### ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

## БИЛІНА ІВАН СЕРГІЙОВИЧ

УДК 538.971:539.232-04:537.32[546.815+546.24]

# ДИСЕРТАЦІЯ ПРОЦЕСИ РОСТУ, МОРФОЛОГІЯ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело \_\_\_\_\_\_I.С. Биліна

> Науковий керівник: Салій Ярослав Петрович доктор фізико-математичних наук, професор

Івано-Франківськ – 2020

#### АНОТАЦІЯ

*Биліна І.С.* Процеси росту, морфологія та термоелектричні властивості тонких плівок на основі плюмбум телуриду. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – Фізика і хімія поверхні. ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2020.

Вдало підібрана технологія отримання тонких плівок сприяє покращенню їхньої структурної досконалості, яка в свою чергу впливає на основні термоелектричні характеристики. У роботі, базуючись на комплексних експериментальних досліджень визначено основні структурні характеристики поверхонь тонких плівок на основі PbTe, які отримувалися за допомогою методів відкритого випарування у вакуумі та «гарячої стінки». Встановлено вплив тривалості осадження, температури випарування, температури та типу підкладки на структуру плівок та їхні термоелектричні властивості.

У першому розділі дисертації здійснено аналіз науково-технічної літератури, присвяченої властивостям плюмбум телуриду. Зокрема, зроблено аналіз робіт, присвячених вивченню особливостей Р-Т-х діаграм бінарних систем Pb-Te та області гомогенності PbTe. Розглянуто основні фізико-хімічні та термоелектричні властивості даного матеріалу. Наведено аналіз літературних даних, що стосуються особливостей методології отримання тонких плівок та впливу технологічних умов отримання на їх структуру і властивості. Розглянуто різні теоретичні підходи до вивчення особливостей формування тонких плівок.

У другому розділі роботи приведено опис технології отримання тонких плівок методами відкритого випаровування у вакуумі та «гарячої стінки». Розглядаються способи дослідження їхньої структури за допомогою Хдифракційного аналізу та морфології поверхні за допомогою атомно-силової мікроскопії. Особливу увагу привернуто до особливостей проведення та аналізу розрахунків АСМ-зображень у програмному середовищі Gwyddion. Висвітлено методику вимірювання електричних параметрів тонких плівок.

У третьому розділі здійснено всезагальний аналіз морфології, процесів та кінетики росту, фактору форми поверхневих наноструктур тонких плівок РbTe+Bi2Te3, PbTe:Bi, PbTe:Sb та CdTe. Із застосуванням методу водорозділу, здійснено статистичну обробку всіх нанокластерів на поверхні тонких плівок. Результати розрахунку основних структурних характеристик інтерпретовано із позиції теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера, оствальдівського дозрівання та кінетичної теорії формування тонких плівок. Продемонстровано, що для плівок на основі РbTe тип підкладки впливає на механізм їхнього зародження. Зокрема на слюді реалізується механізм зародження Странскі-Кристанова, а на ситалі – Вольмера-Вебера. В результаті порівняння експериментальних даних із теоретичними розрахунками встановлено реалізацію одночасно двох процесів росту тонких плівок: дифузійного та вагнерівського. При чому, на початкових етапах конденсації дифузійний процес росту є домінуючим, і він відповідає за латеральний ріст наноструктур на поверхні. На пізніх етапах відбувається збільшення частки вагнерівського процесу росту в загальному процесі формування плівки. Він відповідає за ріст наноструктур в нормальному напрямку. відповідною Дане твердження підтверджується зміною фактора форми нанокластерів, який зростає із збільшенням тривалості осадження. Також такий результат підтверджується значеннями відношення максимальних висот та діаметрів зерен на поверхні плівки до їхніх середніх висот і діаметрів відповідно. В нашому випадку для більшості серій зразків відношення h<sub>м</sub>/h<sub>c</sub>≈ 2, що згідно теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера свідчить про реалізацію вагнерівського процесу росту, а відношення  $D_{M}/D_{c} \approx 1.5$  що свідчить про реалізацію дифузійного процесу росту. Встановлено, що розподіл за розмірами має гаусівський вигляд. Збільшення тривалості осадження призводить до зміщення розподілу за розмірами по осі розмірів поверхневих наноструктур в сторону більших значень. Поява бімодального розподілу на певному етапі осадження пояснено реалізацією процесу оствальдівського дозрівання. Виявлено, що значення середніх розмірів поверхневих наноструктур ростуть пропорційно  $\tau^{\frac{1}{2}}$ , де  $\tau$  – тривалість осадження.

Дана особливість росту є відтворюваною і для інших матеріалів, зокрема й для плівок CdTe.

У четвертому розділі наведено результати дослідження особливостей орієнтаційного структуроутворення та простих кристалографічних форм об'єктів на поверхні тонких плівок PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe:Bi, PbTe:Sb. Встановлено залежність азимутальних ф та полярних р кутів поверхневих об'єктів від технологічних умов аналізі отримання. При усереднених азимутальних та полярних кутів нанокристалітів методами дискретного перетворення Фур'є та використанням автокореляційної функції для плівок на основі PbTe встановлено домінування фігур, симетричних відносно осей 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків. Визначено, що підкладка із ситалу не задає певної орієнтації нанокристалітам, на відміну від підкладки із слюди, а на поверхні зразків утворюються об'єкти, утворені в основному площинами куба {100} і ромбічного додекаедра {110} та їх поєднаннями.

У п'ятому розділі розглянуто основні термоелектричні характеристики тонкоплівкових матеріалів PbTe:Bi, PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і PbTe:Sb на підкладках із слюди та ситалу та встановлено взаємозв'язок між структурними характеристиками плівок та їхніми термоелектричними властивостями.

Розраховано середню довжину вільного пробігу носіїв заряду в тонких плівках, отриманих за різних технологічних умов та пов'язано рухливість носіїв заряду при розсіюванні на поверхні та межах між зернами з фактором форми нанокристалітів, а домінуючим механізмом, що впливає на рухливість є розсіювання на поверхні.

Встановлено що найбільшими значеннями термоелектричної потужності характеризуються плівки, коли розподіл за розмірами нанооб'єктів на поверхні є ще достатньо вузьким, і в ньому не проявляється бімодальний характер, спричинений оствальдівським дозріванням, яке призводить до появи в плівці окремих структурних «гігантів», що викликає деградацію структурної досконалості плівок і відповідно до погіршення термоелектричних характеристик.

Виявлено, що плівки, отримані на підкладках із слюди, характеризуються вищими показниками термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  ніж плівки, отримані на ситалі. Найвищі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  є характерними для плівок із невеликою товщиною (в більшості випадків ~ 100 нм, але не більше ніж 500 нм), отриманих при відносно малій тривалості осадження. Структурною особливістю, що забезпечує високі показники термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  в тонких плівках є мале значення фактора форми, при якому середні висоти поверхневих нанокластерів не перевищують 10 нм, а їхні середні діаметри – 30 нм. Найбільшою термоелектричною потужністю ( $S^2 \sigma = 76,8$  мкВт/К<sup>2</sup>см) серед всіх досліджуваних тонких плівок, отриманих при різноманітних технологічних параметрах характеризується плівка РbTe+1%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді, отримана при температурі випарування T<sub>B</sub> = 700°C, температурі підкладки T<sub>Π</sub> = 200°C та тривалості осадження  $\tau = 30$  с, при яких товщина плівки становить 270 нм, середня висота наноструктур на поверхні становить h<sub>c</sub> = 7 нм, а середній діаметр D<sub>c</sub> = 29 нм.

**Ключові слова**: тонкі плівки, плюмбум телурид, морфологія, поверхня, нанокластери, процеси росту, орієнтація, термоелектричні властивості.

#### **SUMMARY**

*Bylina I.S.* Growth Processes, Morphology and Thermoelectric Properties of Thin Films Based on Lead Telluride. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences in specialty 01.04.18 - Physics and Chemistry of a Surface. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2020.

Successfully selected technology of obtaining thin films helps to improve their structural perfection, which in turn affects the basic thermoelectric characteristics. The basic structural characteristics of surfaces of PbTe thin films which have been received using methods of open evaporation in vacuum and hot wall evaporation are defined in the work and based on complex experimental researches. The influence of deposition duration, evaporation temperature, temperature and substrate type on the structure of films and their thermoelectric properties is revealed.

In the first chapter of the dissertation the analysis of the scientific and technical literature, dedicated to properties of lead telluride is carried out. Particularly, the analysis of works which studies the peculiarities of P-T-x diagrams of PbTe binary systems and the regions of homogeneity of PbTe is hold. The main physicochemical and thermoelectric properties of this material are considered. The literature resources concerning features of methodology of obtaining of thin films and the influence of technological conditions of obtaining on their structure and properties are analysed. Various theoretical approaches to studying the peculiarities of the formation of thin films are considered.

The second chapter describes the technology of obtaining thin films by open evaporation in vacuum and hot wall evaporation. Methods of studying their structure with the help of X-diffraction analysis and surface morphology utilizing atomic force microscopy are considered. Particular attention is paid to the features of conducting and analyzing calculations of AFM images in the software environment Gwyddion. The methodology of measuring the electrical parameters of thin films is highlighted.

In the third chapter, a general analysis of the morphology, processes and kinetics of growth, the shape factor of the surface nanostructures of thin films PbTe+Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe:Bi, PbTe:Sb and CdTe is performed. Statistical processing of all nanoclusters on the surface of thin films using the watershed method is performed. The results of the calculation of the main structural characteristics are interpreted from the position of the Lifshitz-Slozov-Wagner theory, Ostwald ripening and the kinetic theory of thin film formation. It has been shown that for PbTe-based films, the type of substrate affects the mechanism of their nucleation. The mechanism of Stransky-Kristanov origin is realized on mica, and Volmer-Weber is realized on sital in particular. As a result of the comparison of experimental data with theoretical calculations, the realization of two growth processes of thin films at the same time is established: diffusion and Wagner. Moreover, in the initial stages of condensation, the diffusion growth process is dominant, and it is responsible for the lateral growth of nanostructures on the surface. At later stages, there is an increase in the share of Wagner's growth of nanostructures in

the normal direction. This statement is confirmed by a corresponding change in the shape factor of nanoclusters, which increases with increasing deposition time. This result is also confirmed by the values of the ratio of the maximum heights and diameters of the grains on the surface of the film to their average heights and diameters, respectively. In our case, for most series of samples, the ratio  $h_{max}/h_m\approx 2$ , which according to the Lifshitz-Slozov-Wagner theory indicates the implementation of the Wagner growth process; and the ratio  $D_{max}/D_m\approx 1.5$ , which indicates the implementation of the diffusion growth process. It is established that the size distribution has a Gaussian shape. Increasing the duration of deposition leads to a shift in the size distribution along the axis of the size of the surface nanostructures towards larger values. The appearance of the bimodal distribution at a certain stage of deposition is explained by the implementation of the Ostwald ripening process. It is found that the values of the average sizes of surface nanostructures increase in proportion to  $\tau^{\frac{1}{2}}$ , where  $\tau$  is the deposition duration. This growth feature is reproducible for other materials, including CdTe films.

The fourth chapter presents the results of the study of the features of orientational structure formation and simple crystallographic shapes of objects on the surface of thin films PbTe+Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe:Bi, PbTe:Sb. The dependence of azimuthal  $\varphi$  and polar  $\rho$  angles of surface objects on the technological conditions of obtaining is established. During the analysis of the averaged azimuthal and polar angles of nanocrystallites by the methods of discrete Fourier transform and the use of the autocorrelation function for PbTe-based films the dominance of figures symmetrical with respect to the axes of the 2nd, 3rd, 4th and 6th directions is revealed. It is determined that the substrate of sital does not give a certain orientation to nanocrystallites, unlike the substrate of mica, and on the surface of the samples objects are formed mainly by planes of cube {100} and rhombic dodecahedron {110} and their combinations.

The fifth chapter considers the main thermoelectric characteristics of PbTe:Bi, PbTe+Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and PbTe:Sb thin films on mica and sital substrates and establishes the relationship between the structural characteristics of films and their thermoelectric properties.

The average length of free path of charge carriers in thin films, obtained by different technological conditions is calculated and the mobility of charge carriers during scattering on the surface and boundaries between grains to the nanocrystalline form factor is related, and the dominant mechanism affecting mobility is surface scattering.

It is established that the highest values of thermoelectric power are characteristic of films when the size distribution of nanoobjects on the surface is still quite narrow, and it does not show a bimodal nature caused by Ostwald ripening, which leads to the appearance of individual structural "giants" that cause degradation of structural perfection of films and in accordance with the deterioration of thermoelectric characteristics.

It is found that films obtained on mica substrates are characterized by higher thermoelectric power  $S^2\sigma$  than films obtained on sital. The highest values of thermoelectric power  $S^2\sigma$  are characteristic of films with a small thickness (in most cases ~ 100 nm, but not more than 500 nm), obtained with a relatively short deposition time. A structural feature that provides high thermoelectric power  $S^2\sigma$  in thin films is the small value of the shape factor, in which the average heights of surface nanoclusters do not exceed 10 nm, and their average diameters - 30 nm. The highest thermoelectric power ( $S^2\sigma = 76.8 \ \mu W/K^2$ cm) among all studied thin films obtained at various technological parameters is attributive for the film PbTe+1% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, on mica, obtained at evaporation temperature  $T_E = 700^{\circ}$ C, substrate temperature  $T_S = 200^{\circ}$ C and the deposition duration  $\tau = 30$ s, at which the film thickness is 270 nm, the average height of nanostructures on the surface is  $h_{max} = 7$  nm, and the average diameter  $D_{max} = 29$  nm.

**Key words:** thin films, lead telluride, morphology, surface, nanoclusters, growth processes, orientation, thermoelectric properties.

#### Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Биліна І.С. Особливості процесів формування і росту у плівках на основі РbTe на слюді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т.16, №4. С. 685-691.

- 2. Биліна І.С. Механізми структуроутворення та термоелектричні властивості парофазних конденсатів твердого розчину РbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т.16, №1. С. 83-92.
- Салій Я.П., Дзундза Б.С., Биліна І.С., Костюк О.Б. Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок РbТе легованих Ві. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т.8, №2. С. 02045-1- 02045-6.
- Салій Я.П., Фреїк Д.М., Биліна І.С., Галущак М.О. Кристалографічний та орієнтаційний характер нанокристалітів у тонкоплівкових конденсатах PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т.7, №2. С. 02020-1- 02020-8.
- 5. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Биліна І.С., Люба Т.С. Явища переносу у парофазних конденсатах PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Журнал нано- та* електронної фізики. 2013. Т. 5, №3. С. 03054-1 03054-6.
- 6. Фреїк Д.М., Биліна І.С., Межиловська Л.Й., Уманців Р.В.. Процеси структуроутворення у парофазних наноконденсатах РbTe:Вi на ситалi. *Хiмiя, фiзика та технологія поверхнi*. 2015. Т.6, №3. С.388-398.
- Салій Я.П, Фреїк Д.М, Биліна І.С, Фреїк І.М. Орієнтаційні особливості нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді. *Наноструктурное материаловедение*. 2015. Т.12, №1. С.34-42.
- 8. Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, **І.С. Биліна**, І.М. Фреїк. Прості кристалографічні форми у парофазних наноструктурах PbTe:Sb на ситалі. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. Т. 10, №3-4. С. 20-27.

Пере.	Перелік умовних позначень		
Встуг	Вступ		
Розді	іл 1. Особливості формування тонких плівок та фізико-хімічні		
власт	гивості систем на основі PbTe	21	
1.1.	Особливості розвитку методології отримання напівпровідникових тонких плівок	21	
1.2.	Розвиток уявлень та теоретичні основи формування тонких плівок на поверхні твердого тіла	24	
1.3.	Фазова діаграма рівноваги бінарної системи Рb-Те та область гомогенності сполуки PbTe	27	
1.4.	Характеристика фізико-хімічних властивостей плюмбум- телуриду	30	
Розд	іл 2. Методологія отримання тонких плівок на основі плюмбум		
те	луриду та способи дослідження їх структурних властивостей	35	
2.1.	Методи одержання плівок з парової фази	35	
2.1.1.	Отримання тонких плівок методом «гарячої стінки»	35	
2.1.2. 2.2.	Отримання плівок методом відкритого випарування у вакуумі Дослідження фазового складу методом X-променевої	37	
	дифрактометрії	39	
2.3.	Дослідження топології поверхні методом атомно-силової мікроскопії;	41	
2.4	. Аналіз ACM-зображень у програмному середовищі Gwyddion;	43	
2.5.	Методика вимірювання електричних параметрів тонких плівок;	45	
Розді	іл 3. Особливості зародження, росту та морфологія тонких		
пліво	ок на основі плюмбум телуриду.	49	
3.1. C	Собливості процесів зародкоутворення, кінетика росту та		
оствальдівське дозрівання тонких плівок 49			
3.2. Г	Іроцеси формування тонкоплівкових структур PbTe:Ві на слюді та		

## **3**MICT

ситалі			
3.3. Особливості процесів формування та росту тонких плівок РbTe-			
Ві <sub>2</sub> Те <sub>3</sub> на слюді та ситалі 72			
3.4. Процеси структуроутворення тонких плівок PbTe:Sb на слюді та			
ситалі 7			
3.5. Особливості процесів формуваня тонких плівок CdTe			
Розділ 4.Орієнтаційні особливості та прості кристалографічні			
форми нанокристалітів на поверхні тонких плівках на основі PbTe	88		
4.1. Загальна характеристика визначення орієнтаційних властивостей			
та кристалографічних форм	88		
4.2. Особливості орієнтаційного структуроутворення та кристалічні			
форми в плівках на полікристалічних підкладках	89		
4.2.1. Кристалографічні форми та орієнтація поверхневих наноструктур			
в плівках PbTe–Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> на ситалі	89		
4.2.2. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в			
плівках PbTe:Ві на ситалі	95		
4.2.3. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в			
плівках PbTe:Sb на ситалі	100		
4.3. Особливості орієнтаційного структуроутворення на			
монокристалічних підкладках	105		
4.3.1. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в			
плівках РbTe–Ві2Те3 на слюді	105		
4.3.2. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в			
плівках РbTe:Ві на слюді	109		
4.3.3. Кристалографічні форми та поверхнева орієнтація в плівках			
РbTe:Sb на слюді	111		
Розділ 5. Вплив структури тонких плівок на їхні термоелектричні			
властивості	120		
5.1. Вплив структури на механізми розсіювання носіїв заряду в тонких			
плівках	120		

5.2. Вплив технології та структури на термоелектричні властивості		
	РbТе:Ві на слюді	122
5.3.	Вплив технології та структури на термоелектричні особливості в	
	плівках РbTe:Ві на ситалі	126
5.4.	Вплив технології та структури на термоелектричні особливості в	
	плівках РbTe-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	132
5.5.	Вплив технології та структури на термоелектричні властивості	
	тонких плівок PbTe:Sb	140
5.6.	Оптимальні умови, що забезпечують найвищу термоелектричну	
	потужність в плівках на основі плюмбум телуриду	141
Основні результати та висновки		146
Список використаних джерел		148
Додатки		

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ДВНЗ державний вищий навчальний заклад
- ВУП вакуумний універсальний пост
- УВН установка вакуумного напилення
- АСМ атомно-силова мікроскопія
- Теорія ЛСВ теорія Ліфшица-Сльозова-Вагнера

#### ВСТУП

Актуальність теми. В останні роки популярність тонкоплівкових матеріалів росте швидкими темпами. Застосування тонких плівок являє собою ефективний шлях до мініатюризації і відповідно зменшення матеріалоємності приладів різноманітного призначення. Вивчення тонких плівок викликає значний інтерес з наукової точки зору, оскільки в них можливі ефекти, які відсутні в масивних матеріалах. Властивості тонких плівок в значній мірі визначаються морфологією їхньої поверхні, а певні структурні дефекти чи орієнтаційні особливості можуть кардинально впливати на поведінку їхніх фізичних властивостей. Тому при дослідженні тонкоплівкового матеріалу можливе відкриття нових явищ та закономірностей. Це в свою чергу може стати основою для створення принципово нових приладів та технологій. Тонкі плівки відіграють важливу роль при розробці приладів для генерування та зберігання енергії із відновлювальних джерел.

Особливу увагу привертають до себе напівпровідникові тонкі плівки. Зокрема плівки на основі плюмбум телуриду РbTe є перспективними для мікро- і наноелектроніки. Вони є ефективними в термоелектричних перетворювачах енергії, що працюють в середній області температур (300-800) К. Властивості РbTe можна істотно змінювати шляхом введення домішок, зокрема (Sb, Bi), що розширює межі застосування даного матеріалу у термоелектриці. Ефективне перетворення теплової енергії електричну забезпечується В високою електропровідністю, наявністю високих значень коефіцієнта Зеєбека та низькою теплопровідністю, які визначають основну термоелектричну характеристику – термоелектричну добротність ZT.

Сучасна наукова тенденція направлена саме на створення наноструктурованих термоелектричних матеріалів, оскільки за рахунок структурних особливостей тонких плівок можна змінювати їхні термоелектричні характеристики.

Незважаючи на значний прогрес у технології отримання наноструктурованих матеріалів та їх успішне застосування залишається чимало невирішених питань,

які стосуються їх структурних характеристик. У зв'язку з цим, **актуальною** науковою задачею у розвитку технології отримання тонких плівок із заданими властивостями є вивчення механізмів їхнього зародження та процесів росту, що визначають особливості поверхневої структури тонкої плівки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною проекту Міністерства освіти і науки України: «Розробка і оптимізація технології отримання масивних, тонкоплівкових та наноструктурованих матеріалів на основі сполук систем Pb-Bi(Sb)-Te для термоелектричних перетворювачів енергії» (державний реєстраційний номер 0113U000185), проекту «Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки» наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки» (NATO SPS 984536, державний реєстраційний номер 0114U007021). У зазначених проектах дисертант брав участь в експериментальних дослідженнях, пов'язаних із отриманням тонких плівок на основі телуриду свинцю, здійснював дослідження та аналіз структурних характеристик поверхні одержаних матеріалів та встановлював їхній вплив на комплекс термоелектричних властивостей.

**Об'єкт** дослідження. Особливості формування поверхневої структури та її вплив на термоелектричні властивості у тонких плівках, отриманих за різних технологічних факторів.

**Предмет** дослідження. Структура поверхні, механізми зародження та процеси росту в тонких плівках на основі PbTe, термоелектричні властивості.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей у процесах росту і особливостях структуроутворення тонких плівок на основі PbTe та виявлення впливу їхньої структури на комплекс термоелектричних властивостей, що визначає застосування даних матеріалів у мікро-та наноелектроніці, а також відновлювальній енергетиці.

Досягненню зазначеної мети зумовили наступні завдання дослідження:

- отримати тонкі плівки і наноструктури парофазними методами (гаряча стінка, відкрите випаровування) при різних технологічних факторах;
- визначити основні морфологічні характеристики поверхонь тонких плівок за допомогою атомно-силової мікроскопії;
- здійснити комплексний аналіз поверхневої структури за різних технологічних факторів процесу осадження;
- вияснити особливості механізмів зародження та процесів росту плівок;
- розрахувати кристалографічні форми на поверхні тонких плівок та з'ясувати їхні орієнтаційні закономірності;
- провести всесторонні дослідження залежностей термоелектричних параметрів тонких плівок від структурних характеристик тонких плівок;
- з'ясувати оптимальні умови отримання тонких плівок, що забезпечують наперед задані їх властивості, необхідні для практичного використання.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених завдань використано наступний комплекс методів: плівки для дослідження отримувались за допомогою методів відкритого випаровування у вакуумі та «гарячої стінки». Товщину плівок вимірювали інтерференційним методом та за допомогою профілографа DektakXT. Вимірювання термоелектричних параметрів відбувалося із використанням компенсаційних методів за кімнатної температури у постійному магнітному полі на автоматизованій установці. Структуру плівок досліджували за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) (Nanoscope III a Dimention 3000) та Х-променевої дифрактометрії. Обробку та аналіз АСМ-зображень здійснено у програмі Gwyddion. Додаткові обрахунки проводилося у програмних пакетах Origin 8.5.1. та Microsoft Excel.

#### Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше для тонких плівок на основі PbTe із застосуванням методу водорозділу, здійснено статистичну обробку всіх нанокластерів на їхній поверхні та визначено залежність особливостей їхнього формування від різних технологічних факторів. Встановлено, що значення середніх висот  $h_c$  та діаметрів  $D_c$  поверхневих наноструктур ростуть пропорційно  $\tau^{1/2}$ , де  $\tau$  – тривалість

осадження. Показано що дана особливість росту є відтворюваною і для інших матеріалів, зокрема й для плівок CdTe.

2. Вперше для плівок на основі РbTe продемонстровано, що тип підкладки впливає на механізм їхнього зародження, який в подальшому здійснює безпосередній вплив на структурні особливості плівок.

3. Використовуючи теорію Ліфшица-Сльозова-Вагнера показано, що для тонких плівок на основі PbTe характерна одночасна реалізація двох процесів росту – дифузійного та вагнерівського. При чому на початкових етапах осадження дифузійний процес росту є домінуючим, і він в основному відповідає за латеральний ріст наноструктур на поверхні. На пізніх етапах осадження домінуючим процесом росту стає вагнерівський, який відповідає за ріст наноструктур в нормальному до підкладки напрямку. Дане твердження підтверджується відповідною зміною фактора форми нанокластерів.

4. На основі як загально статистичного (так і з обробкою окремих об'єктів) аналізу усереднених азимутальних та полярних кутів нанокристалітів методами дискретного перетворення Фур'є та використанням автокореляційної функції вперше для плівок на основі PbTe встановлено домінування фігур, симетричних відносно осей 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків. Визначено, що підкладка із ситалу не задає певної орієнтації нанокристалітам, на відміну від підкладки із слюди а на поверхні зразків утворюються об'єкти, утворені в основному площинами куба, ромбічного додекаедра та їхніми поєднаннями.

5. Встановлено що найбільшими значеннями термоелектричної потужності характеризуються плівки на початкових етапах осадження, коли розподіл за розмірами нанооб'єктів на поверхні є ще достатньо вузьким і в ньому не проявляється бімодальний характер, спричинений оствальдівським дозріванням.

#### Практичне значення отриманих результатів

Практичне значення дисертації визначається насамперед встановленими особливостями структуроутворення тонких плівок, що дозволяє оптимізувати

технологічні чинники їх отримання, та ціленапрямлено контролювати властивості. Зокрема:

1. Зроблено оптимізацію технологічних факторів у методі «гарячої стінки» та відкритому випаровуванні у вакуумі, що дають змогу відтворювати потрібні структурні характеристики тонких плівок не лише на основі PbTe, а й плівок з інших матеріалів, що було підтверджено плівками CdTe.

2. Показано, що легування основного матеріалу, в поєднанні із вдало підібраним технологічним процесом росту значно покращує термоелектричні характеристики тонкоплівкового матеріалу в порівнянні з масивними зразками.

3. Встановлено, що в процесі отримання тонких плівок варто униками настання стадії оствальдівського дозрівання, яка призводить до появи в плівці окремих структурних «гігантів» та бімодального розподілу за розмірами, що призводить до деградації структурної досконалості плівок і відповідно до погіршення термоелектричних характеристик.

4. Розраховано середню довжину вільного пробігу носіїв заряду в тонких плівках, отриманих за різних технологічних умов та пов'язано рухливість носіїв заряду при розсіюванні на поверхні та межах між зернами з фактором форми нанокристалітів.

5. Встановлені умови формування тонкоплівкових матеріалів із оптимальними термоелектричними параметрами. Показано, що найбільші значення термоелектричної потужності ( $S^2\sigma = 76,8$  мкВт/ $K^2$ см) серед всіх досліджуваних зразків мають плівки PbTe-1%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді, отримані при температурі випарування T<sub>B</sub> = 700°C, температурі підкладки T<sub>II</sub> = 200°C та тривалості осадження  $\tau = 30$  с.

#### Особистий внесок здобувача.

Здобувачем здійснено пошук та аналіз літературних джерел, що стосуються теми дисертаційного дослідження [1, 2, 4, 6–8, 12–40]. Дисертантом отримано серії експериментальних зразків тонких плівок за допомогою методу «гарячої стінки» [8, 12, 15, 18, 28, 29, 31]. Автор брав активну участь в аналізі АСМ-

зображень та інтерпретації отриманих результатів [1-40] і написанні та оформленні публікацій [1-8, 12-16, 20-40]. Запропонував методологію обрахунку розмірів об'єктів на поверхні тонкоплівкових конденсатів за допомогою водорозділу та здійснював аналіз залежності структурних характеристик від технологічних факторів [1-3, 6, 12-15, 17-21]. Проводив комплексний аналіз орієнтаційних характеристик [4, 7-11, 16]. Автор встановив взаємозв'язок структурних особливостей із термоелектричними властивостями [3, 5, 14]. Основну частину результатів дисертант особисто представив на наукових фахових конференціях різного рівня. Усі наукові положення, винесені на захист, належать авторові дисертації.

#### Апробація результатів досліджень.

Основні положення та результати роботи доповідалися й обговорювалися на 19 профільних наукових конференціях, серед яких: конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання" з міжнародною участю (м.Київ, 2012, 2014, 2015); XVI щорічна відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (м. Львів, 2013); INTERNATIONAL CONFERENCE «PHYSICS AND TECHNOLOGY OF THIN FILMSAND NANOSYSTEMS» (Ivano-Frankivsk, 2013. 2015); VIII INTERNATIONAL SCHOOL-CONFERENCE "SEMICONDUCTOR PHYSICS URGENT PROBLEMS" (Drohobych, 2013); VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-6) (м. CONFERENCE VI INTERNATIONAL Чернівці, 2013); **"PHYSICS** OF DISORDERED SYSTEMS" (Lviv, 2013); «Шевченківська весна-2014» (Київ, 2014); Каразінські Читання 2014); «Хімічні 2014» (Харків, «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук, 2014); Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 2014,2016, 2017).

**Публікації.** Основні результати дисертації викладені у 40 наукових працях, у тому числі 21 статтю опубліковано у фахових наукових журналах [1–21], 4 з яких

– у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних «Scopus» [3-5, 11], 19 тез доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел, який містить 172 найменування. Робота викладена на 168 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 78 рисунками і 19 таблицями.

#### **РОЗДІЛ 1**

# ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ РЬТе

# 1.1. Особливості розвитку методології отримання напівпровідникових тонких плівок

Існує досить велика кількість робіт, присвячених різноманітним методикам напівпровідникових тонких плівок [1-13]. Всі відомі отримання методи плівок можна загалом поділити на тонких напівпровідникових отримання фізичні (парофазні) та хімічні (газофазні). Ми перш за все зосередимо свою увагу на першому. Існує достатньо велика кількість парофазних методів отримання тонкоплівкових матеріалів: метод випаровування, магнетронне розпилення, катодне розпилювання, лазерна епітаксія та ін [4,5]. Під час отримання тонких плівок за допомогою випаровування у вакуумі, весь процес полягає у створенні парового потоку, що утворюється нагрітим до певної температури джерелом. Після цього паровий потік, після проходження певної відстані, конденсується на поверхні підкладки. Якщо при отриманні плівок елементарної речовини, склад зберігається, то при кристалізації з двох- або багатокомпонентної пари необхідно вживати спеціальні заходи щодо збереження його постійного складу. Чим більшою є відмінність у тиску насиченої пари компонентів сполуки, тим важче керувати складом парової фази. Звідси виникає необхідність використовувати роздільне випаровування компонентів речовини, яка кристалізується. В даному випадку тиск пари компонентів регулюється температурами джерел. Не менш важливим завданням при конденсації із парової фази є керування складом плівки, яка утворюється при конденсації пари декількох елементів. Коефіцієнт осадження (конденсації) залежить від природи сконденсованих атомів матеріалу і стану підкладки, а значить і склад плівки, яка утворюється, може бути не ідентичний складу парової фази [8].

Уникнути таких проблем можна за допомогою методу молекулярнопроменевої епітаксії (МПЕ), а також методу «гарячої стінки», які володіють

певними перевагами перед іншими методами. Зокрема метод гарячої стінки є одним із різновидів технології вакуумного осадження плівок. Він характеризується тим, що ріст відбувається в умовах, дуже близьких до термодинамічної рівноваги. Вдосконалена технологія так званої «гарячої стінки» запропонована в роботі [7]. Більш детально про цей метод йдеться в II розділі даної роботи. До кінця 70-х років даний метод був детально розроблений в застосуванні до цілого ряду сполук А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup> та твердих розчинів на їх основі [8].

Щоб можна було здійснювати контроль над типом провідності тонкоплівкових матеріалів  $A^{II}B^{VI}$  чи  $A^{IV}B^{VI}$  зазвичай застосовують два методи: контрольоване відхилення складу від стехіометрії, тобто здійснюється легування електрично активними власними дефектами, та легування домішками. У першому випадку при вирощуванні плівок РbTe у додаткові резервуари реакторів завантажують чистий телур, тиском пари якого і визначається тип провідності матеріалу, оскільки надлишок халькогену в PbTe дає діркову провідність, а надлишок свинцю– електронну [2].

Метод молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) призначений для вирощування кристалічних структур у надвисокому вакуумі за допомогою пучків атомів або молекул, які являються компонентами вирощуваної сполуки. Тому можна констатувати що МПЕ є вдосконаленням звичайного способу напилення плівок випаровуванням у вакуумі [11].

У 1964 р. автори [14] за допомогою молекулярних пучків отримали досконалі епітаксійні плівки PbS на монокристалічній підкладці NaCl. У 1968 році автори [15] в умовах високого вакууму отримали епітаксійні плівки GaAs на монокристалічних підкладках арсеніду галію. Дані досліди заклали фундамент для наступного прогресу при отриманні за допомогою методу молекулярно-променевої епітаксії досконалих плівок напівпровідникових сполук A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> і A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>.

У порівнянні з іншими технологіями, які використовують для вирощування тонких плівок і багатошарових структур, МПЕ характеризується, перш за все малою швидкістю росту і відносно низькою температурою росту. До переваг

цього методу слід віднести можливість різкого переривання і подальшого відновлення потрапляння на поверхню підкладки молекулярних пучків різних матеріалів, що найбільш важливо для формування багатошарових структур з різкими межами між шарами. Отриманню досконалих епітаксійних структур сприяє і можливість аналізу структури, складу і морфології шарів, що ростуть, у процесі їх формування [2].

Порівняно низькі температури випаровування сполук PbTe чи CdTe і достатня термостабільність матеріалів сприяли розвитку технології отримання тонких плівок із даних сполук термічним випаровуванням у вакуумі [2, 10, 16, 17]. Дослідження різних варіантів вакуумних методів показало, що звичайний відкритий метод не дає відтворювальних результатів (структурна досконалість, електричні чи оптичні властивості) [2]. Причиною цього може бути відхилення складу плівок від заданого, нерівноважність процесу [16]. Для вирішення цієї проблеми слід оволодіти оптимізованим замкненим технологічним процесом. Тому найбільше наближення до стехіометричного складу у паровій фазі досягається при отриманні плівок у замкненому об'ємі, в умовах, які є наближеними до рівноважних. Саме тому i методика називається квазірівноважною. При цьому відбувається інтенсивна обмінна взаємодія парової фази з конденсатом, що росте. Спільний позитив різних варіантів запропонованих методик - це можливість створювати великі пружності тисків парів поблизу підкладки; можливість одержання як тонких так і товстих (10-100 мкм) плівок; строгіше підтримувати сталим склад газової фази в тоні конденсації; працювати при достатньо малих різницях температур джерела і підкладок [16]. Чимало робіт [18-24] свідчать про значний вплив умов одержання плівок та їх електрофізичні властивості як монокристалічних, так і полікристалічних зразків. Наявність домішок різних газів у плівках суттєво впливає на їхню структуру і електрофізичні властивості. Вплив таких газів і парів, як кисень і пари води, на формування плівок (відчувається вже при парціальних тисках порядку 10<sup>-3</sup>-10<sup>-5</sup> Па [19].

# 1.2. Розвиток уявлень та теоретичні основи формування тонких плівок на поверхні твердого тіла

Теорії фазових переходів на поверхні твердого тіла мають ряд особливостей в порівнянні з об'ємними системами. Поверхні твердих тіл можуть бути як кристалічними, так і аморфними. Загалом можна констатувати що кристалічні поверхні можуть бути атомно-гладкими (до них відносять сингулярні грані) і атомно-шорсткими (несингулярні грані) [25]. Поблизу температури абсолютного нуля сингулярні поверхні представляють собою ідеальну гладку межу розділу між парою і кристалом. Зі збільшенням температури на такій поверхні можуть виникати рівноважні дефекти (адсорбовані власні атоми і поверхневі вакансії) [26]. Отже, навіть поверхні ідеальних кристалів, що мають невелике відхилення від щільноупакованої орієнтації, не являються ідеально гладкими, і мають певну ступінчатість. Поверхні реальних кристалів є шорсткими і містять поверхневі вакансії, дислокації, міжзеренні границі та інші дефекти, що суттєво змінюють параметри процесу конденсації. Вони можуть являтися орієнтуючими центрами при епітаксійному рості.

Основними елементарними процесами на поверхні в цьому випадку є адсорбція, десорбція, поверхнева дифузія, коалесценція. Загалом на даний момент вони вивчені достатньо добре. Досить прості моделі цих процесів приведено в роботах [27-29]. Адсорбція є першим етапом конденсації тонких плівок. При конденсації однокомпонентного матеріалу найчастіше розрізняють мономолекулярну і дисоціативну адсорбції [30], які при малому заповненні підкладки призводять до рівномірного виникнення адатомів по всій незайнятій поверхні підкладки. Адсорбовані атоми можуть або десорбувати назад в газове (парове) середовище, або перескочити (дефундувати) в один із сусідніх вузлів [25,31]. Після встановлення рівноваги між поверхнею і початковою паровою фазою, що її оточує, на поверхні твердого тіла формується двовимірний «газ» [27,32], вивченню кінетичних та термодинамічних характеристик якого присвячено чимало робіт, зокрема [30, 33,34].

Під час опису процесів зародкоутворення найбільш популярною є так звана капілярна модель. Вона вперше сформульована Вольмером і Вебером [35], Зельдовичем [36]. Новоутворення на поверхні підкладки можуть бути різноманітної форми [31,37], проте в теоретичних підрахунках найчастіше припускають, що вони мають форму півсфери чи форму диска, в залежності від механізму росту плівки [32]. Існує багато модифікацій класичної капілярної моделі зародкоутворення на підкладці, пов'язаних із врахуванням різноманітних поправок. Найбільш суттєвою являється поправка, пов'язана із впливом кривизни поверхні зародка на міжфазову енергію, яка призводить до збільшення швидкості зародкоутворення в  $10^2$ - $10^6$  разів [38].

Тому процесу формування нової фази на поверхні твердих тіл приділяють дуже багато уваги. Спочатку основний теоретичний аналіз зародження нової фази [32, 39,40] проводився в рамках класичної теорії зародження Зельдовича [36]. Проте при цьому не враховувалася зміна перенасичення в процесі конденсації, а також зводилася до нуля можливість зміни механізму росту окремих острівців. Тому порівняння експериментальних результатів по зародженню нової фази та поверхні підкладок із теорією Зельдовича показувало суттєву різницю. Тому пізніше появилися дискретні моделі [41-43], які здійснювали опис зародження нової фази використовуючи метод рівноважної статистичної механіки. Але до якісного ефекту це не призвело. Як виявилося пізніше, для успішної кореляції теорії та експерименту було достатньо врахувати зміну перенасичення від часу, а також можливість зміни механізму росту окремих наноструктур [27, 44,45]. Далі відбувся інтенсивний розвиток досліджень кінетики фазових переходів першого роду. Було показано, що кінетика фазового переходу першого роду – складний процес, що складається із кількох стадій і який супроводжується різними нелінійними явищами[46-67]. До стадій зазвичай відносять таких зародкоутворення, ріст окремих зародків нової фази, їх коалесценцію та оствальдівське дозрівання (пізня стадія, при якій ріст більших острівців відбувається за рахунок «поглинання» менших). Ці стадії мають зовсім різну тривалість. В [68] автори показали, що найбільш швидко протікає стадія

зародження, потім стадія окремого росту і так далі, внаслідок чого швидкі процеси встигають «підлаштуватися» під повільні. По суті, розв'язки рівнянь для швидких процесів дають початкові умови для рівнянь, що описують більш повільні процеси. Тому пізніше виявилося, що розв'язок, отриманий Зельдовичем, справедливий тільки на стадії зародження.

Розповсюдження даних ідей і методів на процеси росту плівок дозволило із загальних позицій описати процеси конденсації при будь-яких умовах, що дало шанс по новому поглянути на проблеми формування і росту тонких плівок. Було розраховано значення пересичень, при яких необхідно використовувати класичну теорію зародкоутворення для опису росту плівок, і значень пересичення, при яких необхідно застосовувати інші методи. Все це дозволило з єдиних позицій підійти до опису конденсації складних багатокомпонентних плівок незалежно від типу вихідної фази (пара, газ, рідина) і умов конденсації. Було показано що поверхня вносить суттєву різноманітність в процес фазового перетворення, хоча основні стадії цього процесу зберігаються.

Якщо говорити про механізми росту тонких плівок, то їх є три, модель яких одним з перших продемонстровано в роботі [69]. Це острівків механізм росту (механізм Вольмера-Вебера), при якому атоми матеріалу, який осаджується, взаємодіють між собою сильніше, ніж з підкладкою, внаслідок чого, зародки, що утворилися на поверхні, з самого початку ростуть тривимірно, перетворюючись в тривимірні острівці. Другим механізмом є пошаровий (механізм Франка-ван-дер-Мерве), при якому атоми матеріалу що осаджується, сильніше взаємодіють із підкладкою ніж з собою, внаслідок чого, острівці ростуть двовимірно, утворюючи на поверхні підкладки суцільний моношар. В подальшому ріст відбувається з поетапним пошаровим ростом плівки. Можливий варіант, коли перший шар до кінця не сформувався а починається ріст наступного шару. Такий ріст описується в моделі Кащиєва [70]. Суто пошаровий ріст спостерігається при високих, а багатошаровий при низьких температурах підкладки [71]. Третій механізм росту є проміжним механізмом (механізм Странскі-Кристанова), при якому спочатку плівка декілька шарів росте пошарово, після чого, відбувається перехід до

острівкового механізму росту. Причиною зміни механізму росту є зміна енергетики поверхні після утворення «змочуючого» шару. Прикладом цього механізму є гетероепітаксійні системи, які є неузгоджені за параметром гратки [72-75].

# 1.3. Фазова діаграма рівноваги бінарної системи Рb–Te та область гомогенності сполуки PbTe

Здійснюючи аналіз діаграми стану бінарної системи Рb-Те можна побачити наявність однієї сполуки PbTe, яка плавиться конгруєнтно при температурі 1190 К (рис. 1.1). Плюмбум телурид належить до напівпровідників IV-VI і має незначне відхилення від стехіометричного складу (приблизно  $10^{-2}$ ат%) а це сприяє наявності електрично активних дефектів [1]. Аналізуючи максимум на кривій ліквідуса ми бачимо, що він знаходиться при 50,002% атомного вмісту Te [76]. Плюмбум телурид утворює з телуром евтектику при 85,5% атомного вмісту Te з температурою плавлення 678 К. Склад евтектики зі сторони плюмбуму був встановлений шляхом екстраполяції лінії ліквідусу і відповідає складу 0,08-0,16% атомного вмісту Te [1,10]. Температура плавлення евтектики являється на 0,7 К нижче точки кристалізації чистого плюмбуму (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Діаграма рівноваги бінарної системи Рb-Те [77].

Оскільки зазвичай кінцевою метою є отримання зразків із наперед заданими властивостями для використання в напівпровідникових приладах, то необхідно цілеспрямовано змінювати фізичні параметри халькогенідів PbTe, а це в свою чергу потребує знань про область гомогенності [77-82] Плюмбум телурид характеризується як сполука із значною областю гомогенності (рис. 1.2.) [1, 76, 79, 80, 82-85]. Роботи по уточненню меж області гомогенності виконувались методами мікроструктурного та рентгенівського аналізу, а також шляхом вимірювання густини. Максимальна протяжність області відмічена при 1048 К від 49,994 до 50,013% атомного вмісту Те (рис. 1.1). Межі області гомогенності, насичена плюмбумом, перетинає стехіометричний склад при 1133 К [77]. При загартуванні від температур вище 873 К проявлялося явище мікроосадження надстехіометричного телуру в середині кристалу. Отже, в системі Рb-Те утворюється одна тверда сполука РbTe. Лінія солідуса згідно [86,87], отримана різними методами, може відрізнятися внаслідок різних неконтрольованих похибок. Так зокрема автори [86] відзначають, що ймовірно всі відомі дослідження області гомогенності кристалів IV-VI групи були виконані на



Рис. 1.2. Область гомогенності сполуки РbTe [77].

негомогенних кристалах. В працях [85, 88, 89] РbTe характеризується як напівпровідник із змішаним йонно-ковалентним зв'язком.

Р-Т-проекція Р-Т-х-діаграми РbTe досліджувалась у роботах [80, 82, 90, 91]. Залежність парціального тиску пари телуру від температури для складів, що лежать в межах області гомогенності плюмбум телуриду була визначена в роботі [77] (рис. 1.3). Криві однакового відхилення від стехіометрії в сторону телуру і свинцю були одержані шляхом інтерполяції із ізотерм залежності концентрації носіїв струму від парціального тиску пари телуру. Характерним для Р-Т-діаграм є те, що в області високих температур має місце різка залежність складу кристалу від парціального тиску пари халькогену. При низьких температурах різниця між рівноважними тисками, які відповідають різним складам більш суттєва. Цей факт широко використовують для одержання кристалів із заданими властивостями



Рис. 1.3. Р-Т-проекція Р-Т-Х діаграми РbTe. PB – температурна залежність тиску чистого телуру в припущенні існування тільки молекул Te; DE – відповідає тиску чистого свинцю; QR – температурна залежність тиску пари молекул PbTe; FG – температурна залежність  $P_{Te_2}$  для твердої фази стехіометричного складу; MN – лінія  $P_{min}$ , парціальний тиск  $P_{Te_2}$  в рівновазі із зразками, що сублімуються конгруентно; C – максимальна точка плавлення PbTe; BPFCDE –  $P_{Te}$ , що відповідає лінії трифазової рівноваги [77].

шляхом ізотермічного відпалу при заданому тиску пари халькогену (металу) [77].

Парціальні тиски P<sub>Pb</sub> і P<sub>Te2</sub>, що відповідають конгруентній сублімації телуриду свинцю, задаються рівняннями:

$$lg(P_{Te_2}, \Pi a)_{min} = -\frac{10940 \pm 350}{T} + 10,26 \pm 0,38$$
$$lg(P_{Pb}, \Pi a)_{min} = -\frac{10940 \pm 350}{T} + 10,56 \pm 0,38$$

Парціальний тиск P<sub>Te<sub>2</sub></sub>, що відповідає стехіометричному складу плюмбум телуриду, описується рівнянням:

$$lg(P_{Te_2}, \Pi a) = -\frac{11360 \pm 880}{T} + 10,61 \pm 0,9$$

Властивості РbTe суттєво залежать від відхилення від стереометрії. Надлишок атомів Рb призводить до провідності n-типу. Коли ж присутній надлишок атомів телуру, то це призводить до діркового типу провідності. Що стосується конгруентної точки плавлення, то вона перебуває на стороні збагачення телуру. Саме тому матеріали, які будуть отримані кристалізацією з розплаву матимуть в основному p-тип провідності. Якщо ж зробити відпал в атмосфері телуру чи плюмбуму, тоді можна отримати зміну типу провідності чи збільшити концентрацію носіїв [92].

#### 1.4. Характеристика фізико-хімічних властивостей плюмбум телуриду

Зовнішній вигляд РbTe характеризується як кристал чорного кольору. Він є напівпровідником із вузькою зоною провідності. Плюмбум телурид відноситься до групи сполук з кубічною гранецентрованою граткою типу NaCl (просторова група  $F_m 3_m - O_h^3$ , структурний тип BI) із періодом ідентичності 6,452 A[1, 86]. Структура та зовнішній вигляд представлені на рис. 1.4. Кристали PbTe є крихкими та без зусиль сколюються по площині (100), вони непрозорі із характерним металевим відблиском. Характеризується змішаним йонно-

ковалентним типом хімічного зв'язку [85, 89, 93]. Про перевагу йонного типу зв'язку говорять наступні факти [82, 77]: структура РbTe подібна до структури типових йонних сполук; відстань між сусідніми атомами у гратці більше відповідає йонним радіусам, ніж ковалентним; досить значні показники статичної діелектричної проникності і велика різниця в показах високочастотної і статичної діелектричної проникності. Проте це перебуває у протиріччі із результатами вивчення механізмів розсіювання носіїв струму. В кристалах із переважаючим йонним типом зв'язку розсіяння носіїв відбувається в основному на оптичних фононах [63, 64]. А в PbTe механізм розсіювання залежить від температури і концентрації носіїв [65, 67, 85].



Рис. 1.4. Структура (а) та вигляд (b) кристалічного PbTe [77].

Важливою термодинамічною властивістю сполуки є те, що теплота сублімації є меншою або порівняльною з енергією дисоціації [77]. Тому при випаровуванні сполук у вакуумі дисоціює невелика частина молекул. Основні фізико-хімічні властивості РbTe наведено в таблиці 1.1. та розглянуто в роботах [1, 77, 94-97].

Для плюмбум телуриду характерне конгруентне випаровування [1, 94]. Підтвердженням цьому є те, що енергія дисоціації є більшою чи співмірною із теплотою сублімації. Саме тому, коли відбувається випарування у вакуумі, то відбувається дисоціація тільки незначної частини молекул. Це підтверджується результатами масс-спектроскопічного дослідження складу [94, 96].

РbTe є прямозонним, а абсолютні екстремуми зон розташовані на краю зони Бріллюєна у напрямі (111) [77, 98]. Коефіцієнт анізотропії, який

характеризується відношенням поздовжньої і поперечної складової ефективної маси, в діркових зразках більший, ніж в електронних, а валентна зона розщеплена на дві підзони. Нижня з них є підзоною важких дірок, яка має максимуми всередині зони Бріллюена на осях (111) і проявляється в матеріалах р-типу провідності при підвищених температурах і концентраціях. За допомогою моделі двох зон пояснюється різниця між термічною і оптичною шириною забороненої зони.

Анізотропії поперечних і повздовжніх ефективних мас разом із чотириразовим виродженням долини у точці L зони Бріллюена призводять до

Структурні параметри кристалічної гратки				
Структурний тип гратки	NaCl (B1)			
Просторова група	$Fm3m - O_{h}^{5}$			
Стала гратки, а	0,6452 нм			
Густина, $\rho$	8,16·10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>			
Термодинамічні властивості				
Коефіцієнт термічного розширення, α	19,8·10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> (при Т=300 К)			
Питома теплопровідність, χ	200,9 Вт/м·К			
Температура плавлення, Т <sub>пл</sub>	1196,9±10,5 K			
Питома теплота плавлення, L	31,4 кДж/моль			
Питома теплоємність, С	50,62±0,29 Дж/моль К			
Температура Дебая, $T_{\theta}$	125			
Енергія дисоціації, D <sub>0</sub>	455,35±7,1 Дж/моль			
Електрофізичні властивості				
Ширина забороненої зони, Е <sub>g</sub>	0,32 eB			
Температурна залежність ширини 33, Еg	$4 \cdot 10^{-4} \text{ eB/K}$			
Власна концентрація вільних носіїв заряду, п	1,6·10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>			
Показник заломлення, <i>n</i>	5,35 (λ=3·10 <sup>-6</sup> м)			
Діелектрична проникність (статична), є	400			

Таблиця 1.1. Основні фізико-хімічні властивості РbTe [1, 77].

істотно вищої щільності станів і, відповідно, великого коефіцієнта поглинання.

Іншим важливим аспектом плюмбум телуриду є досить великий лінійний коефіцієнт теплового розширення ~  $20 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. Теплопровідність є значно нижчою, ніж у інших напівпровідників, що є сприятливим для використання в термоелектричних пристроях [97, 99, 100].

Домішки здатні істотно змінювати властивості плюмбум телуриду, зокрема Ві і Sb проявляють амфотерні властивості в залежності від технологічних умов отримання [101,102]. Значно більша кількість проведених досліджень стосується легування плюмбум телуриду вісмутом [103], оскільки він в PbTe є вираженим донором, якщо проводити порівняння із домішкою сурми Sb. Плюмбум телурид може бути легований як напряму вісмутом чи сурмою, утворюючи системи PbTe:Bi (PbTe:Sb), так і з допомогою халькогену, утворюючи наприклад системи твердого розчину PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [104]. Однак варто відзначити що в працях [105, 106] не спостерігалося якоїсь суттєвої різниці між твердим розчином і легованим матеріалом.

В роботах [107, 108] наведено фазові діаграми рівноваги РbTe:Вi та PbTe:Sb. А в роботі [107] продемонстровано, що максимальне значення розчинності Bi у фазі PbTe спостерігається при 583 °C (рис.1.5)



Рис.1.5. Фазова діаграма рівноваги РbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [107].

Варто відзначити зміну межі області гомогенності основного матеріалу при збільшенні вмісту домішки, що пояснюється процесами самокомпенсації власними точковими дефектами донорної дії домішок [109].

Вплив легування вісмутом на концентрацію вільних носіїв заряду та їх рухливість вивчався в роботі [104]. Продемонстровано, що введення домішки призводить до зростання концентрації носіїв в порівнянні з бездомішковим PbTe.

У цьому розділі здійснено огляд літературних даних, присвячених теорії формування тонких плівок та особливостей Р-Т-х діаграм бінарних систем Рb-Te. Розглянуто особливості фізико-хімічних, термодинамічних та електричних властивостей плюмбум телуриду. Наведено загальну характеристику методів одержання тонких плівок і наноструктур. Проведено аналіз літературних даних, які стосуються впливу технологічних факторів отримання на структуру і властивості тонких плівок на основі плюмбум телуриду.

#### Література до розділу

1-109.

#### **РОЗДІЛ 2**

## МЕТОДОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ ТА СПОСОБИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

#### 2.1. Методи одержання плівок з парової фази

На даний момент вже розроблено цілий ряд технологій, що забезпечують одержання наноструктурованих матеріалів як у чисто академічному плані, так і на практиці [110]. Для отримання напівпровідникових плівок і наноматеріалів використовують методи молекулярно-променевої епітаксії [111, 112], методи літографії, осадження плівок з металоорганічних сполук [112], методи іонного бомбардування та імплантації [113], парофазні методи та ін. [114].

Невисокі температури плавлення сполук групи  $A^{II}B^{VI}$  та  $A^{IV}B^{VI}$  та незначний їх розклад при випаровуванні [77, 115] сприяє успішному розвитку вакуумних термічних методів отримання тонких плівок на їх основі [2, 17, 18, 116, 117, 118, 119].

#### 2.1.1. Отримання тонких плівок методом «гарячої стінки»

Важливою перевагою вирощування плівок сполук  $A^2B^6$  та  $A^4B^6$  у квазізамкненому об'ємі є достатньо високий тиск пари халькогену у процесі конденсації, що перевищує тиск залишкових газів у вакуумному об'ємі на величину ~10<sup>3</sup> [120]. Одержання тонких плівок у добре контрольованих, наближених до термодинамічно рівноважних умовах, забезпечується саме методом квазізамкненого об'єму, який при правильному виборі технологічних параметрів забезпечує існування рівноваги між твердою та паровою фазами [7, 120, 121]. Термодинамічно квазірівноважні умови забезпечують вирощування тонкоплівкового матеріалу при більш контрольованих умовах, і зокрема одержання напівпровідникових плівок з парової фази методом «гарячої стінки» детально описано у працях [2, 10, 122].

Для отримання наноструктурованих тонких плівок PbTe:Sb (сурма Cy-000 класу чистоти 99,999 %) та CdTe було використано саме метод «гарячої стінки». Загальний вигляд, конструкцію та температурний профіль технологічного



Рис. 2.1. Загальний вигляд (а), конструкція (б) і температурний профіль (в) випарної комірки для одержання плівок методом «гарячої стінки»: 1 – нагрівники стінок камери, основного і додаткового джерел; 2 – кварцева камера; 3 – радіаційний екран; 4 – нагрівник підкладок; 5 – підкладка; 6 – маска; 7 – механічна заслінка; 8 – джерело основного матеріалу; 9 – легуюче джерело.

реактора наведено на рис.2.1. Складовими частинами установки для здійснення методу гарячої стінки є кварцова трубка, у нижній частині якої розташовані резервуари основного і додаткового джерел, чотири нагрівачі з незалежним підігрівом (нагрівачі випарних комірок, стінок камери і підкладок, тримач підкладок). радіаційний екран, заслінка. Резервуар основного джерела виготовляли зменшенням діаметру основної трубки при використанні в якості вихідної наважки синтезованого матеріалу. Якщо наважкою служила механічна суміш компонентів, то резервуар у вигляді квазізамкнутого об'єму виготовлявся окремо і приварювався до основної камери. Довжина кварцових трубок додаткових джерел вибиралася таким чином, щоб зводити до мінімуму вплив теплового поля основного реактора.

У якості нагрівників випарників і стінок камери використовувалися нагрівники, виготовлені із листового танталу. Перевага цих нагрівників, у
порівнянні із дротовими, полягає у збільшенні випромінюючої поверхні та відносній довговічності. Струмопідводами служили стрічки ніхрому. Нагрівач підкладки виготовлявся у вигляді масивного диску з електрохімічної міді, над яким закріплено стрічковий нагрівник із танталу. Передача тепла від нагрівника диску підтримувала стабілізацію температури підкладок на всіх етапах осадження матеріалу. Нагрівники із потужністю 80 Вт забезпечували робочі температури в діапазоні  $T_{\Pi} = (300-800)$  К.

Потужність і робочі температури інших застосовуваних нагрівників складали, відповідно:

- реактора основного випарника 150 Вт і  $T_B = (300-1000)$  К;
- − стінок камери 200 Вт і Т<sub>с</sub> = (380-1200) К.

Температури основного і додаткового джерел, стінок камери і підкладок контролювали хромель-копелевими термопарами. Початок осадження пари на підкладку чи його закінчення контролювали за допомогою механічної заслінки, розміщеної у просторі між нагрівником і випарною камерою. Для запобігання осадження пари матеріалу, який випаровується на шляху до підкладки, необхідно підтримувати температуру стінок камери вищою, ніж температура підкладок. В нашому випадку температура стінки підтримувалася на 50 К вище температури випарника.

#### 2.1.2. Отримання плівок методом відкритого випаровування у вакуумі

Для одержання тонкоплівкових конденсатів на основі РbTe було використано метод відкритого випаровування у вакуумі, який є досить простий у використанні. Наважкою для випаровування слугувала синтезована сполука PbTe, легована атомами бісмуту (0,1 ат% бісмуту), та твердий розчин PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (1, 3, 5 мол. % Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>). Синтез сполук здійснювали шляхом сплавлювання компонентів у запаяних кварцевих ампулах. Вихідними компонентами для синтезу бралися: плюмбум марки C-000 класу чистоти 99,9996 %, телур марки T-B4 класу чистоти 99,9997 %, вісмут Bi-000 класу чистоти 99,999 %.

Внаслідок удосконалення випарних конструкцій появилася можливість отримувати серії тонких плівок в одному ростовому процесі за різних

технологічних умов осадження: різна товщина d=10–10000 нм при сталій температурі підкладки  $T_{\Pi} = (300-600)$  К; однакової товщини d при різних температурах осадження [123].

З метою одержання тонких плівок однакової товщини при заданій температурі підкладки використано вакуумний нагрівник, що сладається з п'яти мікропічок(рис. 2.2, а,б), виготовлених з брусків міді. В їхньому корпусі 1 вирізано отвори для керамічних трубок 2, що служить електроізолятором між корпусом та нагрівальним елементом 3. З другої сторони корпусу є площадка із тримачами 4 для підкладки 6. З метою зниження тепловтрати підкладками, а також для одержання необхідної конфігурації плівки застосовано екрани 5



Рис.2.2. Конструкція (а) і загальний вигляд вакуумної мікропічки: 1 – корпус, 2 – керамічна трубка, 3 – спіраль нагрівника, 4 – тримачі підкладок 5 – екрани, 6 - підкладки.

(тантал завтовшки 0,3 мм). Проведено градуювання мікропічок до рівної температури за допомогою підбору опору ніхромової дротини. Температуру пічок виміряно термопарами "хромель-копель", які знаходились в корпусі біля підкладок.

Загальна схема для отримання тонких плівок представлена на рис.2.3. В загальному процес осадження зводиться до наступного. Наважку засипають до випарника 7. Попередньо підготовлені підкладки 4 (в нашому випадку використовувалися підкладки із слюди та ситалу) закладають у пічки 1. Після цього, при досягненні необхідного вакууму, відбувається процес нагрівання нагрівниками 2 мікропічок із підкладками та випарника із наважкою до потрібної температури (заслінка 5 в цей час перекрита). При досягненні необхідної

температури за допомогою механічної системи 8 поворотом підводять одну із пічок під отвір 6 в заслінці і здійснюють процес напилення тонкої плівки протягом фіксованого часу. Після цього потік пари із випарника перекривається заслінкою, поворотом підводять наступну пічку із підкладкою і повторяють вищеописаний процес.

Дана конструкція дозволяє в одному циклі отримувати тонкі плівки різної товщини при сталих інших технологічних факторах, а також можна отримати тонкоплівкові конденсати за фіксованого часу, але при різних температурах підкладок Т<sub>п</sub>.



Рис. 2.3. Загальний вигляд системи для отримання плівок: 1– система мікропічок, 2 – нагрівники, 3 – радіальні кронштейни, 4 – підкладки для осадження пари, 5 – заслінка, 6 – асиметрично розміщений отвір, 7 – випарник, 8 – механічна система для повороту мікропічок.

## 2.2. Дослідження фазового складу методом Х-променевої дифрактометрії

Для визначення фазового складу матеріалу широко застосовують метод Хпроменевої дифрактометрії [124, 125]. В нашому випадку фазовий склад тонких плівок досліджували саме за допомогою методу Х-дифракційного аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 та STOE STADI Р з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження ( випромінювання СиКа; увігнутий Geмонохроматор (111) типу Іоганна; 20/ю-сканування, час сканування в кроці 100-230 с, при анодній напрузі 40кВ і анодному струмі 35 мА). Інтенсивність дифракційних максимумів реєструвалася шляхом неперервного запису характеристики лічильника імпульсів у відповідний файл персонального комп'ютера. Обробка рентгенівських дифракційних спектрів проводилася в комп'ютерній програмі FullProf.



Рис. 2.4. Х-дифрактограма слюди-мусковіт, використаної в якості підкладок.



Рис. 2.5. Х-дифрактограми тонких плівок на підкладках зі слюди на основі плюмбум телуриду: PbTe:Bi (1), PbTe:Sb (2), PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (3). ○ – піки, що відповідають слюді-мусковіт.

Дифрактограма слюди-мусковіт, що використовувалася як підкладка для плівок наведена на (рис. 2.4). Слюда має моноклинну кристалічну структуру із невеликим відхиленням від кубічної симетрії. Дифрактограми для зразків тонких плівок вказують на частково епітаксійний ріст плівок на основі плюмбум телуриду на підкладці зі слюди (рис.2.5). Отже, існує кристалографічна відповідність між підкладкою і плівкою (тобто певні кристалографічні площини та напрямки плівки і підкладки є паралельними). Як бачимо, всі піки Хдифракційного аналізу в системі Pb-Bi-Te, Pb-Sb-Te можуть бути проіндексовані як піки PbTe, що вказує на те, що основою є PbTe (рис.2.5).

#### 2.3. Дослідження топології поверхні методом атомно-силової мікроскопії

У 1966 році Рассел Янг запропонував ідею про можливість отримання рельєфу поверхні шляхом використання струму між поверхнею і металічною загостреною голкою. А в 1981 р співробітниками швейцарського відділення американської фірми International Business Machines (IBM) Герд Бінніг та Генріх Popep (Gerd Binnig, Heinrich Rohrer) було створено скануючий тунельний мікроскоп [126, 127, 128], який дозволив вченим продемонстрували атомарне зображення реальної поверхні кремнію, за що вони були нагороджені Нобелівською премією з фізики у 1986 році. При вимірюваннях на СТМ провідна поверхня зразкасканується ультрагострим металевим зондом за допомогою приводу. Оскільки п'єзоелектричного тунельний струм експоненціально зменшується при збільшенні відстані тунелювання, то він виникатиме тільки між крайнім атомом на вістрі зонда і поверхнею. Контролюючи субангстремні і величину тунельного переміщення зонда струму, проводити можна картографування поверхні затомарним дозволом.

В цьому ж році, один із розробників скануючого тунельного мікроскопа – Г. Біннінг, спільно з К. Куейтом і К. Гербером розробили новий тип мікроскопа, який назвали атомно-силовим мікроскопом (ACM), який дозволяє спостерігати рельєф поверхні з більшим просторовим дозволом – кілька ангстрем уздовж поверхні й соті частки ангстрема по висоті. З його допомогою вдалося побачити тривимірну структуру мікросвіту [129, 130].

В основі роботи АСМ лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею, для реєстрації якого використовуються спеціальні зондові датчики, - пружна консоль з гострим зондом на кінці. Сила, що діє на зонд з боку поверхні виникає внаслідок ван-дер-ваальсової взаємодії атомів зонда та поверхні і вона приводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею. Одержання АСМ зображень рельєфу поверхні пов'язане з реєстрацією малих деформацій пружної консолі зондового датчика.

В нашому випадку поверхню отриманих плівок досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа (ACM), робота якого ґрунтується на вимірюванні сил взаємодії між вістрям зонду та атомами поверхні. В якості ACM було використано Nanoscope III a Dimention 3000 (Digital Instruments, CША) (рис.2.6).



Рис.2.6. Атомно-силовий мікроскоп Nanoscope III a Dimention 3000 (Digital Instruments, США).

Дослідження проводилися в лабораторії «Комплекс скануючої зондової мікроскопії» Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Аналіз поверхні здійснювався у режимі періодичного контакту. Вимірювання проводились у центральній зоні зразка із використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 з номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (компанія "HT-MДТ").

### 2.4. Аналіз АСМ-зображень у програмному середовищі Gwyddion

Аналіз АСМ-зображень проводився у програмному середовищі Gwyddion, яке призначене для аналізу полів висот, отриманих різними техніками скануючої зондової мікроскопії (АСМ, МСМ, СТМ, СБОМ), але в загальному випадку її

можна використовувати для аналізу будь-яких полів висот або зображень [131]. Розміри об'єктів на поверхні тонких плівок визначено за допомогою методу водорозділу. У Gwyddion peaniзовано декілька алгоритмів для роботи із зернами, проте для складних структур даних, коли поверхня має значну шорсткість, виділення зерен більш ефективно можна проводити за допомогою алгоритму водорозділу. Застосовано дві стадії аналізу зерен:

• Фаза виявлення зерен. У кожній точці інвертованої поверхні поміщається віртуальна крапля води (кількість води регулюється параметром «*Posmip краплі*»). У випадку, якщо крапля не знаходиться в локальному мінімумі, вона прямує шляхом найшвидшого спуску, щоб мінімізувати свою потенціальну енергію. Як тільки крапля досягає будь-якого локального мінімуму, вона залишається там і спочиває на поверхні. Подібним чином вона частково заповнює обсяг локального. Цей процес повторюється кілька разів (параметр «*Число кроків*»). У результаті виходить система водойм різного розміру, що заповнюють западини в інвертованій поверхні. Після цього розраховується площа кожного водойми і найменші з них відкидаються в припущенні, що вони формуються в локальних мінімумах, утворених шумом (всі водойми розміром менше, ніж задано параметром «*Поріг*», видаляються). Великі водойми використовуються для визначення положення зерен для поділу на наступному кроці. Подібним чином можна усунути шум на даних АСМ.

• *Фаза поділу*. Зерна, знайдені на першому кроці, позначаються (кожне своїм унікальним номером). Краплі води продовжують падати на поверхню і заповнювати локальні мінімуми (кількість води регулюється параметром «*Розмір краплі*»). Загальне число кроків падіння краплі в кожну точку поверхні регулюється параметром «*Число кроків*». Оскільки зерна вже виявлені і помічені після першого кроку, можливі наступні п'ять ситуацій після досягнення краплею локального мінімуму:

1) Крапля досягла місця, раніше зазначеного як певне зерно. У цьому випадку крапля об'єднується з зерном, тобто позначається як частина того ж зерна.

- Крапля досягла місця, де немає зерна, але зазначене зерно знайдено в найближчій околиці краплі. У цьому випадку крапля знову об'єднується з зерном.
- 3) Крапля досягла місця, де немає зерен, і при цьому зерен не було навіть у найближчій околиці краплі. У цьому випадку крапля ніяк не позначається.
- 4) Крапля досягла місця, де немає зерна, але більше одного зазначеного зерна знайдено в найближчій околиці. (тобто в околиці знайшлося два різних зерна). У цьому випадку крапля позначається як межа зерна.
- 5) Крапля досягла місця, поміченого як межа зерна. У цьому випадку крапля також позначається як межа зерна.

Таким шляхом ми визначаємо положення окремих зерен і потім визначити обсяг, зайнятий кожним зерном окремо. Якщо нас цікавлять на поверхні не зерна (опуклості), а долини (западини), можна використовувати параметр «*Інвертувати висоту*» [131].



Рис. 2.7. 2D ACM-зображення до (а) та після (б) проведення алгоритму водорозділу.

В нашому випадку для знаходження розмірів наноструктур, після проведення алгоритму водорозділу висоти (нормальні розміри) об'єктів визначалися як різниця максимуму та мінімума в середині об'єму зерна, а діаметри (латеральні розміри) визначалися як сторона еквівалентного квадрата, тобто сторона квадрата з тією ж площею проекції, що і у зерна. На (рис. 2.7) показано ACM забраження до та після алгоритму водорозділу. Крім розмірів зерна в даній програмі визначено їхні орієнтаційні особливості та стрімкість нахилу бічних граней, на основі чого розраховано кристалографічні форми.

#### 2.5. Методика вимірювання електричних параметрів тонких плівок

Визначення електричних параметрів тонких плівок, а саме тип провідності, рухливість, питомий електричний опір, концентрація носіїв заряду, коефіцієнт термо-е.р.с. здійснювали у постійних магнітних полях величиною (1,5-2) Тл. Під час вимірювання плівки розташовувалися в тримачі типової конструкції [132] з шістьма вимірювальними зондами (два струмових і чотири холлівських) та двома термопарами (хромель-алюмель або мідь-константан) (рис. 2.8). Внутрішній (градієнтний) і зовнішній нагрівачі забезпечували



a)

б)

Рис. 2.8. Загальний вигляд вимірювальної комірки (а) та конфігурація зразка (б) для вимірювання електричних параметрів тонких плівок.

створення стабільного градієнта температури величиною (0,3-1,4) К/мм при робочих температурах при вимірюванні (77-500) К. Температури вимірювалися із точністю 0,3 К, а магнітні поля ±3 %.

Надійні омічні контакти, що не руйнують плівку та задовільняють всі необхідні вимоги [132, 133], виготовлялися осадженням срібла в поєднанні з позолоченими притискними контактами. Вибір основного контактного матеріалу проводився із врахуванням його роботи виходу, а також температурними і механічними властивостями. Як з'єднувальні елементи використано срібні і мідні

проводи діаметром (0,01-0,05) мм. Тип провідності тонких плівок встановлено за знаком коефіцієнта Зеєбека S та за знаком сталої Холла R<sub>H</sub> [132]. Щоб підвищити точність вимірювання результати усереднювали у двох напрямках струму та магнітного поля по двох парах контактів плівки (рис. 2.8, б).

Розрахунок електричних параметрів проводили згідно виразів [134]:

$$\sigma = \frac{c}{bd} \frac{I}{V_x}; \quad R_H = d \frac{V_y}{I_x} \frac{1}{B_z}; \quad \mu = \frac{c}{b} \frac{V_y}{V_\sigma} \frac{1}{B_z}; \quad \alpha = \frac{V_x}{\Delta T_x}$$

де  $\sigma$  – питома електропровідність;  $R_H$  – коефіцієнт Холла,  $\alpha$  – термо-е.р.с.;  $\mu_H$  – холлівська рухливість. Максимальна похибка визначення  $\sigma$  не перевищувала 3 %,  $R_H$  – 5 %, а величини  $\alpha$  – 15 %.



Рис. 2.9. Загальний вигляд установки автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових тонких плівок [134].

Загальний вигляд установки для автоматизованих вимірювань електричних параметрів наведено на рис. 2.9. Автоматизований режим вимірювання дозволяє оператору закласти досліджуваний зразок і чекати готових результатів вимірювання. Алгоритм вимірювання керується згідно функціональної блоксхеми установки (рис. 2.10). В основі комплексу лежить цифровий мультиметр UNI-T UT804, що надає виведення даних на комп'ютер та у режимі вольтметра

![](_page_46_Figure_0.jpeg)

Рис. 2.10. Функціональна блок-схема установки автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок [134].

постійної напруги забезпечує роздільну здатність 0,01 мВ при точності 0,05 % та має режим автоматичного вибору діапазону вимірювання. Керуючим пристроєм вибрано мікроконтролер ATMega16. Він містить вбудований UART для зв'язку з комп'ютером, 8-канальний аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) для оцифровки аналогових сигналів термопар, компаратор, достатню кількість пам'яті та виводів [134].

Реалізація процесу вимірювань забезпечується програмою, написаною в середовищі Delphi, інтерфейс якої представлено на (рис. 2.11). Вона дозволяє реєструвати дані із цифрового вольтметра, ручне та автоматизоване керування процесом вимірювань, попередню обробку та візуалізацію даних.

![](_page_47_Figure_0.jpeg)

Рис.2.11. Інтерфейс програми для автоматизованих вимірювань електричних параметрів тонких плівок.

окремими В ручному режимі програма дозволяє управляти функціональними блоками незалежно, можливість проводити ШО дає налагодження та виконувати нестандартний експеримент з автоматичним чи ручним записом результатів. В автоматизованому режимі програма дозволяє проводити як одиночні вимірювання електричних параметрів (а після внесення даних про геометричні розміри зразка з автоматичним розрахунком питомої провідності, концентрації та рухливості носіїв, коефіцієнта термо-е.р.с. та ін.), так і серії вимірювань від часу чи температури з побудовою температурно-часової діаграми запланованих вимірювань [134].

У цьому розділі описано технологічні особливості отримання тонких плівок на основі плюмбум та кадмій телуридів. Наведено конструкції вакуумних нагрівних елементів для отримання тонкоплівкових конденсатів. Продемонстровано результат дослідження фазового складу за допомогою Хпроменевої дифрактометрії. Особливу увагу привернуто до методу атомносилової мікроскопії (ACM), за допомогою якого отримувалося зображення морфології поверхні, а також до особливостей проведення та аналізу розрахунків ACM-зображень у програмному середовищі Gwyddion. Висвітлено методику вимірювання електричних параметрів тонких плівок.

#### Література до розділу:

2, 7, 10, 17, 18, 110-134

#### РОЗДІЛ З

# ОСОБЛИВОСТІ ЗАРОДЖЕННЯ, РОСТУ ТА МОРФОЛОГІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ.

# **3.1.** Особливості процесів зародкоутворення, кінетика росту та оствальдівське дозрівання тонких плівок

Детальне вивчення процесів формування тонких плівок, які конденсуються на поверхню твердого тіла із газоподібного стану є надзвичайно важливим етапом напівпровідникових які для розвитку структур, використовуються в відновлювальній енергетиці, мікроелектроніці та оптоелектроніці. Щоб можна було контрольовано вирощувати тонкі плівки, iз наперед заданими властивостями необхідно розглядати ріст тонких плівок із всіма особливостями кінетичної теорії, як на початкових стадіях росту, таких як зародкоутворення, так і весь процес формування тонкої плівки, включно із пізньою стадією, такою як оствальдівське дозрівання.

Як відомо, процеси зародження і росту тонкоплівкових наноструктур мають складний характер [135]. В результаті формування тонкої плівки мають місце наступні етапи структуроутворення: адсорбція, десорбція, виникнення критичних зародків, ріст і коалесценція двовимірних острівців. Розрізняють три механізми зародження тонкоплівкових конденсатів. Перший, зародковий механізм росту Вольмера-Вебера, реалізується на атомно-гладких щільно упакованих гранях ідеального кристала. Такими гранями являються грані із малими індексами Міллера. Ріст плівок в цьому випадку відбувається через початкове формування двовимірних чи тривимірних зародків, які в подальшому розростаються в суцільну плівку на поверхні підкладки. Другий, пошаровий механізм зародження (механізм Франка-ван-дер-Мерве), реалізується при наявності на поверхні підкладки нерівностей, джерелом яких є природна шорсткість граней з великими індексами Міллера. При даному механізмі відсутня необхідність в утворенні зародків. Проміжним є механізм зародження Странскі-Кристанова, згідно якого на початкових етапах осадження утворюється змочуючий шар з подальшим

ростом тривимірних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій [136]. В сингулярних поверхнях основний механізм формування епітаксійних шарів – двовимірне зародкоутворення [27].

При формуванні тонких плівок, важливим є розподіл за розмірами поверхневих зерен у латеральному та нормальному напрямках до поверхні підкладки, на якій осаджується конденсат, а також їх поверхнева щільність та однорідність. Згадані параметри утворень можна задавати родом підкладки, кількістю осадженого на поверхню матеріалу та швидкістю його осадження. Тому вивчення особливостей зародження і росту в тонких плівках, та залежність розподілу за розмірами від технологічних факторів є важливим як з теоретичної так і з практичної точки зору.

Згідно теорії, закладеної у роботах Оствальда [137], Ліфшица і Сльозова [138], Вагнера (ЛСВ) [139], Венгреновича [140] стосовно острівцевих плівок і напівпровідникових гетероструктур з квантовими точками, розрізняють дифузійний процес росту наноструктур і процес, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні (вагнерівський). Обидва процеси можуть реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активацій обох процесів – електронного і дифузійного – порівняні між собою [140].

Методи, в основі яких лежить теорія ЛСВ в оствальдівському наближенні дають змогу розрахувати як зміну з часом середніх розмірів нанокластерів, так і часову залежність функції розподілу за розмірами (висота та діаметр). При дифузійному механізмі ріст острівців визначається коефіцієнтом об'ємної дифузії. Згідно Вагнера [139] це є можливим за умови деякої швидкості утворення хімічного зв'язку, необхідного для формування структури речовини кластера. Він визначається кінетичним коефіцієнтом, оскільки утворення хімічних зв'язків є електронним процесом, а класична дифузія – атомним активаційним з іншим часовим масштабом. Згідно [139], для визначення функції розподілу частинок за

розмірами f(r,t) необхідно знати швидкість росту частинок  $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$ . Вони взаємопов'язані рівнянням неперервності:

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{t})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (f(\mathbf{r}, \mathbf{t})\dot{\mathbf{r}}) = 0$$
(3.1)

Швидкість росту визначається із умови:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left(\frac{4}{3}\pi\mathrm{r}^{3}\right) = \mathrm{j}\mathrm{\upsilon}_{\mathrm{m}},\tag{3.2}$$

де j – сума дифузійного  $j_{o}$  і вагнерівського  $j_{v}$  потоків ( $j = j_{0} + j_{v}$ ).

Враховуючи вище зазначене можемо отримати співвідношення для швидкості росту [139]:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \frac{\sigma \mathbf{C}_{\infty} \mathbf{v}_{\mathrm{m}}^{2} \mathbf{D}_{\mathrm{v}}}{\mathrm{k}\mathrm{T}} \frac{1}{\mathrm{r}^{2}} \left(\frac{1-\mathrm{x}}{\mathrm{x}} \frac{\mathrm{r}}{\mathrm{r}_{\mathrm{g}}} + 1\right) \left(\frac{\mathrm{r}}{\mathrm{r}_{\mathrm{k}}} - 1\right), \tag{3.3}$$

де

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{j}_{\upsilon}}{\mathbf{j}}, \ 1 - \mathbf{x} = \frac{\mathbf{j}_{0}}{\mathbf{j}}, \ \frac{\mathbf{j}_{\upsilon}}{\mathbf{j}_{0}} = \frac{\mathbf{x}}{1 - \mathbf{x}},$$
(3.4)

 $r_{k}$  – критичний радіус, який у рамках теорії ЛСВ співпадає з середнім радіусом частинок,  $r_{k} = \langle r \rangle$ , *x* – частка  $j_{v}$ , а  $(1-x) - j_{0}$  у загальному потоці j.

Рівняння (3.3) відповідає швидкості росту острівців в умовах матричної дифузії, з внеском (1-x) тієї частки потоку, який контролюється кінетичним коефіцієнтом  $\beta$ . Швидкість росту острівців в умовах контрольованих кінетичним коефіцієнтом  $\beta$ , з внеском *x* матричної дифузії має вигляд [139]:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \frac{C_{\infty}\sigma \upsilon_{\mathrm{m}}^{2}\beta}{\mathrm{k}\mathrm{T}} \frac{1}{\mathrm{r}} \left(\frac{\mathrm{x}}{1-\mathrm{x}}\frac{\mathrm{r}_{\mathrm{g}}}{\mathrm{r}} + 1\right) \left(\frac{\mathrm{r}}{\mathrm{r}_{\mathrm{k}}} - 1\right). \tag{3.5}$$

У рівняннях для швидкості росту (3.4) або (3.5), що є комбінацією вагнерівського і звичайного дифузійного механізмів збільшення острівців, є припущення, що ніяким із доданків у загальному потоці ј нехтувати не можна. Це значить, що потоки j<sub>0</sub> та j<sub>0</sub> повинні бути порівняльні між собою.

За умови, що швидкість росту на одиницю довжини радіуса острівця досягає максимуму, похідна рівна нулю:

$$\left. \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}} \left( \frac{\dot{\mathrm{r}}}{\mathrm{r}} \right) \right|_{\mathrm{r}=\mathrm{r}_{\mathrm{g}}} = 0, \qquad (3.6)$$

$$\exists e - \frac{\dot{r}}{r} = \frac{\sigma C_{\infty} \upsilon_m^2 D_{\upsilon}}{kT} \frac{1}{r^3} \left( \frac{1-x}{x} \frac{r}{r_g} + 1 \right) \left( \frac{r}{r_k} - 1 \right).$$

Із фізичної точки зору це означає, що максимального розміру r<sub>g</sub> досягає та із частинок, для якої швидкість росту одиниці довжини її радіуса найбільша. Із (3.6) отримуємо:

$$\frac{r_{g}}{r_{k}} = \frac{2+x}{1+x}.$$
(3.7)

Підставивши у рівнянні (3.6)  $r = r_g i$  замінивши відношення  $\frac{r_g}{r_k}$  його значенням (3.4), після інтегрування отримаємо

$$r_{g}^{3} = A^{*} \frac{t}{x(1+x)},$$
 (3.8)

 $де - A^* = \frac{6 \sigma \upsilon_m^2 C_{\infty} D_v}{kT}, a \delta o$ 

$$r_k^3 = A^* \frac{(1+x)^2}{x(2+x)^3} t.$$
 (3.9)

При *x* = 1 ріст частинок повністю контролюється коефіцієнтом об'ємної дифузії [139]. Тоді

$$r_g^3 = \frac{1}{2}A^*t, r_k^3 = \frac{4}{27}A^*t, \frac{r_g}{r_k} = \frac{3}{2}.$$
 (3.10)

Аналогічно із рівняння (3.8) будемо мати, що

$$r_g^2 = B^* \frac{t}{1 - x^2},$$
 (3.11)

де  $B^* = \frac{4\sigma \upsilon_m^2 C_{\infty} \beta}{kT}$ , або

$$r_{k}^{2} = B^{*} \frac{1+x}{(1-x)(2+x)^{2}} t$$
(3.12)

Рівняння (3.8) і (3.10) описують зміну з часом розмірів острівців, коли їх ріст контролюється кінетичним коефіцієнтом  $\beta$  із внеском х матричної дифузії. Якщо x = 0, то процес повністю контролюється кінетикою переходу через межу розділу кластер-матриця [139]:

$$r_g^2 = B^*t, r_k^2 = \frac{1}{4}B^*t, \frac{r_g}{r_k} = 2.$$
 (3.13)

Взагальному внесок від зміни пружньої енергії і є рушійною силою фазового переходу: острівці утворюються тому, що пружна енергія у кластері є мінімальною порівняно із іншими ділянками конденсату. Сам процес зародження має характер флуктуаційного подолання зародками активаційного бар'єру нуклеації. Цей бар'єр утворюється за рахунок конкуренції енергетично вигідних і енергетично невигідних внесків у вільну енергію утворення наноструктури. До перших відносять зменшення у ньому пружних напружень, до других – формування бічної поверхні наноутворення і подолання сил змочування.

Контрольоване вирощування плівкових структур з потрібними властивостями можна реалізувати керуючи процесами росту. Опис кінетики формування зародків нової фази і подальше заповнення ними осаджуваної поверхні – одна із основних задач теорії поверхневих фазових переходів першого роду [27]. Важливим моментом будь-якої теорії є нелінійний зворотній зв'язок між перенасиченням і функцією розподілу острівців нової фази за розмірами, адже кластери, що ростуть, поглинають інші адатоми, тим самим зменшуючи перенасичення, від якого залежить швидкість їх формування і росту [141].

В роботі [142] досліджується кінетична модель росту тонкої плівки на твердій підкладці за умови двовимірного утворення зародків. В умовах великих перенасичень газоподібної фази отримані розв'язки для функції розподілу острівців за розмірами на початковому етапі росту, ступеня заповнення підкладки на етапі коалесценції, швидкості вертикального росту плівки та шорсткості її поверхні. Дані розв'язки виражають структурні характеристики плівки через фізичні константи системи та параметри росту, зокрема, температур випарування і підкладки, а також тривалості осадження. Оскільки рівняння еволюції для функції розподілу острівців за розмірами являється рівнянням першого порядку із стаціонарними граничними умовами біля нуля, то воно приймає вигляд

$$f(\rho,t) = cN \exp\left\{c\left[\rho - \rho_{*}(t)\right] - e^{c\left[\rho - \rho_{*}(t)\right]}\right\}$$
(3.14)

де *ρ* – середній розмір острівців; *ρ*<sub>\*</sub>(*t*) – середній розмір острівців, що зародилися при максимальному перенасиченні; *с* – деяка константа; N – густина острівців.

Біля максимума  $\rho_{*}(t)$  функція розподілу (3.14) має гаусівський вигляд, а ширина розподілу за розмірами

$$\Delta \rho \approx \frac{2\sqrt{2}}{c} \propto \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{2\lambda - E_D}{k_B T}\right)$$
(3.15)

зменшується із збільшенням швидкості осадження та зниженням температури підкладки. Тут *V* – швидкість осадження;  $\lambda$  – теплота фазового переходу;  $k_B$  – стала Больцмана; *T* – температура осадження;  $E_D$  – активаційний бар'єр дифузії.

Для повного опису процесу росту острівців здійснено аналіз їх середніх розмірів як функції часу, в результаті чого було введено безрозмірну величину *х*:

$$x \equiv (1-D)V(t-t_*) \tag{3.16}$$

де *D* – десорбційний член. Фізичним змістом змінної *x* є кількість сформованих моношарів матеріалу за час *t* з врахуванням десорбції *D* і затримки нуклеації

острівців *t*\*. Розв'язок (3.16) для середнього розміру показує що на самому початку осадження кластери ростуть дуже швидко, виходячи за час  $t_{g} \approx (\Phi_{*} / \Phi_{max}) \tau_{A} \square \varepsilon \tau_{A}$  на асимптотику

$$\rho_*(x) = \sqrt{\frac{\Phi_*\theta_{eq} + x}{\sigma N}} \tag{3.17}$$

де  $\Phi_{max}$ – перенасичення газоподібної фази,  $\Phi_*$  – перенасичення по адатомах;  $\tau_A$  – час життя адатома;  $\sigma$  – площа, що займає один адатом на поверхні;  $\theta_{eq}$ – величина рівномірної заповненості поверхні адатомами.

Через час  $t \sim 5t_g$  після початку зародження має місце закон, за яким середній розмір острівців росте пропорційно  $(t - t_*)^{1/2}$ :  $\rho = (x/\sigma N)^{1/2}$  Отже в роботі [142] отримано результат, згідно якого має місце закон, за яким середній розмір острівців росте пропорційно  $(\tau - \tau^*)^{1/2}$ , де  $\tau^*$  – час затримки нуклеації острівців.

Дослідження швидкості вертикального росту плівки можна знайти в роботах Колмогорова. При низькотемпературному багатошаровому рості, коли наступні шари плівки формуються на ще незаповнених попередніх шарах середню висоту і шорсткість плівки шукають на основі моделі Кащиєва [70].

# 3.2. Процеси формування тонкоплівкових наноструктур PbTe:Вi на слюді та ситалі

Тонкоплівкові наноструктури отримували із парової фази за допомогою методу відкритого випаровування у вакуумі наперед синтезованої сполуки PbTe:Вi із 1 ат.% вісмуту. Підкладками для осадження слугували свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА а також ситал, що піддавався попередній хімічній очистці. Зокрема на слюді було отримано 7 зразків (таблиця 3.1) з яких для дослідження сформовано 3 серії (одна серія в залежності від тривалості осадження і дві серії в залежності від температури підкладки). При цьому температура випарника становила  $T_B = 700$  °C, а температура підкладок під час осадження  $T_{\Pi} = (150-200)$ °C. Товщину плівок задавали часом осадження в межах  $\tau = (240-1200)$  с [143-145]. На ситалі отримано 24 зразка. Температуру випарника змінювали в інтервалі  $T_B = (650 - 750)$ °C, підкладок –  $T_{\Pi} = (150 - 250)$ °C.

Таблиця 3.1. Технологічні параметри та основні структурні характеристики тонких плівок РbTe:Вi на слюді. Температура випаровування T<sub>B</sub> = 700°C.

	Температура	Час			D <sub>с</sub> , нм		
N⁰	підкладки,	напилення,	d, нм	h <sub>c</sub> , нм		<b>R</b> <sub>c</sub> , нм	
	Т <sub>П</sub> , °С	τ, c					
1	200	240	80	12	28	1,4	
2	200	300	320	16	41	1,8	
3	200	480	670	17	48	1,9	
4	200	900	900	47	62	2,3	
5	200	1200	1080	60	68	3,1	
6	150	300	1620	18	55	1,0	
7	150	900	1750	35	63	1,2	

Час осадження т задавали в межах від 3 до 120 с відповідно (табл. 3.2) [146-149].

Так у (табл. 3.1) наведено технологічні параметри отримання тонких плівок PbTe:Ві на слюді, а також структурні характеристики поверхневих об'єктів після обробки АСМ-зображення. На (рис. 3.1) представлено 2D АСМ-зображення (I) і гістограми розподілу нормальних (II) та латеральних (III) розмірів поверхневих об'єктів конденсатів PbTe:Ві, отриманих на підкладках із слюди при різному часі осадження. Гістограми розподілу висот побудовано із кроком 5 нм, а діаметрів – 10 нм. Як бачимо, при  $\tau = 300$  с максимум розподілу висот знаходиться в інтервалі 5-10 нм (рис.3.1, II-а), а латеральних розмірів – 20-40 нм (рис.3.1, III-а). При збільшенні тривалості осадження максимуми розподілу наноструктур за розмірами на поверхні конденсату зміщуються в область більших значень (рис.3.1, II - б, III - б). Що стосується залежності розмірів нанокристалітів від температури підкладки, то варто відмітити, що при часі осадження 300 с і температурі випарника T<sub>B</sub> = 700 °C, збільшення температури підкладки призводить до зменшення середніх розмірів (діаметрів) нанооб'єктів на поверхні тонкої плівки (таблиця 3.1). При тривалості осадження 15 хв розміри поверхневих нанооб'єктів при різній температурі підкладки практично ідентичні і характеризуються

![](_page_56_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.1. 2D ACM-зображення (1\*1мкм) (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалітів парофазних конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження т, с: 300 (№2)-а, 900 (№4)-б (таблиця 3.1).

пірамідальною формою із чіткою орієнтацією, яка буде детально досліджена в наступному розділі даної роботи.

Для того, щоб більш наочно побачити яким чином розподіл за розмірами залежить від зміни конкретного технологічного параметра, більш зручніше буде представляти даний розподіл не лише у вигляді гістограм. Доцільно буде накласти графіки розподілу за розмірами нанокластерів на поверхні плівок кожної серії на одну систему координат. Так на рисунку 3.2 представлено накладені розподіли нанооб'єктів на поверхні тонкої плівки за розмірами в залежності від тривалості осадження. Як бачимо, на початковій стадії осадження, а саме 300 с (зразок №1, крива 1) розподіл за розмірами як для діаметрів (рис.3.2 – а),

![](_page_57_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.2. Накладені гістограми розподілу латеральних розмірів (а) та висот (б) поверхневих нанокристалітів тонкоплівкових конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження τ, с: 240 (№1), 300 (№2), 480 (№3), 1200 (№5) (таблиця 3.1).

так і для висот (рис.3.2 – б) є досить вузьким. Максимум розподілу для діаметрів знаходиться в інтервалі 20-30 нм, при цьому його частка становить 22% від загального масиву об'єктів. Для висот в цьому ж самому зразку максимум розподілу знаходиться в інтервалі 5-10 нм, а частка від загального масиву об'єктів складає приблизно 30%. При збільшенні тривалості осадження гістограми розподілу за розмірами як для діаметрів так і для висот поступово зміщуються по осі розмірів в напрямку більших значень. Розподіли стають більш широкими та пологішими, тобто максимуми розподілу поступово зменшують свою частку від загального масиву нанооб'єктів. Тут варто відмітити, що для зразка №3, що відповідає тривалості осадження 420 с в розподілі за розмірами починає проявлятися бімодальний характер, хоча й ще не настільки добре виражений. Це спостерігається як для висот, так і для діаметрів (рис.3.2 – а,б; №3). Тобто можна констатувати, що при таких параметрах осадження на поверхні тонкої плівки вже починають з'являтися структури двох типів. При тривлості осадження 1200 с бімодальний характер розподілу за діаметрами та за висотами вже є чітко вираженим (рис.3.2 – а,б; №5). Тут можна констатувати, що в загальному масиві нанокристалітів почала виокремлюватися група об'єктів, що характеризується значно більшими розмірами, ніж загальний масив. І справді, якро проаналізувати

АСМ-зображення (рис.3.1 – I), то можна побачити, що на поверхні плівки основна частина нанокристалітів мають пірамідальну форму, однак є група пірамід, що характеризуються великими розмірами. І якщо поглянути на гістограми розподілу (рис.3.2), то бачимо, що в основному розміри цих пірамід становлять 90 нм в латеральному напрямку із висотою 50 нм.

Оскільки, як ми бачимо із гістограм, дані розподіли за розмірами не є симетричними, то середні значення розмірів об'єктів на поверхні будуть відрізнятися від їхнього найбільш ймовірного значення (максимум розподілу). Тому цілком доцільно розглянути середні розміри наноструктур на поверхні плівок (табл. 3.1), а точніше залежність цих середніх розмірів від тривалості осадження та температури підкладки.

Так, на (рис. 3.3 – а) представлено залежності середніх нормальних (крива 1) та латеральних (крива 2) розмірів нанокристалітів у тонкоплівкових конденсатах PbTe:Bi, отриманих на підкладках зі слюди від часу осадження т (таблиця 3.1). Як бачимо, при збільшенні тривалості осадження середні розміри нанокластерів на поверхні тонкої плівки збільшуються. При цьому, характер збільшення для висот і для діаметрів дещо відрізняється.

Як вже зазначалося в пункті 3.1, що в роботі [142] отримано результат, згідно якого має місце закон, за яким середній розмір острівців росте пропорційно  $(\tau - \tau^*)^{1/2}$ , де  $\tau^*$  – час затримки нуклеації острівців (тут  $\tau^* \ll \tau$ , тому нехтуємо цією величиною). Здійснено апроксимацію залежності середніх розмірів нанокластерів від часу осадження. У результаті апроксимації залежності середніх латеральних розмірів від часу осадження степеневою функцією D = a( $\tau - \tau^*$ )<sup>b</sup> для зразків PbTe:Вi на слюді отримано значення b = 0,43±0,06 (рис.3.3, a – крива 1). Як бачимо, апроксимація залежності середніх латеральних розмірів D від часу осадження при заданих інших технологічних параметрах (таблиця 3.1) дає результат b ≈ ½. Отже, в даному випадку ріст середніх діаметрів D нанокластерів на поверхні тонкої плівки PbTe:Вi пропорційний ( $\tau - \tau^*$ )<sup>1/2</sup>, що узгоджується з теоретичною залежністю [142].

![](_page_59_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.3. Залежності середніх нормальних (крива 1), латеральних (крива 2) розмірів нанокристалітів, товщини плівки (крива 3) (а) та середньої шорсткості  $R_c$  (б) у тонкоплівкових конденсатах PbTe:Вi на слюді від часу осадження т (таблиця 3.1).

Здійснивши апроксимацію залежності середніх висот h від тривалості осадження для парофазних конденсатів PbTe:Вi отримано значення b =  $1,17\pm0,22$  (рис.3.3, а – крива 2). Отже для даних матеріалів залежність середніх висот h поверхневих об'єктів від тривалості осадження не має кореневого характеру, а є практично лінійною. Встановлено також залежність середньої шорсткості поверхні від тривалості осадження. Так із (рис.3.3, б) бачимо, що при збільшенні тривалості осадження зростає і середня шорсткість поверхні тонкої плівки.

**Фактор форми.** Для детальнішого аналізу зміни форми наноструктур на поверхні конденсатів в залежності від часу осадження скористаємося фактором форми. Побудовано точки на площині у координатах латеральний-нормальний розмір нанокристаліта. Так, на (рис. 3.4-а) наведено (характерний для всіх зразків) двовимірний розкид нормальних і латеральних розмірів нанокристалітів на поверхні тонкої плівки PbTe:Bi (зразок №3, табл. 3.1). Спостерігаємо кореляцію нормального і латерального розмірів. Отримані точки апроксимовані прямою, кутовий коефіцієнт к якої визначає середню величину фактора форми і становить  $k=0,24\pm0,003$ . Тобто в середньому відношення нормального до латерального розміру об'єктів на поверхні h/D складає 0,24. Аналізуючи (рис.3.4 –б) бачимо, що при збільшенні тривалості осадження має місце збільшення фактора форми для поверхневих наноострівців.

![](_page_60_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.4. Двовимірний розкид висот і діаметрів (а) нанокристалітів у тонкій плівці PbTe:Ві (зразок №3, таблиця 3.1), отриманій на підкладці із слюди та залежність фактора форми нанокристалітів PbTe:Ві від часу осадження т (б).

Такі зміни фактора форми означають, що на початкових етапах осадження перевагу має латеральний ріст об'єктів, а при подальшій конденсації перевага переходить до їхнього збільшення в нормальному до поверхні напрямку. Дана тенденція пояснюється теорією ЛСВ, яку описано в пункті 3.1.

Бачимо, що на початкових етапах конденсації перевагу має дифузійний ріст, і острівці інтенсивніше розростаються в латеральному напрямку, зливаючись при цьому один з одним, тим самим ще більше збільшуючи середні латеральні значення (діаметри). В подальшому, коли в латеральному напрямку плівка розвинулася вже достатньо, відбувається перехід до інтенсивнішого нормального росту, і в даному випадку вже має перевагу вагнерівський процес росту. Саме тому, фактор форми, при збільшенні тривалості осадження зростає, оскільки зростає вклад висот в його загальне значення.

Що стосується механізму росту, то аналізуючи АСМ-зображення, а також, виходячи із того, як співвідносяться між собою сталі решіток між плюмбум телуридом та слюдою можна констатувати той факт, що ріст тонкої плівки PbTe:Bi на слюді реалізується за механізмом Вольмера-Вебера.

*PbTe:Bi/cumaл.* У (табл. 3.2) наведено технологічні параметри отримання тонких плівок PbTe:Bi на ситалі та структурні характеристики поверхневих нанооб'єктів, виявлені після обробки АСМ-зображення [146-149].

Залежність від  $T_B$ . На (рис. 3.5) представлено 2D ACM-зображення (I) і гістограми розподілу висот (II) та діаметрів (III) нанокластерів на поверхні

N⁰	τ*,	Τ <sub>B</sub> *,	T <sub>Π</sub> *,	d* 111	$h_m^{*}$ ,	$h_c^*$ ,	D <sub>m</sub> *,	D <sub>c</sub> *,	R <sub>c</sub> <sup>*</sup> ,	1×*		
з-ка	с	°C	°C	и, нм	HM	HM	НМ	HM	HM	K		
1	15	650	200	110	13	7	55	28	2,5	0,22		
3	120	650	200	810	79	31	120	60	16,0	0,52		
4	15	700	150	110	23	10	58	30	4,1	0,34		
5	60	700	150	540	12	6	75	41	2,2	0,14		
6	120	700	150	1160	163	61	129	57	28,6	1,06		
8	15	700	175	130	14	7	47	28	2,7	0,25		
9	60	700	175	710	46	18	84	41	8,2	0,45		
10	3	700	200	30	6	3	45	28	1,3	0,12		
13	15	700	200	160	28	12	65	35	5,2	0,34		
14	60	700	200	890	91	34	115	56	14,6	0,63		
15	120	700	200	1890	155	43	166	66	31,2	0,69		
17	15	700	225	190	12	6	69	43	2,0	0,15		
18	60	700	225	1140	23	12	75	45	3,9	0,26		
19	15	700	250	215	22	12	73	42	3,8	0,27		
20	60	700	250	1400	49	24	140	71	10,4	0,32		
21	120	700	250	1750	75	33	214	101	15,7	0,32		
23	15	750	200	490	116	33	138	59	21,6	0,60		
Примі	<i>Примітка</i> : т <sup>*</sup> , T <sub>B</sub> <sup>*</sup> , T <sub>Π</sub> <sup>*</sup> - час осадження, температура випарування та											

Таблиця 3.2. Технологічні фактори та основні структурні характеристики парофазних конденсатів PbTe:Bi, осаджених на підкладках із ситалу.

Примітка:  $\tau^*$ ,  $T_B^*$ ,  $T_{\Pi}^*$  - час осадження, температура випарування та температура осадження відповідно;  $h_m^*$  та  $h_c^*$  - максимальні та середні нормальні розміри;  $D_m^*$  та  $D_c^*$  - максимальні та середні латеральні розміри;  $R_c^*$  - середня шорсткість, d – товщина, k – фактор форми.

конденсатів PbTe:Вi, отриманих на підкладках із ситалу при різній температурі випарування. Гістограми розподілу висот побудовано із кроком 5 нм, а діаметрів – 10 нм. Встановлено, що підвищення температури випарування T<sub>B</sub> при сталих

температурі підкладки  $T_{\Pi} = 200 \text{ C}$  і часу осадження ( $\tau = 15 \text{ c}$ ) характерним є збільшення як максимальних, так і середніх висот наноструктур (рис. 3.5). Така ж сама тенденція спостерігається і для діаметрів. Так, зокрема, при  $T_B = 700^{\circ}\text{C}$  пік розподілу за висотами знаходиться в інтервалі 10-15 нм(рис. 3.5 – II-а), в той час, як пік розподілу за діаметрами перебуває в інтервалі 30-40 нм (рис. 3.5 – III-а). При підвищенні температури випарування  $T_B$  до 750 °C (рис. 3.5 – б) за сталих інших технологічних умов пік розподілу як за висотами, так і за діаметрами значень, розподіл стає більш широким та спостерігається його бімодальний характер. Для висот основний пік знаходиться в інтервалі 25-30 нм, а супутний максимум перебуває в інтервалі 45-50 нм.

![](_page_62_Figure_1.jpeg)

Рис. 3.5. 2D ACM-зображення (1\*1мкм)(I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалітів парофазних конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при температурі випарування  $T_B$ , °C: 700 (№13)-а, 750 (№23)-б;  $T_{\Pi} = 200$ °C,  $\tau = 15$  с.

Для діаметрів основний максимум розміщений в інтервалі 50-60 нм, а супутній максимум перебуває в інтервалі 80-90 нм. Така бімодальність означає, що на поверхні конденсату утворюється окремий масив нанокластерів, що

характеризуються значно більшими розмірами ніж основний масив наноострівців. Їхня поява пояснюється процесами оствальдівського дозрівання. До певного моменту ріст та формування структурних елементів плівки відбувається в основному за рахунок постачання на її поверхню адатомів із парової фази. Адатоми із меншою енергією одразу прикріпляються до острівця в точці падіння, утворюючи електронний зв'язок із поверхневими атомами в острівці. Атоми з більшою енергією дифундують по поверхні, втрачаючи свою кінетичну енергію і в результаті теж «склеюються» з крастером. В подальшому, коли поверхня плівки насичується острівцями (кластерами) в розвиток плівки суттєвий вклад починає вносити поглинання більшими кластерами (наступає стадія менших оствальдівського дозрівання).

Залежність від Т<sub>П.</sub> Значно інша особливість росту плівки проявляється при зміні температури підкладки. Так, на (рис 3.6) представлено 2D ACM- зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалітів тонкоплівкових конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при різній температурі осадження Т<sub>П</sub>, °С. В даному випадку поступове збільшення температури підкладки, за сталих інших технологічних параметрах призводить до почергового збільшення та зменшення розмірів поверхневих наноострівців. Так при низькій температурі підкладки 150°С поверхня тонкої плівки характеризується дрібнозернистою структурою із вузьким розподілом за висотами, максимум якого знаходиться в інтервалі 5-10 нм та значно ширшим розподілом за діаметрами, максимум якого знаходиться в межах 30-40 нм. Тобто низька температура підкладки призводить до того, що острівці значно краще ростуть в латеральному напрямку. При підвищенні температури підкладки до 200°С розміри поверхневих структур збільшуються, про що свідчить як 2D АСМзображення, так і гістограми розподілу за висотами (максимум розподілу знаходиться в інтервалі 30-35 нм) та діаметрами (максимум розподілу знаходиться в межах 40-60 нм). Подальше збільшення температури підкладки до 225°С призводить знову до зменшення розмірів поверхневих нанокристалітів (рис.3.6 – в),

![](_page_64_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.6. 2D АСМ-зображення (1\*1мкм) (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалітів парофазних конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при температурі осадження  $T_{\Pi}$ , °C: 150(№5)-а, 200(№14)-б, 225(№18)-в, 250(№20)-г;  $T_B = 700$  °C;  $\tau = 60$  с.

а висока температура підкладки в 250°С спричиняє знову появу більших за розмірами поверхневих об'єктів, при чому вони мають вже не форму куполоподібних острівців чи тригональних пірамідок, а нагадують собою щільно упаковані пластинки. Така особливість росту може бути наслідком як пошарового росту плівки, так і ростом, при якому поява нових острівців відбувається безпосередньо в порожнинах між вже сформованими поверхневими об'єктами.

**Від часу.** На (рис. 3.7) представлено 2D ACM-зображення (I) і гістограми розподілу висот (II) та діаметрів (III) поверхневих об'єктів конденсатів PbTe:Ві на ситалі при різному часі осадження. Гістограми розподілу висот побудовано із кроком 5 нм, а діаметрів – 10 нм. На початковому етапі осадження 3 с (рис.3.7 – а) плівка характеризується дрібнозернистою структурою із переважаючими висотами структур в діапазоні до 5 нм та діаметрами від 20-30 нм. Саме цей зразок підтверджує той факт, що в нашому випадку зародження плівок PbTe:Ві на ситалі відбувається за механізмом Вольмера-Вебера. Як бачимо, при  $\tau = 15$  с максимум розподілу висот знаходиться в інтервалі 10-15 нм (рис.3.7, II-б), а латеральних розмірів – 30-40 нм (рис.3.7, III-б). При збільшенні тривалості осадження максимуми розподілу наноструктур за розмірами на поверхні плівок зміщуються в область більших значень (рис.3.7, II - в , III - в), а самі розподіли стають більш широкими і також проявляється бімодальний характер розподілу.

Розглянемо середні розміри наноструктур на поверхні плівок (таблиця 3.2), та їхню залежність від різних технологічних умов. Так, на (рис. 3.8 – а) представлено залежності середніх нормальних (крива 1) і латеральних (крива 2) розмірів нанокристалітів та товщини d (крива 3) у тонких плівках PbTe:Bi на ситалі від температури випарування T<sub>B</sub> (зразки № 1, 13, 23; таблиця 3.2). Як бачимо, при збільшенні температури випарування (T<sub>П</sub> = 200°C,  $\tau$  = 15 с) спостерігається збільшення середніх висот та діаметрів структур на поверхні тонкої плівки. Те саме відбувається і з товщиною плівки, причому як для середніх розмірів, так і для товщини збільшення відбувається за експоненційним законом (рис.3.8 – а).

![](_page_66_Figure_0.jpeg)

Рис. 3.7. 2D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалітів парофазних конденсатів PbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при часі осадження  $\tau$ , с: 3(№10), 15(№13)-а, 120(№15)-б; T<sub>B</sub> = 700 °C; T<sub>П</sub> = 200 °C.

Така тенденція пояснюється тим, що при збільшенні температури випарування збільшується інтенсивність випарування матеріалу в газоподібну фазу і на підкладку за одиницю часу потрапляє більше речовини. Як вже було відзначено при аналізі (рис.3.6), залежність формування плівки від температури підкладки Т<sub>п</sub> має дещо інший характер.

Так, на (рис. 3.8 – б) представлено залежності середніх висот (крива 1) і діаметрів (крива 2) нанокластерів та товщини d (крива 3) у тонких плівках PbTe:Вi на ситалі від температури підкладки Т<sub>п</sub> (зразки № 4, 8, 13, 17, 19; таблиця 3.2).

![](_page_67_Figure_0.jpeg)

![](_page_67_Figure_1.jpeg)

![](_page_67_Figure_2.jpeg)

Рис. 3.8. Залежності середніх нормальних (крива 1) і латеральних (крива 2) розмірів нанокристалітів та товщини d (крива 3) у тонких плівках PbTe:Вi на ситалі від температури випарування  $T_B$  (a), температури підкладки  $T_{\Pi}$  (б), часу осадження  $\tau$  (в) (таблиця 3.2).

Як видно, при підвищенні температури підкладки ( $T_B = 700^{\circ}$ С,  $\tau = 15 \text{ c}$ ) проявляється почергове збільшення та зменшення середніх розмірів поверхневих структур. При цьому, товщина плівки при підвищенні температури підкладки постійно зростає і ця зміна має лінійний характер (рис.3.8 – б; крива 3). Збільшення товщини пов'язано з тим, що при рості температури підкладки атоми з парової фази краще взаємодіють із поверхнею плівки що росте, зменшується ревипарування і тому процес росту відбувається швидше, а плівка має більш досконалішу структуру. Осциляція середніх розмірів поверхневих структур при збільшенні температури підкладки підтверджує той факт, що ріст плівки в нашому випадку відбувається за механізмом Вольмера-Вебера, коли в будь-якій точці поверхні плівки може утворитися стабільний зародок, який розростаючись перетворюється в нанокластер. Нанокластери в процесі росту приєднюють до себе адатоми безпосередньо з парової фази чи внаслідок їх дифузії по поверхні, тим самим збільшуючись в розмірах. Також відбувається їхня коалесценція. Даний

процес відбувається безперервно в процесі осадження, і саме тому ми бачимо такий характер змін розмірів поверхневих нанокластерів.

На (рис. 3.8 – в) продемонстровано залежність середніх висот (крива 1) та діаметрів (крива 2) нанокластерів у тонких плівках PbTe:Ві на ситалі від часу осадження τ (зразки №10-15; таблиця 3.2). Як бачимо, при збільшенні тривалості розміри нанокластерів поверхні осадження середні на тонкої плівки збільшуються, і характер їхньої зміни корелює із характером зміни для даного матеріалу на слюді. У результаті апроксимації залежності середніх діаметрів від часу осадження степеневою функцією  $D = a(\tau - \tau^*)^b$  отримано значення  $b = 0.33 \pm 0.16$  (рис.3.8, в – крива 2). Отже, апроксимація залежності середніх латеральних розмірів D від часу осадження при заданих інших технологічних параметрах (табл. 3.2) дає результат  $b \approx \frac{1}{2}$ , що узгоджується з теоретичною залежністю [142]. Здійснивши апроксимацію залежності середніх висот h від тривалості осадження отримано значення  $b = 0.72 \pm 0.2$  (рис.3.8, в – крива 1), що теж дає результат  $b \approx \frac{1}{2}$ , тобто теж проявляється коренева залежність. Що стосується товщини плівки, то вона збільшується при збільшенні тривалості осадження, а характер збільшення має практично лінійний вигляд.

**Фактор форми.** Для детальнішого аналізу зміни форми наноструктур на поверхні тонкої плівки в залежності від часу осадження скористаємося фактором

![](_page_68_Figure_3.jpeg)

Рис. 3.9. Залежність фактора форми нанокластерів PbTe:Вi на ситалі від часу осадження  $\tau$  при різних фіксованих значеннях температур випарування T<sub>B</sub> та підкладки T<sub>п</sub>.

форми k, тобто відношенням висоти острівця h до його діаметру D (k=h/D). Аналізуючи (рис.3.9) бачимо, що для всіх серій плівок, за винятком серії при малій температурі підкладки (рис.3.9 – крива 4) при збільшенні тривалості осадження збільшується фактора форми для поверхневих наноострівців. Такі зміни фактора форми означають, що на початкових етапах осадження перевагу має латеральний ріст об'єктів, а при подальшій конденсації перевага переходить до їхнього збільшення в нормальному до поверхні напрямку. Таку тенденція пояснюється на основі теорії ЛСВ, яку описано в пункті 3.1. Зокрема в даному випадку напрошується висновок, що на початкових етапах конденсації перевагу має дифузійний ріст, і острівці інтенсивніше розростаються в латеральному напрямку, зливаючись при цьому один з одним, тим самим ще більше збільшуючи середні латеральні значення (діаметри). Надалі, коли в латеральному напрямку плівка розвинулася вже достатньо, відбувається перехід до інтенсивнішого нормального росту, і в даному випадку вже має перевагу вагнерівський (електронний) процес росту. Саме тому, фактор форми, при збільшенні тривалості осадження зростає, оскільки зростає вклад висот в його загальне значення. Цікавий факт можна спостерігати при впливі температури випарування Т<sub>в</sub> на фактор форми. Аналізуючи (рис.3.9) варто розуміти, що чим вище знаходиться крива залежності на графіку, тим більший фактор форми, а отже більша інтенсивність росту в нормальному напрямку, а не латеральному. Тому, якщо порівняти на (рис.3.9) криву 1 ( $T_B = 650$ °C;  $T_{\Pi} = 200$ °C), криву 2 ( $T_B = 700$ °C;  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C) та криву 3 ( $T_{B} = 750^{\circ}$ C;  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C) то можна констатувати той факт, що збільшення температури випарування, при сталій температурі підкладки призводить до того, що відбувається інтенсивніший ріст в нормальному до підкладки напряму. Тобто вагнерівський процес росту стає більш суттєвішим. При малій температурі підкладки (рис.3.9 – крива 4) на початкових етапах осадження відбувається незначне зменшення фактора форми, а в подальшому відбувається його ріст. Збільшення тривалості осадження при великій температурі підкладки (рис.3.9 – крива 5) практично не впливає на фактор форми, спостерігається тільки незначний його ріст.

Одночасна реалізація двох процесів росту (вагнерівського і дифузійного) підтверджується і іншим підходом, заснованим на теорії ЛСВ, за яким при одночасній реалізації двох процесів росту, якщо ріст кластерів повністю контролюється коефіцієнтом об'ємної дифузії, то відношення максимальних розмірів кластерів до середніх становить:

![](_page_70_Figure_1.jpeg)

![](_page_70_Figure_2.jpeg)

![](_page_70_Figure_3.jpeg)

![](_page_70_Figure_4.jpeg)

б

Рис. 3.10. Залежність вілношення максимальних до середніх діаметрів  $D_m/D_c$ (лінія 1) та висот  $h_m/h_c$  (лінія 2) наноструктур тонких V плівках PbTe:Bi на ситалі від часу осадження  $\tau$  (a) (T<sub>B</sub>= 700°С, T<sub>П</sub>= 200°С), температури випарування Т<sub>в</sub>  $T_{\Pi} = 200^{\circ}C$ ) (б)  $(\tau = 15 c)$ та температури підкладки Т<sub>П</sub> (в) (Т<sub>В</sub>= 970 K,  $\tau = 60$  c)

а якщо процес контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків, то:

$$\frac{r_g}{r_k} = 2$$

Визначивши максимальні  $h_{M}(D_{M})$  та середні  $h_{c}(D_{c})$  висоти (діаметри) наноструктур на поверхні тонкої плівки PbTe:Ві та їхнє відношення (рис. 3.10) теж приходимо до висновку, що в нашому випадку має місце реалізація двох

процесів – вагнерівського і дифузійного. При цьому, якщо латеральний ріст наноструктур реалізується із домінуванням дифузійних кінетичних процесів  $(D_{M}/D_{c} \approx 1.5, \text{ рис. } 3.10 - \text{лінія } 1)$ , то у нормальному – за рахунок вагнерівських електронних ( $h_{M}/h_{c} \ge 2$ , рис. 3.10 - лінія 2) за всіх умов осадження  $T_{B}$ ,  $T_{\Pi}$ ,  $\tau$  (рис. 3.10 - a, б, в). У останньому випадку формування нанокристалів реалізується за рахунок «терас росту», при якому роль хімічних зв'язків є домінуючою.

### 3.3. Особливості процесів формуваня та росту тонких плівок PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді та ситалі

Плівки РbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> одержано відкритим випаруванням у вакуумі на підкладках із слюди та ситалу, які піддавалися попередній хімічній очистці. В якості наважки використовувався наперед синтезований твердий розчин PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Величина Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> змінювалася в межах (1-5) мол.%. Температура випарування складала  $T_B = 700$ °C, а температура осадження (підкладок) –  $T_{\Pi} = 200$ °C відповідно. Час осадження змінювали в межах  $\tau = (15-75)$  с. Так у (табл. 3.3) наведено технологічні параметри отримання тонких плівок PbTe+Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді та ситалі, а також структурні характеристики поверхневих об'єктів після обробки ACM-зображення [143, 150].

На (рис. 3.11) представлено 2D ACM-зображення тонких плівок PbTe+3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді для часу осадження  $\tau$ , с: 15 (№12)-а, 30 (№11)-б, 75 (№9)-в та їхні накладені розподілу за висотами поверхневих нанокристалітів (г) (табл. 3.3). Із ACM-зображень помітно, що при малих часах осадження поверхня тонкої плівки вкрита дрібнозернистою структурою, яка при збільшенні тривалості осадження розростається і при часі осадження 75 с (рис. 3.11, в) на поверхні вже присутні нанокристаліти у вигляді тригональних пірамідок з чіткою огранкою. На (рис. 3.11, г) аналіз накладених розподілів висот підтверджує вищенаведений висновок, адже для зразка №12, що отриманий при малому часі осадження максимум розподілу припадає на інтервал 5 нм із імовірністю структур таких розмірів за висотою порядку 60%.

Сам розподіл є вузьким. При збільшенні тривалості осадження до 30 с (зразок №11) максимум розподілу переміщується на інтервал 8-10 нм а сам
Таблиця 3.3. Технологічні параметри та основні структурні характеристики тонких плівок PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, осаджених на підкладки із слюди та ситалу. Температура випарування  $T_B = 700^{\circ}$ С, температура осадження  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ С.

			-					
N⁰	Матеріал	Підклад ка	τ <sup>*</sup> , c	d <sup>*</sup> ,нм	h <sub>c</sub> *,н м	D <sub>c</sub> <sup>*</sup> , нм	R <sub>c</sub> <sup>*</sup> ,н м	k
3	PbTe $+5\%$ Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	слюда	30	540	4	46	1,9	0,08
2	PbTe+5%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	слюда	60	810	9	33	4,1	0,26
4	$PbTe + 5\%Bi_2Te_3$	ситал	15	270	9	34	3,5	0,25
7	$PbTe + 5\% Bi_2Te_3$	ситал	60	810	24	48	9,1	0,49
12	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	слюда	15	110	4	24	1,4	0,17
11	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	слюда	30	270	8	32	3,0	0,25
10	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	слюда	60	405	15	43	6,1	0,35
9	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	слюда	75	1060	18	46	7,1	0,39
16	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	ситал	15	162	8	33	4,1	0,22
15	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	ситал	30	270	14	43	5,1	0,34
14	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	ситал	60	1000	29	56	11,8	0,51
13	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	ситал	75	1215	31	57	14,4	0,53
20	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	слюда	15	140	5	28	1,4	0,16
19	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	слюда	30	270	7	29	2,4	0,23
18	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	слюда	60	675	12	36	4,3	0,32
24	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	ситал	15	405	10	32	4,5	0,30
22	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	ситал	60	918	19	68	7,8	0,28
<i>Примітка:</i> $\tau^*$ – час осадження; $d^*$ – товщина конденсату; $h_c^*$ , $D_c^*$ – середні								
нормальні та латеральні розміри наноструктур відповідно; R <sub>c</sub> – середня								

шорсткість, k – фактор форми.

розподіл поступово розширюється, і при тривалості осадження 75 с (зразок №9) він стає вже дуже широким, має бімодальний характер із характерними піками на 15 нм та 30 нм (рис.3.11 – г). Причиною появи другого піку якраз і є ті чітко огранені тригональні пірамідки, які характеризуються більшими розмірами ніж загальний масив нанокластерів на поверхні.

На (рис. 3.12) представлено 2D ACM-зображення тонких плівок PbTe– 3%Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub>, отриманих на підкладках із ситалу для часу осадження т, с: 15 (№16)-а, 30 (№15)-б, 75 (№13)-в та їхні накладені розподілу за висотами поверхневих нанокристалітів (г) (таблиця 3.3). В загальному, на ситалі проявляється та сама тенденція в змінах за розмірами, що і для плівок на слюді.



Рис. 3.11. 2D ACM-зображення (1\*1мкм) тонких плівок PbTe+3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді для часу осадження *τ*, с: 15 (№12)-а, 30 (№11)-б, 75 (№9)-в та їхні накладені розподіли за висотами поверхневих нанокристалітів (г) (таблиця 3.3).

Однак відмінністю є те, що на ситалі поверхня плівок вже не є такою дрібнозернистою на початкових етапах осадження (рис. 3.12 – а). При тих самих умовах структури на поверхні мають більші розміри. На середніх етапах осадження поверхневі об'єкти більше нагадуть витягнуті структури у вигляді лежачих пластин (рис. 3.12 – б). Велика тривалість осадження призводить до появи викристалізованих структурних «гігантів».

Як і для попередніх матеріалів розглянемо середні розміри наноструктур на поверхні плівок, а точніше залежність цих середніх розмірів від тривалості осадження та різного вмісту  $Bi_2Te_3$ . Так на (рис.3.13 – а) представлено залежність середніх висот та діаметрів поверхневих об'єктів PbTe+3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді та ситалі від тривалості осадження  $\tau$ . Перше, що варто відмітити, так це те, що за однакових умов осадження, тонкі плівки на ситалі характеризуються більшими



Рис. 3.12. 2D ACM-зображення (1\*1мкм) тонких плівок PbTe+3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі для часу осадження т, с: 15 (№16)-а, 30 (№15)-б, 75 (№13)-в та їхні накладені розподіли за висотами поверхневих нанокристалітів (г) (таблиця 3.3).

розмірами поверхневих структур (рис.3.13 – а, криві 3,4) ніж тонкі плівки на слюді (рис.3.13 – а, криві 1,2). Товщина плівок на ситалі (рис.3.13 – б, крива 2)



Рис.3.13. Залежність середніх висот та діаметрів поверхневих об'єктів (а) а також товщини тонких плівок (б) PbTe+3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді та ситалі від тривалості осадження т.

є також більшою ніж товщина плівок на слюді (рис.3.13 – б, криві 1) при однакових умовах отримання. Така різниця пояснюється відмінністю механізмів зародження та росту на ситалових та слюдяних підкладках. На слюді зародження та ріст відбувається за механізмом Странскі-Кристанова, який характеризується меншою швидкістю росту. На ситалі ж зародження та ріст тонкої плівки здійснюється за механізмом Вольмера-Вебера, що вже було продемонстровано і для інших матеріалів на ситалі. Що стосується безпосередньо залежності середніх висот і діаметрів від часу осадження, то всі експериментальні дані досить добре апроксимуються степеневою функцією (рис.3.13 – а). А показник степеня є досить близьким до того, щоб можна було стверджувати, що в нас проявляється коренева залежність, яка описується в теоретичній роботі [142]. Зокрема для плівок на слюді при апроксимації експериментальних точок D<sub>c</sub> показник степеня становив  $b = 0.41\pm0.13$ , а для середніх висот h<sub>c</sub> показник степеня становив  $b = 0.91\pm0.23$ . Для плівок на ситалі при апроксимації експериментальних точок середніх діаметрів D<sub>c</sub> показник степеня становить  $b = 0.35 \pm 0.17$ , а для середніх висот h<sub>c</sub> показник степеня становить  $b = 0.87 \pm 0.21$ . Тобто, враховуючи похибку, у всіх випадках b  $\approx \frac{1}{2}$ .

Аналіз особливостей формування від процентного вмісту  $Bi_2Te_3$  показує, що збільшення вмісту  $Bi_2Te_3$  від 1% до 5% не викликає чіткої тенденції в зміні розмірів і форми поверхневих структур. На (рис.3.14) представлено залежність фактора форми поверхневих структур плівок PbTe–3%  $Bi_2Te_3$  на слюді (крива 1) та ситалі (крива 2) від тривалості осадження  $\tau$ . В загальному, для плівок на ситалі фактор форми має більні значення ніж фактор форми для плівок на слюді за однакових умов осадження, що свідчить про те, що поверхневі нанокластери краще розвиваються в нормальному до підкладки напрямку на ситалі ніж на слюді. Якщо оцінювати зміну фактора форми від тривалості осадження, то як на слюді (крива 1) так і на ситалі (крива 2) спостерігається його ріст, що свідчить про те, що на початкових етапах осадження перевагу має дифузійний механізм росту і плівки краще розвиваються в латеральному напрямку, а на пізніх етапах осадження вклад вагнерівського процесу росту стає суттєвішим, і плівки

76

починають більш краще і інтенсивніше розвиватися в нормальному до поверхні напрямку. Реалізація одночасно двох механізмів підтверджується і відношенням максимальних розмірів до середніх розмірів поверхневих структур (рис.3.15). Причому вклад дифузійних процесів є переважаючим саме для росту в латеральному напрямку, а вклад вагнерівського росту є переважаючим для росту в нормальному напрямку.



Рис.3.14. Залежність фактора форми поверхневих структур плівок PbTe+3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді (крива 1) та ситалі (крива 2) від тривалості осадження т. Рис. 3.15. Залежність

відношення максимальних до середніх діаметрів  $D_m/D_c$ (лінія 1) та висот  $h_m/h_c$ (лінія 2) наноструктур у плівках PbTe+3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі від часу осадження т (а) (T<sub>B</sub>= 700°C, T<sub>II</sub>= 200°C)

#### 3.4. Процеси структуроутворення тонких плівок PbTe:Sb на слюді та ситалі

Тонкі плівки осаджувалися на підкладки із слюди та ситалу методом гарячої стінки випаровуванням у вакуумі сполуки PbTe:Sb зі вмістом 0,25 ат.% Sb. Температура випаровування при напиленні становила  $T_B = 700$ °C, а температуру підкладки змінювали в межах  $T_{\Pi} = (150-250)$  °C. Товщину конденсату задавали часом осадження пари т від 15 до 300 с [143, 151-153].

На рис.3.16 представлено 2D-ACM-зображення тонких плівок на підкладках із ситалу (а) та слюди (б) в залежності від часу осадження. Як бачимо, розміри поверхневих об'єктів як в плівках на ситалі, так і в плівках на слюді збільшуються

No	Технологічні	фактори	Стр	И				
л∘ зразка	Т-ра осад-ння Тн °С	Час ос-ння	h <sub>c</sub> , нм	D <sub>c</sub> , нм	k,	d, нм		
		Ситал				l		
8	200	15	10	21	0,47	60		
9	200	30	18	45	0,4	90		
12	200	60	16	48	0,33	590		
13	200	90	26	69	0,37	460		
14	200	120	29	60	0,48	510		
17	200	240	61	106	0,57	1350		
18	250	15	21	32	0,65	135		
19	150	15	19	41	0,46	80		
20	250	60	26	80	0,32	700		
21	150	60	6	22	0,27	70		
22	250	240	94	183	0,51	1350		
23	150	240	178	112	1,58	1750		
		Слюда						
26	200	15	8	27	0,27	50		
27	200	30	12	38	0,32	75		
28	200	40	10	34	0,29	100		
29	200	50	7	31	0,23	120		
30	200	60	4	24	0,2	160		
31	200	90	21	54	0,31	280		
32	200	120	23	47	0,49	540		
33	200	180	36	64	0,56	810		
34	200	240	50	83	0,59	1200		
Примітка*: h <sub>c</sub> , D <sub>c</sub> – максимальні і середні значення висот та діаметрів								
наноструктур, k – фактор форми, d – товщина.								

Таблиця 3.4. Технологічні фактори осадження тонких плівок PbTe:Sb та їх основні топологічні параметри. Температура випаровування  $T_B = 700^{\circ}$ C.

при збільшенні тривалості осадження. При чому на слюді при великих часах осадження на поверхні присутні тригранні пірамідки.

На (рис. 3.17) представлено накладені розподіли поверхневих об'єктів за розмірами в залежності від тривалості осадження. На ранній стадії осадження, а саме 30 с (зразок №27, крива 1) розподіл за розмірами як для діаметрів (рис.3.17 – а), так і для висот (рис.3.17 – б) є досить вузьким. Максимум розподілу для діаметрів знаходиться в інтервалі 25-35 нм, при цьому його частка становить 55% від загального масиву об'єктів.



Рис. 3.16. 2D-ACM-зображення (1\*1мкм) плівок на підкладках із ситалу (а) та слюди (б) при часі осадження  $\tau$ , с: 30 (I), 90 (II), 240 (III).  $T_B = 700$  °C,  $T_{\Pi} = 200$  °C.



Рис. 3.17. Накладені гістограми розподілу латеральних розмірів (а) та висот (б) поверхневих структур в плівках PbTe:Sb, отриманих на підкладках із слюди для часу осадження т, с: 30 (№27), 90 (№31), 240 (№34), (таблиця 3.4).

Для висот в цьому ж самому зразку максимум розподілу знаходиться в інтервалі 15-20 нм, а частка від загального масиву об'єктів складає приблизно 45%. При збільшенні тривалості осадження гістограми розподілу за розмірами як для діаметрів так і для висот поступово зміщуються по осі розмірів в напрямку більших значень. Розподіли стають більш широкими та вологішими. При тривалості осадження 240 с бімодальний характер розподілу за діаметрами та за висотами вже є чітко вираженим (рис.3.17 – а,б; №34). Тут можна констатувати,

79



Рис. 3.18. Експериментальні залежності (точки) та апроксимаційні криві  $(H = H_0 e^{\frac{\tau}{t}})$ (суцільні ліції середніх нормальних h<sub>c</sub> (a), латеральних D<sub>c</sub> (б) розмірів, та середньої шорсткості R<sub>c</sub> (в) наноструктур конденсатів PbTe:Sb/ситал від часу осадження  $\tau$ . Температура випаровування T<sub>B</sub> = 700°C, температура підкладки T<sub>II</sub> = 200°C. y – H (h, D); x –  $\tau$ .

що в загальному масиві нанокристалітів почала виокремлюватися група об'єктів, що характеризується значно більшими розмірами, ніж загальний масив.

Для встановлення особливостей кінетики процесу формування поверхневих нанокристалічних об'єктів, було проведено розрахунок характерних часів (*t*) їх вагнерівського і дифузійного механізмів росту. Для цього здійснено апроксимацію результатів експерименту (рис.3.18) експоненційною залежністю виду:

$$H = H_0 e^{\frac{\pi}{t}}$$

де t – характерний час;  $\tau$  – час осадження;  $H - h_c$ ,  $D_c$ ;  $H_0$  – деяка стала величина ( $H_0 - h_0$ ,  $D_0$ ).

Апроксимацію здійснювали для декількох часових інтервалів, за яких були різні значення сталої температури підкладки ( $T_{\Pi}$ ) (табл.3.4). Виявлено, що для середніх нормальних розмірів h<sub>c</sub> характерний час збільшується при підвищенні температури підкладки ( $T_{\Pi}$ ). Якщо при  $T_{\Pi}$ =150°C він складав t =75 с, то при  $T_{\Pi}$ =(200-250)°C його значення становить t=145с. Для середніх діаметрів D<sub>c</sub> така залежність не проявляється (табл.3.4). Крім того, якщо ж порівнювати характерні часи росту для діаметрів і висот, то ми бачимо, що при малих ( $T_{\Pi}$ =150°C) та середніх ( $T_{\Pi}$ =200°C) температурах осадження вони відрізняються приблизно вдвічі (табл.3.4), при цьому більшим є час для  $D_c$ . Тому можна стверджувати про перевагу саме вагнерівського електронного механізму росту за невисоких температур осадження. При збільшенні ж температури підкладки до  $T_{\Pi}=250^{\circ}$ С, характерні часи для середніх нормальних  $h_c$  та латеральних  $D_c$  вирівнюються та становлять 145 с і 147 с відповідно. У даному випадку реалізуються одночасно два процеси (вагнерівський і дифузійний) з однаковою ймовірністю.

На (рис.3.19) представлено залежність фактора форми поверхневих структур плівок PbTe:Sb на слюді (крива 1) та ситалі (крива 2) від тривалості осадження т. Для плівок на ситалі на початкових етапах осадження фактор форми має більші значення ніж фактор форми для плівок на слюді за однакових умов осадження, що свідчить про те, що поверхневі нанокластери краще розвиваються в нормальному до підкладки напрямку на ситалі ніж на слюді. Така особливість проявляється внаслідок відмінності механізмів зародження на ситалових та слюдяних підкладках. Якщо оцінювати зміну фактора форми від тривалості осадження, то як на слюді (крива 1) так і на ситалі (крива 2) спостерігається його ріст, що свідчить про те, що на початкових етапах осадження перевагу має дифузійний механізм росту і плівки краще розвиваються в латеральному напрямку, а на пізніх етапах осадження вклад вагнерівського процесу росту



Рис.3.19. Залежність фактора форми поверхневих структур плівок PbTe:Sb на слюді (крива 1) та ситалі (крива 2) від тривалості осадження т.

Рис. 3.20. Залежність відношення максимальних до середніх діаметрів  $D_m/D_c$ (лінія 1) та висот  $h_m/h_c$  (лінія 2) наноструктур у плівках PbTe:Sb на ситалі від часу осадження  $\tau$  (a) ( $T_B$ = 80 700°C,  $T_{\Pi}$ = 200°C) стає суттєвішим. Реалізація одночасно двох механізмів підтверджується і відношенням максимальних до середніх розмірів поверхневих структур (рис.3.20). Причому вклад дифузійних процесів є переважаючим саме для росту в латеральному напрямку, а вклад вагнерівського росту є переважаючим для росту в нормальному напрямку.

### 3.5. Особливості процесів формуваня тонких плівок СdTe

На основі попередніх результатів та розрахунків можна прийти до висновку, що в загальному для всіх видів плівок на основі плюмбум телуриду ми отримували повторювальні та відтворювані результати. Тому логічно було б провести схожий алгоритм обробки експериментальних результів для плівок на основі іншого метеріалу, що отримувалися за допомогою іншого методу. Таким матеріалом було обрано CdTe, оскільки він є перспективним матеріалом, що має вдалу для практичного використання сукупність основних фізико-хімічних

Таблиця3.5. Технологічні фактори отримання та структурні характеристики парофазних конденсатів CdTe, осаджених на підкладки із скла та ситалу.

Технологічні параметри				Структурні характеристики						
Сталі	Значення			h <sub>c</sub> ,	h <sub>c</sub> , нм		<b>D</b> <sub>c</sub> , нм		k	
параметри	змін парам	ного метра	№ з-ків	скло	ситал	скло	ситал	скло	ситал	
Т <sub>в</sub> =500°С,		20	15	19	8	62	48	0,30	0,17	
Тп=250°С	τ, c	30	14	36	25	88	51	0,42	0,48	
T <sub>C</sub> =550°C		60	13	41	50	106	75	0,36	0,70	
Т <sub>в</sub> =450°С,		150	25	67	17	86	50	0,81	0,34	
Т <sub>С</sub> =500°С,	Т <sub>П</sub> , °С	200	26	34	18	79	54	0,44	0,34	
τ=60c		250	27	33	17	57	43	0,55	0,38	
Т <sub>П</sub> =250°С,	Т <sub>В</sub> ,⁰С	400	23	31	8	80	49	0,37	0,17	
$T_C = T_B + 50^{\circ}C$		450	27	33	17	57	43	0,55	0,38	
τ=60 c		500	13	41	50	106	75	0,36	0,70	

параметрів, зокрема він є надзвичайно перспективним для використання у сонячній енергетиці. Тонкоплівкові конденсати CdTe осаджували методом «гарячої стінки» на хімічно очищені підкладки зі скла та ситалу. Температуру підкладки  $T_{\Pi}$  задавали в межах 150-250°C, а температуру випаровування  $T_{B}$  наважки із наперед синтезованої сполуки CdTe – в інтервалі 400 – 500°C. У цій області температур CdTe випаровується конгруентно з більш ніж 98% молекул CdTe у парі [154]. Температура стінки  $T_{C}$  підтримувалась на 50°C вище температури випарування, завдяки чому мінімізувалося осадження молекул на стінку. При цьому тривалість осадження т складала 20-60 с.

Процеси зародження і росту тонкоплівкових наноструктур CdTe проявляють складний характер. У таблиці 3.5 наведено технологічні параметри отримання конденсату, а також характеристики після обробки ACM-зображення.



Рис. 3.20. 2D ACM-зображення (I) та гістограми розподілу висот (II) і латеральних розмірів (III) поверхневих нанокристалітів парофазних конденсатів CdTe, отриманих на підкладках із ситалу для часу осадження τ, с: 20, 30 ; а) зразок №15 і б) – №14 відповідно.



Рис.3.21. Залежності середніх нормальних (суцільні криві) та латеральних (штриховані криві) розмірів нанокристалітів у парофазних конденсатах CdTe, отриманих на підкладках зі скла (квадрати) і ситалу (круги) від температури підкладки Т<sub>п</sub> (а) та температури випарування Т<sub>в</sub> (б) (таблиця).

На (рис.3.20) продемонстровано 2D ACM-зображення (I) і гістограми розподілу нормальних (II) та латеральних (III) розмірів поверхневих кристалітів конденсатів, отриманих на підкладках із ситалу при різному часі осадження. Гістограми розподілу висот будувалися із кроком 5 нм, а діаметрів – 10 нм. При  $\tau = 20$  с максимум розподілу висот знаходиться в інтервалі 5-10 нм (рис.3.20, II-а)), а латеральних розмірів – 30-40 нм (рис.3.20, III-а)). При збільшенні тривалості осадження до 30 с максимуми розподілу розмірів наноструктур на поверхні конденсату (рис.3.20, II - б), III - б)) зміщуються в область більших значень. Аналогічна тенденція проявляється для плівок на склі (таблиця 3.5) [155, 156].



Рис.3.22. Залежності середніх (суцільні криві) нормальних та (штриховані криві) латеральних нанокристалітів розмірів У парофазних конденсатах CdTe, отриманих на підкладках зі скла (квадрати) і ситалу (круги) від часу осадження τ (таблиця 3.5).

Розглянемо також середні розміри наноструктур. Так, при збільшенні температури осадження спостерігається деяке зменшення середніх розмірів наноструктур як на підкладці зі скла, так і на підкладці із ситалу (рис. 3.21 а)). Зауважимо, що за сталої тривалості осадження середні розміри об'єктів на склі є більшими, ніж на ситалі. Це пояснюється відмінністю підкладок, скло є аморфним, а ситал – полікристалічним. Кристаліти розмірами менше 1 мкм пов'язані між собою скловидним прошарком, тому епітаксійні об'єкти на його поверхні можуть формуватися на окремих площинах кристалітів.

При збільшенні температури випарування простежується збільшення середніх нормальних та латеральних розмірів наноструктур на обох видах підкладок (рис.3.21 б); табл. 3.5). Така залежність пов'язана з тим, що при збільшенні температури випарування збільшується інтенсивність потоку атомів з парової фази на поверхню підкладки, а адатоми, маючи при цьому більшу енергію, спроможні створювати хімічні зв'язки із зародками нової фази та вже сформованими острівцями.

Кінетика росту. Контрольоване вирощування плівкових структур 3 потрібними властивостями можна реалізувати керуючи процесами росту. Теоретичний опис кінетики формування зародків нової фази наведено в пункті 3.1. У результаті апроксимації залежності середніх нормальних розмірів від часу осадження степеневою функцією  $h_c = a(\tau - \tau^*)^b$ , для зразків, осаджених на підкладках зі скла, одержали b = 0,09, а на підкладках із ситалу -0,54, при цьому τ\*= 19 с для обох підкладок. Для середніх латеральних розмірів D<sub>m</sub> використана аналогічна залежність. Показник степеня *b* для зразків, отриманих на підкладках зі скла, становить 0,14, а на підкладках із ситалу – 0,46, при цьому для скла  $\tau^*$ = 19 с, а для ситалу 0 с. Як бачимо, для обох розмірів кристалітів ситалу  $b \approx \frac{1}{2}$ . Отже, ріст середніх нормальних h<sub>m</sub> розмірів та середніх латеральних D<sub>m</sub> розмірів наноструктур на ситалі для сполуки CdTe пропорційний (т – т\*)<sup>1/2</sup>, що узгоджується з теоретичною залежністю [142]. Бачимо, що для латерального розміру острівців на ситалі відсутня затримка нуклеації. Експериментальні дані і апроксимаційні криві зображено на (рис.3.22). З кривих видно, що при збільшенні

часу осадження зменшується швидкість росту середніх діаметрів та висот об'єктів для обох підкладок.

Фактор форми. Для детальнішого аналізу зміни форми наноструктур на поверхні конденсатів CdTe в залежність від технологічних параметрів скористаємося фактором форми. Залежності фактора форми від різних технологічних параметрів представлено на (рис.3.23) [155].







Рис.3.23. Залежність фактора форми нанокристалітів парофазних y CdTe, конденсатах отриманих на підкладках зі скла (крива 1) і ситалу (крива 2) від часу осадження т (а), температури підкладки Τп (б) та температури випарування T<sub>B</sub> **(B)** (таблиця 3.5)

Так, аналізуючи (рис.3.23 – а) бачимо, що при збільшенні тривалості осадження має місце збільшення фактора форми як для зразка на склі, так і для зразка на ситалі. Проте на ситалі це збільшення відбувається інтенсивніше. Це можна пояснити як і у випадку з тонкими плівками на основі плюмбум телуриду процесами із теорії ЛСВ. При збільшенні температури підкладки, за сталого значення всіх інших параметрів спостерігається тенденція до зменшення фактора форми структур на склі і незначного збільшення на ситалі (рис.3.23 – б). Зростання температури випарування (рис.3.23 – в), за незмінних інших параметрів

86

призводить до залежності, яка проходить через максимум для фактора форми у зразках на підкладці із скла, та збільшення фактора форми для зразків на підкладці із ситалу.

У цьому розділі здійснено всезагальний аналіз морфології, процесів та кінетики росту, фактору форми об'єктів на поверхні тонких плівок PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe:Bi, PbTe:Sb та CdTe. Результати розрахунку основних структурних характеристик інтерпретовано із позиції теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера, оствальдівського дозрівання та кінетичної теорії формування тонких плівок. В результаті порівняння експериментальних даних із теоретичними розрахунками встановлено реалізацію одночасно двох процесів росту тонких плівок: дифузійного та вагнерівського. Причому на початкових етапах конденсації перевагу має дифузійний ріст, і острівці інтенсивніше розростаються в латеральному напрямку. На пізніх етапах відбувається збільшення частки вагнерівського процесу росту в загальному процесі формування плівки.

### Література до розділу

27, 70, 135-156.

### РОЗДІЛ 4

### ОРІЄНТАЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ПРОСТІ КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ФОРМИ НАНОКРИСТАЛІТІВ НА ПОВЕРХНІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ РЬТе

4.1. Загальна характеристика визначення орієнтаційних властивостей та кристалографічних форм

Орієнтаційні особливості та кристалографічні форми нанокристалів у парофазних конденсатах визначали за їх усередненими азимутальними ф та полярними р кутами.

Модельне представлення тригональної піраміди із вказаними кутами зображено на (рис.4.1).





кристалографічних форм Вид простих визначали допомогою за азимутальних та полярних кутів окремих нанокристалітів, 3a якими розраховували кути між нормалями до площин граней тригональних та тетрагональних пірамід, що утворилися на поверхні тонких плівок.

Отримані експериментальні результати також були проаналізовані за допомогою дискретного перетворення  $\Phi$ ур'є F(k) функції f(n) згідно

$$F(k) = \sum f(n)e^{\frac{-in2\pi k}{N}},$$
(4.1)

та автокореляційної функції C(l):

$$C(l) = (\Sigma f(l+n) f(n)/N)^{1/2}$$
(4.2)

розподілу азимутального кута ф нанооб'єктів відповідно.

Слід зазначити, що автокореляційну функцію використовують для чіткішого виокремлення характерних особливостей періодичної функції. В даній роботі автокореляційна функція використана для азимутального кута. Виявлені особливості вказують на порядки осей симетрії фігур, перпендикулярних до поверхні плівки. В окремих випадках, де розподіл полярного кута  $\rho$  мав бімодальний характер, аналіз експериментального розподілу здійснювали за допомогою апроксимації залежності двома нормальними розподілами:

$$f(\rho) = A_1 \exp(-(\rho - \rho_{m1})^2 / \sigma_1^2) / (2\pi \sigma_1^2)^{1/2} + A_2 \exp(-(\rho - \rho_{m2})^2 / \sigma_2^2) / (2\pi \sigma_2^2)^{1/2}$$
(4.3)

Крім того, за результатами АСМ-зображень окремих нанокристалів та розрахунків відповідних кутів вперше методами комп'ютерного моделювання за допомогою оригінальної програми Phoenix написаної у Visual Basic для зразків деяких сполук реставровано їх ідеальні відображення.

# 4.2. Особливості орієнтаційного структуроутворення та кристалографічні форми в плівках на полікристалічних підкладках

Як відомо, ситали містять велику кількість дрібних (< 1 мкм) кристалів, пов'язаних між собою скловидним міжкристалічним прошарком, тому епітаксійні об'єкти на їх поверхні можуть формуватися на площинах окремих кристалітів полікристалічної підкладки. В структурі ситалу відсутні пори, пустоти і інші об'ємні дефекти [157, 158]. Вони характеризуються гарною термостійкістю, що зумовлено температурним коефіцієнтом лінійного розширення порядку  $\alpha = (5-10) \cdot 10^{-7}$  1/K, а також досить високою теплопровідністю (2,1-5,5) Вт/(м·К).

## 4.2.1. Кристалографічні форми та орієнтація поверхневих наноструктур в плівках PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі

Орієнтаційні особливості та кристалографічні форми нанокристалів у парофазних конденсатах визначали за їх усередненими азимутальними *φ* та полярними *ρ* кутами. Для аналізу використано дискретне перетворення Фур'є і автокореляційну функцію розподілу азимутального кута *φ* елементів площин поверхні АСМ– зображень зразків (пункт 4.1; рис 4.1).

З метою виявлення впливу підкладки на орієнтацію об'єктів на поверхні плівки, який може бути представлений орієнтацією осей 3-го і 4-го порядків, введено коефіцієнт, що характеризує відношення амплітуд компонент третьої і четвертої гармонік перетворення Фур'є  $F_k$ :

$$K_{\varphi} = F_3 / F_4$$

Таблиця 4.1. Технологічні фактори і найбільш ймовірні значення полярного кута  $\rho_m$  бімодального розподілу та коефіцієнти порівняння вкладів площин різних форм  $K_{\varphi}$  і  $K_{\rho}$  наноструктур у плівках PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі [158].

№ зразка	Вміст <i>x</i> , % Ві <sub>2</sub> Те <sub>3</sub>	τ*, c	$\rho_{ml}\pm\sigma_l$	$ ho_{m2}\pm\sigma_2$	$K_ ho$	$K_{arphi}$
4		15	$12\pm 6$	$22 \pm 10$	4,9	1,3
5		30	$20 \pm 10$	$36 \pm 13$	0,7	0,8
6	5	45	$27 \pm 12$	$50 \pm 13$	3,7	0,4
7		60	$27 \pm 4$	$50 \pm 13$	1,8	0,2
8		75	$21 \pm 11$	$41 \pm 12$	0,1	1,6
16		15	$11 \pm 6$	$24 \pm 13$	2,7	1,0
15	2	30	$9\pm 5$	$23 \pm 16$	0,7	3,2
14	3	60	$12 \pm 10$	$33 \pm 17$	1,5	3,9
13		75	$23 \pm 11$	$52 \pm 10$	4,2	0,4
24		15	$14 \pm 8$	$28 \pm 13$	0,4	1,0
23	1	30	$9\pm 6$	$21 \pm 12$	0,7	1,2
22	1	60	$12 \pm 6$	$27 \pm 14$	1,3	1,4
21		75	$11 \pm 6$	$38 \pm 16$	1,3	2,1

Значення цього коефіцієнта наведено в таблиці 4.1.

Зі збільшенням часу осадження для вмісту 5 мол.% Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub> латеральна симетрія змінюється з 2-го (присутня і слабо виражена вісь 3-го) порядку (рис.4.2– а) спочатку до 4-го (також проявляється 3-го) (рис.4.2– б), а потім до 3-го (рис.4.2– в) порядків.





Рис. 4.2. Характерні автокореляційні функції розподілу азимутального кута  $\varphi$  нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe-5 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі при часі осадження  $\tau$ , с: 15 (а, зразок №4), 30 (б, зразок №5), 45 (в, зразок №6) (таблиця 4.1) [158]

Для часів осадження 60 с (зразок №7) і 75 с (зразок №8) порядок симетрії знову змінюється з 3-го на 4-ий (таблиця 4.1). Варто відмітити, якщо при малих часах  $K_{\varphi}$ =4,9, то при великих це значення зменшується до  $K_{\varphi}$ =0,1, тобто можна констатувати той факт, що при збільшенні часу осадження вклад осі 3-го порядку по відношенню до вкладу осі 4-го порядку різко зменшується.

Зі збільшенням часу осадження для вмісту 3 мол.% Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub> латеральна симетрія змінюється з 3-го (в меншій мірі 6-го) порядку (рис.4.3 – а) спочатку до 4-го (3-го) (рис.4.3 – б), а потім до 2-го (3, 4 – го) (рис.4.3 – в) порядків. Що стосується відношення амплітуд компонент третьої і четвертої гармонік перетворення Фур'є  $K_{\varphi}$ , то вклад фігур, симетричних відносно осі 3-го порядку над фігурами, симетричними відносно осі 4-го порядку змінюється від  $K_{\varphi}$ =0,7 (при  $\tau$  = 30 с) до  $K_{\varphi}$ =4,2 (при  $\tau$  =75 с), тобто переважає вісь 3-го порядку (табл. 4.1). Для всіх часів осадження при вмісті 1 мол.% Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub> переважаючою є латеральна симетрія 2-порядку, а вклади осей 3-го, 4-го та 6-го порядків є співмірними, хоча при малих часах осадження вклад осі 4-го порядку переважає над вкладом осей 3-го та 6-го порядків.





Рис. 4.3. Характерні автокореляційні функції розподілу азимутального кута  $\varphi$ нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe–3 мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі при часі осадження  $\tau$ , c: 15 (a, зразок №16), 30 (б, зразок №15), 60 (в, зразок №14); табл.4.1 [158].

Отже вісь, перпендикулярна до поверхні плівки не є чітко вираженою, а звідси слідує, що підкладка з ситалу не задає вибраної орієнтації кристалітам PbTe або задає довільну орієнтацію. Збільшення вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> призводить до домінування осі 3-го порядку. На всіх зразках крім №21, на якому спостерігаються двійники (рис. 4.4), вісь 6-го порядку не є домінуючою, а вісь 3го порядку присутня всюди, що вказує на формування кристалітів кубічної сингонії. На (рис. 4.4) присутні тригональні і тетрагональні піраміди великого розміру, а також грані і ребра кубів. Проявляється неузгодженість орієнтації кристалітів. Розглянемо окремі об'єкти, щоб визначити прості кристалографічні форми. Для цього на поверхні плівки знайдено орієнтацію їх площин.



Рис. 4.4. АСМ-зображення поверхні зразків PbTe–1 мол.%  $Bi_2Te_3$ , отриманих при часі осадження  $\tau = 75$  с (а, №21) і  $\tau = 60$  с (б, №22), а також збільшені вирізки з них, на яких промальовані ребра кубів (в).



Рис. 4.5. Гномо-стереографічні проекції об'єктів на поверхні плівок №6, №7, №13 (верхній ряд); куба і ромбічного додекаедра, якщо полярна вісь йде вздовж [111], а також ромбічного додекаедра, якщо полярна вісь йде вздовж [001] (нижній ряд). Об'єкти перераховані зліва на право [158].

Тригранні піраміди зразка №6 утворені площинами куба {100}, а зразка №7 – площинами ромбічного додекаедра {110}, при чому площина (111) паралельна підкладці. Грані об'єкта зразка №13 відповідають площинам складеної форми, що поєднує грані куба і ромбічного додекаедра, при цьому площина (001) паралельна підкладці. Вказані вище форми представлені на (рис. 4.5) за допомогою гномостереографічних проекцій. На поверхні інших плівок виявлені складені форми також з гранями пентагон-додекаедра {120}.

Різний вклад граней простих форм в складеній формі наведено на (рис. 4.6), на якому зображено три грані куба (100), (010), (001) і три грані ромбічного додекаедра (110), (101), (011). Зі зростанням вкладу граней куба чіткіше проявляється вісь 6, а коли вклади сумірні, тоді знову переважатиме вісь 3.



б)

Рис. 4.6. Складена форма, що містить грані {100} і {110} (а), додатково зображена горизонтальна площина (111) (б). Зліва направо зростає вклад стрімкіших граней куба [158].





Рис. 4.7. Залежність густини розподілу полярного кута  $\rho$  нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі від часу осадження для вмісту Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub>, мол.%: 1 (а), 3 (б), 5 (в); цифри біля кривих відповідають номерам зразків табл. 4.1.

Густину розподілу полярного кута  $\rho$  апроксимували сумою двох нормальних розподілів. В таблиці 4.1. подано відношення амплітуд правого доданку до лівого  $K_{\rho}$ . З таблиці видно, що полярний кут домінуючого розподілу знаходиться в межах 20° – 30°. Кут 22,21° складає нормаль до граней форми {123} з напрямком [111], це вісь 3-го порядку в кристалах кубічної сингонії. Зі збільшенням вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> і часу осадження з'являються стрімкіші форми: {110}, {120}, {100}.

Із (рис. 4.7 – а,б) бачимо, що розподіл носить бімодальний характер. Зі зростанням часу осадження домінуючий максимум зміщується в сторону більших кутів. Як із таблиці так із (рис. 4.7 – а) спостерігаємо присутність піку на куті 22°. При легуванні 5 мол.% Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub> бімодальний розподіл практично не проявляється і обидва піки зливаються в один (рис. 4.7-в).

## 4.2.2. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в плівках PbTe:Ві на ситалі

Зауважимо, що встановлено 12 поліморфних модифікацій кристалічного SiO<sub>2</sub>, з них основні  $\alpha$ -кварц (тригональна сингонія, клас 32),  $\beta$ -кварц (гексагональна сингонія, клас 622),  $\beta_2$ -тридиніт,  $\beta$ -кристобаліт. Епітаксійні парофазні структури PbTe:Bi на поверхні ситалу наслідують у певній мірі орієнтацію граней систем {0010} -гексагональної призми, {1011} – ромбоедра, {0001} - моноедра окремих кристалітів підкладки. Кристали PbTe відносяться до речовин з переважаючим іон-іонним зв'язком зі структурою типу NaCl, а електрично-нейтральними шарами з найбільшими ретикулярними густинами є атомні площини систем {100} і {110}. Саме шість площин систем {100} і дванадцять – системи {110} за певних умов будуть утворювати нанооб'єкти на поверхні конденсату. Що стосується кутів між нормалями до граней цих простих кристалічних форм, то вони можуть набувати наступних величин: 45<sup>0</sup>, 60<sup>0</sup>, 90<sup>0</sup>, 120<sup>0</sup> і 135<sup>0</sup>. В попередньому пункті нами було показано, що шляхом повного перебору можливих комбінацій трьох площин із згаданих двох систем показано, що можливі 15 різних варіантів тригранних пірамід. На АСМ-зображеннях РbTe:Вi на ситалi при малих часах осадження на поверхнi конденсату невиявлено об'єктiв кристалiчного габiтусу. При збiльшеннi тривалостi напилення з'являються утворення з плоскими гранями. При подальшому збiльшеннi часу осадження на поверхнi плiвок PbTe:Вi кiлькiсть огранених утворень зростає. Розглянемо кристалографiчнi форми на зразках, що осаджувалися бiльше 10 секунд. В таблицi наведенi значення азимутальних  $\varphi$  та полярних  $\rho$  кутiв кожної *i*-ої грані об'єкта, за якими знаходилися кути мiж нормалями до граней, а за отриманими значеннями кутiв мiж нормалями вже визначалися комбiнацiй площин {100} i {110}. На (рис.4.8) представлено тригональнi (рис.4.8; I) та тетрагональнi (рис.4.8; II) пiрамiди, сформованi гранями систем {1 1 0} та {1 10}. Аналізуючи одну із пірамід, отриманих за умов вирощування №6.1 (табл.4.2; рис. 4.8; I,) зроблено висновок що вона сформована трьома гранями ( $\overline{1}$  1 0), (1 1 0), (0  $\overline{1}$  1) системи {110} [157].

Об'єкт №20.1 сформований гранями ( $\bar{1}$  1 0), (1 1 0), (0 1 1), а інший (№20.2) – ( $\bar{1}$  1 0), (0 1 1), ( $\bar{1}$  0 1) (рис.4.8; I). Ще одним представником тригранних об'єктів, які ми розглядали є піраміда № 23.1 (табл.4.2; рис 4.8; I). Її форма характеризується гранями ( $\bar{1}$  1 0),(1 1 0), ( $\bar{1}$  0 1) системи {1 1 0}. Що стосується чотиригранних пірамід, то вони представлені на (рис.4.8; II). Було проаналізовано ряд об'єктів. Так, зокрема, представлений об'єкт №14.1, утворений площинами ( $\bar{1}$ 1 0), (1 1 0), (1 0 1), ( $\bar{1}$  0 1), а №14.2 –( $\bar{1}$  1 0), (1 1 0), (0  $\bar{1}$  1), ( $\bar{1}$  0 1) відповідно. Ще один об'єкт характеризується гранями (0 1 0), (1 1 0), (0  $\bar{1}$  1), ( $\bar{1}$  0 1) системи {1 1 0} та {1 0 0} – №6.3, а піраміда №6.2 складається з площин (0 1 0), (1 0 0), (0  $\bar{1}$  1), ( $\bar{1}$  0 1) відповідно (табл.4.2).

Також представлено гномостереографічні проекції відповідних об'єктів. Аналізуючи їх, ми бачимо, що сусідні форми відрізняються розташуванням однієї площини. Це вказує на їх ідентичність походження. На (рис. 4.9-4.10) представлено орієнтаційні особливості наноструктур в залежності від температури випарника Т<sub>в</sub> та часу осадження τ. Аналізуючи розподіл полярного кута ρ поверхонь нанокристалів (рис.4.9-4.10; б) ми бачимо, що як при збільшенні

96

Таблиця 4.2 Технологічні фактори осадження на підкладки із ситалу у відкритому вакуумі деяких парофазних конденсатів PbTe:Вi і азимутальні та полярні кути граней тригональних та тетрагональних пірамід, що утворилися на їх поверхні.

N⁰	N⁰	т ос т ос		<b>T</b> 0	Тригональні піраміди				
зразка	об'єкта	1 <sub>B</sub> , C	$I_{\Pi}$ , C	ί, θ	φ <sub>i</sub> , °	$\Delta \phi_i$ , °	$\rho_i$ , °	$\Delta \rho_i^{o}$	
	6.1		150	120	146	±1	76	±4	
Nº6		700			5	±4	60	±6	
					240	±10	65	±7	
			250		156	$\pm 6$	33	±5	
	20.1				36	$\pm 5$	24	±4	
No20		700		60	282	$\pm 6$	36	$\pm 8$	
JN≌20		700	230	00	191	$\pm 3$	41	±6	
	20.2				93	$\pm 6$	44	±4	
					329	$\pm 6$	46	±6	
		750	200	15	76	$\pm 6$	65	±11	
N <u>⁰</u> 23	23.1				333	$\pm 4$	46	±4	
					239	$\pm 8$	63	±4	
N⁰	N⁰	T- °C	Т <sub>П</sub> , °С	τ, c	Тетрагональні піраміди				
зразка	об'єкта	1 <sub>B</sub> , C			$\phi_{ij}, {}^{o}$	$\Delta \phi_{ij},$ °	$\rho_i$ , °	$\Delta\rho_i \ ^{o}$	
	6.2	- 700	150	120	206	±10	73	$\pm 3$	
					111	$\pm 6$	52	$\pm 5$	
					23	±7	69	±2	
No6					274	±1	87	±1	
J120	63				184	$\pm 3$	88	±1	
					122	$\pm 4$	78	±3	
	0.5				327	±7	46	±3	
					273	$\pm 3$	70	±10	
					170	±2	50	±2	
	1/1 1			60	43	$\pm 3$	50	$\pm 8$	
Nº14	14.1		200		334	±1	66	±10	
		700			216	$\pm 5$	61	±5	
	14.2				129	±4	58	±2	
					25	$\pm 3$	61	$\pm 6$	
					327	±2	77	±2	
					272	±3	86	±1	



Рис.4.8. АСМ-зображення окремих тригональних (I) та тетрагональних (II) пірамід структури РbTe:Вi/ситал, утворених гранями із комбінацій площин {100} і {110} та їх представлення гномостереографічними проекціями [157].

температури випарника, так і при збільшенні часу осадження відбувається зміщення максимуму розподілу кута  $\rho$  в бік більших значень. Тобто об'єкти робляться більш стрімкими. Так, зокрема, при підвищенні температури випарника з  $T_B = 650$ °C до  $T_B = 700$ °C при часі осадження  $\tau = 15$  с та температури осадження  $T_{\Pi} = 200$ °C спостерігається зміщення максимуму розподілу кута  $\rho$  від 8° (рис.4.9; І-б) до 18° (рис.4.9; ІІ-б). При збільшення тривалості напилення максимуми кута  $\rho$ 



N 0

100

200

0

180°

a)

90

270



Π

Рис.4.9. Розподіл азимутальних  $\varphi$  (а – колові діаграми) та розподіл полярних  $\rho$  (б) кутів поверхонь нанокристалів на поверхні тонкоплівкових структур PbTe:Bi/ситал, отриманих за різної температури випаровування, К:  $T_B = 650^{\circ}C - I (N \circ 1), T_B = 700^{\circ}C - II (N \circ 13)$ . Час осадження  $\tau = 15$  с, температура осадження  $T_{\Pi} = 200^{\circ}C$  (табл.3.2).

збільшуються від 12° (рис.4.10; І-б) до 17° (рис.4.10; ІІ-б), але при часі 120 с вже проявляються навіть розподіли, що рівні кутам  $\rho = 70-80^{\circ}$ .

Для аналізу азимутального кута  $\varphi$  використано колові діаграми (рис.4.9-4.10; І,ІІ-а). Видно, що при температурах випарника  $T_B = 650$  °C і  $T_B = 700$ °C характерним є кут  $\varphi \approx 90^\circ$  (рис.4.9; І,ІІ-а). Таким чином при цих температурах формуються нанокристали з тетрагональною симетрією у перерізі, паралельному до підкладки, що є можливим для об'єктів кубічної сингонії. При зміні часу осадження не спостерігається такої закономірності. Зокрема для часу осадження  $\tau = 15$  с (рис.4.10; І-а) спостерігається характерний кут  $\varphi \approx 180^\circ$  а при часі  $\tau = 120$  с (рис.4.10; ІІ-а) розподіл азимутального кута  $\varphi$  є розмитим, із періодом 60°.



Рис.4.10. Розподіл азимутальних  $\phi$  (а – колові діаграми) та розподіл полярних  $\rho$  (б) кутів поверхонь нанокристалів на поверхні тонкоплівкових структур PbTe:Bi/ситал, отриманих за різних часів осадження:  $\tau = 15$  с – I (№19),  $\tau = 120$  с – II (№21). Температура випаровування  $T_B = 700$ °C, температура осадження  $T_{\Pi} = 250$ °C (табл.3.2).

# 4.2.3. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в плівках PbTe:Sb на ситалі

Технологічні параметри отримання тонкоплівкових конденсатів PbTe:Sb та ACM-зображення даних конденсатів наведені в розділі №3. Тут здійснено аналіз орієнтаційного структуроутворення. Із представлених розподілів полярних кутів р поверхонь нанокристалів (рис.4.11) видно, що при  $T_{\Pi} = 150^{\circ}$ С, зі збільшенням часу осадження  $\tau$ , максимуми розподілів р зміщуються у бік більших кутів, зберігаючи в межах похибки характерне положення. Так для  $T_{\Pi} = 150^{\circ}$ С при  $\tau = 120 \text{ с} - \rho_1 = 40\pm1^{\circ}$ ,  $\rho_2 = 64\pm1^{\circ}$ , а при  $\tau = 240 \text{ с} - \rho_1 = 52\pm1^{\circ}$ ,  $\rho_2 = 63\pm1^{\circ}$ . Тобто є характерні площини із  $\rho = 63,5\pm0,5^{\circ}$  (рис.4.11 – а). Для  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ С спільним кутом, що відповідає максимуму розподілу є  $\rho = 34\pm1^{\circ}$  при  $\tau = 120$  с і  $\rho = 22\pm1^{\circ}$  при  $\tau = 240$  с. Таким чином, максимум розподілу для  $\tau = 240$  с навпаки зміщуються в область менших значень кутів (рис.4.11 – б). Для  $T_{\Pi} = 250^{\circ}$ С спільним кутом, що відповідає максимуму розподілу є  $\rho = 16\pm1^{\circ}$  при  $\tau = 120$  с і  $\rho = 31\pm1^{\circ}$  при  $\tau = 240$  с (рис.4.11 – в) [159].







Рис.4.11. Розподіл локальних значень полярних кутів  $\rho$  поверхонь нанокристалів у тонкоплівкових структурах PbTe:Sb/ситал за різних температур осадження T<sub>П</sub>, °C: 150 (а), 200 (б), 250 (в) для часів осадження т, с: 120 (1); 240 (2). Температура випаровування T<sub>B</sub> = 700°C.

Такі зміни зумовлені особливостями зародження і росту окремих нанокристалів за механізмом Вольмера-Вебера.

Для аналізу азимутального кута  $\varphi$  використано колові діаграми (рис.4.12). Видно, що при температурі підкладки T<sub>п</sub> = 150°C характерним є кут  $\varphi$  = 90°, а при T<sub>п</sub> = 200°C і T<sub>п</sub> = 250°C –  $\varphi$ =120° (рис.4.12). Таким чином, у першому випадку при температурі T<sub>п</sub> = 150°C формуються нанокристали з тетрагональною симетрією у



Рис.4.12. Колові діаграми розподілу локальних значень азимутальних кутів  $\varphi$  поверхонь нанокристалітів у парофазних структурах PbTe:Sb/ситал за різних температур T<sub>п</sub>, та часів  $\tau$  осадження. Температура випаровування T<sub>B</sub> = 700°C. Цифри на діаграмі – число площин, які орієнтовані під заданим кутом  $\varphi$ .







б)

Рис. 4.13. Експериментальні (ліворуч) та реставровані (праворуч) тригранні піраміди структури PbTe:Sb/ситал, що відповідають комбінаціям граней {100} куба (а) (зразок №24, табл.) та {110} ромбічного додекаедра (б, в) (зразки №25 і №22, табл.3.4).

перерізі паралельному до підкладки, а для  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ С і  $T_{\Pi} = 250^{\circ}$ С з тригональною, що є можливим для об'єктів кубічної сингонії. Так для тетрагональної піраміди з  $\rho = 46\pm 1^{\circ}$  і  $\varphi = 90^{\circ}$ , а тригональної з  $\rho = 34\pm 1^{\circ}$  і  $\varphi = 120^{\circ}$  полярними осями є [001] і

[111] відповідно. Дані кути відповідають граням ромбічного додекаедра {110} класу m3m. Для детального аналізу простих кристалографічних форм у структурі PbTe:Sb/ситал, вибрано окремі нанокристали, сформовані на пізніх стадіях осадження із явно виявленою огранкою: №24 і №25 при  $\tau = 120$  с та №22 і №23 при  $\tau = 240$  с (табл.3.4; рис. 4.13 і рис.4.14). Так, зокрема, піраміда, отримана за умов вирощування зразка №24 (табл. 3.4.; рис. 4.13,а) сформована трьома гранями (100), (010), (001) системи площин {100} куба, кути між нормалями до граней цієї тригранної піраміди становлять  $81^{\circ}\pm8^{\circ}$ ,  $93^{\circ}\pm8^{\circ}$  і  $82^{\circ}\pm7^{\circ}$ . Піраміда на поверхні зразка №25 (табл.3.4; рис. 4.13,б) сформована трьома гранями (110), (101), (011) системи площин {110} ромбічного додекаедра, а відповідні кути для цієї тригранної піраміди становлять  $89^{\circ}\pm15^{\circ}$ ,  $109^{\circ}\pm13^{\circ}$  і  $110^{\circ}\pm17^{\circ}$ . Аналогічну просту форму має тригранна піраміда зразка №22: (101), (011), (011), (011) (табл.3.4; рис.4.13,в).

Крім того у конденсатах PbTe:Sb/ситал (зразок №23, табл.3.4) формуються нанокристали однією комбінацією простих форм куба і ромбічного додекаедра: (010), (100) і (101), (011) (рис.4.14)



B)





Рис. 4.14. Експериментальні (ліворуч) та реставровані (праворуч) чотиригранні піраміди.

Реалізація визначених простих кристалічних форм у парофазних структурах PbTe:Sb/ситал зумовлена властивостями матеріалу конденсату і підкладки. Так, кристали PbTe відносяться до речовин з переважаючим іон-іонним зв'язком зі

структурою типу NaCl, а електрично-нейтральними шарами з найбільшими ретикулярними густинами  $\epsilon$  атомні площини систем {100} і {110}. Саме шість площин систем {100} і дванадцять – системи {110} за певних умов будуть утворювати нанооб'єкти на поверхні конденсату. Кути між нормалями до граней цих простих кристалічних форм можуть набувати наступних величин: 45°, 60°, 90°, 120° і 135°. Шляхом повного перебору можливих комбінацій трьох площин вперше нами встановлено, що із згаданих двох систем утворюється 15 різних можливих тригранних пірамід, якщо вважати однаковими енантіоморфні піраміди. У нашому випадку реалізується дві тригранних і 5 чотиригранних пірамід. Встановлено, що розміри багатогранників з часом осадження зростають, а їх форма змінюється, окремі нанооб'єкти поглинаються іншими. Для малих часів осадження структури мали пологі форми, а для більших – стрімкіші. Також виявлено, що за умов осадження τ = 120 с і більше (табл.3.4 – зразки № 14-17; 22-25), формуються кристалічні багатогранники із різних комбінацій простих форм з довільною їх орієнтацією у просторі (рис.4.13, рис.4.14). Таке розмаїття простих форм можна пояснити станом підкладок із ситалу, які характеризуються тонкозернистою полікристалічною структурою. Ситали (Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) містить велику кількість дрібних (< 1 мкм) зерен, пов'язаних між собою аморфним міжкристалічним прошарком. В їхній структурі відсутні пори, пустоти і інші об'ємні дефекти. Зауважимо, що встановлено 12 поліморфних модифікацій кристалічного SiO<sub>2</sub>, з них основні α-кварц (тригональна сингонія, клас 32), βкварц (гексагональна сингонія, клас 622), β<sub>2</sub>-тридиніт, β-кристобаліт. Епітаксійні парофазні структури PbTe:Sb на поверхні ситалу наслідують у певній мірі орієнтацію граней систем  $\{00\overline{1}0\}$  -гексагональної призми,  $\{10\overline{1}1\}$  – ромбоедра, {0001} - моноедра окремих кристалітів підкладки.

4.3. Особливості орієнтаційного структуроутворення на монокристалічних підкладках

4.3.1. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в плівках РbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді

Кристалографічні форми та орієнтації нанокристалів у плівках PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді визначали за їх усередненими азимутальними φ та полярними ρ кутами [160].

Колові діаграми розподілу азимутального кута φ представлено на (рис. 4.15). Аналіз розподілу азимутального кута здійснено за допомогою Фур'є перетворення.



Рис. 4.15. Колові діаграми розподілу азимутального кута φ для нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на свіжих сколах (0001) слюди (зразки №10 і №19.

Десять перших компонент гармонік розподілу Фур'є перетворення  $F_k$  азимутального кута елементів площин поверхні f(n) двох зразків наведено на рис. 4.16. Із співставлення Фур'є компонент встановили, що зі збільшенням часу осадження для досліджуваних складів конденсатів внесок фігур симетричних відносно осі 6-го порядку зростає, а фігур, симетричних відносно осі 4-го порядку спадає. Внесок фігур, симетричних відносно осі 3-го порядку для конденсатів із 5 мол.% Ві<sub>2</sub>Те<sub>3</sub> з часом зростає, для двох інших – спадає. Переважання фігур

105



Рис. 4.16. Фур'є компоненти перетворення азимутального кута φ елементів площин поверхні нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на свіжих сколах (0001) слюди (зразки №3 і №12, табл. 4.3).

симетричних відносно осі 6-го порядку над фігурами, симетричними відносно осі 3-го порядку описали коефіцієнтом, рівним відношенню амплітуд компонент Фур'є перетворення  $K_{\phi} = F_6/F_3$  (табл. 4.3). Бачимо домінуваня осі 6-го порядку над віссю 3-го порядку. Фігури з осьовою симетрією 3-го і 6-го порядків узгоджені, крім двох випадків, коли фігури з осьовою симетрією 3-го і 6-го порядків йдуть у протифазі тобто не узгоджені (рис. 4.17). Фігури з осьовою симетрією 4-го порядку узгоджені із фігурами з симетрією 3-го і 6-го порядків завжди.

Таблиця 4.3. Найбільш ймовірні значення полярного кута  $\rho_m$  бімодального розподілу, розпізнані площини {hkl}, коефіцієнти порівняння вкладів площин різних форм  $K_{\rho}$ ,  $K_{\phi}$  наноструктур у парофазних конденсатах PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на свіжих скола<u>х (0001) слюди</u>.

№ зразка	р <sub>m1</sub> , градус{hkl}	ρ <sub>m2</sub> , градус {hkl}	$\mathbf{K}_{\mathbf{\rho}}$	$\mathbf{K}_{\mathbf{\phi}}$
2	16 {122}	26 {123}	1	1
1	13 {223}	34 {110}	4	1
12	8 {223}	16 {122}	3	0,3
11	11 {223}	23 {123}	3	1
10	25 {123}	33 {110}	2	2
9	13 {223}	32 {110}	6	17
20	9 {223}	16 {122}	1	0,5
19	11 {223}	20 {112}	4	3
18	15 {122}	31 {110}	2	1
17	20 {112}	37 {110}	4	5



Рис. 4.17. Колові діаграми узгоджених і неузгоджених трьох гармонік для нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на свіжих сколах (0001) слюди (зразки №18 і №11, табл. 4.3).

Для часу осадження 75 с зі збільшенням вмісту домішки  $Bi_2Te_3$  зменшується кількість двійників (дзеркально-симетричних пірамід), які вели до помірної симетрії 6-го порядку. На рис. 4.18, де представлені автокореляційні функції для розподілу азимутального кута згідно (2) спостерігаємо переважання елементарного кута 120<sup>0</sup> (зразок 1) і кута 60<sup>0</sup> (зразок 17; табл. 4.3) відповідно.

Усереднені розподіли полярного кута  $\rho_m$  нанокристалів представлені на (рис. 4.19). Аналіз експериментального розподілу  $\rho_m$  здійснили за допомогою



Рис. 4.18. Характерні автокореляційні функції розподілу азимутального кута ф нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на свіжих сколах (0001) слюди (зразки №17 і №1, табл. 4.3).



Рис. 4.19. Характерні розподіли радіального кута ρ (точки) та їх апроксимація сумою двох нормальних розподілів (суцільні лінії) для нанокристалітів у парофазних конденсатах PbTe−Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на свіжих сколах (0001) слюди (зразки №2 і №9, табл. 4.3).

апроксимації залежності двома нормальними розподілами:

$$f(\rho) = A_1 exp(-(\rho - \rho_{m1})^2 / \sigma_1^2) / (2\pi \sigma_1^2)^{1/2} + A_2 exp(-(\rho - \rho_{m2})^2 / \sigma_2^2) / (2\pi \sigma_2^2)^{1/2}$$

Найбільш ймовірні значення полярного кута  $\rho_{m1}$  і  $\rho_{m2}$  бімодального розподілу подано в (табл. 4.3).

Переважання площин стрімких кристалографічних форм над площинами пологих кристалографічними форм нанокристалів описано коефіцієнтом, рівним відношенню амплітуд нормальних компонент бімодального розподілу  $K_{o} = A_2/A_1$ . Під стрімкими і пологими кристалографічними формами розуміється наступне: чим стрімкішою є форма, тим більше значення має полярний кут р, (тобто більшим є відношення висоти до діаметру), а чим пологішою є форма, тим менше значення має полярний кут р. Для більшості зразків середньоквадратичне відхилення для лівішої складової розподілу  $\sigma_1 \approx 6^0$ , правішої –  $\sigma_2 \approx 8^0$ . На (рис. 4.19) варіанти нормальних показані два можливих вкладу компонент бімодального розподілу радіального кута – однакового (зразок 2) i 3 переважанням однієї з них (зразок 9).

Для часів осадження 75 с (зразки 1, 9, 17; табл.4.3) внесок площин {110} виявлених фігур переважає інші {223}, {112} у ~5 разів, для яких К<sub>р</sub> складає 4, 6, 4 (зразки 1, 9, 17; табл.4.3) відповідно. При часах осадження 60 с (зразки 2, 10, 18;
табл.4.3) внесок двох домінуючих площин ({123}, {110}) і супутніх ({122}, {123}) порівняльні, для них  $K_{\rho}$  складає 1, 2, 2 (зразки 2, 10, 18; табл.4.3) відповідно. Домінуючі поверхневі форми кубічної сингонії зі збільшенням часу осадження змінюються за величиною полярного кута від пологих до стрімких – 15.79<sup>0</sup> {122}, 19.47<sup>0</sup> {112}, 22.21<sup>0</sup> {123}, 35.26<sup>0</sup> {110}. Одна з супутніх поверхневих форм нанокристалів має символ, не притаманний реальним кристалам кубічної сингонії  ${223}$ , у неї малий полярний кут  $\rho = 11.42^0$ .

# 4.3.2. Орієнтаційні особливості формування поверхневих структур в плівках PbTe:Ві на слюді

Слюда належить до монокристалічних підкладок, яка може задавати певну орієнтацію нанокристалітам, що утворюються при осадженні на неї із парової фази. А правильна орієнтація і досконала кристалічна структура нанокристалітів, з яких складається тонка плівка дозволяє забезпечити більші значення довжини вільного пробігу і відповідно високу рухливість носіїв заряду. Для слюди є характерна поверхнева енергія  $\gamma_s = 7.8 \times 10^{-1}$  Дж/м<sup>2</sup>. Зародки критичного розміру, утворюються на підкладці i3 слюди можуть мати різноманітну що кристалографічну орієнтацію відносно підкладки. Тобто вони можуть мати різноманітний азимутальний кут ф, який визначатиме найбільш енергетично вигідний напрямок орієнтації. Слід відмітити, що кожна кристалографічна орієнтація характеризується своєю поверхневою енергією межі розділу зародокпідкладка.

Так на (рис. 4.20) представлено розподіл азимутальних φ (а – колові діаграми) та розподіл полярних ρ (б) кутів поверхонь нанокристалітів на поверхні тонкоплівкових структур PbTe:Bi/слюда, отриманих за різних часів осадження. При тривалості осадження 240 с (рис.4.20 – І) на поверхні тонкої плівки вже починають проявлятися тригональні пірамідки, які характеризуються переважаючою орієнтацією.



Рис.4.20. Розподіл азимутальних  $\varphi$  (а – колові діаграми) та розподіл полярних  $\rho$ (б) кутів поверхонь нанокристалітів на поверхні тонкоплівкових структур PbTe:Bi/слюда, отриманих за різних часів осадження:  $\tau = 240 \text{ c} - \text{I}$  (№1),  $\tau = 900 \text{ c} - \text{II}$  (№4),  $\tau = 1200 \text{ c} - \text{III}$  (№5). Температура випаровування  $T_B = 700^{\circ}\text{C}$ , температура осадження  $T_{\Pi} = 200^{\circ}\text{C}$  (табл.3.1).

При цьому максимум розподілу полярного кута р поверхонь нанокристалітів припадає на кут 15<sup>0</sup>, що свідчить про те, що бічні граці цих пірамідок є ще достатньо пологими. При збільшенні тривалості осадження до 900 с (рис.4.20 – II) нанокристаліти на поверхні тонкої плівки набувають вже чіткої пірамідальної форми, що характеризуються яскраво вираженою переважаючою орієнтацією, а саме, характерною є вісь 6-го порядку (рис.4.20 – II,а). При цьому максимум

розподілу полярного кута вже перемістився в бік більших значень і припадає на кут  $30^{0}$ (рис.4.20 – II,б). При подальшому збільшенні тривалості осадження до 1200 с (рис.4.20 – III) на поверхні вже чітко видно тригональні пірамідки малих та великих розмірів. Вони характеризуються вираженою переважаючою орієнтацією, а саме, характерною є вісь 6-го порядку (рис.4.20 – III,а). А максимум розподілу полярного кута припадає на інтервал кутів  $40^{0}$ - $50^{0}$ (рис.4.20 – III,б).

Очевидно, що об'єкти формують решітку на поверхні конденсату або під підкладки, або внаслідок власної самоорганізації. впливом структури мінімізовуючи поверхневу енергію. В даному випадку можна сказати, що гексагональна решітка розташування пірамідальних об'єктів на поверхні підкладки із слюди пов'язана як із орієнтацією, що задає сама підкладка, оскільки ми спостерігаємо прояви переважаючої орієнтації вже на самому початку осадження, так і з просторовою групою решітки кристалічного PbTe, та його характерній кристалізації в структури типу NaCl. І явно виражена симетрія об'єктів спричинена переважанням повільних процесів міграції адатомів над швидкими процесами адсорбції.

## 4.3.3. Кристалографічні форми та поверхнева орієнтація нанооб'єктів в плівках PbTe:Sb на слюді

Плівки отримували методом гарячої стінки пароутворенням у вакуумі наперед синтезованої сполуки PbTe:Sb із вмістом сурми 0,25 ат.% на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. В процесі напилення температура випарника складала  $T_B = 700$ °C, а температура осадження  $T_{\Pi}$ =(150-250) °C [153]. При цьому час осадження пари змінювали в межах  $\tau = 15$ -300 с. При їх реалізації вакуумних парофазних технологій, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні нарощуваних шарів за рахунок механічних напружень, які зумовлені невідповідностями у сталих граток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться.

Варіант	Кути, °			Варіант	Кути, °		
1	135	135	60	9	120	90	60
2	135	120	45	10	90	90	90
3	135	120	90	11	90	90	45
4	135	90	90	12	90	60	45
5	135	90	60	13	90	60	60
6	120	90	45	14	60	45	45
7	120	120	90	15	60	60	60
8	120	120	60				

Таблиця 4.4. Варіанти кутів між нормалями до площин {100} і {110} тригранних пірамід.

Таблиця 4.5 Експериментальні та модельні кути між нормалями до різних граней чотиригранних пірамід структури PbTe:Sb (зразок №23, табл.3.3)

	Кути, °						
експеримент	$99^{0}\pm10^{0}$	$139^{0}\pm8^{0}$	$78^{0} \pm 11^{0}$	$76^{0}\pm9^{0}$	$143^{0}\pm5^{0}$	$78^{\circ} \pm 11^{\circ}$	
експеримент	$88^0 \pm 10^0$	$148^{0}\pm9^{0}$	$79^{0}\pm10^{0}$	$77^{0}\pm9^{0}$	$114^{0}\pm3^{0}$	$82^{0}\pm6^{0}$	
експеримент	$85^{0}\pm7^{0}$	$124^{\circ}\pm 5^{\circ}$	$81^{0}\pm6^{0}$	$56^{0}\pm6^{0}$	$132^{0}\pm8^{0}$	$96^{0}\pm6^{0}$	
модель	$90^{0}$	$135^{0}$	$90^{0}$	$60^{0}$	$135^{0}$	$90^{0}$	

Таблиця 4.6 Експериментальні та модельні кути між нормалями до різних граней чотиригранної піраміди для структур PbTe:Sb згідно таблиці 3.3.

Зразок	Кути, °						
23	$70^{0} \pm 10^{0}$	$135^{0}\pm5^{0}$	$63^{\circ}\pm3^{\circ}$	$78^{\circ} \pm 12^{\circ}$	$117^{0}\pm6^{0}$	$108^{0} \pm 10^{0}$	
	$(60^{0})$	$(120^{0})$	$(60^{0})$	$(90^{0})$	$(120^{0})$	$(120^{0})$	
22	$61^{0} \pm 7^{0}$	$87^{0}\pm8^{0}$	$78^{0} \pm 7^{0}$	$86^0 \pm 8^0$	$119^{0}\pm8^{0}$	$47^{0}\pm9^{0}$	
	$(45^{0})$	$(90^{0})$	$(90^{\circ})$	$(90^{0})$	$(120^{0})$	$(45^{0})$	
17	$116^{0}\pm8^{0}$	$90^{0}\pm9^{0}$	$45^{0}\pm9^{0}$	$60^{0} \pm 7^{0}$	$130^{\circ} \pm 68^{\circ}$	$74^{0}\pm7^{0}$	
	$(120^{\circ})$	$(90^{0})$	$(45^{0})$	$(45^{0})$	$(135^{\circ})$	$(90^{0})$	

У результаті цього фронт росту залишається плоским лише до досягнення деякої критичної товщини шару (приблизно в декілька моно шарів (ML)), після чого наступають умови, за яких відбувається поява хвилястого фронту або навіть деяких виступів (у вигляді пірамід, що мають нанорозміри). Вони забезпечують пониження пружньої енергії системи і появляється можливість самоорганізації у процесі росту [161].







Рис. 4.21. Експериментальні (ліворуч) та реставровані (праворуч) тригранні піраміди структури PbTe:Sb/слюда, що відповідають різним комбінаціям граней для варіантів 10(а), 7(б), 13(в) (табл. 4.4), відповідно.

За результатами АСМ-досліджень окремих нанокристалітів визначали полярні р та азимутальні ф кути, за якими розраховували кути між нормалями до площин граней. Крім того за результатами АСМ-зображень окремих нанокристалітів (рис. 4.21-4.23 – I) та розрахунків відповідних кутів (табл. 4.4-4.6) методами комп'ютерного моделювання реставровано їх ідеальні відображення (рис. 4.21-4.23 – II). Також побудовано гномостереографічні проекції площин {100} і {110} досліджуваних тригранних та чотиригранних пірамід а також представлено аналіз полярних р та азимутальних ф кутів окремих зразків [153].

Кристали PbTe відносяться до речовин з переважаючим іон-іонним зв'язком зі структурою типу NaCl, а електрично-нейтральними шарами з найбільшими ретикулярними густинами є атомні площини систем  $\{100\}$  і  $\{110\}$ . Саме площини цих систем за певних умов будуть утворювати нанооб'єкти на поверхні конденсату. Кути між нормалями до граней цих простих кристалічних форм можуть набувати наступних величин  $45^{0}$ ,  $60^{0}$ ,  $90^{0}$ ,  $120^{0}$  і  $135^{0}$ . Шляхом повного перебору можливих комбінацій трьох площин із згаданих двох систем утворюється 15 різних можливих тригранних пірамід, якщо вважати однаковими енантіморфні піраміди [153]. В (табл. 4.4) подано варіанти послідовності кутів між нормалями до сусідніх граней відповідно.





Рис. 4.22. Експериментальні (I) та реставровані (II) різні чотиригранні піраміди структури РbTe: Sb (зразок №23, табл.3.3) до граней, що відповідають кутам між нормалями 90°, 60°, 90°, 90° відповідно (табл. 4.5).

Встановлено, що розмір багатогранників з часом осадження зростає, а їх форма змінюється, окремі нанооб'єкти поглинаються іншими. Для малих часів осадження нанооб'єкти мали пологі форми, а для більших – стрімкіші. Також виявлено, що за умов осадження 2 хв і більше (табл. 3.3 – № 14-17; № 22-25), формуються кристалічні багатогранники різних комбінацій простих форм з довільною орієнтацією цих об'єктів у просторі. Таке розмаїття, на нашу думку, пов'язане з властивостями підкладки з ситалу. Для детального аналізу простих кристалографічних форм РbTe:Sb/слюда вибрано об'єкти, сформовані на пізніх



б)



Рис. 4.23. Експериментальні (І) та реставровані (ІІ) різні чотиригранні піраміди структури РbTe:Sb/слюда, що відповідають кутам між нормалями до граней (табл.. 4.6) для зразків №17(а); №22(б); №23(в) (табл..3.3).



Рис. 4.24. Гномостереографічні проекції площин {100} і {110} (а,в,с) та {110} (d) чотиригранних пірамід структури РbTe: Sb для зразків №17 (а), №23 (б), №22 (в), №23 (г) (табл.3.3).



Рис. 4.25. Гномостререографічні проекції площин {110} (а,в), {100} (с) та {110}, {100} (с) тригранних пірамід структури РbTe: Sb для зразків №22 (а), №25(б), №24 (в), №24 (г) (табл.3.3).

стадіях осадження: №24 і №25 при  $\tau = 2$  хв та №17, 22 і 23 при  $\tau = 4$  хв (табл.3.3; рис. 4.21-4.23). Так, зокрема, піраміда, отримана за умов вирощування №24 (табл.3.3; рис. 4.21,а) сформована трьома гранями (100), (010), (001) системи {100}, тому що кути між нормалями до граней цієї тригранної піраміди становлять 81<sup>0</sup>±8<sup>0</sup>, 93<sup>0</sup>±8<sup>0</sup> і 82<sup>0</sup>±7<sup>0</sup>; піраміда на поверхні плівки №25 (табл.3.3; рис. 4.21,б) сформована трьома гранями (110), (101), (011) системи {110} — відповідні кути для цієї тригранної піраміди становлять  $89^0 \pm 15^0$ ,  $109^0 \pm 13^0$  і  $110^0 \pm 17^0$ . На рис. 4.21. представлені експериментальні та реставровані за допомогою комп'ютерного моделювання тригранні багатогранники, що відповідають різним комбінаціям площин простих форм 10, 7 і 13 (табл. 4.4).

У (табл. 4.5) показано кути між нормалями до граней декількох багатогранників наноструктури №23, а на (рис. 4.22) експериментальні та реставровані чотиригранні багатогранники цієї наноструктури, що відповідають одній комбінації площин простих форм. У таблиці 4.6 представлено кути між нормалями до граней інших досліджених багатогранників, а також зображені

експериментальні (рис. 4.23-І) та реставровані (рис. 4.23-ІІ) чотиригранні багатогранники, що відповідають різним комбінаціям площин простих форм.

На (рис. 4.24) зображено гномостереографічні проекції поверхневих багатогранників, що складаються з чотирьох граней комбінації двох простих форм, а на (рис. 4.25) – проекції поверхневих багатогранників, що складаються з трьох граней однієї простої форми і комбінації двох простих форм. З (рис. 4.24) видно, що грані утворюють пари і ці пари споріднених граней можуть двояко орієнтуватися між собою.

Серед форм залежно від часу осадження, як можна припустити, вже не знайдено пологих форм 12, 14, 15; і ще не зустрічаються сформовані форми 1 і 3 згідно варіантів (табл. 4.4).

Виходячи з точності величин одержаних експериментальних двогранних кутів, можна стверджувати, що гіпотеза про комбінацію саме згаданих простих форм підтверджуються.

На (рис. 4.26) представлено процеси формування наноструктур в залежності від часу їхнього осадження, а на (рис. 4.27) розглядаються особливості утворення нанорозмірних об'єктів при різній температурі підкладки  $T_{\Pi}$ . Для аналізу азимутального кута  $\varphi$  використано колові діаграми (рис.4.26-4.27; І-ІІ, б) а також зображення розподілу кута  $\varphi$  (рис.4.26-4.27; І-ІІ, г). Видно, що при температурі підкладки  $T_{\Pi} = 150^{\circ}$ С характерним є кут  $\varphi = 90^{\circ}$ (рис.4.27-І; б,г), а при  $T_{\Pi} = 250^{\circ}$ С –  $\varphi=120^{\circ}$  (рис.4.27-ІІ; б,г). Що стосується залежності азимутального кута  $\varphi$  від різного часу осадження  $\tau$  за сталої температури осадження  $T_{\Pi}$ , то тут ми не спостерігаємо такої залежності. І при часі осадження  $\tau = 120$  с (рис.4.26-І; б,г) і при  $\tau = 240$  с (рис.4.26-ІІ; б,г) за температури осадження  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ С

Таким чином, при температурі  $T_{\Pi} = 150^{\circ}$ С (рис.4.27-І) формуються нанокристали з тетрагональною симетрією у перерізі паралельному до



Рис. 4.26. 2D ACM-зображення (а) та розподіл полярних  $\rho$  і азимутальних  $\phi$  (б,г; б – колові діаграми) кутів поверхонь нанокристалів у парофазних структурах PbTe:Sb/слюда отриманих за різних часів осадження:  $\tau = 120 \text{ c} - \text{I}$ ,  $\tau = 240 \text{ c} - \text{II}$ . Температура випаровування T<sub>B</sub> = 700 °C, температура осадження T<sub>П</sub> = 200°C.



Рис.4.27. 2D ACM-зображення (а) та розподіл полярних  $\rho$  і азимутальних  $\phi$  (б,г; б – колові діаграми) кутів поверхонь нанокристалів у парофазних структурах PbTe:Sb/слюда отриманих за різних температур осадження:  $T_{\Pi} = 150^{\circ}$ C – I,  $T_{\Pi} = 250^{\circ}$ C – II. Температура випаровування  $T_{B} = 700^{\circ}$ C, час осадження  $\tau = 120$  с.

підкладки, а при  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ С (рис.4.26;I-II) і  $T_{\Pi} = 250^{\circ}$ С (рис.4.27;II) з тригональною, що є можливим для об'єктів кубічної сингонії.

Із представлених розподілів полярних кутів  $\rho$  поверхонь нанокристалів (рис.4.26-4.27, І-ІІ, в) видно, що для  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ С спільним кутом, що відповідає максимуму розподілу є  $\rho = 34\pm1^{\circ}$  при  $\tau = 120$  с (рис.4.26-І, в) і  $\rho = 22\pm1^{\circ}$  при  $\tau = 240$  с (рис.4.27-ІІ, в). Таким чином, максимум розподілу для  $\tau = 240$  с зміщуються в область менших значень кутів. Для  $T_{\Pi} = 150^{\circ}$ С при  $\tau = 240$  с (рис.4.27-І, в)  $\rho_1 = 52\pm1^{\circ}$ ,  $\rho_2 = 63\pm1^{\circ}$  а для  $T_{\Pi} = 250^{\circ}$ С при тому самому часі полярний кут  $\rho = 31\pm1^{\circ}$  (рис.4.27-ІІ, в), тобто при збільшенні температури осадження також має місце зміщення полярних кутів в область менших значень.

цьому розділі наведено результати дослідження У особливостей орієнтаційного структуроутворення та простих кристалографічних форм об'єктів на поверхні тонких плівок PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe:Bi, PbTe:Sb. Встановлено залежність азимутальних ф та полярних р кутів поверхневих об'єктів від технологічних умов аналізі отримання. При усереднених азимутальних та полярних кутів нанокристалітів методами дискретного перетворення Фур'є та використанням автокореляційної функції для плівок на основі PbTe встановлено домінування фігур, симетричних відносно осей 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків. Визначено, що підкладка із ситалу не задає певної орієнтації нанокристалітам, на відміну від підкладки із слюди, а на поверхні зразків утворюються об'єкти, утворені в основному площинами куба і ромбічного додекаедра та їх поєднаннями.

#### Література до розділу

153, 157-161.

#### РОЗДІЛ 5

#### ВПЛИВ СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ЇХНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

### 5.1. Вплив структури на механізми розсіювання носіїв заряду в тонких плівках

Розділимо вплив поверхні між фазами та зернами на електричні властивості плівки. Зокрема, за умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні фаз  $\mu_{\Pi}$  і межах зерен  $\mu_3$  та сталості концентрації і ефективної маси носіїв струму, загальна рухливість носіїв  $\mu$  плівок визначається правилом Матіссена [162]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\Pi}} + \frac{1}{\mu_{3}} \tag{5.1}$$

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів т<sub>3</sub> визначається як

$$\tau_3 = D\upsilon^{-1} \tag{5.2}$$

де v – теплова швидкість носіїв. Вона у випадку виродження, не залежить від температури. А для халькогенідів свинцю температура виродження велика через високу концентрацію носіїв внаслідок значного відхилення від стехіометричного складу. Враховуючи це, рухливість, пов'язана з розсіюванням на межах зерен визначається згідно [163]:

$$\mu_{3} = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{-1/3}$$
(5.3)

де D – середній розмір зерна (діаметр), *q* – заряд носіїв, *n* – концентрація носіїв, *h* – стала Планка.

Рухливість носіїв струму у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [163]:

$$\mu_{\rm m} = \mu_{\rm v} (1 + \lambda / d)^{-1} \,. \tag{5.4}$$

Тут  $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу носіїв,  $\mu_v$  – рухливість об'ємного матеріалу.

Згідно моделі Тейлора [164], розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації  $\tau_0$  таким чином, що  $\lambda = \tau_0 \upsilon$ , де  $\lambda$  – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. І питома електропровідність о конденсату при розсіюванню носіїв заряду на межах зерен пов'язана із ефективною довжиною вільного пробігу носіїв заряду у нескінченно товстій плівці співвідношенням

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 + \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right] \tag{5.5}$$

Тут  $\sigma_0$  – питома електропровідність у нескінчено товстій плівці, *Р* – частка дифузного розсіювання.

Вираз (5.5) описує лінійну залежність  $\sigma$  від d<sup>-1</sup>. У координатах  $\sigma \sim d^{-1}$  воно виражає пряму лінію  $\sigma = A \pm B$  ( $A = \sigma_0$ ;  $B = -\frac{3}{8}\sigma_0\lambda^{(1-P)}$ ), яка пересікає вісь ординат при d<sup>-1</sup>  $\rightarrow 0$  у точці, що визначає  $\sigma_0$ . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить  $\lambda$ . Тоді для дифузного розсіювання носіїв, що характерно для нашого випадку P=0, можна визначити  $\lambda$  і  $\sigma_0$ . Знаючи довжину вільного пробігу ( $\lambda$ ), та використавши формулу (5.4), маємо залежність поверхневої рухливості  $\mu_{\pi}$  від товщини. Аналогічно, за середніми розмірами кристалітів (D) та експериментальним значенням концентрації (n) із виразу (5.3) визначимо величину рухливості, яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах ( $\mu_3$ ).

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках аналіз електричних властивостей доцільно використати двошарову модель Петріца [165].

Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (s) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $n_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (b), що характеризується аналогічними величинами:  $d_b$ ,  $n_b$ ,  $\mu_b$  які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

У цьому випадку згідно [165]:

$$s = \frac{s_s d_s + s_b d_b}{d}; \qquad (5.6)$$

$$R = \frac{R_{s}s_{s}^{2}d_{s} + R_{b}s_{b}^{2}d_{b}}{(s_{s}d_{s} + s_{b}d_{b})^{2}}d; \qquad (5.7)$$

$$m = sR = \frac{s_{s}^{2}d_{s}R_{s} + s_{b}^{2}d_{b}R_{b}}{s_{s}d_{s} + s_{b}d_{b}}.$$
(5.8)

За умови відомих експериментальних значень  $\sigma$ , R,  $\mu$  та об'ємних  $\sigma_b$ ,  $R_b$ ,  $\mu_b$  і d, із даних співвідношень (5.6-5.8) можна оцінити параметри приповерхневого шару  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$  відповідно.

#### 5.2. Вплив технології та структури на термоелектричні властивості PbTe:Ві на слюді

Здійснюючи легування PbTe атомами бісмуту можна суттєвим чином впливати на термоелектричні властивості тонких плівок на його основі. Легування плюмбум телуриду атомами вісмуту зумовлює активну донорну дію. Введення домішки вісмуту надає можливість керувати концентрацією електронів в тонкоплівковому матеріалі на основі плюмбум телуриду, а це надає змогу оптимізації p-n переходів як для лазерних діодів, так і для термоелектричних перетворювачів енергії [104].

Для тонких плівок їхня товщина та структурні особливості є тією характеристикою, яка визначає переважаючі механізми розсіювання носіїв заряду та явища переносу, або іншими словами транспортні властивості. В даному випадку потрібно враховувати і дислокації невідповідності та дефекти росту, і розсіювання на міжзеренних межах [166].

Технологічні особливості отримання тонких плівок PbTe:Вi на підкладках із слюди представлено в пункті 3.1. а особливості вимірювання термоелектричних параметрів описано в пункті 2.5.

Розглянемо зміни у термоелектричних параметрах плівок PbTe:Вi n-типу провідності, отриманих осадженням у вакуумі пари на свіжі сколи



Таблиця 5.1. Термоелектричні властивості РbTe:Ві на підкладках із слюди.

B)

τ, c

провідності σ (а) рухливості носіїв струму µ (б) та термоелектричної потужності від тривалості осадження для плівок PbTe:Ві/слюда.

(0001)слюди-мусковіт при різній тривалості осадження. Bci основні термоелектричні характеристики для тонкоплівкових зразків на основі даного матеріалу наведено в таблиці 5.1. На основі цих даних встановлено їхній взаємозв'язок із структурними характеристиками.

На основі отриманих результатів слід відзначити наступні особливості. Легування бісмутом зумовлює активну донорну дію у плюмбум телуриді, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів, аж до 2·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> (табл.5.1). Це є значно більше ніж у чистому PbTe, оскільки у чистих плівках PbTe

вона, як правило, лежить у межах ( $10^{17}$ - $10^{18}$ ) см<sup>-3</sup> [97]. Відзначені факти можна пояснити зокрема наступними фізико-хімічнии процесами. Трьохвалентна домішка атома бісмуту (конфігурація валентних електронів 6s26p3), заміщуючи йони Pb<sup>2+</sup> у кристалічній гратці плюмбум телуриду Bi<sup>+</sup><sub>Pb</sub> віддає вільний від хімічного зв'язку електрон у зону провідності, що є причиною її донорної дії та великої концентрації носіїв, яку важко компенсувати акцепторним впливом кисню. Тому в загальному можна констатувати, що п-тип провідності і висока концентрація електронів в плівках зумовлена донорним впливом домішки вісмуту, яка заміщає атоми плюмбуму основної сполуки PbTe (Bi<sup>3+</sup> $\rightarrow$ Bi<sup>+</sup><sub>Pb</sub>). Крім того холлівська рухливість носіїв заряду тонких плівок, отриманих при малих часах осадження є більшою, ніж холлівська рухливість носіїв заряду в плівках, отриманих при великих часах осадження, (рис. 5.1, б) [145].

Якщо ж дослідити яким чином поводять себе питома електропровідність, рухливість носіїв заряду та термоелектрична потужність в залежності від структурних особливостей тонкої плівки, то тут проявляється досить цікава закономірність. Як ми бачимо із (рис.5.1), на початковому етапі осадження, спочатку спостерігається незначне зростання і їхні максимальні значення спостерігаються в плівках, що були отримані при часах осадження 300 с і 420 с (при цьому температура підкладки становила  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ С, а температура випарування T<sub>B</sub> = 700°C). Саме для цих плівок, при вивченні структурних характеристик було характерним те, що на їхній поверхні хоть і спостерігалися структури пірамідальної форми, що мали вже досить чіткі переважаючі орієнтаційні характеристики, але їхній розподіл за розмірами був ще досить вузьким і в якому ще не проявлялося чіткого бімодального характеру. Тобто іншими словами, плівки мали досить розвинену кристалічну будову, що характеризувалася однорідністю структур як за розмірами, так і за орієнтацією. В плівках при більшій тривалості осадження відбулося зменшення даних термоелектричних характеристик, а в структурних характеристиках проявився бімодальний розподіл за розмірами, зумовлений оствальдівським дозріванням.

Отже явище оствальдівського дозрівання негативно впливає на термоелектричні характеристики плівок даного матеріалу.

Залежності питомої провідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта Холла ( $R_n$ ) і рухливості ( $\mu$ ) носіїв струму структур PbTe:Ві різної товщини від часу витримки на повітрі представлено на рис. 5.2. Видно, що питома електропровідність  $\sigma$  тонких структур (0,08 – 0,64) мкм (рис. 5.2, а – криві 1-3) на два порядки вища ніж товстих (0,9 – 1,75) мкм (рис. 5.2, а – криві 4-7). При цьому з часом витримки провідність перших дещо зменшується, а других – практично не змінюється. Холлівська концентрація носіїв струму, навпаки, для тонких структур практично не змінюється, а для товстих дещо зменшується з часом (рис. 5.2,6). Рухливість носіїв при цьому для тонких структур на початкових етапах витримки більша ніж для товстих і дещо зменшується з часом (рис. 5.2, в).



Рис. 5.2. Залежність питомої провідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта Холла (б), рухливості носіїв струму  $\mu$  (в), коефіцієнт Зеебека S (д) від часу витримки на повітрі конденсатів PbTe:Bi/(0001) слюда-мусковіт різної товщини d, мкм: 1 – 0,08; 2 – 0,32; 3 – 0,64; 4 – 0,9; 5 – 1,08; 6 – 1,62; 7 – 1,75. [145]

Коефіціент Зеебека для більшості структур є сталим у часі, і для структур товщиною 320 нм досягає максимальних значень ~200 мкВ/К (рис. 5.2, г – крива 2). Витримка і відпал на повітрі легованих n-PbTe:Ві конденсатів суттєво не впливає на зміну концентрації носіїв і не веде до зміни типу провідності з n- на ртип.

Високі значення коефіціента Зеебека у поєднанні із значною електропровідністю і їх стабільність у часі роблять тонкоплівковий матеріал n-PbTe:Вi перспективним для використання у пристроях термоелектричного перетворення енергії.

#### 5.3. Вплив технології та структури на термоелектричні особливості в плівках PbTe:Ві на ситалі

Що стосується тонких плівок PbTe:Ві на підкладках із ситалу, весь комплекс термоелектричних властивостей наведено в таблиці 5.2, номери зразків яких відповідають технологічним параметрам в таблиці 3.2. В даному випадку представляється можливість проаналізувати залежність комплексу термоелектричних властивостей як від тривалості осадження (товщини), так і від температури підкладки та температури випарника.

Перш за все варто відмітити, що для даних технологічних умов отримані тонкі плівки характеризуються електронною провідністю із досить великою концентрацією носіїв заряду (10<sup>19</sup>-10<sup>20</sup>)см<sup>-3</sup>(табл. 5.2)

Товщинні залежності електричних параметрів тонких плівок зводяться до наступного. Питома електропровідність  $\sigma$  зі збільшенням товщини d (зменшенням 1/d) слабо зростає для всіх досліджуваних структур, вирощених при фіксованій температурі підкладки (рис. 5.3). Однак, при цьому із збільшенням температури осадження для всіх величин товщини конденсату електропровідність суттєво зростає (рис. 5.3). Концентрація носіїв заряду так само слабо залежить від товщини плівок, для температур вирощування 150, 200, 250 °C концентрації складають 2·10<sup>19</sup>, 4·10<sup>19</sup> 8·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> відповідно [144].

Таблиця 5.2. Термоелектричні характеристики тонких плівок PbTe:Bi, осаджених на підкладки із ситалу.

N⁰	d,	R <sub>H</sub> ,	σ,*	$n^*, 10^{19}$	μ,*	S, *	$S^2\sigma$ , *
ACM	HM	см <sup>3</sup> /Кл	$(OM^{-1} CM^{-1})$	см <sup>-3</sup>	см <sup>2</sup> /В*с	мкВ/К	мкВт/К <sup>2</sup> см
1	110	0,08	898	8,3	67,4	-225	45,8
2	220	0,10	584	6,5	56,0	-168	16,6
3	810	0,20	440	3,2	86,0	-280	34,7
4	110	3,49	6,58	0,2	23,0	-131	0,11
5	540	0,27	74,4	2,3	19,9	-140	1,45
6	1160	0,21	166	3,0	34,8	-117	2,30
7	65	0,23	82	1,9	35,0	-132	1,89
8	130	0,19	56,4	2,6	36,0	-156	2,65
9	710	0,31	120	3,8	42,0	-124	2,92
10	55	0,6	20,5	1,0	12,2	-330	2,24
11	110	0,41	110	1,5	44,9	-295	9,61
12	135	0,2	387	3,1	76,6	-278	30,0
13	160	0,23	259	4,0	40,1	-233	14,1
14	890	0,13	383	4,6	51,2	-118	5,43
15	1890	0,25	303	2,5	74,9	-116	4,13
16	140	0,26	113	2,1	74,0	-102	3,82
17	190	0,18	422	4,0	81,0	-145	5,62
18	1140	0,34	390	5,4	69,0	-93,0	4,70
19	215	0,16	690	3,9	109	-123	10,4
20	1400	0,18	648	5,5	72,9	-85,4	4,73
21	1750	0,11	974	5,6	107	-173	29,2
22	945	0,83	560	3,3	104	-253	35,8
23	1080	0,19	416	24	107	-191	15,1
24	1350	0,03	360	1,9	113	-229	19,0
				•			

Примітка: d — товщина;  $R_H$  — коефіцієнт Холла;  $\sigma^*$  — питома електропровідність; n\* і µ\* — концентрація і рухливість носіїв відповідно; S\* — коефіцієнт термо-ЕРС; S<sup>2</sup> $\sigma^*$  — термоелектрична потужність.

Товщинна залежність рухливості носіїв струму µ плівок PbTe:Bi (рис. 5.4) добре корелює із характером зміни розмірів нанокристалітів (рис. 3.8 - в), і також апроксимується степеневою залежністю, причому показники степенів практично співпадають. Це свідчить про реалізацію не тільки поверхневого



Рис. 5.3. Залежність питомої провідності від оберненої товщини для плівок отриманих при температурах підкладки  $T_{\Pi}$ , °C: 250 – лінія 1; 200 – лінія 2; 150 – лінія 3. Температура випарування  $T_{B} = 700$  °C





б)

Рис. 5.4. Залежність рухливості носіїв струму від товщини плівок отриманих при різних температурах підкладки: а) –  $150^{\circ}$ C; б) –  $200^{\circ}$ C; в) –  $250^{\circ}$ C. Температура випарника  $T_{\rm B} = 700^{\circ}$ C. Крива 1 – враховує вплив розсіювання на межах зерен, крива 2 – на поверхні, крива 3 – результуюча рухливість за формулою (5.4) [144].

механізму розсіювання, а і значний вплив на розсіювання міжкристалічних меж. Також слід відзначити значне зростання рухливості зі збільшенням температури осадження, що пов'язано з механізмами росту та більшою структурною досконалістю плівок отриманих при температурах підкладки 200-250 °C.

Для кімнатної температури згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності  $\sigma$  від оберненої товщини d<sup>-1</sup> конденсатів (рис. 5.3) середня довжина вільного пробігу  $\lambda$  носіїв струму, розрахована згідно моделі Тейлора (пункт 5.1, рівняння 5.5), для тонких плівок на основі PbTe:Bi складає приблизно 41нм для плівок, отриманих при T<sub>II</sub> = 150°C, 70 нм для плівок, отриманих при T<sub>II</sub> = 200°C та 91 нм для плівок, отриманих при T<sub>II</sub> = 250°C (рис. 5.3). Це пов'язано з більшою структурною досконалістю плівок отриманих при вищих температурах підкладки. Слід відмітити, що розрахована довжина вільного пробігу виявилася співмірною з розміром зерна у латеральному напрямку. Отже цей розмір визначає розсіювання на границях між фазами, для розрахунку складової рухливості приймемо  $\lambda$  = D. 3 метою визначення впливу на рухливість носіїв меж зерен у якості розміру зерна у формулі (5.2) можна використати і розмір у нормальному до поверхні напрямку h, тобто  $\lambda = h$ .

Розраховані значення рухливості для кожного механізму розсіювання окремо та сумарні наведено на (рис.5.4) [144]. Рухливість, пов'язана з поверхневим розсіюванням, (крива 2, рис. 5.4), на порядок менша за рухливість, що пов'язана з розсіюванням на границях зерен (крива 1, рис 5.4). Слід відзначити, що врахування впливу розсіювання носіїв заряду на поверхні і межах зерен добре описує експериментальні дані. При проходженні струму вздовж поверхні плівки вклад поверхневого розсіювання визначатиметься латеральними розмірами зерен, а міжзеренних меж – нормальними, а їх співвідношення визначатиметься характеристиками форми.

Тонкі плівки PbTe:Вi/ситал за всіх технологічних факторів вирощування ( $T_B$ ,  $T_{\Pi}$ ,  $\tau$ ) характеризується п-типом провідності із значною концентрацією електронів, яка сягає  $n=(4-7)\cdot10^{19}$ см<sup>-3</sup> (табл.5.2; рис.5.5,6; 5.6,6; 5.7,6 – криві •). Маючи на увазі, що атоми бісмуту у плюмбум телуриді проявляють амфотерні властивості, які зумовлені тим, що заміщуючи плюмбум у катіонній підградці ( $B^{3+} \rightarrow Bi^+_{Pb}$ ) вони є донорами, а в аніонній ( $B^{3-} \rightarrow Bi^-_{Te}$ ) – акцепторами, можна стверджувати про те, що домінує перший механізм легування.

Останнє, у певній мірі, зумовлює досить високе, як для плівок, значення





Рис.5.5. Залежність питомої електропровідності (.), σ та коефіцієнта Холла  $R_{h}$ (▲) (a), концентрації n (■) та рухливості µ (▲) (б), термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$ (•) та коефіцієнта Заєбека S (•) (в) PbTe:Bi/ситал плівках від часу осадження ( $T_B = 700^{\circ}C$ ,  $T_{\Pi} = 200^{\circ}C$ ).

питомої електропровідності (табл.5.2; рис.5.5,а; 5.6,а; 5.7,а – криві •). Слід зауважити, що зміна технологічних факторів процесу осадження конденсату по різному впливає на питому електропровідність. Так, зокрема, якщо підвищення температури випарування в межах T<sub>B</sub> = (650-750) °C за сталих температури підкладки  $T_{\Pi}$  і часу осадження т зумовлює її спадання від 820  $Om^{-1}cm^{-1}$  до 330  $Om^{-1}$ <sup>1</sup>см<sup>-1</sup> (рис.5.6,а – крива •), то при рості температури підкладки  $T_{\Pi} = (150-250)$  °С, за сталих  $T_B$  і  $\tau$  вона зростає  $\sigma = (80-650)$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> (рис.5.7,а – крива •). Збільшення часу осадження т = (3-250) с зумовлює дещо складніший характер зміни о, хоча слід відзначити її зростання із тенденцією до насичення (рис.6,а – крива •) на початкових етапах осадження, а при часах осадження більших за 60с питома електропровідність зменшується. Така зміна електропровідності корелює із зміною структурних характеристик, коли при часах більших за 60с в розподілі розмірами поверхневих структур проявляється бімодальних характер, за зумовлений настанням стадії оствальдівського дозрівання.





Рис.5.6. Залежність питомої електропровідності σ (•), та коефіцієнта Холла  $R_h$ (▲) (a), концентрації n (•) та рухливості µ (•) (б), термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$ (•) та коефіцієнта Заєбека S (•) (в) тонких плівок РbTe:Вi/ситал віл температури випарування ( $\tau = 60$  с,  $T_{\Pi} = 200^{\circ}C)$  [147].

Звертає на себе увагу той факт, що поведінка питомої електропровідності від  $T_B$ ,  $T_{\Pi}$  і  $\tau$  повністю адекватна до зміни холлівської концентрації носіїв п (рис.5.5,6; 5.6,6; 5.7,6 – криві •), які експериментально визначаються незалежно. Холлівські рухливості носіїв струму  $\mu$  за значеннями зростають як при підвищенні  $T_B$ ,  $T_{\Pi}$  (рис.5.6,6; 5.7,6 – криві •), так і збільшенні часу осадження  $\tau$  (рис.5.5,6 – крива •). Коефіцієнт термо-ЕРС конденсатів PbTe:Bi/ситал в залежності від технологічних факторів процесу вирощування змінюється в інтервалі від S = -140 мкB/K до S = -330 мкB/K (рис.6,в; 7,в; 8,в – криві •). Найбільші значення коефіцієнт термо-ЕРС має при  $T_B=700^{\circ}$ С,  $T_{\Pi}=200^{\circ}$ С та часів осадження  $\tau \approx (3-5)c$  (рис.5.5,в – крива •); табл.5.2) [147]. Ефективність матеріалу до термоелектричного перетворення теплової енергії у значній мірі визначається питомою термоелектричною потужністю S<sup>2</sup>σ.







Рис.5.7. Залежність питомої електропровідності σ (•), та коефіцієнта Холла  $R_{h}$ (▲) (a). концентрації n (•) та рухливості µ (•) (б), термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$ (•) та коефіцієнта Заєбека S (•) (в) тонких плівок PbTe:Bi/ситал від температури осадження ( $T_B = 700$  °C,  $\tau = 60$  c).

У нашому випадку, для плівок PbTe:Вi/ситал величина S<sup>2</sup> $\sigma$  складним чином залежить від умов формування конденсату (рис.5.5,в; 5.6,в; 5.7,в – криві •). Найбільші значення S<sup>2</sup> $\sigma \approx 45,8$  мкВт/К<sup>2</sup>см мають плівки, вирощені за умов T<sub>B</sub>=650°C, T<sub>П</sub>=200°C і  $\tau$ =15с (рис.5.6,в – крива •) що відповідає товщині d = 110 нм (табл.5.2) [147].

Встановлені особливості зміни термоелектричних параметрів парофазних структур зумовлені як особливостями процесів випаровування наважки і конденсацією пари, так і структурною завершеністю плівок. Так, зокрема, спостережувана тенденція до зменшення концентрації носіїв на пізніх етапах осадження (рис.5.5,6 – крива •) чи із підвищенням  $T_B$  (рис.5.6,6 – крива •) зумовлені збідненням наважки на металічну компоненту Pb(Bi). Зростання ж концентрації електронів із підвищенням  $T_{\Pi}$  (рис.5.7,6 – крива •) – десорбцією з поверхні конденсату халькогену Те. Збільшення ж величини рухливості носіїв µ за умови зростання всіх технологічних факторів  $T_B$ ,  $T_{\Pi}$ ,  $\tau$  (рис.5.5,6; 5.6,6; 5.7,6 –

криві ▲) зумовлені покращенням структурної завершеності конденсатів (табл.3.2, табл.5.2).

## 5.4. Вплив технології та структури на термоелектричні особливості та механізми розсіювання в плівках PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Тонкі плівки РbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> отримували за допомогою методу відкритого випарування у вакуумі на підкладках із ситалу, які піддавалися попередній хімічній очистці. В якості наважки використовувався наперед синтезований твердий розчин PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Вміст Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> варіювався в межах (1-5) мол.%. Температура випарування складала  $T_B = 700^{\circ}$ C, а температура осадження (підкладок) –  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C відповідно. Товщину отриманого конденсату задавали часом осадження в межах  $\tau = (15-75)$  с. Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омічних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл [150].

Таблиця 5.3. Основні термоелектричні характеристики тонких плівок PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, осаджених на підкладки із ситалу. Температура випарування  $T_B = 700^{\circ}$ C, температура осадження  $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C.

N⁰	Матеріал	σ,	R <sub>H</sub> ,	n,	μ,	S,	$S^2\sigma$ ,
зразка	Watepian	Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	см <sup>3</sup> /Кл	см <sup>-3</sup>	см <sup>2</sup> /Вс	мкВ/К	мкВт/К <sup>2</sup> см
4	$PbTe + 5\% Bi_2Te_3$	59	41,7	$5,5 \cdot 10^{19}$	7	-146	1,2
5	$PbTe + 5\% Bi_2Te_3$	124	5,7	$1,1\cdot 10^{20}$	7	-123	1,9
6	$PbTe + 5\% Bi_2Te_3$	203	0,2	$4,2\cdot 10^{19}$	30	-173	6,1
7	$PbTe + 5\% Bi_2Te_3$	203	0,1	$1,1.10^{18}$	1169	-150	4,6
8	$PbTe + 5\% Bi_2Te_3$	43	0,1	$1,5 \cdot 10^{17}$	1794	-137	0,8
13	$PbTe + 3\% Bi_2Te_3$	253	0	$2,7\cdot 10^{20}$	6	-68	1,2
14	$PbTe + 3\% Bi_2Te_3$	245	0,1	$1,2\cdot 10^{20}$	12	-72	1,3
15	$PbTe + 3\% Bi_2Te_3$	303	0,1	$1,2\cdot 10^{20}$	15	-113	3,8
16	$PbTe + 3\% Bi_2Te_3$	4	0,4	$1,6\cdot 10^{19}$	2	-472	0,9
21	PbTe + 1% $Bi_2Te_3$	211	0,5	$1,2\cdot 10^{19}$	114	-275	15,9
22	PbTe + 1% $Bi_2Te_3$	178	1.2	$5,1.10^{18}$	220	-318	18,0
23	PbTe + 1% $Bi_2Te_3$	149	1,6	$3,8 \cdot 10^{18}$	244	-387	22,4
24	PbTe + 1% $Bi_2Te_3$	139	1,7	$3,7\cdot10^{18}$	234	-409	23,2

Для кімнатних температур, згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини (1/d) конденсатів (рис. 5.8), визначена середня довжина вільного пробігу носіїв струму складає  $\lambda = 0,351$  мкм. Звернемо увагу на характер залежності питомої електропровідності при зменшенні товщини конденсату, яка спадає (рис. 5.8). Такий характер провідності зумовлений впливом дифузного розсіювання носіїв на поверхні, яке має значний вплив в області малих товщин. Це також підтверджують експериментальні та розрахункові залежності рухливості носіїв від товщини (рис. 5.9). На основі аналізу результатів досліджень можна стверджувати, що основний внесок у результуючу рухливість ( $\mu$ ) вносить



Рис. 5.8. Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини (1/d) для плівок РbTе–(3 мол.%)Ві<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $\sigma_0$ = 326 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>,  $\lambda$ =0,351 мкм).

Рис. 5.9. Залежність рухливості носіїв струму ( $\mu$ ) від товщини (d) для свіжовирощених плівок PbTe- (3 мол.%)Ві<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Криві 1 – рухливість носіїв при врахуванні розсіювання на поверхні ( $\mu_{\pi}$ ); 2 – рухливість носіїв, що враховує розсіювання на межах зерен ( $\mu_3$ ); 3 – сумарна рухливість ( $\mu$ ) згідно (1), • – експеримент.

Рис. 5.10. Залежності питомої електропровідності (σ-1), концентрації носіїв струму (n - 2) та коефіцієнта Зеєбека (S - 3) від товщини плівок PbTe-(3 мол.%)Ві<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца. дифузне розсіювання на поверхні ( $\mu_{n}$ ) (рис. 5.9, – криві 1,3). Це слідує із того, що розрахункова крива ( $\mu_{n}$ ) добре співпадає із експериментом (рис. 5.9).

Введення  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  зумовлює активну донорну дію у телуриді свинцю, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до ~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> (табл. 5.3). Маючи на увазі, що вісмут у РbTе може проявляти амфотерні властивості, які виявляються у тому, що заміщуючи свинець у катіонній підгратці ( $\text{Bi}^{3+} \otimes \text{Bi}_{Pb}^+$ ) він є донором, а аніонній ( $\text{Bi}^{3-} \otimes \text{Bi}_{Te}^-$ ) – акцептором, можна стверджувати про те, що у нашому випадку домінує перший механізм легування.

Із (рис.5.10 — крива 1) видно,що зі збільшенням товщини плівки d, незалежно від складу, провідність суттєво зростає з виходом на насичення при  $d \approx 1$  мкм. Схожу поведінку має холлівська концентрація носіїв струму (рис.5.10 крива 2.): зі зростанням товщини плівок концентрація носіїв збільшується в декілька разів. Зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією кисню, який зв'язує частину електронів провідності. Однак, завдяки високим початковим значенням концентрації електронів, незважаючи на вплив кисню всі зразки залишаються n-типу провідності.

Для оцінки провідності приповерхневого шару у плівках аналіз електричних властивостей доцільно використати двошарову модель Петріца [110]. Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, наведені в (табл 5.4). Розраховані криві задовільно описують експериментально отримані результати (рис. 5.10) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів d<sub>s</sub>,  $\sigma_s$ , R<sub>s</sub>, n<sub>s</sub>,  $\mu_s$  (табл.5.4). Видно, що концентрація електронів приповерхневого шару n<sub>s</sub> приблизно на порядок менша за об'ємну для всіх зразків незалежно від складу. Це пов'язано з процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів. Коефіцієнт Зеебека значно зростає до значеь ~ 480 мкВ/К зі зменшенням товщини плівки (рис. 5.10 – крива 3), що може бути пов'язане із пониженням концентрації основних носіїв заряду спричиненої впливом кисню. Для товстих плівок (d > 700 нм) він практично не залежить від товщини.

Таблиця 5.4 Значення електричних параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок PbTe–(3 мол.%)Ві<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

0,15
12
350
-0,41
-0,04
1,56 10 <sup>19</sup>
$1,64\ 10^{20}$
4,8
13,3
-600
-90

Отже, причиною того, що електропровідність приповерхневих шарів є набагато меншою ніж в об'ємі є вплив двох факторів: зменшенню концентрації основних носіїв під впливом кисню та дифузному розсіюванню їх поверхнею плівки. Значні величини приповерхневого коефіцієнта  $S_s$  (табл.5.4) зумовлена процесами дроселювання носіїв струму на потенціальних бар'єрах міжзеренних меж.

Оскільки вісмут у РbTe може проявляти амфотерні властивості, які проявляються у тому, що заміщуючи плюмбум у катіонній підгратці він є донором, а аніонній – акцептором, в нас домінує перший механізм легування, що зумовлює достатньо високе, як для плівок, значення питомої електропровідності, яка досягає значень біля (200-300) Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> і значними концентраціями основних носіїв ~ 5,5·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> (табл. 5.3) (рис.5.11–а,•). При чому, в результаті збільшення тривалості осадження  $\tau = (15-75)$  с, спостерігається збільшення значення питомої електропровідності о від 139 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> до 211 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> (рис.5.11–а,•) для конденсату PbTe–1мол.%Ві<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Така поведінка питомої електропровідності від часу  $\tau$  є цілком закономірною, оскільки відбувається аналогічне збільшення холлівської концентрації носіїв струму п (рис.5.11–б,•), які експериментально визначаються незалежно.







Рис.5.11. Залежність питомої електропровідності σ (•), коефіцієнта Холла R<sub>h</sub> (•) (а), концентрації п (•) і носіїв рухливості (▲) μ (б), термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (•) та коефіцієнта Заєбека S (▲) (B) парофазних конденсатів PbTe-1мол.%Ві2Те3 на підкладках із ситалу від часу осадження  $\tau$ , c;  $T_B = 700^{\circ}$ C,  $T_{\Pi} = 200^{\circ}C.$ 

Встановлена особливість збільшення концентрації при збільшенні тривалості осадження пояснюється тим, що за даних умов десорбція з поверхні конденсату халькогену Те перевищує десорбцію металічної компоненти. Коефіцієнт Холла R<sub>h</sub> при збільшені часу має спадний характер (рис.5.11–а,▲).

Що стосується холлівської рухливості носіїв струму  $\mu$ , то для PbTe– 1мол.%Вi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при збільшенні часу осадження  $\tau = (15-75)$  с вона зменшується (рис.5.11–б,•). Але якщо подивитися на її залежність від часу для 3- та 5мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (табл.5.3), то бачимо, що якщо для 3мол.%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> рухливість має максимальне значення в середньому інтервалі часів осадження, то для 5мол.%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> вона зростає у всьому інтервалі  $\tau = (15-75)$  с.

Слід відмітити також те, що тонкоплівковий конденсат  $PbTe-Bi_2Te_3$ характеризується п-типом провідності. Коефіцієнт термо-ЕРС конденсатів  $PbTe-Bi_2Te_3$  на ситалі в залежності від тривалості осадження та фазового складу змінюється в інтервалі від S = -68 мкB/K до S = -472 мкB/K (табл.5.3). Зокрема для РbTe–1мол.%Вi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> він характеризується досить великими значеннями S = ((-409) – (-275)) мкВ/К і має спадний характер на всьому інтервалі збільшення тривалості осадження (рис.5.11–в,▲).

Ефективність матеріалу до термоелектричного перетворення теплової енергії у значній мірі визначається питомою термоелектричною потужністю  $S^2\sigma$ . У нашому випадку, для плівок PbTe–1мол.%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі величина  $S^2\sigma$  зменшується при збільшенні тривалості осадження (рис.5.11–в,•), а для більшого процентного вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> вона має дещо складний характер (табл.5.3).

*Слюда.* Плівки PbTe -  $Bi_2Te_3$  на підкладках із слюди також характеризуються, достатньо високим, як для плівок, значенням питомої електропровідності, максимальне значення якої становить 1300 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для плівок PbTe+3%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при тривалості осадження 60 с. Характерним є те, що для всіх відсоткових вмістів спочатку спостерігається тенденція до зростання

N⁰	Матеріал	σ*,	n*,	μ*,	<b>S</b> *,	$S^2\sigma^*$ ,	
зразка	Матеріал	Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	см <sup>-3</sup>	$c M^2/B \cdot c$	мкВ/К	мкВт/К <sup>2</sup> см	
1	$PbTe + 5\%Bi_2Te_3$	464	$5,6\cdot 10^{19}$	52	-40	0,7	
2	$PbTe + 5\%Bi_2Te_3$	735	$3,2\cdot10^{19}$	143	-65	3,1	
3	$PbTe + 5\%Bi_2Te_3$	381	$1,7\cdot 10^{18}$	1386	-89	3,0	
9	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	76	$3,6\cdot 10^{19}$	13	-98	0,7	
10	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	1300	$4,2.10^{20}$	19	-114	16,8	
11	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	661	$1,6\cdot 10^{20}$	25	-98	6,3	
12	$PbTe + 3\%Bi_2Te_3$	105	$5,6.10^{19}$	11	-239	5,9	
17	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	13	$1,9.10^{18}$	44	-390	2,0	
18	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	31	$2,6\cdot 10^{18}$	73	-480	7,2	
19	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	200	$2,0.10^{18}$	630	-625	78,1	
20	$PbTe + 1\%Bi_2Te_3$	95	$9,1\cdot 10^{17}$	640	-740	51,4	
Примітка: $\sigma^*$ – питома електропровідність; n* і µ* – концентрація і							
рухливість носіїв відповідно; $S^*$ – коефіцієнт термо-ЕРС; $S^2 \sigma^*$ –							
термое	лектрична потужні	сть.					
				i(15, 20)	o uu (15 6		

Таблиця 5.5. Термоелектричні параметри парофазних структур PbTe - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на підкладках із слюди при технологічних факторах згідно таблиці 3.3.

питомої електропровідності в часовому інтервалі (15-30) с чи (15-60) с, після чого відбувається її зменшення. Наприклад, в результаті збільшення тривалості осадження  $\tau = (15-30)$  с, спостерігається збільшення значення питомої електропровідності  $\sigma$  від 95 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> до 200 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> (рис.5.12–а, •) для плівок PbTe+1мол.%Вi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. З однієї сторони така поведінка питомої електропровідності від часу  $\tau$  є цілком закономірною, оскільки відбуваються аналогічні зміни холлівської концентрації носіїв струму п (рис.5.12–б, •), які експериментально визначаються незалежно. З іншої сторони, в цьому часовому інтервалі відбуваються кардинальні зміни в розподілі поверхневих структур за розмірами внаслідок появи оствальдівського дозрівання. Коефіцієнт Холла R<sub>h</sub> при збільшені часу має спадний характер (рис.5.12–а, •).

Що стосується холлівської рухливості носіїв струму  $\mu$ , то для PbTe–1мол.%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при збільшенні часу осадження  $\tau = (15-75)$  с вона зменшується



(рис.5.12–б,  $\blacktriangle$ ). Слід відмітити також те, що тонкоплівковий конденсат PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> характеризується п-типом провідності. Коефіцієнт термо-EPC конденсатів PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді в залежності від тривалості осадження та фазового складу змінюється в інтервалі від S = -40 мкB/K до S = -740 мкB/K (табл.5.3). Зокрема для

РbTe-1мол.%Вi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> він характеризується досить великими значеннями S = ((-390) – (-740)) мкВ/К і має спадний характер на всьому інтервалі збільшення тривалості осадження (рис.5.12–в,▲).

Ефективність матеріалу до термоелектричного перетворення теплової енергії у значній мірі визначається питомою термоелектричною потужністю S<sup>2</sup>σ. У нашому випадку, для плівок PbTe–1мол.%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді величина S<sup>2</sup>σ зменшується при збільшенні тривалості осадження (рис.5.12–в, •).

У цілому, високі значення провідності, коефіцієнта Зеєбека плівок на основі твердих розчинів PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> дозволяють отримати ефективний матеріал n-типу провідності який є перспективним для побудови плівкових мікромодулів для термоелектричного перетворення енергії.

## 5.5. Вплив технології та структури на термоелектричні властивості тонких плівок PbTe:Sb

Тонкі плівки осаджувалися на підкладки із слюди методом гарячої стінки випаровуванням у вакуумі сполуки PbTe:Sb зі вмістом 0,25 ат.% Sb.

Таблиця 5.6. Термоелектричні параметри плівок PbTe:Sb/слюда при технологічних факторах згідно таблиці 3.4.

N⁰	σ,	n,	μ,	S,	$S^2\sigma$ ,
зразка	$Om^{-1}cm^{-1}$	$cm^{-3}$ , $x10^{19}$	см <sup>2</sup> /Вс	мкВ/К	мкВт/К <sup>2</sup> см
26	20	19	8	66,6	0,7
27	245	0,8	15	195	1,1
28	190	1,9	18	154	4,4
29	894	15	38	154	22
30	71	2,6	63	195	3,1
31	10	0,12	53	158	0,4
34	20	4,9	51	125	0,3
35	16	1,5	48	183	0,6

Температура випаровування при напиленні становила  $T_B = 700$ °С, а температуру підкладки змінювали в межах  $T_{\Pi} = (150-250)$  °С. Товщину конденсату задавали часом осадження пари  $\tau$  від 15 до 300 с. Основні термоелектричні параметри плівок PbTe:Sb/слюда наведено в таблиці 5.6. Аналіз даних результатів вказує на акцепторну легуючу дію атомів стибію, які формують матеріал p-типу провідності із досить високою концентрацією носіїв струму (10<sup>18</sup>-

10<sup>20</sup>) см<sup>-3</sup>. Така поведінка концентрації електронів пов'язана із характером дефектної підсистеми кристалічної структури – видом точкових дефектів та їх зарядовим станом. Той факт, що стибій може займати як позиції плюмбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe, можна описати диспропорціонуванням його зарядового стану.

Що стосується холлівської рухливості носіїв струму µ, то при збільшенні тривалості осадження до 50-60 с вона зростає, після чого спостерігається її зменшення при більшій тривалості осадження (табл. 5.6). Аналогічна тенденція є характерною і для питомої електропровідності та термоелектричної потужності. Варто відмітити, що при вивченні структурних характеристик, саме в цих інтервалах часів було характерним те, що на їхній поверхні хоть і спостерігалися структури пірамідальної форми, що мали вже досить чіткі переважаючі орієнтаційні характеристики, але їхній розподіл за розмірами був ще досить вузьким і в якому ще не проявлялося чіткого бімодального характеру. Тобто іншими словами, плівки мали досить розвинену кристалічну будову, що характеризувалася однорідністю структур як за розмірами, так і за орієнтацією. В плівках при більшій тривалості осадження відбулося зменшення даних термоелектричних характеристик, а в структурних характеристиках проявився бімодальний розподіл за розмірами, зумовлений оствальдівським дозріванням. Отже явище оствальдівського дозрівання негативно впливає на термоелектричні характеристики плівок даного матеріалу.

Що стосується плівок PbTe:Sb, отриманих на ситалі, то вони характеризуються поганими термоелектричними властивостями, із максимальним значенням термоелектричної потужності всього 5,1 мкВт/К<sup>2</sup>см.

#### 5.6. Оптимальні умови, що забезпечують найвищу термоелектричну потужність в плівках на основі плюмбум телуриду

Ефективне перетворення теплової енергії в електричну забезпечується високими термоелектричними властивостями тонких плівок. Ключовими властивостями являються висока електропровідність σ., наявність високих значень коефіцієнта Зеєбека, та низька теплопровідність [168]. Ефективність

використання напівпровідникових матеріалів в термоелектричних цілях визначається безрозмірною характеристикою матеріалу – термоелектричною добротністю *ZT*:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\chi} \tag{5.9}$$

де *S*– коефіцієнт термо-ЕРС (коефіцієнт Зеєбека),  $\sigma$  - електропровідність,  $\chi$  – теплопровідність, *T* – середня температура між гарячою і холодною стороною термоелектричного перетворювача.

Характеристики *S*,  $\sigma$  і  $\chi$  є взаємопов'язаними. Це призводить до суттєвих проблем при спробі збільшити значення ZT. А великі значення добротності ZT матеріалу є умовою його кращого комерційного використання. Тому, важливим завданням отримання високого показника термоелектричної добротності є одночасне збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності ( $S^{2}\sigma$ ) та зниження теплопровідності ( $\chi$ ) або покращення одного з двох параметрів без впливу на інший. Сучасна наукова тенденція направлена саме на створення наноструктурованих термоелектричних матеріалів, оскільки за рахунок структурних особливостей тонких плівок можна змінювати термоелектричну добротність [169].

Що стосується теплопровідності, то враховуючи те, що плюмбум телурид є вузькозонним напівпровідником, загальна теплопровідність для нього визначається як [170]:

$$\chi = \chi_{\rm rp} + \chi_{\rm en} \tag{5.10}$$

напівпровідників вклад граткової теплопровідності в Для загальну теплопровідність є визначальним і значно суттєвішим від електронної теплопровідності. Граткова теплопровідність масивних матеріалів i тонкоплівкових матеріалів зокрема, значним чином залежить від наявності дефектів. структурної неоднорідності та орієнтаційних особливостей кристалографічних форм.

Електронна складова визначалася на основі закону Відемана-Франца:

$$\chi_{\rm en} = L\sigma T \tag{5.11}$$

де L – число Лоренца (для невироджених напівпровідників воно визначається із виразу  $L = (r + 2)(k/e)^2$  (r – параметр розсіювання – показник степеня у залежності довжини вільного пробігу від енергії, k– стала Больцмана, e – заряд електрона,  $\sigma$ – коефіцієнт електропровідності, T – абсолютна температура [172].

Для визначення граткової теплопровідності найкращим методом розрахунку завдяки високим значення термо-ЕРС у системах Pb-Bi-Te та Pb-Sn-Te є напівемпіричний вираз [171]:

$$\chi_{\rm rp} = \frac{2k\chi_{\rm en}}{Se-2k} \tag{5.12}$$

Проте, враховуючи той факт, що товщина тонких плівок, і відповідно їхній об'єм є значно меншим ніж об'єм підкладок, на яких вони отримувалися, то теплопровідність тонкої плівки визначається в основному теплопровідністю підкладки. В нашому випадку в якості підкладок використано слюду-мусковіт, теплопровідність якої складає  $\chi = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Bt/(см·K) та підкладка із ситалу, теплопровідність якої  $\chi = 2,1$  Bt/(м·K)

Оскільки при визначенні термоелектричної добротності визначальним є значення термоелектричної потужності, в даній роботі з'ясовано оптимальні технологічні умови, що дозволяють отримати найбільші показники термоелектричної потужності для кожного виду матеріалу тонкої плівки.

Таблиця 5.7. Технологічні умови та структурні характеристики, що забезпечують найвищі показники термоелектричної потужності *S*<sup>2</sup>σ.

Матеріал	Під-ка	Технологічні параметри	d, нм	h <sub>с</sub> , нм	D <sub>с</sub> , нм	$S^2 \sigma$
PhT <sub>e</sub> ·Bi	слюда	$T_{\rm B} = 700^{\circ}$ C, $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C, $\tau = 480$ c	470	17	48	46
I UIC.DI	ситал	$T_{\rm B} = 650^{\circ}$ C, $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C, $\tau = 15 \text{ c}$	110	7	28	45,8
PbTe+Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	слюда	$T_{\rm B} = 700^{\circ}$ C, $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C, $\tau = 30$ c	270	7	29	76,8
	ситал	$T_{\rm B} = 700^{\circ}$ C, $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C, $\tau = 15 \text{ c}$	405	10	32	23,2
DhTaiSh	слюда	$T_{\rm B} = 700^{\circ}$ C, $T_{\Pi} = 200^{\circ}$ C, $\tau = 50$ c	120	7	31	22
1016.50	ситал	$T_{\rm B} = 700^{\circ}$ C, $T_{\Pi} = 150^{\circ}$ C, $\tau = 60$ c	70	6	22	5,1

У (табл.5.7) наведено оптимальні технологічні умови та структурні характеристики, що забезпечують найвищі показники термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  для кожного з видів матеріалу. Так, для PbTe:Bi на слюді найвищі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma = 46$  мкBt/K<sup>2</sup>см забезпечуються технологічними умовами – T<sub>B</sub> = 700°C, T<sub>II</sub> = 200°C,  $\tau = 480$  с, при яких товщина плівки становить 470 нм, середня висота наноструктур на поверхні становить h<sub>c</sub> = 17 нм, а середній діаметр D<sub>c</sub> = 48 нм.

Для PbTe:Вi на ситалi найвищi значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma = 45,8$  мкBт/K<sup>2</sup>см забезпечуються технологічними умовами – T<sub>B</sub> = 650°C, T<sub>П</sub> = 200°C,  $\tau = 15$  с, при яких товщина плівки становить 110 нм, середня висота наноструктур на поверхні становить h<sub>c</sub> = 7 нм, а середній діаметр D<sub>c</sub> = 28 нм.

Для PbTe+Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді найвищі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma = 76,8 \text{ мкBt/K}^2 \text{см}$  забезпечуються матеріалом PbTe+1%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, технологічними умовами – T<sub>B</sub> = 700°C, T<sub>II</sub> = 200°C,  $\tau = 30$  с, при яких товщина плівки становить 270 нм, середня висота структур на поверхні h<sub>c</sub> = 7 нм, а середній діаметр D<sub>c</sub> = 29 нм.

Для PbTe+Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі найвищі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma = 23,2$  мкBt/K<sup>2</sup>см забезпечуються матеріалом PbTe+1%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, технологічними умовами – T<sub>B</sub> = 700°C, T<sub>П</sub> = 200°C,  $\tau = 15$  с, при яких товщина плівки становить 405 нм, середня висота структур на поверхні h<sub>c</sub> = 10 нм, а середній діаметр D<sub>c</sub> = 32 нм.

Для PbTe:Sb на слюді найвищі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma = 22 \text{ мкBt/K}^2 \text{см}$  забезпечуються технологічними умовами — T<sub>B</sub> = 700°C, T<sub>II</sub> = 200°C,  $\tau = 50 \text{ с}$ , при яких товщина плівки становить 120 нм, середня висота наноструктур на поверхні становить h<sub>c</sub> = 7 нм, а середній діаметр D<sub>c</sub> = 31 нм.

Для PbTe:Sb на ситалі найвищі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma = 22 \text{ мкBt/K}^2 \text{см}$  забезпечуються технологічними умовами — T<sub>B</sub> = 700°C, T<sub>П</sub> = 150°C,  $\tau = 60 \text{ c}$ , при яких товщина плівки становить 70 нм, середня висота наноструктур на поверхні становить h<sub>c</sub> = 6 нм, а середній діаметр D<sub>c</sub> = 22 нм.

Якщо більш детально проаналізувати таблицю і узагальними всі дані, то можна побачити цікаву закономірність. Так, зокрема, плівки, отримані на підкладках із слюди, характеризуються вищими показниками термоелектричної
потужності  $S^2 \sigma$  ніж плівки, отримані на ситалі. Відмітимо що зародження плівок на слюді має інший механізм ніж на ситалі. На слюді реалізується механізм Странскі-Кристанова. Вивчивши орієнтаційні особливості, в даній роботі було відмічено, що підкладка із ситалу не задає певної орієнтації нанокластерам тонкої плівки, на відміну від підкладки із слюди.

Найвищі значення термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  є характерними для плівок із невеликою товщиною (в більшості випадків ~ 100 нм, але не більше ніж 500 нм), отриманих при відносно малій тривалості осадження. Структурною особливістю, що забезпечує високі показники термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  в тонких плівках є мале значення фактора форми, при якому середні висоти поверхневих нанокластерів не перевищують 10 нм, а їхні середні діаметри 30 нм.

Найбільшою термоелектричною потужністю ( $S^2 \sigma = 76,8$  мкВт/ $K^2$ см) серед всіх досліджуваних тонких плівок, отриманих при різноманітних технологічних параметрах характеризується плівка PbTe+1%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, на слюді, отримана при температурі випарування T<sub>B</sub> = 700°C, температурі підкладки T<sub>II</sub> = 200°C та тривалості осадження  $\tau = 30$  с, при яких товщина плівки становить 270 нм, середня висота наноструктур на поверхні h<sub>c</sub> = 7 нм, а середній діаметр D<sub>c</sub> = 29 нм.

У цьому розділі розглянуто основні термоелектричні характеристики тонкоплівкових матеріалів PbTe:Bi, PbTe-Bi2Te3 і PbTe:Sb на підкладках із слюди та ситалу та встановлено взаємозв'язок між структурними характеристиками плівок та їхніми термоелектричними властивостями. Виявлено, що збільшення чи максимальні значення термоелектричної потужності спостерігається при малих та середніх часах осадження, коли розподіл за розмірами нанооб'єктів на поверхні є ще достатньо вузьким, і в ньому не проявляється бімодальний характер, спричинений оствальдівським дозріванням, яке призводить до появи в плівці структурних «гігантів», що деградацію окремих викликає структурної досконалості плівок і відповідно до погіршення термоелектричних характеристик.

## Література до розділу:

97, 104, 144, 145, 147, 150, 162-172

145

### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Уперше за допомогою методу водорозділу при аналізі АСМ-зображень здійснено статистичний розрахунок розмірів нанокластерів на поверхні тонких плівок, в результаті чого встановлено, що гістограми розподілу нанооб'єктів за розмірами мають асиметричний характер, а значення середніх висот  $h_c$  та діаметрів  $D_c$  поверхневих наноструктур ростуть пропорційно  $\tau^{\frac{1}{2}}$ , де  $\tau$  – тривалість осадження. Дана особливість росту є відтворюваною і для інших матеріалів, зокрема й для плівок CdTe.

2. Показано, що тип підкладки впливає на механізм зародження плівок. Підкладки із слюди зумовлюють зародження тонких плівок на основі PbTe за механізмом Странскі-Кристанова, а підкладки із ситалу сприяють зародженню за механізмом Вольмера-Вебера, які в подальшому визначають структурні особливості плівок.

3. Відповідно до теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера уперше показано, що для тонких плівок на основі PbTe спостерігається одночасна реалізація двох процесів росту – дифузійного та вагнерівського. При чому на початкових етапах осадження дифузійний процес росту є домінуючим, і він в основному відповідає за латеральний ріст наноструктур на поверхні. На пізніх етапах осадження домінуючим процесом росту стає вагнерівський, який відповідає за ріст наноструктур в нормальному до підкладки напрямку. Це положення підтверджується відповідною зміною фактора форми нанокластерів.

4. Уперше, на основі загально статистичного (і з обробкою окремих об'єктів) аналізу усереднених азимутальних та полярних кутів нанокристалітів методами дискретного перетворення Фур'є та використанням автокореляційної функції вперше для плівок PbTe встановлено домінування фігур, симетричних відносно осей 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків. Визначено, що підкладка із ситалу не задає певної орієнтації нанокристалітам, на відміну від підкладки із слюди, а на поверхні зразків виникають об'єкти, утворені в основному площинами куба і ромбічного додекаедра та їх поєднаннями.

146

5. Виявлено що найбільші значення термоелектричної потужності є характерними на початкових етапах осадження, коли розподіл за розмірами нанооб'єктів на поверхні є ще достатньо вузьким, і в ньому не проявляється бімодальний характер, спричинений оствальдівським дозріванням, яке призводить до появи в плівці окремих структурних «гігантів», що викликає деградацію структурної досконалості плівок і відповідно до погіршення термоелектричних характеристик.

6. З'ясовано оптимальні технологічні умови, що дозволяють отримати найбільші показники термоелектричної потужності. Зокрема показано, що плівки на слюді характеризуються вищими показниками термоелектричної потужності  $S^2 \sigma$  ніж плівки на ситалі. Структурними особливостями, що забезпечують високі показники термоелектричної потужності є невелика товщина та мале значення фактора форми, при якому середні висоти поверхневих нанокластерів не перевищують 10 нм, а їхні середні діаметри становлять порядка 30 нм.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 384 с
- Фреик Д.М., Галущак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Изд-во Львовского университета, 1988. 152 с.
- Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М: Наука, 1967. 219 с.
- 4. Фреїк Д.М., Лоп'янко М.А. Наноструктуровані термоелектричні матеріали: проблеми, технології, властивості (огляд). *ФХТТ*. 2013. Т.14, №2. С. 280-299.
- 5. Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Никируй Л.І. Напівпровідникові тонкі плівки– сучасний стан (огляд). ФХТТ. 2006. Т.7, №3. С. 405-417.
- 6. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. М: Высшая школа, 1989. 108 с.
- 7. Lopez-Otero A. Hot wall epitaxy. Thin Solid Films. 1978. V.49, P. 3-57.
- 8. Анищак В.М. Борисенко В.Е., Толочко Н.К. Наноматериалы и нанотехнологии. Минск: Изд. центр БГУ, 2008. 375 с.
- Антоненко С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. 104 с.
- Фреик Д.М. Получение пленок соединений с заданными параметрами методами квазизамкнутого объема. Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1982. Т.8, №8. С. 1237-1248.
- Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М., 2002. 376 с.
- 12. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Основы плёночного полупроводникового материаловедения. М: Энергия, 1973. 295 с.
- Chang L. L., Ploog K. Molecular beam epitaxy and heterostructures. Springer Science & Business Media, 2012. P. 87.
- Schoolar R.B, Zemel J.N. Preparation of Single-Crystal Films of PbS. J. Appl. Phys.1964. 35: 1848.

- Davey J.E., Pankey T. Epitaxial GaAs Films Deposited by Vacuum Evaporation. J. Appl. Phys. 1968. 39, 1941.
- 16. Фреик Д.М. Получение пленок соединений AIVBVI. Приборы и техника эксперимента. 1976. № 5. С. 7–17.
- 17. Lopez-Otero A., Haas L.D. High mobility as-growth PbTe films prepured by the hot wall technigue. *Thin Solid Films*. 1974. V. 23, № 1. P. 1–6.
- Палатник Л.С., Сорокин В.К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М.: Энергия, 1973. 294 с.
- 19. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Тонкие пленки полупроводниковых соединений. *Неорганические материалы*. 1969. Т. 5, № 5. С. 822–852.
- 20. Lopez-Otero A. The dependence of the grain size of continuous epitaxial films on the growth conditions. *J. Crystal. Growth.* 1977. V. 42, № 1. P. 157–159.
- Orton J.W., Goldsmith B.J., Powell M.J. [a. oth.] Temperature dependence of intergrain barriers in polycrystalline semiconductor films. *Phys. Lett.* 1990. V. 37, № 6. P. 557–559.
- Abe S., Masumoto K., Suto K. Growth and characterization of Bi-doped PbS thin films prepared by hot-wall epitaxy. J. Cryst.Growth. 1997. V. 181, № 4. P.367–374.
- Ковалев А.Н., Парамонов В.И. Особенности получения совершенных слоев халькогенидов свинца из паровой фазы. *Електрон. техника*. 1986. Т. 4, № 215. С. 26–31.
- 24. Кондратов А.В., Тимофеев Ю.В., Смирнов Н.К. [и др.]. Исследование пленок теллурида свинца, полученных методом замкнутого объема. *Физика и техника полупроводников*. 1973. Т. 7, № 1. С. 178–180.
- 25. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 401 с.
- Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей. – М.: ИИЛ,1959. 109 с.
- 27. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Процессы конденсации тонких пленок. *Успехи физических наук*. 1998. Т.168, №10. С. 1083-1116.

- Reichelt K. The preparation of thin films by physical vapour deposition methods. *Vacuum* 38, 1083 (1988).
- 29. Дубровский В.Г. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур. СПб: СПбГУ, 2006.
- Жданов В.П., Павличек Я., Кнор З. Нормальные предэкспоненциальные факторы для элементарных физико-химических процессов на поверхности. Поверхность. 1986. №.10. С. 41-50.
- 31. Lewis B., Anderson J. C. Nucleation and Growth of Thin Films. New York: Academic Press, 1978. p.506.
- 32. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966. 140 с.
- Osipov A. V. A continuum model for thin-film condensation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1995. V. 28, №. 8. P. 1670-1679.
- 34. Kreuzer H. J. Theory of surface processes. Surface Science. 1990. V. 231, № 1.
   P. 213-226.
- 35. Abraham F. F. Homogeneous Nucleation: The Pretransition Theory of Vapor Condensation. New York: Academic Press, 1974.
- 36. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация. *Журн.* эксперим. и теорет. физики. 1942. Т. 12,№. 11/12. С. 525-538.
- 37. Venables J. A., Spiller G.D.T., Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*. 1984. T.47, №. 4. P. 399.
- Schmelzer J. W. P., Gutzow I., Schmelzer Jr. J. Curvature-dependent surface tension and nucleation theory. *Journal of colloid and interface science*. 1996. V. 178, №. 2. P. 657-665.
- Александров Л. Н. Кинетика образования и структуры твердых слоев. М: Наука, Сиб. отд-ние, 1972. 227 с.
- 40. Палатник Л. С., Папиров И.И. Эпитаксиалиные пленки. М.: Наука, 1971. 480 с.
- 41. Lewis B., Campbell D. S. Nucleation and initial-growth behavior of thin-film deposits. *Journal of Vacuum Science & Technology*. 1967. V. 4, № 5. P. 209-218.
- 42. Walton D. Nucleation of vapor deposits. *The journal of chemical physics*. 1962. V.
  37, № 10. P. 2182-2188.

- 43. Zinsmeister G. Theory of thin film condensation. Part B: Solution of the simplified condensation equation. *Thin solid films*. 1968. V. 2, № 5. P. 497-507.
- 44. Kukushkin S. A., Osipov A. V. New phase formation on solid surfaces and thin film condensation. *Progress in surface science*. 1996. T.51, №1. P. 1-107.
- 45. Кукушкин С. А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука: ТОО" Мифрил", 1996. 304 с.
- Rogacheva E. I., Gorne G.V., Nashchekina O.N. Deviation from stoichiometry and lattice properties of semiconducting SnTe phase. MRS Proceedings. *Cambridge University Press*, 1995. V. 378. P. 107-112.
- 47. Абакаров С.А., Багдуев Г.Б., Дажаев П.Ш. Растворимость различных элементов в теллуре. Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1970. Т.6, №6. С.1169-1170.
- 48. Мержанов И.А., Горячева В.И., Гейдршс В.А. Оптимизация данных по термодинмическим свойствам и фазовой диаграмме системы олово-телур. Вестн. МГУ. Сер. Химия. 1988. Т.29, №5. С.471-474.
- 49. Kattner U., Lukas H.L., Petzow G. Optimization and calculation of the Sn-Te system. *Journal of the Less Common Metals*. 1985. V. 114,№. 1. P. 129-144.
- Hsieh K.A., Wei M.S., Chang Y.A. Thermodynamic analysis of the Tin-Tellurium System and Calculation of the Phase Diagram. Z. Metallkd. 1983. V.74,№5. P.330-337.
- 51. Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А., Аветисов И.Х. Расчет диаграмм фазовых равновесий в системах Sn-Te и Pb-Sn-Te. *Журн. физ.химии.* 1982. Т.56, №9. С.2313-2315.
- Wohlrab M. Die spezifische Wanne von Bi2Te3, CdTe, PbTe und SnTe. Ann. Phys. 1966. V.17,№1. P.89-90.
- 53. Mariano A. N., Chopra K.L. Polymorphism in Some IV-VI Compounds Induced By High Pressure and Thin-Film Epitaxial Growth. *Applied Physics Letters*. 1967.
  V. 10, №. 10. P. 282-284.

- 54. Romeo A. Growth and characterization of high efficiency CdTe/CdS solar cells: diss. doctor of natural sciences. Zurich, 2002. 125 p.
- 55. Олексюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах Ме-В<sup>V</sup>-С<sup>VI</sup>(D<sup>VII</sup>). Луцьк: Вид-во "Вежа" ВДУ ім. Лесі Українки, 1995. 348 с.
- Crossay A., Buecheler S., Kranz L. [et al.]. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells. *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 2012. V. 101. P. 283–288.
- 57. Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. Solar Energy.
  2004. V. 77, №6. P. 803–814.
- 58. Armani N., Ferrari C. Defect-induced luminescence in high- resistivity high-purity undoped CdTe crystals. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. №14. P. 13203–13209.
- 59. Krustokav J., Collanb H. Photoluminescence from deep acceptor-deep donor complexes in CdTe. J. Phys.: Condens. Matter. 1997. №74. P.103-105.
- 60. Bassani F., Tatarenko S. Luminescence characterization of CdTe:ln grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 231, №58 P. 2651-2653.
- 61. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості. К.: Іван Федоров, 2000. 198 с.
- Campos C. E. M., Ersching K., De Lima J. C. [et al.]. Influence of minor oxidation of the precursor powders to form nanocrystalline CdTe by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* 2008. V. 466. P. 80–86.
- 63. Zawadsky W. Electron transport phenomena in small-gap semiconductors. *Advances in physics*. 1974. V.23, №3. P.435-522.
- 64. Волков В. Л. Электрон-фононное взаимодействие в узкощелевых полупроводниках. *ФТП*. 1978. Т.12, №2. С.396-398.
- Любченко А. В., Сальков Е.А., Сизов Ф.Ф. Физические принципы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. К.: Наук. думка. 1984.
   254 с.
- 66. Заячук Д. М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца. ФТП. 1997. Т.31, №2. С. 217-221.

- 67. Сизов Ф. Ф., Лашкарев Г.В., Радченко М.Р. та ін. Особенности рассеяния носителей тока в узкощелевых полупроводниках. *ФТП*. 1976. Т. 10, №6 С. 1801-1808.
- Куни Ф. М., Гринин А.П. Кинетика гомогенной конденсации на этапе образования основной массы новой фазы. Коллоидный журнал. 1984. Т. 46, №2 С. 460.
- 69. Reichelt K. The preparation of thin films by physical vapour deposition methods. *Vacuum* 38, 1083 (1988).
- 70. D.Kashchiev. J.Cryst.Growth. 1977. V.40, 29.
- 71. В.Г.Дубровский, Г.Э.Цырлин. ФТП 39(11), 1312 (2005).
- 72. Bimberg D., Grundmann M, Ledentsov. N.N. Quantum dot heterostructures.New York: Wiley, 1999.
- 73. Daruka I., Barabasi A.-L. Dislocation-Free Island Formation in Heteroepitaxial Growth. *Phys.Rev.Lett.* 1997. 79, 3708.
- 74. Gerard J.M. In Confined Electrons and Photons, edited by E.Burstein and C.Weisbuch (*Plenum Press*, New York, 1995).
- 75. Shchukin V.A., Bimberg D. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Rev.Mod.Phys.* 1999. 71, 1125.
- 76. Brebrick R. F., Strauss A. J. Partial pressures in equilibrium with group IV tellurides. I. Optical absorption method and results for PbTe. *The Journal of Chemical Physics*. 1964. V. 40, №. 11. P. 3230-3241.
- 77. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галущак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках AIVBVI. Івано-Франківськ: Плай, 1999. 164 с.
- 78. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 48/49, pp. 209–244 (2004).
- 79. Hinkel V. Haak H., Mariani C. et al. Investigation of the bulk band structure of IV-VI compound semiconductors: PbSe and PbTe. *Physical Review B*. 1989. V. 40, No. 8. P. 5549.

- 80. Гаськов А. М., Зломанов А. М., Новоселова А. В. Область гомогенности теллурида свинца. *Неорган. материалы.* 1979. Т. 15, № 8. С. 1476–1478.
- Новожилов А.Ф. Спектрометрическое исследование системы свинец-теллур. Вестник МГУ. Химия. 1975. № 3471–3475.
- Sealy B. J., Crocker A. J. The P-T-x phase diagram of PbTe and PbSe. J. Mat. Sci. 1973. V. 8, № 12. P. 1737–1743.
- 83. Гаськов А.М., Матвеев О.В., Зломанов В.П. [и др.] Исследование теллурида свинца. *Неорганические материалы*. –1969. Т. 4, №11. С. 1889–1894.
- 84. Акчурин Р.Х., Уфимцев В.Б. Расчет границ области гомогенности теллуридов свинца и олова. *Журнал физической химии*. 1979. Т. 53, № 6. С. 1441–1445.
- 85. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Власні дефекти та електронні процеси в AIVBVI. Український фізичний журнал. 1991. Т.36, №11. С. 1692–1713.
- Elliott R.P. Constitution of Binary Alloys. First Supplement. New York : McGraw - Hill Book Co .1965.
- Бойкин Н. Н., Кутолин С. А. Физико химические свойства соединений AIVBIV, сегнетоелектрикков и основы изготовления ИК - приемников. Обзоры по электронной технике. Микроэлектроника. 1979. №1. С. 3 - 67.
- Bughaish Z. H. Lead tellurideas a thermoelectric material for thermoelectric power generation. *Physica B*. V. 322. 2002. C. 205 – 223.
- 89. Панкратов О. А., Поваров П. П. Многоэлектронные эффекты и зарядове состояния вакансий в полупроводниках AIVBVI. *ФТТ*. 1988. Т. 30, № 3. С. 880 882.
- Govez M.P. Stevenson P.A., Hugjins R.A. Self diffusion of Pb and Te in lead telluride. *J.Phys. Chem. Solids*. 1971. V.32. P.335-344.
- Пашинкин А. С., Новоселова А. В. Определение давления насыщенного пара твердого раствора теллурида свинца. *Журн. неорган, химии.* 1959. Т. 4. – №. 12. С. 2657.
- David M.R. Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics. CRC Press, 2016. 552 p.

- 93. Dughaish Z. H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation. *Physica B* 322. 2002. C. 205–223.
- 94. Абрикосов Н. Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. та ін. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 219 с.
- 95. Dresselhaus M. S. and other . New Directions for Low Dimensional Thermoelectric Materials . Adv. Mater . 2007. V .19. P. 1043 – 10 53.
- 96. Yajun L., Lijun Z., Di Y. Thermodynamic Descriptions for the Cd Te, Pb Te, Cd Pb and Cd Pb Te Systems . *Journal of electronic materials* . 2009. V. 38, No.10, P. 2033 2045.
- 97. Шперун В. М., Фреїк Д. М., Запухляк Р. І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано Франківськ : Плай, 2000. 250 с.
- 98. Раренко И.М., Фреик Д.М. Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники. Черновцы: Черновецкий институт, 1980. 94 с.
- 99. Йорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания. М.: Советское радио, 1968. – 184 с.
- 100. Анатычук Л.Н. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
- 101. Мастеров В. Ф., Насрединов Ф. С., Немов С. А., Серегин П. П., Троицкая Н. Н., Бондаревский С. И. Положение применых атомов сурьмы в решетке РbTe, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопи. *ФТП*. 1997. Т. 34, № 8. С. 1321 - 1322.
- 102. Бордовский Г. А., Немов С. А., Марченко А. В., Зайцева А. В., и др. Сост ояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца. *ФТП*. 2011. Т.45, №4. С. 437 – 440.
- 103. Borisova L. D. Thermoelectric Properties of Impurity Doped PbTe. *Phys. stat. sol.* (a). 1979. V. 53. P. K19 – K22.
- 104. Rogacheva E. I., Lyubchenko S .G., Vodorez O. S .Temperat ure dependences and isotherms or galoanomagnetic properties of Bi doped PbTe crystals and thin films. *Functional materials*. V. 13. № 4, P. 571 576 (2006).

- 105. Tavrina T. V., Rogacheva E.I., Pinegin V.I. Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of PbTe - BiTe semiconductor solid solutions. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2005. V. 4, № 4. P. 430 - 434.
- 106. Christakudi T. A., Christakudis G. Ch., Borisova L. D. Influence of Bismuth on the Kinetic Parameters of Lead Telluride. *Bulgarian Journal of Physics*. 1989. V. 16, № 1. P. 63 69.
- 107. Ikeda T., Toussaint M. B., Bergum K., Iwanaga S., Snyder G. J. Solubility and formation of ternary Widmanstatten precipitatesin PbTein the pseudo binary PbTe – Bi <sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system. *J MaterSci.* 2011. V. 46. P. 3846 – 3854.
- 108. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Svechnikova T. E., Avilov E. S., Kretova M. A.,Zemskov V. S. S ynthesis and Structure of Layered Compounds in the PbTe Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and PbTe Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Systems. *Inorganic Materials*. 2004. V.40, №12. P .1264 1270.
- 109. Рогачева Е. И., Лаптев С. А. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе Pb Sb Te . *HM* . 1984. Т. 20, № 8. С. 1347 1 349.
- 110. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблеммы.
   *Рос. хим. ж. (Рос. хим. об-ща им. Д.М. Менделеева).* 2002. Т. XLVI, №5.
   С. 50-55.
- 111. Ченг Л. Плуг К .Молекулярно-лучевая епитаксия и гетероструктуры. Пер. с англ. под. ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. М.: Мир. (1989).
- 112. Белявский Н.В. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии. Соросовский Образовательный Журнал. 1998. №10, С. 92-98.
- 113. Fasko S., Dekorsy T., Koerdt C. e.a. Science. 1999. V.285. P. 1551-1553.
- 114. Шпак А. П. Фреїк Д.М., Куницький Ю.А., Чав'як І.І. Парофазні методи одержання наноструктур. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2009. Т.7, №4. С.1089-1111.
- 115. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIV BVI. М.: Наука, 1975. 196 с.

- 116. Фреик Д.М. Получение слоев соединений AIVBVI с задаными параметрами методами квазизамкнутого объёма. *Неорганические материалы*. 1982. Т. 18, № 8. С. 1237–1248.
- 117. Kondratov A. V., Timofeev Yu. V., Smirnov N. K. Investigation of PbTe Films Prepared by the Closed Volume Method. *Sov. Phys. Semiconductors*. 1973. T. 7. – №. 1. C. 124-125.
- 118. Прокопів В.В. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами. Вісник Прикарпатського ун-ту. Математика. Фізика. Хімія. Івано-Франківськ: Плай. 1999. Вип.2. С.41-49.
- 119. Кукушкин С.А., Осипов В. Процессы конденсации тонких пленок. УФН.
   Т.168, №10. 1998. С. 1083-1116.
- 120. Калинкин И.П., Алесковский В.Б. Эпитаксиальные пленки соединений А<sup>2</sup>В<sup>6</sup>. Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1978. -311 с.
- 121. Бубнов Ю.З. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме/ Ю. З.
  Бубнов, М.С. Лурьє, Ф.Г. Старос. Ленинград, 1975. 183 с.
- 122. Zemel J. N. Recent developments in epitaxial IV–VI films. *Journal of Luminescence*. 1973. V. 7. C. 524-541.
- 123. Фреїк Д. М., Яворський Я. С., Потяк В. Ю., Яворський Р. С. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т.13,№ 2. С. 509–511.
- 124. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нано- технологи. Москва : Физматлит, 2005. 416 с.
- 125. Fewster P. F. X-ray diffraction from low-dimensional structures. Semiconductor science and technology. 1993. Vol. 8, No 11, P. 1915–1934.
- 126. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. Appl. Phis. Lett. 1982, Vol.40, P.178.
- 127. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*. 1982. Vol. 49, №1. P. 57-61.

- 128. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy from birth to adolescence. *Reviews of Modern Physics*. 1987. Vol. 59, №3. P. 615-625.
- Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии М.: Техносфера.
   2005. С. 144.
- 130. Уильямс Л., Адамс У. Нанотехнологии без тайн. М.: Эксмо. 2010. с.368.
- 131. http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/index.html
- 132. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. М.: Советское радио, 1974.328 с.
- 133. Ковтонюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерение параметров полупроводниковых материалов. Металлургия, М. 1970. 429 с.
- 134. Фреїк Д. М., Дзундза Б. С., Ткачук А. І., Кушнір Т. П. Автоматизація вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок . *Фізика і хімія твердого тіла.* 2012. Т.13, № 3. С. 816–820.
- 135. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. Київ: Наукова думка, 2008. 423 с.
- 136. Зимин. С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированые халькогениды свинца: монография. – Ярославль: ЯрГУ, 2011. 232 с.
- 137. Ostwald W. "Uber die Vermeintliche isometric das raten undgelben Quecksilberxyds und die oberflachenspannung fester Korper". Js. Physics Chemistry. 1900. Vol. 34. P.495–503.
- 138. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов . ЖЭТФ. 1958. Т. 35, №. 2. С. 479-487.
- 139. Wagner C. Theorie der Alterung von Niderschlagen durch Umlösen (Ostwald Reifung). Zs. Electrochem. 1961. B.65, M.7/8. P. 581-591.
- 140. Венгренович Р.Д., Іванський Б.В., Москалюк А.В. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера. ФХТТ. 2009. Т.10, №1, С.19-30.
- 141. Osipov A. V. Kinetic model of vapour-deposited thin film condensation: nucleation stage. *Thin Solid Films*. 1993. V. 227, №. 2. P. 111-118.

- 142. Дубровский В. Г., Цырлин Г. Э. Кинетика роста тонких пленок при зародышевом механизме формирования слоїв. ФТП. 2005. Т.39, №11. С.1312-1319.
- 143. Биліна І.С. Особливості процесів формування і росту у плівках на основі РbTe на слюді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т.16, №4. С. 685-691.
- 144. Салій Я.П., Дзундза Б.С., Биліна І.С., Костюк О.Б. Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок РbTе легованих Ві. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т.8, №2. С. 02045-1- 02045-6.
- 145. Фреїк Д.М., Биліна І.С., Матеїк Г.Д., Бачук В.В., Люба Т.С. Структура, оптичні та електричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Вi на слюді. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, №1. С. 65-74.
- 146. Фреїк Д.М., Биліна І.С., Межиловська Л.Й., Уманців Р.В.. Процеси структуроутворення у парофазних наноконденсатах PbTe:Bi на ситалі. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2015. Т.6, №3. С.388-398.
- 147. Фреїк Д.М., Биліна І.С., Межиловська Л.Й., Уманців Р.В., Михайлюк В.В. Механізми формування, структура та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Bi/ситал. *Фізична інженерія поверхні*. – 2014. – Т.12, №4. – С. 522-534.
- 148. Салій Я.П., Биліна І.С., Межиловська Л.Й., Бачук В.В., Михайлюк В.В. Кінетика і механізми росту наноструктур у парофазних конденсатах PbTe:Sb на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №3. С. 523-529.
- 149. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Литвин П.М., Биліна І.С., Ліщинський І.М., Марусяк В.Б. Процеси росту парофазних наноструктур РbTe:Вi на ситалi. Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, №2. С. 436-443.
- 150. Биліна І.С. Механізми структуроутворення та термоелектричні властивості парофазних конденсатів твердого розчину РbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т.16, №1. С. 83-92.

- 151. Салій Я.П., Биліна І.С., Межиловська Л.Й., Бачук В.В., Михайлюк В.В. Кінетика і механізми росту наноструктур у парофазних конденсатах PbTe:Sb на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №3. С. 523-529.
- 152. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Биліна І.С., Литвин П.М.,, Ліщинський І.М., Марусяк В.Б. Топологія, механізми зародження і процеси росту наноструктур у парофазних конденсатах PbTe:Sb на сколах слюди. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, №4. С. 934-942.
- 153. Салій Я.П., Фреїк Д.М., Межиловська Л.Й., Биліна І.С., Фреїк І.М. Процеси формування і структура тонких плівок PbTe:Sb. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, №4. С. 766-773.
- 154. Ferreira S.O., Leal F.F, Faria T.E., Oliveira J.E, Motisuke P. and Abramof E. Characterization of CdTe Thin Films Grown on Glass by Hot Wall Epitaxy. *Brazilian Journal of Physics*. 2006. V. 36, №2A. P. 317-319.
- 155. Салій Я.П. Поверхневі наноструктури конденсату СdТе на склі та ситалі / Я.П. Салій, І.С. Биліна, О.Л. Соколов. Журнал фізики та інженерії поверхні. 2016. Т.1, №1. С.42-51.
- 156. Соколов О.Л., Салій Я.П., Биліна І.С., Потяк В.Ю. Процеси формування парофазних конденсатів CdTe . Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т.14, №2. С. 420-426.
- 157. Салій Я.П., Фреїк Д.М., Биліна І.С., Фреїк І.М. Орієнтаційні аспекти та прості кристалографічні форми наноструктур у тонких плівках РbTe:Вi на ситалі. Фізика і хімія твердого тіла. 2014. Т.15 №1. С. 85-91.
- 158. Салій Я.П., Фреїк Д.М., Биліна І.С., Галущак М.О. Кристалографічний та орієнтаційний характер нанокристалітів у тонкоплівкових конденсатах PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т.7, №2. С. 02020-1- 02020-8.
- 159. Салій Я.П., Фреїк Д.М., Биліна І.С., Фреїк І.М. Прості кристалографічні форми у парофазних наноструктурах PbTe:Sb на ситалі. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. Т. 10, №3-4. С. 20-27.

- 160. Салій Я.П, Фреїк Д.М, Биліна І.С, Фреїк І.М. Орієнтаційні особливості нанокристалів у парофазних конденсатах PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді. *Наноструктурное материаловедение*. 2015. Т.12, №1. С.34-42.
- 161. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. *Физика низкоразмерных систем* (Наука, Москва, 2001).
- 162. Vaya P.R., Majht J., Gopalam B.S.V., Dattatrepan C. *Phys. status solidia*. 1985.V.87, P. 341.
- 163. Александрова О.А., Бондоков Р.Ц., Саунин Н.В. [и др.] Подвижность носителей заряда в двухслойных структурах PbTe/PbS. *Физика и техника* полупроводников. 1998. Т. 32, № 9. С. 1064–1068.
- 164. D.M. Freik, B.S. Dzundza, M.A. Lopyanko, A.I. Tkachuk, R.B. Letsyn. J. Nano-Electron. Phys. 2012. V.4, No 2. 02012.
- 165. Petritz R.L. Theory of an Experement for Measuring the Mobility and Density of Carries in the Cpace-Charge Region of a Semiconductor Surface. *Phis. Rev.* (110), 1254 (1958).
- 166. Колосов С.А., Клевков Ю.В., Плотников А.Φ. Электрические свойства мелкозернистых поликристаллов CdTe. *Физика и техника полупроводников*. 2004. Т. 8, № 4. С. 473–478.
- 167. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Биліна І.С., Люба Т.С. Явища переносу у парофазних конденсатах PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2013. Т. 5, №3. С. 03054-1 03054-6.
- 168. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*.
  2008. V. 7, № 2. P. 105–114.
- 169. He J., Tritt T. M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*. 2017. V. 357, № 6358. P. 1369.
- 170. Bhattacharya Pallab, Fornari Roberto, Kamimura Hiroshi. Comprehensive semiconductor science and technology. Oxford : Elsevier, 2011. P. 426.
- 171. Дзумедзей Р. О., Никируй Л.І., Бандура Ю.В., Гевак Т. П. Теплопровідність легованих кристалів РbTe : Ві ( Sb ). Теоретичні основи та розрахунок. Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т.12, № 4. С 882 - 887.

172. Шалимова К.В. Физика полупроводников . Москва : Энергоатомиздат., 1985. С. 392.

# додатки

## Список публікацій за темою дисертації

- 1. Биліна І.С. Особливості процесів формування і росту у плівках на основі РbTe на слюді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т.16, №4. С. 685-691.
- 2. Биліна І.С. Механізми структуроутворення та термоелектричні властивості парофазних конденсатів твердого розчину РbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т.16, №1. С. 83-92.
- Салій Я.П., Дзундза Б.С., Биліна І.С., Костюк О.Б. Вплив технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та електричні властивості плівок РbТе легованих Ві. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т.8, №2. С. 02045-1- 02045-6.
- Салій Я.П., Фреїк Д.М., Биліна І.С., Галущак М.О. Кристалографічний та орієнтаційний характер нанокристалітів у тонкоплівкових конденсатах PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т.7, №2. С. 02020-1- 02020-8.
- 5. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Биліна І.С., Люба Т.С. Явища переносу у парофазних конденсатах РbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на ситалі. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2013. Т. 5, №3. С. 03054-1 03054-6.
- 6. Фреїк Д.М., Биліна І.С., Межиловська Л.Й., Уманців Р.В.. Процеси структуроутворення у парофазних наноконденсатах РbTe:Вi на ситалi. *Хiмiя, фiзика та технологія поверхнi*. 2015. Т.6, №3. С.388-398.
- 7. Салій Я.П, Фреїк Д.М, Биліна І.С, Фреїк І.М. Орієнтаційні особливості нанокристалів у парофазних конденсатах РbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на слюді. *Наноструктурное материаловедение*. 2015. Т.12, №1. С.34-42.
- 8. Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, **І.С. Биліна**, І.М. Фреїк. Прості кристалографічні форми у парофазних наноструктурах PbTe:Sb на ситалі. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. Т. 10, №3-4. С. 20-27.
- 9. Салій Я.П., Бушков Н.І., Биліна І.С. Решітки поверхневих нанокластерів SnTe на ситалі. Фізика низьких температур. 2017. Т. 43, № 9. С. 1363-1367.

- Салій Я.П., Бушков Н.І., Биліна І.С., Маковишин В.І. Габітус, симетрія і орієнтація поверхневих структур парофазних конденсатів SnTe:Ві на ситалі. Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т. 17, № 1. С. 65-69.
- Салій Я.П., Чав'як І.І., Биліна І.С., Фреїк Д.М. Топологічні особливості парофазних наноструктур SnTe на поліаміді. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2014. Т.6, №4. С. 04020-1 - 04020-6.
- Салій Я.П. Поверхневі наноструктури конденсату СdTe на склі та ситалі / Я.П. Салій, І.С. Биліна, О.Л. Соколов. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2016. Т.1, №1. С.42-51.
- Д.М. Фреїк, І.С. Биліна, Л.Й. Межиловська, Р.В. Уманців, В.В. Михайлюк. Механізми формування, структура та термоелектричні властивості парофазних конденсатів РbTe:Вi/ситал. *Фізична інженерія поверхні*. – 2014. – Т.12, №4. – С. 522-534.
- 14. Д.М. Фреїк, І.С. Биліна, Г.Д. Матеїк, В.В. Бачук, Т.С. Люба. Структура, оптичні та електричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Вi на слюді. Фізична інженерія поверхні. 2014. Т. 12, №1. С. 65-74.
- 15. Я.П. Салій, **І.С. Биліна**, Л.Й. Межиловська, В.В.Бачук, В.В. Михайлюк. Кінетика і механізми росту наноструктур у парофазних конденсатах PbTe:Sb на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №3. С. 523-529.
- 16. Салій Я.П., Фреїк Д.М., Биліна І.С., Фреїк І.М. Орієнтаційні аспекти та прості кристалографічні форми наноструктур у тонких плівках РbTe:Вi на ситалі. Фізика і хімія твердого тіла. 2014. Т.15 №1. С. 85-91.
- 17. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Биліна І.С., Литвин П.М.,, Ліщинський І.М., Марусяк В.Б. Топологія, механізми зародження і процеси росту наноструктур у парофазних конденсатах PbTe:Sb на сколах слюди. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, №4. С. 934-942.
- Соколов О.Л., Салій Я.П., Биліна І.С., Потяк В.Ю. Процеси формування парофазних конденсатів СdTe . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т.14, №2. С. 420-426.

- Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Литвин П.М., Биліна І.С., Ліщинський І.М., Марусяк В.Б. Процеси росту парофазних наноструктур РbTe:Вi на ситалi. Фізика і хімія твердого тіла. 2013. Т. 14, №2. С. 436-443.
- 20. Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, Л.Й. Межиловська, **І.С. Биліна**, І.М. Фреїк. Процеси формування і структура тонких плівок PbTe:Sb. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, №4. С. 766-773.
- 21. Биліна І.С. Топологія та процеси структуроутворення тонкоплівкових сполук PbTe:Sb(Bi) на слюдяних та ситалових підкладках. *Журнал «Фізика. Функціональні матеріали»*. 2014. Т. 3. С. 144-150.
- 22. Соколов О.Л., Биліна І.С., Потяк В.Ю. Орієнтаційні аспекти у парофазних конденсатах кадмій телуриду на монокристалічних підкладках. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2013». 2-4 квітня 2013 р., Київ, Україна. С. 55-57.
- 23. Яворський Я.С., Биліна І.С., Марусяк В.Б., Яворський Р.С. Механізми формування і процеси росту тонкоплівкових парофазних конденсатів РbTe. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2013». 2-4 квітня 2013 р., Київ, Україна. С. 43-45.
- 24. Фреїк Д.М., Салій Я.П., Яворський Я.С., Ліщинський І.М., Биліна І.С. Процеси росту нанокристалічних структур PbTe:Sb, PbTe:Bi на сколах слюдимусковіт. XVI щорічна відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. 2-5 квітня 2013 р., Львів, Україна. С. 81.
- 25. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Ліщинський І.М., Биліна І.С., Марусяк В.Б. Процеси формування парофазних наноструктур PbTe:Sb та PbTe:Bi на ситалі. *XVI щорічна відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем.* 2-5 квітня 2013 р., Львів, Україна. С. 82.

- 26. Lishchynsky I.M., Javorsky Ja.S., Bylina I.S., Klanichka Yu.V., Marusyak V.B. Technology and Orientation Features in PbTe, PbTe:Sb(Bi) Nanostructures on Substrates of Mica and Ceramics. *XIV international conference «Physics and technology of thin filmsand nanosystems»*. 20-25, May, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 294.
- 27. Chobanyuk V.M., Bylina I.S. Ostwald Maturation Processes in Lead Telluride Nanostructures. *XIV international conference «Physics and technology of thin filmsand nanosystems»*. 20-25, May, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 162.
- 28. Saliy Ya.P., Lishynskiy I.M., Bylina I.S., Chobanyuk V.M., Sokolov O.L. Topology, the mechanism of nucleation and growth of vapor-phase nanostructures cadmium telluride. *VIII international school-conference "Semiconductor physics urgent problems"*. June 25–28, 2013, Drohobych, Ukraine. P. 32.
- 29. Ліщинський І.М., Соколов О.Л., Биліна І.С., Потяк В.Ю. Механізми формування парофазних наноструктур кадмій телуриду. *VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-6).* 30 вересня 4 жовтня 2013 р., Чернівці, Україна. С. 353-354.
- 30. Биліна І.С., Фреїк І.М., Марусяк В.Б., Уманців Р.В., Михайлюк В.В. Процеси зародження та механізми росту парофазних структур на основі плюмбум телуриду. «Шевченківська весна-2014». Збірник тез. Київ, 2014. С. 132-133.
- Биліна І.С., Потяк В.Ю., Соколов О.Л. Орієнтаційні процеси нанокристалітів у парофазних конденсатах СdTe на слюді. «Шевченківська весна-2014».
   Збірник тез. Київ, 2014. С. 130-131.
- 32. Биліна І.С. Механізми формування і росту тонких плівок PbTe:Bi(Sb). «Хімічні Каразінські Читання 2014». Збірник тез. Харків, 2014. С. 24
- 33. Фреїк Д.М., Биліна І.С., Ліщинський І.М. Вплив технологічних факторів парофазного вирощування конденсатів IV-VI на їх морфологічні параметри. «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка». Збірник тез. Кременчук, 2014. с.115.
- 34. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Биліна І.С., Потяк В.Ю. Низькорозмірні термоелектричні матеріали IV-VI: технологія, структура,

властивості. 6-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ6). Збірник тез. Одеса, 29.09 – 03.10.2014. С.202.

- 35. Биліна І.С., Марусяк В.Б. Процеси формування наноструктур у парофазних конденсатах на основі плюмбум телуриду. *III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*. Луцьк, 2014. С.236-238.
- 36. Биліна І.С., Уманців Р.В., Марусяк В.Б., Михайлюк В.В. Процеси формування та структурні особливості тонкоплівкових конденсатів на основі PbTe. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2015»*. Київ, 2015. С.34.
- 37. Bylina I.S. The process of formation and thermoelectric properties of vapor-phase condensates PbTe:Bi, PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)*. Ivano-Frankivsk, 2015. P.73.
- 38. Freik D.M., Saliy Ya.P., Bylina I.S., Lishchynskyy I.M. Orientation peculiarities vapor-phase condensation PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> on substrates of mica and pyroceram. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)*. Ivano-Frankivsk, 2015. P. 228.
- 39. Bylina I.S., Umantsiv R.V., Mykhailyuk V.V., Trynoga Yu.T. Mechanisms of growth and topology of nanostructures in thin films of PbTe:Bi, SnTe:Bi. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems* (ICPTTFN-XV). Ivano-Frankivsk, 2015. P.119.
- 40. Салій Я.П., Биліна І.С. Особливості структуроутворення у тонко плівкових конденсатах PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. 7-ма Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ7). Збірник тез. Одеса, 30.05 – 03.06.2016. С.172.

# Відомості про апробацію результатів дисертації

 International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)(м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2015р.).

- 2. 7-ма Міжнародна науково-технічна конференція"Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (SEMST-7)(м. Одеса, 30 травня-3 червня 2016р.).
- 3. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників"Лашкарьовські читання 2016" з міжнародною участю(м. Київ, 6-8 квітня 2016р.).
- 4. International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)(м. Івано-Франківськ, 11-16 травня 2015р.).
- 5. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2015" з міжнародною участю(м. Київ, 1-3 квітня 2015р.).
- XII Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна 2014» (м. Київ, 25-28 березня 2014 р.).