температуре.

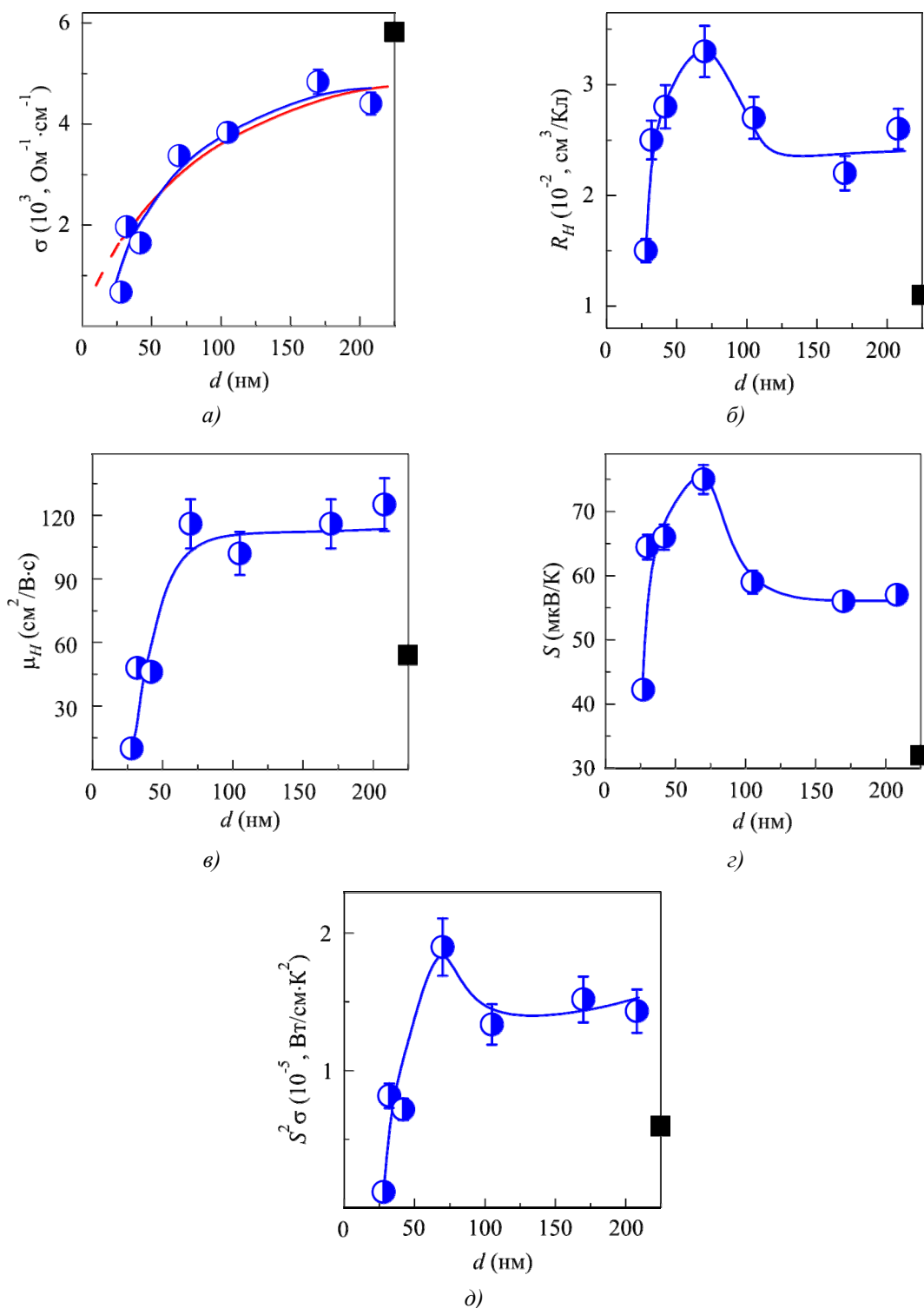


Рис. 5. Зависимости электропроводности σ (а), коэффициента Холла R_H (б), холловской подвижности носителей заряда μ_H (в), коэффициента Зеебека S (г) и термоэлектрической мощности $P = S^2 \sigma$ (д) пленок GeTe при 300 К. Черные квадраты – значения σ , μ_H , R_H , S и P для объемного поликристалла GeTe; красная линия на рис. 5 (а) – теоретический расчет $\sigma(d)_{\text{теор}}$ с использованием теории Фукса-Зондгеймера.

Анализ зависимостей $\sigma(d)$, $R_H(d)$, $\mu_H(d)$, $S(d)$ и $P(d)$ показывает следующее.

1) во всем исследованном интервале толщин σ монотонно увеличивается с ростом d , а подвижность носителей заряда быстро возрастает до ~ 100 нм, оставаясь далее практически постоянной;

2) S , R_H и P изменяются с толщиной более сложным по сравнению с σ и μ_H образом: до $d \sim 75$ нм отмечается быстрый рост S , R_H и P при увеличении толщины пленок, затем имеет место падение этих величин до $d \sim 100$ нм, после чего S , R_H и P не изменяются;

3) значения коэффициента Холла в массивном кристалле ниже, чем в пленках. Например, для пленки толщиной $d \sim 75$ нм R_H увеличивается по сравнению с кристаллом в ~ 3.5 раза. Это означает, что в пленках можно получать концентрации носителей заряда (дырок) более низкие, чем в поликристалле;

4) значения коэффициента Зеебека и термоэлектрической мощности в массивном кристалле существенно ниже, чем в пленках. Максимальные значения S и P соответствуют пленкам толщиной $d \sim 75$ нм.

Анализ результатов

1. Прежде всего следует констатировать тот факт, что в исследуемых пленках имеет место классический размерный эффект, связанный с увеличением доли носителей заряда, рассеивающихся на поверхностях пленки, при уменьшении ее толщины. В объемных кристаллах роль поверхности, играющей роль структурного несовершенства, невелика и длина свободного пробега носителей заряда l определяется в основном рассеянием последних в объеме кристалла. При уменьшении толщины пленки вклад поверхностного рассеяния возрастает, что приводит к соответствующему изменению свойств.

Теория классического размерного эффекта Фукса-Зондгеймера [25-27], разработанная для металлов, основана на использовании кинетического уравнения Больцмана и граничных условий на поверхности пленки. Теория содержит два независимых параметра: 1) отношение d/l , где l – длина свободного пробега носителей заряда, и 2) параметр зеркальности R , характеризующий долю электронов, упруго отраженных от поверхности пленки. Значение R лежит между 0 (для полностью диффузного рассеяния) и 1 (для полностью зеркального рассеяния).

Согласно теории Фукса-Зондгеймера [25, 26] формула для расчета зависимости электропроводности σ от толщины пленки d имеет вид

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

где σ_{∞} – электропроводность образца бесконечно большой толщины, а d – толщина пленки.

Следует заметить, что теория содержит ряд упрощений (рассматривается металл со сферической поверхностью Ферми и изотропной длиной свободного пробега; принимается, что параметр зеркальности является константой, одинаковой для обеих поверхностей Ферми и не зависящей от траектории). Однако, несмотря на это, во многих случаях для металлов между теорией и экспериментом наблюдается хорошее соответствие, хотя в очень тонких пленках, даже если они непрерывны, проводимость обычно уменьшается много быстрее, чем следует из теории [25-27].

При установлении зависимости кинетических коэффициентов от толщины пленки в полупроводниках должно быть учтено наличие в них приповерхностного пространственного заряда. Авторы ряда работ пытались сделать это (см., например, [28-31]), но на сегодняшний

дней последовательная теория размерного эффекта для явлений переноса в полупроводниках еще не создана.

В связи с этим, нами был проведен теоретический расчет зависимости $\sigma(d)$ с использованием формулы (1). В качестве значения σ_∞ было взято значение электропроводности для объемного поликристалла ($\sigma_\infty = 5820 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Полученная теоретическая зависимость $\sigma(d)_{\text{теор}}$ (показана на рис. 5, *a* красной линией) практически совпадает с линией, проведенной через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов, при следующих значениях параметра зеркальности p и длины свободного пробега дырок l : $R = 0.5 \pm 0.01$ и $l = (680 \pm 10) \text{ нм}$. Можно видеть, однако, что первая точка, соответствующая самой малой толщине, лежит ниже теоретической кривой, что вполне объяснимо, если учесть, помимо размерного эффекта, влияние на значения электропроводности структурного фактора. Влияние структурного фактора связано с тем, что пленки GeTe растут на галоидных кристаллах по островковому механизму [20] и с ростом d происходит переход от пленки с изолированными островками, которые образуются в результате появления зародышей и роста отдельных частиц конденсата, к структуре с каналами, соединяющими эти островки и определяющими перенос заряда вдоль всей пленки. После образования сплошной пленки влияние структурного фактора на σ и μ_H значительно уменьшается; тем не менее в области малых толщин важно учитывать зависимость структуры пленки от d . На рис. 5 приведены d -зависимости, начиная с толщин, при которых образуется сплошная пленка. Поэтому роль структурного фактора не будет столь значительной, как в случае ультратонких пленок. Выше отмечалось, что при очень малых толщинах, даже в непрерывных пленках, проводимость обычно уменьшается много быстрее, чем следует из теории [25-27]. По-видимому, по этой причине первая точка на зависимости $\sigma(d)$ лежит ниже теоретической кривой.

2. Сравнивая результаты настоящей работы и данные работы [11], в которой изучались кристаллические пленки GeTe, выращенные на стекле при $T_s = 425 \text{ К}$, можно видеть, что пленки, полученные на подложках (001) KCl при $T_s = 520 \text{ К}$ (настоящая работа) имеют более высокие значения σ (почти в 2 раза) и μ_H (почти в 8 раз). Это свидетельствует о том, что при выбранных типе ((001) KCl) и температуре ($T_s = 520 \text{ К}$) подложки пленки GeTe получают более структурно совершенными и это предоставляет большие возможности для выявления классического размерного эффекта и его теоретического описания.

3. Факт, что кривые $R_H(d)$ и $S(d)$ имеют практически одинаковый характер, указывает на то, что зависимости $S(p)$ соответствуют полупроводнику с одним сортом носителей заряда. Известно [3, 4, 21], что зависимости электрических свойств GeTe от концентрации дырок носят аномальный характер и это связано с тем, что, с точки зрения современных представлений о зонной структуре GeTe, валентная зона последнего состоит из двух, разделенных энергетическим зазором подзон с различной плотностью состояний. При изменении концентрации дырок в интервале $(1.8 - 7.5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ коэффициент Зеебека падает с ростом концентрации дырок в соответствии с представлениями зонной теории вырожденных полупроводников с одним сортом носителей заряда. В этом случае уровень Ферми находится в зоне легких дырок, которые и обуславливают проводимость кристалла. Однако при дальнейшем увеличении концентрации дырок уровень Ферми переходит в область перекрытия валентных подзон и наряду с легкими дырками в проводимости начинают участвовать тяжелые дырки, все увеличивающийся вклад которых приводит к росту S . В интервале толщин $d = 30 - 75 \text{ нм}$ концентрация дырок уменьшается от $p = 4.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ до $p = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и эти значения p показывают, что в проводимости участвуют легкие дырки и зависимость $S(p)$ соответствует зависимости для полупроводников с одним

сортом носителей. Снижение концентрации носителей приводит к росту величины коэффициента Зеебека, максимальное значение которого достигается вблизи $d = 75$ нм.

Наблюдается хорошая корреляция между значениями R_H и S , соответствующая зависимости $S(p)$, установленной в работе [21].

4. Предсказать характер зависимости R_H и S от толщины пленок GeTe, вызванный классическим размерным эффектом, достаточно сложно, учитывая особенности зонной структуры GeTe и наличие высокой концентрации собственных дефектов. Немонотонный характер зависимостей $R_H(d)$ и $S(d)$ показывает, что помимо размерного эффекта на характер зависимостей, очевидно, влияют и другие факторы. Можно предположить, что на первых стадиях конденсации пленок GeTe имеет место частичное реиспарение теллура, в результате чего уменьшаются концентрации заряженных катионных вакансий и носителей заряда p -типа (до $p = 1.9 \cdot 10^{20}$ см⁻³ при $d = 75$ нм). Эффект может быть связан как с особенностями испарения GeTe, так и с изменением условий термодинамического равновесия (и, соответственно, с изменением равновесной концентрации вакансий) в тонких слоях по сравнению с объемным кристаллом. Последующее снижение R_H при изменении d от 75 нм до ~ 100 нм показывает, что начинает действовать какой-то дополнительный фактор, увеличивающий число носителей заряда p -типа. Можно предположить, что вблизи $d = 75$ нм достигается предельно низкое значение концентрации катионных вакансий и далее наряду с нестехиометрическими вакансиями появляются другие дефекты акцепторного типа, например, заряженные границы двойников, образующиеся в процессе роста пленки [9]. Не следует исключать также релаксационные явления, учитывая, что измерения проводились на свежеприготовленных пленках.

5. Следует отметить, что зависимость от толщины пленок GeTe другого важного параметра – ТЭ мощности, – который в значительной степени определяет эффективность преобразователя энергии, также имеет немонотонный характер (рис. 5, δ) и это необходимо учитывать при использовании пленок в ТЭ устройствах.

Выводы

Методом термического испарения в вакууме выращены пленки GeTe на подложках (001) KCl при температуре $T_s = 520$ К в интервале толщин $d = 5 - 210$ нм. Методами электронной микроскопии и электронографии показано, что пленки обладают ромбоэдрической структурой, отвечающей низкотемпературной α -модификации GeTe, и растут с преимущественной ориентацией (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ α -GeTe \parallel (001) KCl.

Установлено, что с ростом толщины пленок до $d \sim 100 - 150$ нм значения электропроводности σ , подвижности носителей заряда μ_H и степенного коэффициента ν в температурной зависимости μ_H монотонно увеличиваются, а d -зависимости коэффициента Холла R_H , коэффициента Зеебека S и ТЭ мощности $P = S^2 \sigma$ имеют вид кривых с максимумом при ~ 75 нм; при дальнейшем увеличении d кинетические коэффициенты практически не изменяются. Наличие зависимости свойств от толщины пленок свидетельствует о проявлении в пленках GeTe классического размерного эффекта. Наблюдается хорошее соответствие между экспериментальной зависимостью $\sigma(d)$ и результатами теоретического расчета в рамках теории Фукса-Зондгеймера.

Из полученных данных следует, что методом термического испарения поликристаллов GeTe в вакууме при используемых в работе технологических параметрах можно получать тонкие пленки GeTe с концентрацией дырок меньшей, чем в объемном поликристалле, и более высокими значениями ТЭ мощности.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант № UU 42/006-2011) и Фонда CRDF (грант № UKP2-7074-КК-12).

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: [справочник] / Л.И. Анатычук. – Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Коржуев М.А. Теллурид германия и его физические свойства / М.А. Коржуев. – Москва: Наука, 1986. – 103 с.
3. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – Москва: Наука, 1975. – 195 с.
4. Рогачева Е.И. Влияние дефектов нестехиометрии на механизм растворения примесей и термоэлектрические свойства монотеллурида германия / Е.И. Рогачева, О.С. Водорез, О.Н. Нашекина // Термоэлектричество. – 2011. – № 4. – С. 23 – 32.
5. Комник Ю.Ф. Физика конденсированных металлических пленок / Ю.Ф. Комник. – Москва: Наука, 1979. – 270 с.
6. Стасюк З.В. Размерные кинетические явления в тонких пленках металлов. Классические эффекты (обзор) / З.В. Стасюк, А.И. Лопатинский // Физика и химия твердого тела. – 2 (4). – 2001. – С. 521 – 542.
7. Рогачева Е.И. Размерные эффекты в тонких пленках $PbSe$ / Е.И. Рогачева, О.Н. Нашекина, С.И. Ольховская, М.С. Дресселхаус // Термоэлектричество. – 2012. – № 4. – С. 27 – 35.
8. S.K. Bahl and K.L. Chopra, Amorphous Versus Crystalline $GeTe$ Films. I. Growth and Structural Behavior, *J. Appl. Phys.* 40 (10), 4171 – 4178 (1969).
9. J. Stoemenos and R. Vincent, Twinning Faults in Epitaxial Films of Germanium Telluride and $GeTe-SnTe$ Alloys, *Phys. stat. sol. (a)* 11, 545 – 558 (1972).
10. V.I. Shtanov, T.V. Shtanova, L.V. Yashina, R.Ts. Bondokov, and I.V. Saunin, 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), 136 – 137 (2004).
11. S.K. Bahl and K.L. Chopra, Amorphous Versus Crystalline $GeTe$ Films. III. Electrical Properties and Band Structure, *J. Appl. Phys.* 41 (5), 2196 – 2212 (1970).
12. A.G. Mikolaichuk, A.N. Kogut, and M.I. Ignativ, Electrical Properties of Thin Films of Germanium Telluride and Selenide, *Izvestiya VUZ. Fizika* 7, 103 – 105 (1970).
13. Электрические свойства пленок $GeTe$ / О.Г. Василькова, В.Е. Лебедева, П.П. Константинов [и др.] // Неорган. матер. – 12 (6). – 1976. – С. 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. – С. 1417 – 1421.
15. S. Kumar, D. Singh, S. Sandhu, and R. Thangaraj, Structural, Electrical and Optical Properties of Thermally Evaporated $Ge-Te$, $Ge-Sb-Te$, and $Sb-Te$ Thin Films, *Phys. Stat. Sol. A* 209 (10), 2014 – 2019 (2012).
16. P. Kumar, R. Thangaraj, and T.S. Sathiaraj, Electrical and Optical Study of Phase Transitions in Thermally Evaporated $GeTe$ Films, *Phys. Stat. Sol. A* 208 (4), 838 – 842 (2011).
17. K.-H. Kim, Y.-K. Kyoung, J.-H. Lee, Y.-N. Ham, and J.S. Choi, Evolution of the Structural and Electrical Properties of $GeTe$ under Different Annealing Conditions, *J. Electronic Materials* 42 (1), 78 – 82 (2013).
18. J. Liu and M.P. Anantram, Low-Bias Electron Transport Properties of Germanium Telluride Ultra-

thin Films, *J. Appl. Phys.* 113, 063711-1-063711-6 (2013).

19. Николаенко Г.О. Толщинные зависимости гальваномагнитных свойств пленок GeTe / Г.О. Николаенко, Е.И. Рогачова // Вестник Львовского университета. Серия физическая. – 2013. – 48. – С. 85 – 90.
20. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. – Москва: Наука, 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. – С. 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. – С. 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). – С. 497 – 503.
24. Колomoец Н.В. Электрические свойства и модель валентной зоны теллуристого германия / Н.В. Колomoец, Е.Я. Лев, Л.М. Сысоева // ФТТ. – 6 (3). – 1964. – С. 706 – 713.
25. K. Fuchs, The Conductivity of Thin Metallic Films According to the Electron Theory of Metals, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 34, 100 – 108 (1938).
26. E.H. Sondheimer, The Mean Free Path of Electrons in Metals, *Adv. Phys.* 1, 1 – 42 (1952).
27. E.H. Sondheimer, The Influence of a Transverse Magnetic Field on the Conductivity of Thin Metallic Films, *Phys. Rev.* 80, 401 – 406 (1950).
28. J.R. Schrieffer, Effective Carrier Mobility in Surface-Space Charge Layers. *Phys. Rev.* 97, 641 – 646 (1955).
29. R.F. Greene, Surface Transport Theory, *J. Phys. Chem. Solids* 14, 291 – 298 (1960).
30. J.N. Zemel, Surface Transport Theory. *Phys. Rev.* 112, 762 – 765 (1958).
31. A. Amith, Galvanomagnetic Properties of Semiconductor Thin Films and Surface Layers, *J. Phys. Chem. Solids* 14, 271 – 290 (1960).

Поступила в редакцию 30.05.2014.