

Меньшикова С.И.¹, Рогачева Е.И.¹, Сипатов А.Ю.¹,
Кривоногов С.И.², Матейченко П.В.²

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

²«Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ PbSe, ЛЕГИРОВАННОГО ХЛОРОМ

Установлена возможность получения сильно вырожденных ($\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) тонких пленок PbSe ($d = 5 - 220 \text{ нм}$) с *n*-типом проводимости методом термического испарения в вакууме кристаллов PbSe, легированных PbCl₂, с последующей конденсацией на подложки (001) KCl. Показано, что пленки обладают высокой степенью однородности, зеренная структура не наблюдается. Получены толщинные зависимости термоэлектрических свойств (коэффициента Зеебека *S*, коэффициента Холла *RH* и электропроводности σ) тонких пленок. В интервале толщин $d \approx 5 \div 30 \text{ нм}$ наблюдаются осцилляции свойств с ростом *d*, наличие которых связывается с квантованием электронного газа. Показано, что расчет зависимости *S*(*d*) в предположении размерного квантования с учетом вклада нескольких подзон и толщинной зависимости энергии Ферми находится в согласии с экспериментальными данными. В области $d > 30 \text{ нм}$ наблюдается рост *S* и σ с толщиной, что связывается с проявлением классического размерного эффекта и интерпретируется в рамках теорий Фукса-Зондхеймера и Майера.

Ключевые слова: селенид свинца, тонкая пленка, толщина, размерный эффект.

*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 PbCl₂, 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 *RH* and the electric conductivity σ) 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 σ 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.

Введение

Как известно, спектр применения полупроводников класса IV-VI очень широк: ИК-техника [1], лазеры [2], солнечные элементы [3], термоэлектричество (ТЭ) [4] и другие области

науки и техники [5]. Селенид свинца (*PbSe*) зарекомендовал себя как материал, используемый в термоэлектрических преобразователях энергии (термогенераторах) [6]. Эффективное применение *PbSe* возможно при высоких концентрациях носителей заряда ($n \sim 2 - 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), получить которые за счет отклонения от стехиометрии не представляется возможным. В связи с этим *PbSe* легируют различными примесями. Введение хлора, йода, натрия, висмута в решетку *PbSe* позволяет достигать значений концентраций до $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [6].

Увеличение ТЭ добротности материала, находящегося в низкоразмерном состоянии, было экспериментально показано в сверхрешетках на основе соединений IV-VI [7, 8]. При практическом использовании тонких пленок важно учитывать влияние размерных эффектов (классического и квантового), которые могут кардинально менять кинетические свойства материала [9].

Квантовые размерные эффекты (КРЭ), проявляющиеся в осцилляциях гальваномагнитных и ТЭ свойств с ростом толщины пленки, наблюдались в пленках *PbX* ($X = S, Se, Te$) с *n*-типом проводимости и концентрацией $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [10-13] и в пленках *PbTe* с высокой степенью вырождения дырочного ($p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [14] и электронного ($n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) газов носителей заряда [15]. Для пленок *PbSe*, полученных термическим испарением в вакууме кристаллов стехиометрического *PbSe* с концентрацией дырок $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, наблюдалось увеличение электропроводности и подвижности с ростом толщины пленки, что объясняли проявлением классического размерного эффекта (КлРЭ) [16, 17]. На примере пленок *PbSe* была показана возможность изучения одновременно КлРЭ и КРЭ на одном и том же объекте посредством изменения толщины пленки [17].

Исследованию толщинных зависимостей ТЭ свойств пленок *PbSe* с высокой степенью вырождения электронного газа посвящено ограниченное количество работ. В работе [18] нами было показано, что в пленках *PbSe*, легированных хлором, наблюдается сложный характер зависимости ТЭ свойств от толщины пленок, и было высказано предположение о наложении КРЭ и КлРЭ.

Цель настоящей работы – провести более детальное исследование влияния толщины d пленок *PbSe* с высокой степенью вырождения электронного газа ($n = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) на их ТЭ свойства при комнатной температуре.

Методика

Пленки *PbSe* с толщинами $d = 5 - 220 \text{ нм}$ были получены методом термического испарения в вакууме ($10^{-5} - 10^{-6} \text{ Па}$) кристаллов *PbSe*, легированных примесью 2 мол.% *PbCl₂*, с последующей конденсацией на сколы (001) *KCl*, поддерживаемые при температуре $(520 \pm 10) \text{ К}$. Сверху электронно-лучевым методом пленки покрывали слоем *Al₂O₃* толщиной 20 – 25 нм. Толщина d пленок контролировалась при помощи предварительно откалиброванного кварцевого резонатора.

Морфологию поверхности и химический состав пленок изучали с помощью электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LV (Jeol, Япония) с системой энергодисперсионного спектрометра X-Maxⁿ 50 (Oxford Inst., Великобритания) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Морфология поверхности и величина средней шероховатости исследовались при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro NT-MDT с программным обеспечением Nova, изображения были получены на воздухе в контактном режиме.

Электропроводность σ и коэффициент Холла R_H измеряли стандартным *dc* методом с погрешностью, не превышающей 5 %. В качестве материала для припайки контактов использовался индий. Холловскую концентрацию носителей заряда n рассчитывали в предположении наличия одного сорта носителей по формуле $n = r/R_H \cdot e$, где холл-фактор $r = 1$, e – заряд электрона. Холловскую подвижность μ_H рассчитывали как $\mu_H = R_H \cdot \sigma$. Коэффициент Зеебека S измеряли компенсационным методом относительно меди с точностью ± 3 %. Тип носителей заряда определяли по знаку R_H и S .

Теоретический расчет для описания осциллирующего характера зависимости $S(d)$ проводился с использованием средств математического пакета Maple 15; зависимости S и σ от толщины пленок были рассчитаны в рамках теорий Фукса-Зондхеймера и Майера с использованием средств математического пакета MatLAB 6.5.

Результаты

Измерения R_H и S показали, что пленки обладают *n*-типом проводимости во всем интервале исследуемых толщин, как и кристалл $PbSe\langle PbCl_2 \rangle$, который был использован в качестве шихты для получения пленок. Для кристалла получены следующие величины кинетических коэффициентов: $S = 20$ мкВ/К, $\sigma = 4600$ (Ом·см)⁻¹, $n = 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $\mu_H = 100$ см²/(В·с). В пленках удалось достичь в 2-4 раза больших значений n и значений подвижностей, сравнимых с μ_H кристалла. Электронный тип проводимости и высокие значения концентрации носителей являются результатом введения хлора в решетку $PbSe$ и согласуются с известными литературными данными [6].

ЭЗМА поверхности пленок в режиме сканирования по площади и в режиме зондирования по точкам показал, что пленки обладали высокой степенью однородности на микроуровне (соотношение элементов (*Pb*, *Se*, *Cl*) от одного анализируемого участка к другому сохранялось в пределах погрешности метода). Исследования в режиме вторичных электронов (разрешающая способность 10 нм) показали, что зернистая структура в пленках не наблюдается и поверхность однородна (рис. 1).

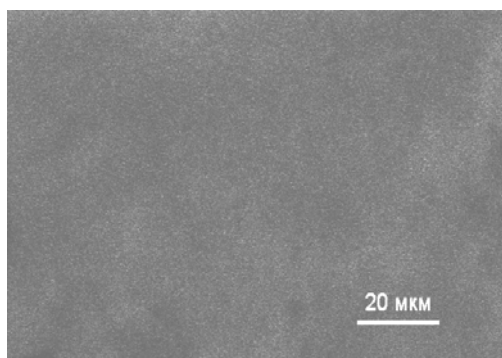


Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки толщиной $d = 220$ нм.

Результаты АСМ – исследования поверхности пленок приведены на рис. 2. Как видно, поверхность пленок преимущественно гладкая, хотя можно наблюдать выступы продолговатой формы, вытянутые вдоль направления $\langle 100 \rangle$, с пологой вершиной (рис. 2). Высота выступов составляла $\approx 12 - 18$ нм, ширина у основания не превышала $40 \div 60$ нм, а длина – $170 \div 240$ нм. Среднее расстояние между выступами ≈ 350 нм. Отметим, что величина средней

шероховатости в области между выступами составила величину $R_a \approx 1.03$ нм. Одной из возможных причин появления выступов может быть наследование слоев $PbSe < PbCl_2 >$ поверхности подложки, в результате чего вдоль поверхностных ступенек возникают дислокации, пронизывающие пленку и выходящие на поверхность в виде выступов.

Известно, что в пленках халькогенидов свинца, выращенных на щелочно-галогенидных кристаллах, преобладающими дефектами являются дислокации, скользящие в плоскости (100) [19, 20]. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии плотность дислокаций в пленках $PbTe$, выращенных на сколах KCl , обычно составляет $\approx 10^8$ см⁻² [19]. Если предположить, что вытянутые вдоль направления $\langle 100 \rangle$ структуры на рис. 2, а представляют собой выходящие на поверхность дислокации, то можно определить их плотность. Оценка плотности дислокаций, выходящих на поверхность пленки, дает величину $\approx 2.5 \cdot 10^8$ см⁻², которая хорошо согласуется с литературными данными [20]. Таким образом, можно предположить, что имеющиеся выступы на поверхности пленок связаны с дислокациями, возникающими вдоль поверхностных ступенек вследствие наследования поверхности подложки, расположенными на значительном расстоянии друг от друга (≈ 350 нм). Тем не менее, пленкам $PbSe < PbCl_2 >$ присуща высокая степень однородности (рис. 1), гладкая поверхность и отсутствие макродефектов (трещин, пор и др.).

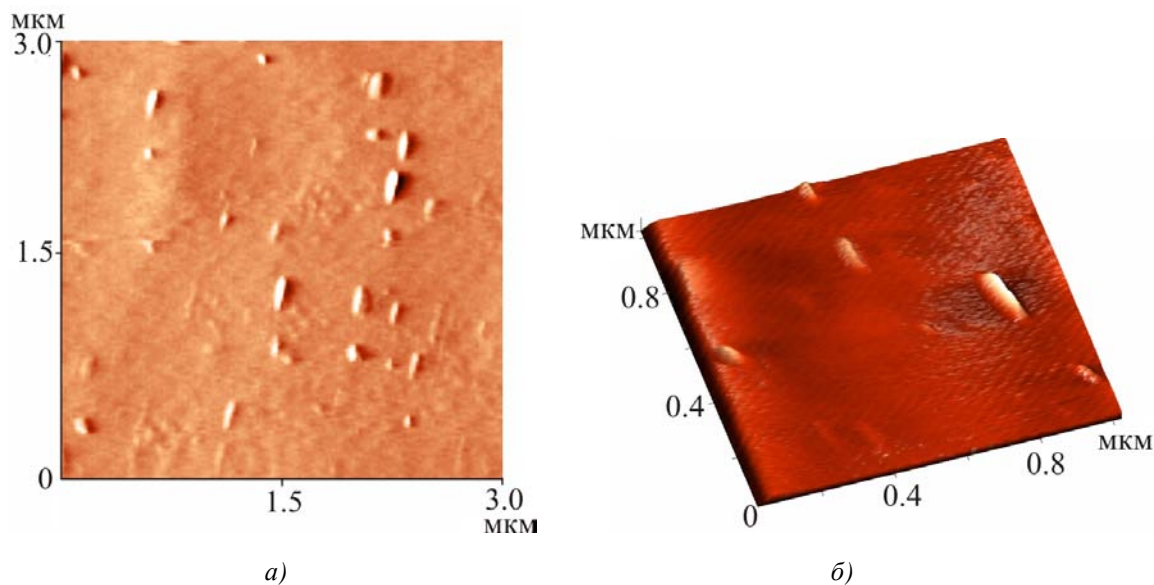


Рис. 2. АСМ-топография (а) и трехмерное АСМ-изображение (б) поверхности пленки толщиной $d = 56$ нм.

На рис. 3 приведены зависимости S , σ и R_H от толщины пленок при комнатной температуре, черными квадратами отмечены значения кинетических коэффициентов кристалла, который выступал в качестве шихты для получения пленок. На зависимостях $S(d)$, $R_H(d)$ и $\sigma(d)$ наблюдаются экстремумы при толщинах 8, 11, 15, 18 и 23 нм, причем минимумам на зависимостях $S(d)$ и $R_H(d)$ соответствуют максимумы на кривой $\sigma(d)$ и наоборот. Среднее расстояние между двумя ближайшими минимумами или двумя максимумами составляет $\Delta d = (7 \pm 1)$ нм. На участке $d > \sim 30$ нм кинетические коэффициенты монотонно увеличиваются с толщиной пленки и стремятся к значениям S , R_H и σ кристалла.

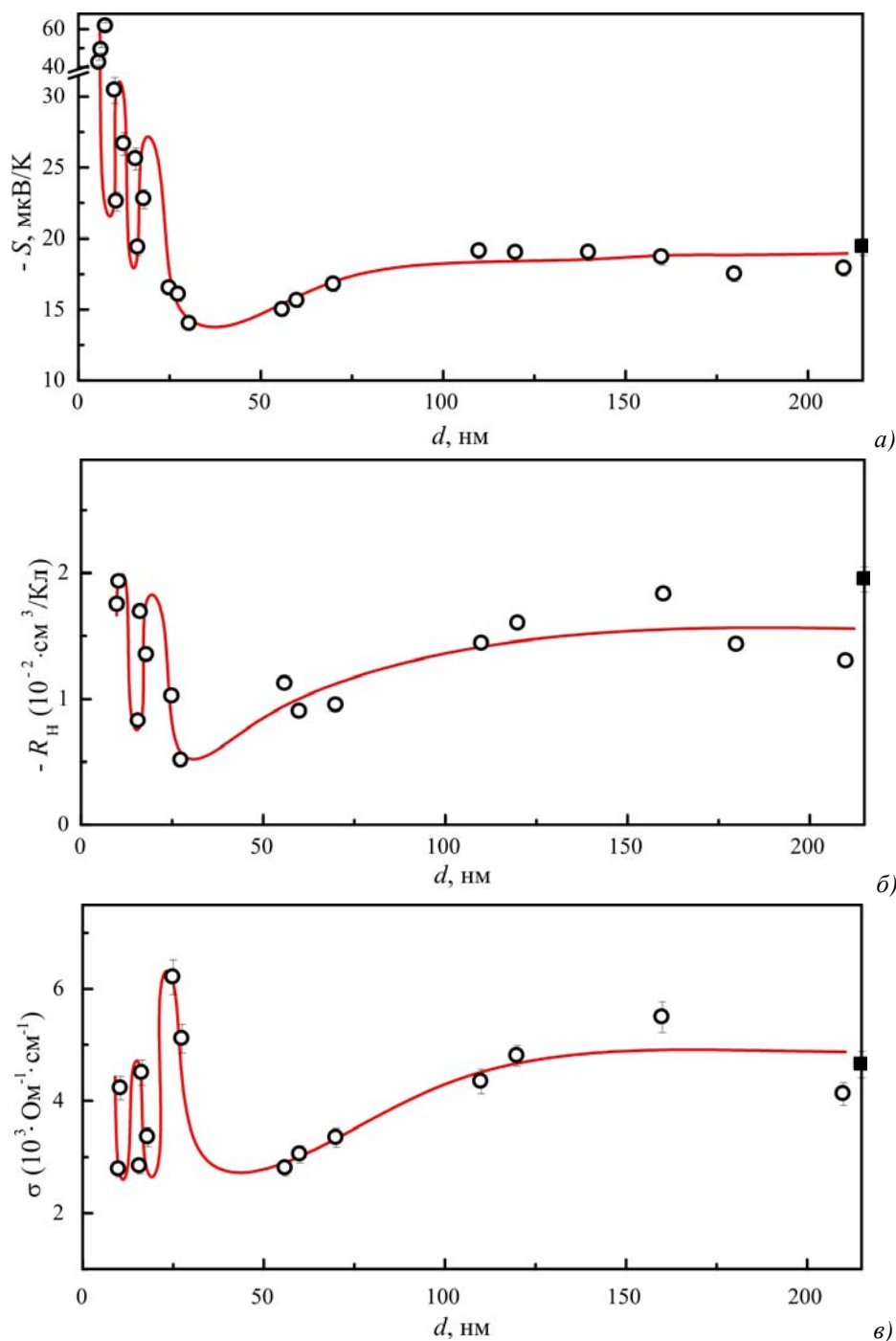


Рис. 3. Зависимости коэффициента Зеебека S (а), коэффициента Холла R_H (б) и электропроводности σ (в) от толщины пленок $PbSe\langle PbCl_2 \rangle$.

Достаточно высокое структурное совершенство пленок, их однородность, а также гладкая поверхность позволяют предположить, что причиной осциллирующего характера изменения гальваномагнитных и ТЭ свойств пленок с ростом d может быть КРЭ.

Пленку $PbSe\langle PbCl_2 \rangle$ можно представить как квантовую яму, расположенную между двумя изоляторами – подложкой KCl и защитным покрытием Al_2O_3 . Движение электрона в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, ограничено, что приводит к квантованию поперечной составляющей квазиимпульса и образованию двумерных энергетических подзон. В двух других направлениях квазиимпульс электрона не квантуется.

Предполагая, что все носители заряда занимают только низшую подзону [21], в приближении эффективной массы, предполагая квадратичный закон дисперсии, энергия носителей в квантово-размерной пленке может быть записана следующим образом:

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

где m_{\perp}^* – эффективная масса носителей заряда вдоль направления, перпендикулярного квантовой яме, k_x , k_y и m_x^* , m_y^* – компоненты волнового вектора и эффективной массы, соответственно, при движении носителей заряда параллельно квантовой яме, n – квантовое число ($n = 1, 2, \dots$). По мере увеличения d двумерные подзоны будут последовательно пересекать уровень Ферми ε_F , что повлечет за собой осциллирующий характер изменения плотности состояний. Осцилляции плотности состояний приведут к осцилляциям кинетических свойств с периодом [9]:

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

Толщина d_1 , при которой первая подзона ($N = 1$) пересекает ε_F , совпадает с величиной Δd [22], поэтому для определения периода осцилляций достаточно зафиксировать положение первого экстремума на толщинных зависимостях транспортных свойств.

Как известно, проявление КРЭ возможно при выполнении ряда условий [9]:

1) расстояние между энергетическими подзонами ΔE , определяемое как $\Delta E = \frac{\hbar^2}{8m_{\perp}^* d^2} (2n + 1)$, должно превосходить тепловое размытие уровней $\Delta E \geq k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана);

2) рассеяние носителей заряда частично размывает квазидискретный спектр, поэтому для сохранения квазидискретного характера спектра необходимо, чтобы размытие \hbar/τ (τ – время релаксации) было меньше, чем расстояние между соседними подзонами $\Delta E > \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar \cdot e}{2\pi \cdot m \cdot \mu}$;

3) необходимо высокое качество поверхностей, ограничивающих движение носителей в квантовых ямах, и зеркальность отражения, т.е. размеры шероховатостей должны быть меньше длины волны де Бройля λ_F ;

4) размер кристаллитов должен превышать толщину d , в противном случае носители заряда на границах зерен будут рассеиваться, и наблюдение КРЭ окажется невозможным.

Нетрудно показать, что в исследуемых пленках данные условия реализуются. Например, для пленки n -PbSe ($m_{\perp}^* = 0.04 m_0$ [6]) толщиной $d = 10$ нм величина ΔE при $n = 1$ составляет $\Delta E \approx 283$ мэВ, а тепловое размытие подзон при комнатной температуре $k_B T = 25.8$ мэВ, что указывает на выполнение первого условия. Достаточно высокие значения подвижностей носителей заряда в тонких пленках, сравнимые со значениями μ в кристалле, указывают на возможность выполнения второго условия. Длина волны де Бройля ($\lambda_F = 2\Delta d$) превышает величину шероховатости пленок ($R_a \approx 1.03$ нм), определенную с помощью АСМ, указывая на достаточно высокое качество поверхности. Отсутствие зеренной структуры, подтвержденное результатами ЭМЗА, делает возможным реализацию и последнего условия. Все сказанное указывает на возможность рассмотрения и интерпретации наблюдаемых осцилляций в рамках

представлений о КРЭ.

Проведенный расчет периода квантовых осцилляций по формуле (2) с учетом величины поперечной компоненты эффективной массы электрона в PbSe [6] и ε_F , определенной по значениям R_H кристалла, дал значение $\Delta d = (3 \pm 0.5)$ нм. Полученная величина Δd оказалась почти в два раза меньше, чем экспериментально наблюдаемое среднее расстояние между ближайшими минимумами (или максимумами) на d -зависимостях кинетических коэффициентов ($\Delta d = 7 \pm 1$ нм). Такая разница может быть связана с упрощениями, которые используются в модели прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. Кроме того, при расчете предполагалось, что вклад в кинетические коэффициенты вносят только носители заряда, занимающие низшую подзону, и что энергия Ферми не зависит от толщины пленки.

Для уточнения значения Δd был проведен расчет с учетом вклада нескольких энергетических подзон в величину коэффициента Зеебека. Используя предположение о независимости времени релаксации носителей заряда от энергии, выражение для коэффициента Зеебека S в двумерной системе можно записать следующим образом [23]:

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

где f – функция распределения Ферми, $\varepsilon = E - E_n$, $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{\perp}^* d^2} N^2$. После преобразований выражение для S принимает вид:

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

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

а $z = 1 + e^{bn^2 - \xi}$, $y = bn^2 - \xi$, $b = \frac{1}{k_B T} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{\perp}^* d^2}$, $\xi = \frac{\varepsilon_F}{k_B T}$. Отметим, что в выражении (4)

суммирование проводится по нескольким энергетическим подзонам, а также предполагается, что величина ε_F от толщины пленки не зависит.

Предположение о постоянстве ε_F с ростом d является неточным: согласно [24] энергия Ферми в 2D-вырожденном газе носителей заряда осциллирует с толщиной. В зависимости от d и числа заполненных уровней N в потенциальной квантовой яме при выполнении условия $E_N \leq \varepsilon_F \leq E_{N+1}$ величина ε_F имеет вид [25]:

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

где ε_F^0 – значение энергии Ферми в объеме кристалла, где размерное квантование несущественно. Отметим, что N – максимальный номер подзоны, расположенной ниже ε_F , и

зависит от d и ε_F как $N = \frac{d \sqrt{8m_{\perp}^* \varepsilon_F(d)}}{h}$.

Результат расчета зависимости $S(d)$ с использованием выражений (3) – (5) приведен на

рис. 4, а (сплошная синяя кривая). В качестве входных параметров использовались значения эффективных масс носителей заряда в *n*-PbSe и концентрация электронов кристалла. Как видно из рис. 4, а, величина S осциллирует с периодом $\Delta d = (5 \pm 0.5)$ нм, что близко к экспериментальному Δd . На вкладке рис. 4, а для сравнения приведены экспериментальные точки и теоретическая кривая. Стоит подчеркнуть, что учет всех подзон, расположенных ниже ϵ_F , и зависимости $\epsilon_F(d)$ при расчете коэффициента Зеебека позволяет получить большую величину Δd , близкую к экспериментальной, в отличие от расчета, где учитываются носители, занимающие только низшую подзону. Тем не менее, говорить о полном совпадении расчета с экспериментом не позволяет малое количество экспериментальных точек в области с $d < \sim 25$ нм, хотя экспериментальные результаты не противоречат теоретическому расчету даже по величине S .

Из рис. 4, а видно, что амплитуда квантовых осцилляций S очень быстро затухает с толщиной, и при $d > \sim 25 - 30$ нм описать зависимость $S(d)$ в приближении размерного квантования не удастся. Плавный рост S и σ с толщиной на участке $d > 30$ нм может быть связан с проявлением КлРЭ. Учитывая высокую степень вырождения электронного газа в пленках, была сделана попытка описать результаты в рамках теории Фукса-Зондхеймера (ТФЗ) [26] и теории Майера [27].

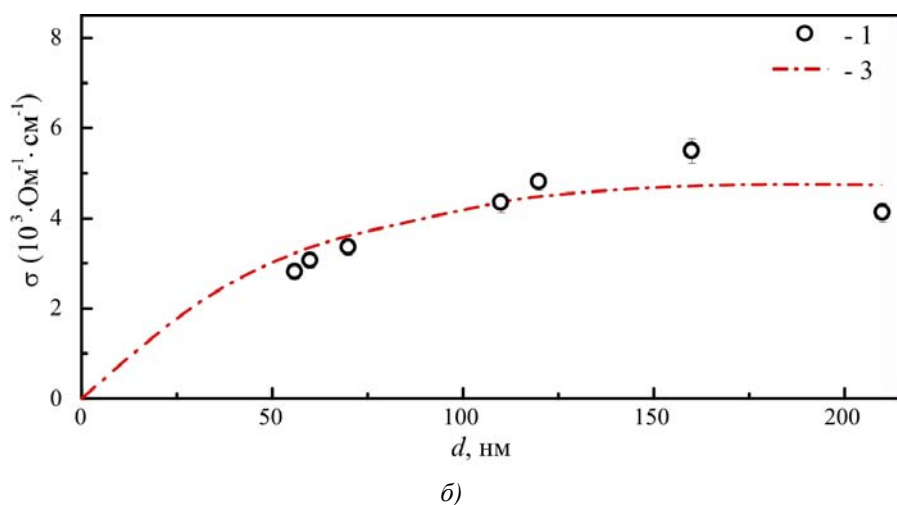
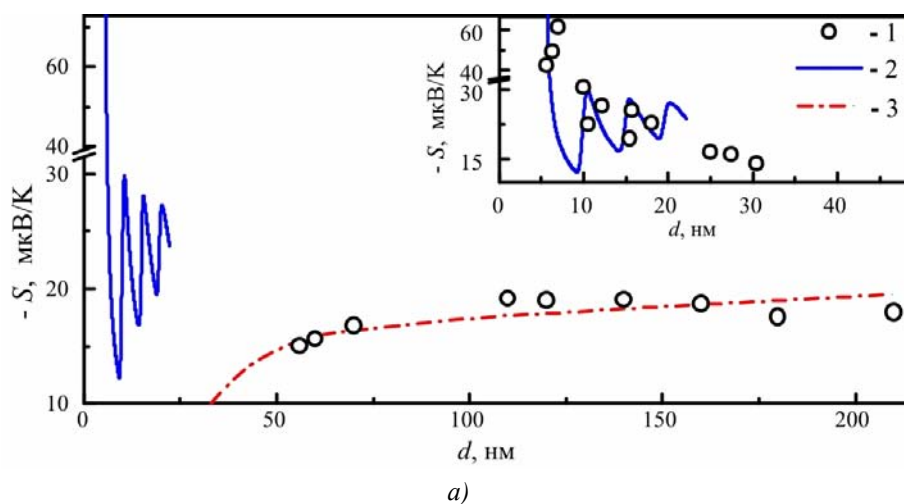


Рис. 4. Теоретический расчет зависимости коэффициента Зеебека S (а) и электропроводности σ (б) от толщины пленок: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет по формулам (3)-(5); 3 – расчет по формулам (6) и (7).

ТФЗ в качестве модели рассматривает металл со сферической поверхностью Ферми и изотропной длиной свободного пробега носителей заряда l , не зависящей от толщины пленки d . Вводится параметр зеркальности p , определяющий долю упруго отраженных от поверхности электронов, одинаковый для обеих поверхностей, не зависящий от d , траектории и угла падения на поверхность электронов. При полностью диффузном рассеянии $p = 0$, а при полностью зеркальном $p = 1$.

В приближении тонких пленок ($d \ll l$) выражения для σ и S (при $p \sim 0$) имеют следующий вид [26, 27]:

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

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

где σ_∞ , S_∞ – значения σ и S в образце с бесконечно большой толщиной, а параметр $U = \left(\frac{\partial \ln l}{\partial \ln E} \right)_{E=\varepsilon_F}$ характеризует энергетическую зависимость l . При квадратичном законе дисперсии $U = 2$. В качестве σ_∞ и S_∞ были взяты значения кинетических коэффициентов кристалла, из которого получены пленки. С использованием формул (6) и (7) были построены теоретические зависимости $S(d)$ и $\sigma(d)$ (рис. 4, кривая 3) и определены величины p и l , при которых наблюдается наилучшее соответствие экспериментальных данных и теоретической кривой, определенное по наименьшей величине среднеквадратичного отклонения. Оказалось, что зависимость $\sigma(d)$ наилучшим образом описывается при $p = 0.58 \pm 0.02$ и $l = (490 \pm 40)$ нм, а зависимость $S(d)$ – при $l = (380 \pm 40)$ нм. Отметим, что для пленок нелегированного PbSe расчет зависимости $\sigma(d)$ по формуле (6) дал следующие значения p и l : $p = 0.57 \pm 0.02$ и $l = (800 \pm 40)$ нм [17]. Можно видеть, что рассчитанные значения l в пленках PbSe<PbCl₂> оказались значительно ниже, чем для нелегированных пленок PbSe, что естественно связать с присутствием значительного количества примеси хлора в исследуемых пленках.

Выводы

Методом термического испарения в вакууме кристаллов PbSe, легированных PbCl₂, на подложках (001) KCl выращены тонкие пленки с толщинами $d = 5 - 220$ нм, имеющие n -тип проводимости.

Методами электронно-зондового микроанализа и атомно-силовой микроскопии установлено, что в пленках наблюдается высокая степень однородности, преимущественно гладкая поверхность, зеренная структура не проявляется.

Выявлен осциллирующий характер зависимостей коэффициента Зеебека S , электропроводности σ и коэффициента Холла R_H от толщины d пленки в интервале $d \approx 5 \div 30$ нм, что связывается с проявлением квантового размерного эффекта. Экспериментальные данные находятся в согласии с теоретическим расчетом зависимости $S(d)$ в предположении размерного квантования с учетом вклада нескольких энергетических подзон и зависимости энергии Ферми от d как по величине периода осцилляций, так и по значениям S . Показана возможность наблюдения квантования электронного спектра в n -PbSe с высокой степенью вырождения носителей заряда при комнатной температуре.

Обнаружено увеличение S и σ с толщиной пленки в области $d > 30$ нм, что приписывается

проявлению классического размерного эффекта. Дана интерпретация зависимостей $S(d)$ и $\sigma(d)$ в рамках теорий Фукса-Зондхеймера и Майера.

Работа выполнена при поддержке Украинского фонда фундаментальных исследований (грант № UU 42/006-2011) и CRDF грант № UKP2-7074-KK-12.

Литература

1. J.M.Martin, J.L.Hernandez, L.Adell, A.Rodriguez, and F.Lopez, Arrays of Thermally Evaporated *PbSe* Infrared Photodetectors Deposited on *Si* Substrates Operating at Room Temperature, *Semicond. Sci. Technol.* 11, 1740-1744 (1996).
2. H.Preier, Recent Advances in Lead-Chalcogenide Diode Lasers, *Appl. Phys.* 20, 189-206 (1979).
3. J.J.Choi, Y.F.Lim, M.B.Santiago-Berrios, M.Oh, B.R.Hyun, L.F.Sun, A.C.Bartnik, A.Goedhart, G.G.Malliaras, H.D.Abruna, F.W.Wise, T.Hanrath, *PbSe* Nanocrystal Excitonic Solar Cells, *Nano Lett.* 9, 3749-3755 (2009).
4. L.I.Anatychuk, Thermoelements and Thermoelectric Devices. Reference book (Kyiv: Naukova dumka, 1979), 768 p. (In Russian).
5. D.M.Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995), 701 p.
6. Yu.I.Ravich, B.A.Efimova, and I.A.Smirnov, Methods of Research on Semiconductors as Applied to Lead Chalcogenides *PbTe*, *PbSe* and *PbS* (Moscow: Nauka, 1968), 384 p.
7. T.C.Harman, D.L.Spears, M.J.J.Manfra, High Thermoelectric Figures of Merit in *PbTe* Quantum Wells, *J. Electron. Mater.* 25, 1121-1127 (1996).
8. T.C.Harman, D.L.Spears, and M.P.Walsh, *PbTe/Te* Superlattice Structures with Enhanced Thermoelectric Figures of Merit, *J. El. Mater.* 28, L1-L5 (1999).
9. Yu.F.Komnik, Physics of Metal Films (Moscow: Atomizdat, 1979), 264 p.
10. E.I.Rogacheva, T.V.Tavrina, O.N.Nashchekina, S.N.Grigorov, K.A.Nasedkin, M.S.Dresselhaus, and S.B.Cronin, Quantum Size Effects in *PbSe* Quantum Wells, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2690-2693 (2002).
11. E.I.Rogacheva, O.N.Nashchekina, Y.O.Vekhov, M.S.Dresselhaus, and S.B.Cronin, Effect of Thickness on the Thermoelectric Properties of *PbS* Thin Films, *Thin Solid Films* 423, 115-118 (2002).
12. E.I.Rogacheva, O.N.Nashchekina, T.V.Tavrina, M.Us, M.S.Dresselhaus, S.B.Cronin, and O.Rabin, Quantum Size Effects in IV-VI Quantum Wells, *Physica E* 17, 313-315 (2003).
13. S.I.Olkhovskaya, E.I.Rogacheva, Size Effects in Lead Telluride Thin Films and Thermoelectric Properties, *J.Thermoelectricity* 5, 22-27 (2013).
14. Rogacheva E.I., Vodorez 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., Ol'khovskaya 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. S.I.Ol'khovskaya, E.I.Rogacheva, A.Yu.Sipatov, Thickness Dependences of *PbSe<Cl>* Films

- Thermoelectric Properties, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* 33, 213-220 (2011).
19. P.Pongratz, H.Sitter, TEM Analysis of Lead Telluride Films Grown by Hot-Wall Epitaxy on *KCl* and *BaF₂*, *J. Cryst. Growth* 80, 73-78 (1987).
 20. G.Springholz, Molecular Beam Epitaxy of IV-VI Semiconductors: Multilayers, Quantum Dots and Device Applications, Chapter 13, 2013, p. 263-310.
 21. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, X.Sun, Z.Zhang, B.Cronin, and T.Coga, Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Physics of the Solid State* 41(5), 679-682 (1999).
 22. E.I.Rogacheva, M.S.Dresselhaus, Quantum Size Effects and Thermoelectric Transport in IVVI-Based 2D-Structures, *Proc. ECT (Odessa, Ukraine, 2007)*, p. 29-34.
 23. M.P.Singh, C.M.Bhandari, Non-Monotonic Thermoelectric Behavior of Lead Telluride in Quantum-Well-Like Structures, *Solid State Communications* 133 (1), 29-34 (2005).
 24. F.K.Schulte, A Theory of Thin Metal Films: Electron Density, Potentials and Work Function, *Surface Science* 55, 427-444 (1976).
 25. V.D.Dymnikov, Fermi Energy of Electrons in a Thin Metallic Plate, *Physics of the Solid State* 53 (5), 901-907 (2011).
 26. E.H.Sondheimer, The Mean Free Path of Electrons in Metals, *Adv.Phys.* 1(1), 1-42 (1952).
 27. H.Mayer, *Physik dunner Schichten*, V. 2 (Wissenschaftliche Verlag, Stuttgart, 1955).

Поступила в редакцию 07.04.2015.