

**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»**

**Міністерство освіти і науки України**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Маковишин Володимир Ігорович**

УДК 538.971:539.232:537.32[546.81+546.24]

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# **ОДЕРЖАННЯ, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ LAST ТА ТЕЛУРИДУ ОЛОВА**

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. \_\_\_\_\_ В.І.Маковишин

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

Івано-Франківськ – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Маковишин В.І.* Одержання, морфологія поверхні та термоелектричні властивості тонких плівок на основі LAST та телуриду олова. – Кваліфікаційна науова 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.

На основі масиву експериментальних даних і проведених теоретичних розрахунків зроблено аналіз морфології поверхні, впливу технології одержання тонких плівок на товщинні залежності термоелектричних параметрів на основі LAST та SnTe.

У першому розділі для постановки цілі, мети і завдань, а також для ознайомлення із сучасними проблемами тонкоплівкового матеріалознавства дисертації проведено огляд літератури щодо фізико-хімічних, термодинамічних, електричних властивостей сполук на основі телуриду олова та сполук LAST. Наведено аналіз літературних даних, які стосуються фізико-хімічних та електрофізичних властивостей досліджуваних матеріалів.

У другому розділі дисертації пояснюються технологія напилення, за допомогою якого отримували тонкі плівки станум телуриду та твердих розчинів PbSnAgTe, PbAgSbTe із парової фази; методика вимірювання їх електричних параметрів; методика дослідження структури поверхні; особливості X-дифракційного аналізу структури та складу тонких плівок; методика вимірювання імпедансних спектрів для плівкових зразків.

У третьому розділі представлено результати дослідження фазового складу, структури і особливостей механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі сполук PbAgSbTe та PbSnAgTe, осаджених на

ситалових і слюдяних підкладках методом відкритого випаровування, а також їхні залежності від товщини та особливостей структури поверхні.

Дослідження як впливає дифузне і дзеркальне розсіювання на міжфазних межах. На основі експериментальних даних залежності питомої електропровідності від товщини встановлено, що у плівках на зі слюдяних підкладках реалізується дифузно-дзеркальний механізм розсіювання носіїв струму ( $p=0,4$ ), а у плівках на підкладках з ситалу механізм розсіювання носіїв струму повністю дифузний ( $p\sim 0$ ). А також, одержані зразки мають достатньо високі значення коефіцієнта Зеебека  $S\sim 300-400$  мкВ/К, через невисоку питому електропровідність до  $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Також слід звернути увагу на товщинну залежність термоелектричної потужності, яка демонструє чіткий максимум при товщині близько 320-400 нм. Зростання термоелектричної добротності пов'язано з покращенням структурної досконалості плівок, що призводить до зменшення впливу розсіювання на межах зерен, і значного підвищення питомої електропровідності. При досить малих товщинах зростає роль розсіювання носіїв на поверхні плівки і провідність значно зменшується. Зростання коефіцієнта Зеебека зі зменшенням товщини спостерігалось для плівок всіх досліджуваних складів. Для товстих плівок ( $d > 500$  нм) він практично не залежить від товщини і є більшим для плівок  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ . Для тонких плівок коефіцієнт Зеебека дещо більший і досягає значень 250 мкВ/К. Введення домішки Ag в телурид свинцю показує доволі слабку акцепторну дію, при цьому не здійснюючи перехід в р-тип провідності. Якщо ввести домішку Sn тоді ми отримаємо р-тип провідності. Також дуже важливим є збільшення концентрації носіїв струму зі збільшенням вмісту стануму у телуриді свинцю.

У четвертому розділі представлено результати дослідження фазового складу, структури і особливостей механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі чистого  $\text{SnTe}$  і сполук отриманих на його основі під час легування, осаджених на різних підкладках методом відкритого

випаровування а також їхні залежності від товщини та вплив поверхні на досліджувані параметри.

Встановлено залежність термоелектричних параметрів: провідності, рухливості носіїв струму та питомої термоелектричної потужності від технологічних факторів отримання: температури та товщини плівок складів SnTe, SnTe:Bi та SnTe:Sb. Показано, високі значення термоелектричних параметрів досліджуваних парофазних конденсатів станом телуриду порівняно із масивними зразками. Так, зокрема, коефіцієнт Зеєбека досягає значень  $\sim 60$  мкВ/К, а питома термоелектрична потужність  $\sim 18$  мкВт/К<sup>2</sup>см. Останнє робить їх перспективним у термоелектричних мікромодулях для створення р-віток.

Встановлено, що парофазні структури SnTe:Bi/(0001) слюда-мусковіт формуються за механізмом Фолмера-Вебера і пов'язані із утворенням окремих тривимірних зародків на поверхні твердотілого субстрату.

Досліджено термоелектричні властивості парофазних тонких плівок станом телуриду легованого стибієм та вісмутом отриманих парофазними методами на підкладках слюди. Показано, що розміри нанокристалітів у конденсатах SnTe:Bi/ (0001) слюда-мусковіт суттєвим чином впливають на значення величин основних термоелектричних параметрів. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразки товщиною близько 1,5 мкм, яка для легованого стибієм SnTe досягає 25 мкВт/К<sup>2</sup>см що є значно кращою ніж у бездомішковому станом телурид.

Досліджуючи поверхню зразків методом АСМ, видно що всі тонкі плівки мають поверхневі неоднорідності пірамідальної форми із середньою висотою (24-40 нм), що відповідає середнім розмірам зерна. Важливо відмитити що збільшення концентрації легуючої домішки призводить до зменшення середніх розмірів кристалітів, що підтверджує загальну тенденцію для легованих плівок, одержаних способом отримання з парової фази

Експериментально встановлені залежності концентрації носіїв, їх рухливості, параметра ґратки тонких плівок на основі бездомішкового та легованого SnTe від хімічного складу, температури підкладки  $T_{\text{п}}$ , випарника  $T_{\text{в}}$  товщини  $d$  дано кристалохімічне пояснення, пов'язане із утворенням дво- і чотиризарядних вакансії стануму.

Для легованого вісмутом телуриду олова встановлено, що, аналогічно як і у масивних матеріалах, легуюча домішка проявляє амфотерні властивості: до 1,5 ат.% Ві бісмут заміщує катіонні вузли ( $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{1+}$ ), а після – аніонні ( $\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{-}$ ), що зумовлює зміну характеру залежностей структурних і термоелектричних параметрів від хімічного складу. Показано, що досліджувані тонкі плівки володіють кращими термоелектричними параметрами в зрівнянні із масивними зразками аналогічних хімічних складів, особливо при товщинах  $d < 500$  нм. Зокрема, тонкі плівки на основі сполук  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  мають найвищу питому термоелектричну добротність порівняно з іншими досліджуваними складами і можуть мати практичне використання для створення тонко плівкових генераторів електричної енергії.

Ключові слова: телурид свинцю, телурид олова, тонкі плівки, класичні ефекти, поверхня, термоелектричні властивості механізми розсіювання.

## ABSTRACT

*Makovyshyn V. I. Obtaining, surface morphology and thermoelectrical properties of thin films on LAST and stanum (tin) telluride. – Manuscript.*

The dissertation for the Candidate degree in Physics and Mathematics. Specialty 01.04.18 -Physics and Chemistry of a surface. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2020.

Complex experimental investigations and theoretical calculations allowed analyzing the surface morphology, the influence of method of obtaining of thin

films on the base of LAST and SnTe on thickness properties of their thermoelectrical parameters.

The first chapter of the work presents literature review on physical and chemical, thermodynamical, electrical properties of compounds based on tin telluride and LAST. Besides, the literature review on physical and chemical properties of investigated materials is done.

The second chapter of the dissertation describes the physical vapor deposition method of obtaining of tin telluride and solid solutions PbSnAgTe, PbAgSbTe thin films; method of measuring its electrical parameters; methods of surface structure research; features of X-ray diffraction analysis of the structure and composition of thin films; method of measuring impedance spectra for film samples.

The third chapter presents the results of the study of the phase composition, structure and features of the scattering mechanisms of current carriers in thin films based on PbAgSbTe and PbSnAgTe compounds deposited on sieve and mica substrates by open evaporation method, as well as their dependences on the thickness and surface characteristic.

Based on the study of the dependence of the specific electrical conductivity on the thickness, it was found that in films on mica substrates the diffuse-mirror scattering mechanism of current carriers is realized ( $p=0.4$ ), and in films on sieve substrates the scattering mechanism of current carriers is completely diffuse ( $p\sim 0$ ). In addition, the studied samples have a fairly high values of the Seebeck coefficient  $S\sim 300-400\text{ }\mu\text{V/K}$ , due to the low specific conductivity up to  $10\text{ }\Omega\text{m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . One should also pay attention to the thickness dependence of the thermoelectric power, which shows a clear maximum at a thickness of about 320-400 nm. The increase in thermoelectric quality factor is associated with an improvement in the structural perfection of the films, which leads to a decrease in the scattering effect at the grain boundaries and a significant increase in the specific conductivity. At rather small values of thickness the role of scattering of charge carriers on a film surface increases and electrical

conductivity considerably decreases. An increase in the value of the Seebeck coefficient with decreasing thickness was observed for the films of all studied compositions. For thick films ( $d > 500$  nm) it is practically independent of thickness and is larger for  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  films. For thin films, the Seebeck coefficient is slightly higher and reaches values of  $250 \mu\text{V/K}$ .

The admixture of silver in lead telluride has a weak acceptor effect, but the transition to the p-type does not occur. With the introduction of Sn we obtain a p-type conductivity, and, with increasing tin content, the concentration of charge carriers increases.

The fourth chapter presents the results of the study of the phase composition, structure and features of charge carriers scattering mechanisms in thin films based on pure SnTe and compounds obtained on its basis during doping, deposited on different substrates by open evaporation and their dependence on surface thickness and influence on investigated parameters.

The dependence of the electrical conductivity, mobility of charge carriers and specific thermoelectric power on the temperature and thickness of the films of SnTe, SnTe:Bi and SnTe:Sb compounds has been studied. High values of thermoelectric parameters of the investigated vapor-phase condensates of the tin telluride were obtained in comparison with volume samples. Thus, in particular, the Seebeck coefficient reaches values of  $\sim 60 \mu\text{V/K}$ , and the specific thermoelectric power is  $\sim 18 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$ . The latter makes them a promising material for thermoelectric micromodules to create p-branches.

It was found that the vapor-phase structures of SnTe:Bi/(0001) mica-muscovite are formed by the Folmer-Weber mechanism and are associated with the formation of individual three-dimensional nuclei on the surface of the solid substrate.

The thermoelectric properties of vapor - phase thin tin telluride films doped with antimony and bismuth obtained by vapor deposition methods on mica substrates were investigated. It is shown that the sizes of nanocrystallites in SnTe:Bi/(0001) mica-muscovite condensates significantly affect the values of the

basic thermoelectric parameters. It was found that samples with a thickness of about 1.5  $\mu\text{m}$  have the maximum thermoelectric power, which for antimony doped SnTe reaches  $25\mu\text{W/K}^2\text{cm}$ , that is much better than in the impurity-free telluride.

Investigations of the surface of the films by atomic force microscopy show that all the obtained films are characterized by the presence of surface pyramidal inhomogeneities with an average height 24–40 nm, which is commensurate with the average sizes of an individual grain. It is established that with increasing the degree of doping there is a decrease in the average size of the crystallites, which is a reflection of the general trend for doped films obtained by the method of physical vapor deposition.

The dependences of the carrier concentration, their mobility, the lattice parameter of thin films based on impurity and doped SnTe on the chemical composition, the substrate temperature  $T_s$ , the evaporator  $T_{ev}$  of thickness  $d$  were experimentally established, and a crystal chemical explanation related to the formation of two- and four-charge tin vacancies was given.

For bismuth-doped tin telluride, it was found that, as in volume materials, the doping impurity exhibits amphoteric properties: up to 1.5 at.% Bi bismuth substitute cationic nodes ( $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{1+}$ ), and then - anionic ( $\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{-}$ ) ones, which causes a change in the nature of the dependences of structural and thermoelectric parameters on the chemical composition. It is shown that the studied thin films have improved thermoelectric parameters in comparison with volume samples of similar chemical compositions, especially at thickness values  $d < 500$  nm. In particular, thin films based on  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  compounds have the highest specific thermoelectric quality factor compared to other investigated compositions and can have practical use for creating thin film electric power generators.

Keywords: tin telluride, lead telluride, thin films, classical and quantum size effects, surface, scattering mechanisms.



## Перелік основних опублікованих праць за темою дисертації

1. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Мудрий С.І., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.**, Яворський Р.С., Криськов У.А., Семко Т.О. Структура і явища переносу у плівках  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$  (LAST) на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №4. С. 752 – 757.
2. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Чав'як І.І., **Маковишин В.І.**, Матківський О.М., Яремків Р.Я., Структура і термоелектричні властивості легованих вісмутом парофазних конденсатів станум телуриду  $\text{SnTe}:\text{Bi}$ . *Фізика і хімія твердого тіла* 2014. Т. 15, №4. С. 767 – 773.
3. Freik D.M., Chavyak I.I., **Makovyshyn V.I.**, Arsenyuk I.A. Thermoelectric vapour-phase condensate of p-type tin telluride. *Journal of Thermoelectricity*. 2014, № 1. P. 25 – 33.
4. Чав'як І.І., Межиловська Л.Й., **Маковишин В.І.**, Прокопів В.В.. Термоелектричні властивості і дефектна підсистема парофазних конденсатів станум телуриду на ситалових підкладках. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 1. С. 123 – 130.
5. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., **Маковишин В.І.**, Арсенюк І.А., Калька О.Ю. Структура і явища переносу у конденсованих структурах  $\text{SnTe}:\text{Bi}$  на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 510 – 515.
6. Фреїк Д.М. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.**, Арсенюк О.Ю. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого бісмутом  $\text{SnTe}$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 320 – 324.
7. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., **Маковишин В.І.**, Межиловська Л.Й., Бачук В.В. Термоелектричні властивості парофазних конденсатів на основі легованого телуриду олова. *Термоелектрика*. 2014. № 3. С. 24 – 27.
8. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.**, Яворський Р.С. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості

парофазних конденсатів LAST  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$  на слюді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, №1. С. 93 – 97.

9. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.**, Ткачук А.І. Явища переносу у тонких плівках SnTe легованих стибієм. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т 16, №3. С. 496 – 500.

10. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.** Термоелектричні властивості тонких плівок на основі легованого стибієм станум телуриду. *Термоелектрика*. 2015. №3. С. 15 –19.

11. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.** Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, №2. С. 368 – 371.

12. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С., **Маковишин В.І.** Вплив поверхні на розсіювання носіїв струму і кінетичні ефекти в плівках n-PbTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, №2. С. 661 – 666.

13.- Салій Я.П., Бушков Н.І., Биліна І.С., **Маковишин В.І.** Габітус, симетрія і орієнтація поверхневих структур парофазних конденсатів SnTe:Bi на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, №1. С. 66 – 69.

14. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., **Makovyshyn V.I.** The Influence of Surface on Scattering of Carriers and Kinetic Effects in n-PbTe Films / M.A. Ruvinskii. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologi*. 2017. V. 15, No 2. P. 277 – 288.

#### **Перелік додаткових публікацій за темою дисертації**

1. **Makovyshyn V.I.** Structure and thermoelectric properties of doped telluride films condition. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)* Івано-Франківськ 2015. С. 78

2. Jaworski Y.S., **Makovyshyn V.I.**, Yaremkiv R.Y. Carrier scattering in thin films Tin Telluride. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)*. Івано-Франківськ 2015. С. 79

3. **Маковишин В.І.**, Яремків Р.Я.. Структура і термоелектричні властивості парофазних конденсатів станум телуриду легованих вісмутом SnTe:Bi. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарівські читання 2014"* з міжнародною участю. Київ 2014. С. 199 – 201.

4. **Маковишин В.І.**, Р.С. Яворський структура і термоелектричні властивості тонких плівок на основі SnTe. III *Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*. Луцьк 2014. С. 226-230.

5. **Маковишин В.І.** Термоелектричні властивості парофазних конденсатів SnTe:Bi. *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання 2014»*. Київ, 2014. С. 199-202.

6. Яворський Я.С., **Маковишин В.І.**, Яворський Р.С., Яремків Р.Я.. Процеси формування, структура і термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Sb(Bi). *Конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна»*. Київ 2014. С. 214

7. Дзундза Б.С. Костюк О.Б., **Маковишин В.І.** Термоелектричний транспорт в тонких плівках на основі SnTe:Sb. *Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" (MEICS – 2015)*. 25-27 листопада 2015р. Дніпропетровськ, Україна. С. 214.

8. Ruvinskii M.A. Kostyuk O.B., Dzundza B.S., **Makovyshyn V.I.** The Influence of Surface on Transport Phenomena in n-PbTe Films. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)* 15-20 травня 2017р. Івано-Франківськ, Україна С. 344.

9. **Makovyshyn V.I.**, Kostyuk O.B., Hurhula H.Ya., Maksymiuk N.T. Depending on the thickness of thin films of thermoelectric parameters based compounds LAST. XII *Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*. VI 2017, Rzeszow, Poland. P. 34.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ                                                                                                                                                                                                                                     | 14 |
| ВСТУП                                                                                                                                                                                                                                                                     | 15 |
| РОЗДІЛ I ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ<br>ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК І НАНОСТРУКТУР ДЛЯ<br>СИСТЕМИ Pb-Ag-Sb-Te І ТЕЛУРИДУ ОЛОВА                                                                                                                                 | 20 |
| А. Механізми підвищення термоелектричної добротності у<br>тонких плівках халькогенідів металів та основні конструкції<br>генераторів на їх основі                                                                                                                         | 20 |
| В. Особливості енергетичної структури, електро та<br>теплофізичних властивостей об'ємних кристалів<br>термоелектричних матеріалів                                                                                                                                         | 25 |
| 1.1. Термодинамічні властивості системи Pb-Ag-Sb-Te                                                                                                                                                                                                                       | 28 |
| 1.2. Термоелектричні властивості LAST                                                                                                                                                                                                                                     | 33 |
| 1.3. Термодинамічні властивості SnTe                                                                                                                                                                                                                                      | 36 |
| 1.4. Термоелектричні властивості SnTe і його сплавів                                                                                                                                                                                                                      | 39 |
| С. Особливості властивостей плівок PbTe і їх аналогів                                                                                                                                                                                                                     | 45 |
| РОЗДІЛ II МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК LAST І SnTe<br>ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ                                                                                                                                                                                    | 51 |
| 2.1. Одержання тонких плівок і наноструктур методом<br>відкритого випаровування у вакуумі                                                                                                                                                                                 | 51 |
| 2.2. Отримання тонких плівок методами квазізамкнутого об'єму<br>(гарячої стінки)                                                                                                                                                                                          | 55 |
| 2.3. Дослідження топології поверхні методами атомно-силової<br>мікроскопії (АСМ)                                                                                                                                                                                          | 60 |
| 2.4. Апаратно-програмний комплекс і методика вимірювань<br>електричних параметрів тонких плівок і наноструктур                                                                                                                                                            | 62 |
| 2.5. Аналіз впливу поверхні на електрофізичні параметри тонких<br>плівок                                                                                                                                                                                                  | 67 |
| РОЗДІЛ III ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ І НАНОСТРУКТУРИ У<br>ПАРОФАЗНИХ КОНДЕНСАТАХ LAST                                                                                                                                                                                            | 70 |
| 3.1. Топологія поверхні і механізми росту нанорозмірних і<br>тонкоплівових структур на основі сполук $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$ ,<br>$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ та на ситалових і слюдяних підкладках | 70 |
| 3.2. Термоелектричні параметри отриманих тонких плівок<br>$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ та PbSnAgTe                                                                         | 73 |
| 3.3. Залежність термоелектричних параметрів від товщини плівок<br>на основі сполук LAST                                                                                                                                                                                   | 79 |

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4. Порівняльний аналіз властивостей тонких плівок твердих розчинів LAST і бездомішкового PbTe          | 82  |
| РОЗДІЛ IV ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРИ У ПАРОФАЗНИХ КОНДЕНСАТАХ SnTe                                 | 91  |
| 4.1 Структура і термоелектричні властивості легованих вісмутом парофазних конденсатів станум телуриду    | 91  |
| 4.2 Електричні параметри приповерхневих шарів тонких плівок на основі чистого і легованого бісмутом SnTe | 99  |
| 4.3. Явища переносу у тонких плівках телуриду олова легованих Sb                                         | 105 |
| 4.4 Електричні параметри приповерхневих шарів тонких плівок легованого станумом SnTe                     | 112 |
| 4.5. Дефектна підсистема тонких плівок SnTe на підкладках із ситалу                                      | 115 |
| ВИСНОВКИ                                                                                                 | 124 |
| ЛІТЕРАТУРА                                                                                               | 126 |
| ДОДАТКИ                                                                                                  | 138 |
| Перелік публікацій за темою дисертації                                                                   | 138 |
| Відомості про апробацію результатів дисертації                                                           | 140 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

|      |                                      |
|------|--------------------------------------|
| ДВНЗ | – державний вищий навчальний заклад; |
| АСМ  | – атомно-силовий мікроскоп (-ія);    |
| ВУП  | – вакуумний універсальний пост;      |
| LAST | – Pb–Sb–Ag–Te;                       |
| LATT | – Pb–Ag– Sn—Te;                      |
| ІЧ   | інфрачервоний                        |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Одним із найбільш важливих та пріоритетних напрямків світових наукових досліджень є розробка нових енергозберігаючих технологій, створення ефективних відновлювальних джерел енергії, використання теплових відходів, автономних джерел енергії, тощо. При цьому на одне із перших місць виходять дослідження, пов'язані із прямим перетворенням теплової енергії в електричну. Одним із основних аргументів для таких перетворювачів є те, що вони є одними із найнадійніших джерел електроенергії з ресурсом безперервної роботи десятки років.

Ефективність практичного використання матеріалів у термоелектричних перетворювачах енергії визначається досягненням високих значень термоелектричної добротності  $ZT$  ( $ZT = (S^2\sigma/\chi)T$ , де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності,  $T$  – температура). Сучасні термоелектричні генератори працюють на основі матеріалів, для яких  $ZT \approx (0,5-1,0)$ . Збільшення термоелектричної добротності до значень  $ZT \approx (1,5-2,0)$  дозволить суттєво розширити область використання перетворювачів. Значною перешкодою на цьому шляху є взаємопов'язаність величин  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$ , що не дозволяє покращувати один з параметрів, не погіршуючи при цьому інший.

Серед термоелектричних матеріалів, що вже використовуються для виготовлення термоелектричних генераторів, слід відзначити телурид свинцю  $PbTe$ . Використовуючи бездомішковий матеріал, можна отримати  $ZT \approx (0,7-0,8)$ . Але, основні його параметри можна ефективно змінювати шляхом легування та створення твердих розчинів, проте в останнім часом значного збільшення термоелектричної ефективності матеріалів на основі телуриду свинцю досягнуто завдяки створенню нового класу сполук  $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$  (LAST). При цьому, термоелектричні властивості різко залежить від вмісту атомів аргентуму, стибію та плюмбуму і умов експерименту, при якому дані матеріали були отримані.

Отже незважаючи на наявність значної кількості робіт присвячених дослідженню сполук LAST актуальним є проведення аналізу можливих методів отримання високоефективних термоелектричних матеріалів, а також встановлення впливу технологічних факторів на їх властивості.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, темами.** Робота виконана в наукових лабораторіях Фізико-хімічного інституту та кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною проєктів НАТО «Наука заради миру та безпеки» «Thermoelectric Materials and Devices for Energy Saving and Security Increase» (NATO SFPP 984536, державний реєстраційний номер 0114U007021),

**Об'єкт дослідження** – морфологія поверхні і термоелектричні властивості тонких напівпровідникових плівок на основі сполук  $A_4B_6$ .

**Предмет дослідження** – залежності термоелектричних властивостей та мікроструктури поверхні тонких плівок твердих розчинів  $PbSnAgSbTe$  та легованого сурмою чи вісмутом  $SnTe$  в залежності від технологічних умов їх отримання.

**Метою дослідження** дисертаційної роботи є встановлення закономірностей впливу технологічних факторів на отримання парофазними методами тонких плівок сполук LAST і  $SnTe$ , топологію, структуру та електричні властивості, що в подальшому дозволить створювати високоефективні тонко плівкові термоелектричні генератори.

Досягнення зазначеної мети зумовили **наступні завдання дослідження:**

- отримати тонкі плівки парофазними методами (гаряча стінка, відкрите випаровування) при різних технологічних факторах;
- провести дослідження залежностей електричних властивостей конденсатів від умов їх вирощування, товщини та структурних характеристик;



- визначити основні топологічні характеристики поверхонь конденсатів для моделювання у представленні атомно-силової мікроскопії;
- визначити умови для отримання парофазних конденсатів, які забезпечують наперед задані властивості тонких плівок для їх практичного використання.

**Методи дослідження** Для розв’язання поставлених завдань використано комплекс наступних методів: зразки для досліджень вирощували осадженням парової фази у вакуумі методами відкритого випаровування. Топологію поверхні досліджували атомно-силовою мікроскопією (АСМ). Структуру конденсатів визначали методами Х-променевої дифрактометрії, топографії. Електричні параметри вимірювали компенсаційними методами. Відпал плівок здійснювали у атмосфері кисню при температурах (350-700) К.

Комп’ютерне моделювання АСМ-зображень і обробку результатів експериментів здійснювали у середовищі Maple 8 та Excel. Gwydion.

**Наукова новизна одержаних результатів**, полягає в тому, що **вперше:**

1. Вперше отримано тонкі плівки твердих розчинів  $\text{PbSnAgTe}$  та досліджено морфологію їх поверхні а також твердих розчинів  $\text{PbSbAgTe}$ . Досліджено залежності розмірів нанокристалітів, питомої електропровідності та рухливості носіїв струму у залежності від їх товщини та хімічного складу та визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму і їх рухливості.

2. В рамках моделі Петріца встановлено особливості впливу поверхневого шару тонких плівок на комплекс їх фізико-хімічних властивостей.

3. На основі аналізу процесів взаємодії пари з поверхнею конденсату, встановлено що ріст окремих нанокристалітів досліджуваних матеріалів, здійснюється за умов реалізації одночасно як дифузійного об’ємного, так і вагнерівського електронного процесів, домінуюча доля яких визначається

як товщиною конденсатів, так і їх хімічним складом.

4. Показано, що як для тонких плівок на основі твердих розчинів LAST, так і легованого сурмою чи вісмутом станум телуриду, домінуючими механізмами розсіювання вільних носіїв заряду є розсіювання на поверхні, а не на міжзеренних межах, що пов'язано із відносно великими розмірами нанокристалітів у отриманих тонкоплівкових структурах.

**Практична цінність результатів роботи.** Виконані експериментальні дослідження та проведене моделювання особливостей процесів структуроутворень наноконденсатів, тонких плівок сполук  $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{m+2}$  і осаджених на різні підкладки з парової фази, а також дослідження їх електричних властивостей суттєво розширюють можливості оптимізації фізико-технологічних факторів, зокрема:

1. Показано, що тонкі плівки твердих розчинів  $\text{PbSnAgTe}$  характеризуються високою термоелектричною потужністю і можуть використовуватись для створення р-віток тонкоплівкових мікрогенераторів електричної енергії.

2. Визначено оптимальні товщини, хімічні склади та технологічні умови отримання тонких плівок, що забезпечують досягнення високих значень термоелектричної добротності, та наперед заданих значень електрофізичних параметрів (питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС).

3. 5 патентів України на корисну модель.

4. Основні положення та висновки дисертаційного дослідження використовуються в процесі викладання курсу «Технологія тонких плівок».

**Особистий внесок здобувача.** Автор виконав підбір, систематизацію та аналіз літературних джерел, що стосуються дисертаційного дослідження. Частково такий аналіз для відповідних розділів дисертації наведено у статтях [1-4, 10, 12-14]. Дисертант самостійно одержав серії експериментальних зразків тонких плівок [1-14] та виконував підготовчі роботи для їх отримання [2, 3, 5, 6, 8-23], проведення структурних

[1, 3, 5, 8, 9, 13], електричних [2, 4, 7, 11] досліджень. Основна частина результатів представлена дисертантом на наукових фахових конференціях різного рівня та семінарах. Конкретну участь дисертанта у наукових публікаціях відзначено у списку опублікованих праць за темою дисертації.

**Апробація результатів досліджень дисертації.** Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на профільних конференціях: International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2014" з міжнародною участю. III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи». – Луцьк, 2014. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2014». Київ. Конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна» Київ. Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" (MEICS – 2015) – 25-27 листопада 2015р., Дніпропетровськ. International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI) – 15-20 травня 2017р., Івано-Франківськ. XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków – 1-2 VI 2017, Rzeszow, Poland.

**Публікації.** Основні матеріали дисертації опубліковано у 28 наукових працях – 14 статтях, 9 матеріалах наукових конференцій, 5 патентів України на корисні моделі..

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літератури з теми дослідження, чотирьох розділів, висновків та списку використаної літератури. Вона містить 141 сторінку основного тексту, включає 66 рисунки, 9 таблиць, список літератури з 101 найменування.

**РОЗДІЛ I**  
**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ**  
**ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК І НАНОСТРУКТУР ДЛЯ**  
**СИСТЕМИ Pb-Ag-Sb-Te і телуриду олова**

**А. Механізми підвищення термоелектричної добротності у тонких**  
**плівках халькогенідів металів та основні конструкції генераторів на їх**  
**основі**

Однією з основних причин дослідження тонкоплівкових термоелектричних матеріалів є можливість досягнення вищих значень термоелектричної добротності  $Z$  у порівнянні з об'ємними матеріалами. Ці закономірності можуть бути зумовлені як особливостями розсіювання носіїв струму у плівкових матеріалах, зокрема на границях зерен [1, 2, 3], так і особливістю модифікації зонної структури при переході до нанорозмірних структур [4, 5, 6]. Важливим моментом при цьому є те, що вказані параметри можуть легко контролюватись підбором технологічних параметрів для одержання плівкового матеріалу [6, 7].

На рис. 1.1 наведені значення  $\alpha^2\sigma$  і  $Z$  для плівок  $n$  - PbTe на слюді, представлені у [1, 2, 3]. З рисунка видно, що на плівках при кімнатній температурі досягаються більш високі значення  $Z$ , ніж в об'ємних кристалах. Оптимальна концентрація електронів при цьому збільшується майже на порядок і становить  $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Високі значення  $Z$  (понад  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) зберігаються в діапазоні концентрацій  $6 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Ці зміни, згідно з [3], обумовлені селективним розсіюванням електронів на межах блоків. Аналіз літературних даних щодо температурних залежностей  $\alpha$  і  $\sigma$  та їх екстраполяція в область  $T > 300 \text{ K}$  дозволяють зробити висновок, що ефект збільшення  $Z$  повинен мати місце і при більш високих температурах (аж до  $500 \text{ K}$ ). Крім того, слід очікувати істотно пологішої, ніж для об'ємних кристалів, залежності  $Z(T)$ .

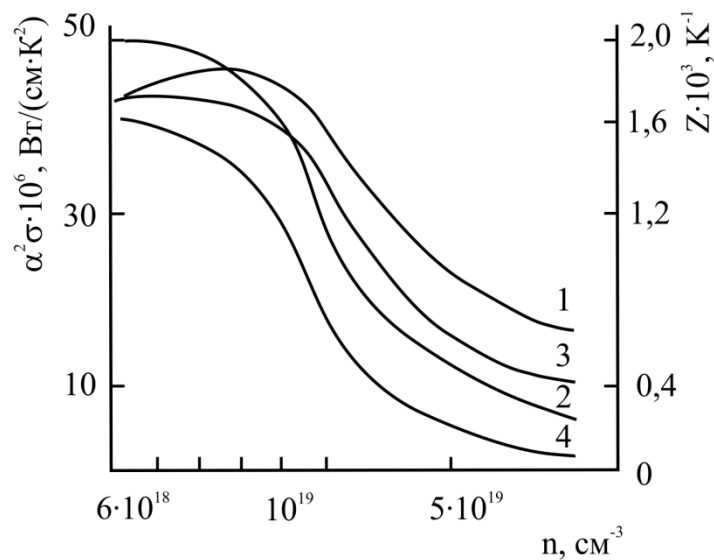


Рис. 1.1. Залежність параметра  $\alpha^2\sigma$  (1, 2) і термоелектричної ефективності  $Z$  (3, 4) від концентрації носіїв заряду в малозернистих плівках (1, 3) і об'ємних кристалах (2, 4).

У табл. 1.1 наведені значення  $Z$  при 300 К для плівок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і твердих розчинів на його основі з [8, 9]. Зіставлення із властивостями об'ємних кристалів [10] показує, що в плівках  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  досягається підвищення приблизно на 30% при використанні поліамідної підкладки і приблизно на 20% - слюдяної підкладки. У плівках  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  і  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  зберігається на рівні параметрів об'ємних кристалів. При цьому в плівках  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  всі параметри ( $\alpha, \sigma, \chi$ ) практично такі ж, як в об'ємних кристалах. У плівках твердих розчинів значно зменшується решіткова складова теплопровідності  $\chi_r$ . Величина  $\alpha^2\sigma$  в  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  зберігається, а в  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  зменшується приблизно так само, як і  $\chi$ . Підвищення  $Z$  в плівках  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  обумовлено, в основному відповідно до [8], розсіянням довгохвильових фононів на границях блоків (зерен) і виявляється більш істотним в плівках на поліаміді через менший розмір зерен.

Наведені вище значення термоелектричної ефективності плівок можна розглядати як граничні. Якщо говорити про використання розсіювання на границях зерен, то тут реальними резервами можна вважати: а) можливість управління розсіюючими властивостями бар'єрів шляхом варіацій типу легуючої домішки [11] і ступеня відхилення від стехіометрії [12]; б) оптимізацію співвідношення довжин вільного пробігу носіїв заряду і фононів, з одного боку, і розмірів блоків (зерен), з іншого. Виявлена в плівках  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  можливість придушення цим способом внеску довгохвильових фононів поки не реалізована в плівках матеріалів  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , де до сих пір не проводилося систематичних досліджень термоелектричних параметрів плівок твердих розчинів; в) створення бар'єрів, що неоднаково розсіюють основні і неосновні носії. Переважне придушення рухливості останніх може привести до зміщення в область більш високих температур початку змішаної провідності (біполярний дифузії) і відповідного збільшення середнього по робочому температурному інтервалу значення  $Z$ .

Таблиця 1.1. Термоелектрична ефективність  $Z$  при 300К виготовлені з  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

| Склад                                         | Тип провідності | Матеріал підкладки | $Z \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$ |
|-----------------------------------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|
| $\text{Bi}_2\text{Te}_3$                      | n               | Поліамід           | 2,1                           |
| $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,79}\text{Se}_{0,21}$ | n               | Поліамід           | 2,3                           |
| $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,55}\text{Se}_{0,45}$ | n               | Поліамід           | 2,2                           |
| $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   | p               | Поліамід           | 4                             |
| $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$   | p               | Слюда              | 3,8                           |

Перші конструкції плівкових термобатарей були одношаровими і відрізнялися один від одного різною конфігурацією гілок і їх розташуванням на підкладці [13, 14, 15]. Ряд варіантів таких батарей («зірочка», «гребінка», «мозаїка») показані на рис. 1.2. Одна з перших спроб

використовувати ефективні термо-електричні матеріали  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  і  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  при розробці плівкових батарей була зроблена в [13].

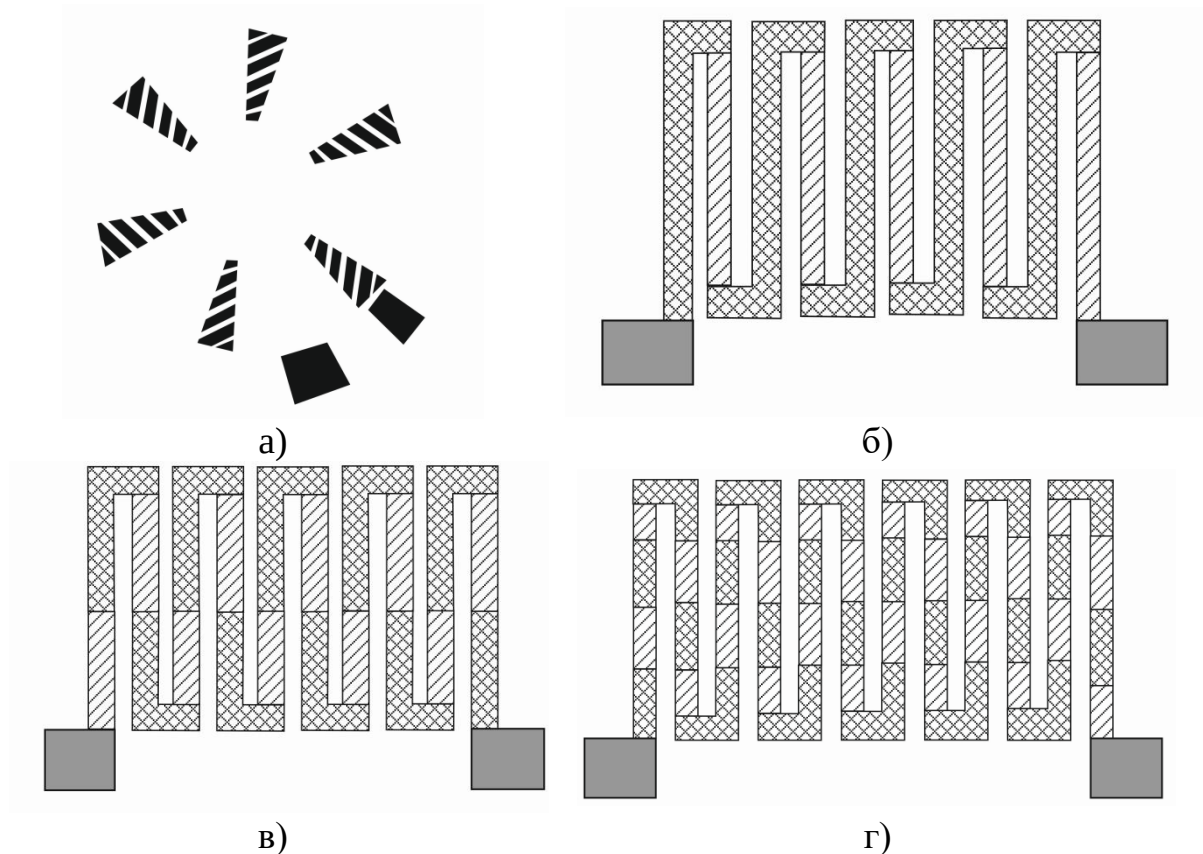


Рис. 1.2 Види плівкових термоелементів “зірочка” (а), “гребінка” (б, в) і “мозаїка” (г) [13].

Гілки були нанесені у вигляді гребінки на тонкий скол слюди. Однак, незважаючи на високі характеристики використовуваних матеріалів, термоелектрична ефективність такої одношарової батареї значно (в 5-10 разів) поступалася об'ємній батареї. Причинами цього є великі паразитичні потоки тепла по підкладці і теплообмін з навколишнім середовищем.

Відносний внесок теплообміну тим вище, чим менше відношення  $F_s/l$ , ( $F_s$  - площа поперечного перерізу,  $l$  - довжина вітки). При  $F_s/l < 1$  передача тепла конвекцією і випромінюванням від гарячого кінця плівки до холодного порівнянна або навіть перевищує теплопередачу по плівці.

Зменшення впливу випромінювання і конвекції, а також шунтування теплового потоку підкладкою може бути досягнуто за рахунок збільшення товщини термоелектричного шару. Все таки ця товщина не може бути надто велика, так як з її збільшенням зростає сила, що виникає через різницю коефіцієнтів лінійного розширення плівки і підкладки та намагаючись відірвати першу від другої:  $F = E_{пл} \epsilon d$ , де  $F$  - сила, що діє на одиницю ширини плівки,  $E_{пл}$  - модуль Юнга,  $\epsilon$  - відносна деформація в площині плівки,  $d$  - товщина плівки. Для  $Bi_2Te_3$  і його аналогів  $E_{пл} = 5 \cdot 10^6$  Н/см<sup>2</sup> [16]. При напиленні на слюду і температурі відпалу  $T = 350$  °С величина  $\epsilon$  становить  $2 \cdot 10^3$ . При критичній товщині 5 мкм  $F$  перевищує силу адгезії. Зазвичай такого ж порядку  $d_{кр}$  і для плівок  $A^{IV}B^{VI}$  на слюді.

Зниження частки теплопереносу по підкладці може бути досягнуто не тільки збільшенням товщини термоелектричного шару, але і зменшенням підкладки. Тут обмеження накладають вимоги до міцності плівкових термоелементів. Ясно також, що при виборі матеріалу підкладки слід прагнути до мінімуму його питомої теплопровідності.

Для зменшення паразитичного теплопереносу діелектричні підкладки повинні мати можливо меншу товщину і низьку питому теплопровідність. Підкладки повинні витримувати температуру до 350-400 °С, щоб забезпечити оптимальну температуру конденсації і відпалу плівок. Крім того, особливо при створенні компактних термобатарей підкладки повинні володіти високою еластичністю і міцністю. У ряді планарних плівкових батарей [13, 17] в якості підкладки використовувалися тонкі (до 5 мкм) відколи слюди. Однак слюда має низьку недоліків: високе значення  $\chi$  уздовж площини відколу, крихкість - що унеможливорює її використання при створенні компактних батарей.

У цьому випадку більш перспективні полімерні підкладки. Так, при створенні компактних плівкових батарей в [18] використовувалися поліамідна стрічка товщиною 10 мкм. Середнє значення питомої теплопровідності поліаміда в 5-6 разів нижче, ніж  $\chi$  слюди (Рис. 1.3).



Поліамід на відміну від інших полімерів поєднує термостійкість до 400 ° С з високими значеннями електричної міцності. Дослідження руйнівного напруження і відносного подовження поліамідних підкладок показано [18], що вони зберігають високу механічну міцність як при низьких (100 К), так і високих (700 К) температурах.

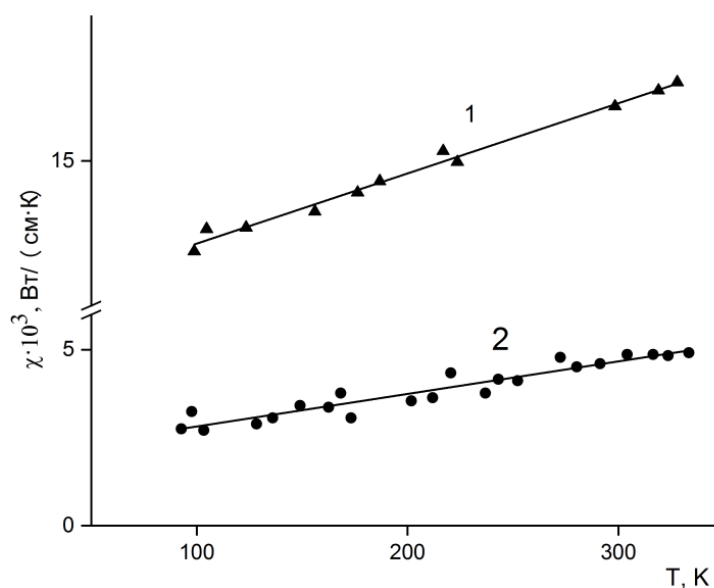


Рис. 1.3. Температурні залежності питомої теплопровідності слюди (1) і поліаміду (2)

## **В. Особливості енергетичної структури, електро та теплофізичних властивостей об'ємних кристалів термоелектричних матеріалів**

Зона Брілюєна для халькогенідів свинцю є зрізаний октаедр. Абсолютні екстремуми зони провідності і валентної зони розташовані в одних і тих же точках зони Брілюєна - центрах шестикутних граней (в L-точках). Прямі оптичні переходи поблизу краю власного поглинання є дозволеними. Ізоенергетичні поверхні поблизу екстремумів мають форму еліпсоїдів обертання, витягнутих в напрямку осей обертання  $\langle 111 \rangle$  [19].

Ступінь анізотропії еліпсоїдів для PbTe найбільш суттєва серед сполук AIVBVI. Ефективні маси  $m$  малі біля країв зон і зростають при

віддаленні від них, що пов'язано з малою шириною забороненої зони. Експериментальні дані задовільно описуються непараболічною моделлю Кейна:  $\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_{\parallel}^2}{m_{\parallel 0}} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{\perp 0}} \right) = \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_g}$  де параметр  $\varepsilon'_g$  величина близька до оптичної ширини забороненої зони.

Для інтерпретації даних по явищах переносу і оптичних експериментів в халькогенідах свинцю залучається представлення про зону важких дірок, край якої при низьких температурах знаходиться нижче L-екстремумів на 0,2 еВ. Для PbTe при  $T = 0$  К,  $\Delta\varepsilon_v = 0,2$  еВ. Ефективна маса густини станів важких дірок  $m_{dt}$  в PbTe дорівнює  $2m_e$  [20]. Із зміною температури і при ізотропному стисненні енергетична відстань між зоною важких дірок і зоною провідності практично не змінюється. Оскільки пряма заборонена зона збільшується з температурою і зменшується з тиском, зазор  $\Delta\varepsilon_v$  відповідно або зменшується або збільшується. При  $T \sim 400-450$  К  $\Delta\varepsilon_v \sim 0$ . Розташування екстремуму важких дірок в зоні Брілюена однозначно не визначено. Теоретичні розрахунки вказують на існування максимуму валентної зони або сідлової точки в  $\Sigma$ -точці зони Брілюена (напрямок  $\langle 110 \rangle$ ). Ізоенергетичні поверхні поблизу  $\Sigma$ -точки повинні бути витягнуті уздовж напрямків  $\langle 110 \rangle$  число еквівалентних мінімумів дорівнює 12.

Істотна і загальна особливість властивостей халькогенідів свинцю і твердих розчинів на їх основі - висока ґраткова поляризованість ( $\varepsilon_0 - 10^2$  і вище) і суттєва (на порядок і більше) відмінність між статичною  $\varepsilon_0$  і високочастотної  $\varepsilon_{\infty}$  діелектричними проникностями. Згідно з відношення Ліддана-Сакса-Теллера ця властивість пов'язана з відмінностями частот поздовжніх  $\omega_{L0}$  і поперечних  $\omega_{T0}$  оптичних фононів і існуванням м'якої поперечної моди. Частота м'якої моди зменшується ( $\varepsilon_0$  підвищується) при зниженні температури, причому в GeTe, SnTe,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  (при  $x \geq 0,1$ ) і  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  (при  $x \geq 0,01$ ) це призводить до переходу в сегнетоелектричну фазу.

З високими значеннями  $\varepsilon_0$  тісно пов'язані особливості розсіювання носіїв заряду в халькогенідах свинцю. Завдяки сильному екрануванню

кулонівського потенціалу переріз розсіювання на заряджених домішках малий (близько  $10^{-16}$ - $10^{-15}$  см<sup>2</sup>), як і на нейтральних точкових дефектах. Це призводить до дуже високих значень рухливості при низьких температурах навіть в сильно легованих кристалах (в n - PbTe  $\mu = 10^5$  -  $10^6$  см<sup>2</sup> / (В·с) при 4,2 К і n -  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>). Розсіювання на фононах стає помітним при температурі вище 10-50 К (в залежності від чистоти і ступеня досконалості кристала), при 300 К його внесок стає переважаючим навіть при вмісті домішки порядку  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

При  $T \leq 300$  К і n <  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> полярні оптичні коливання сильніше впливають на рухливість, ніж акустичні. Роль останніх збільшується зі зростанням концентрації (енергії Фермі) і температури. Розсіювання на оптичних фононах характеризуються значною непруженістю, як і міжелектронні зіткнення, що впливає на термомагнітні ефекти, магнітоопір, величину числа Лоренца.

Халькогеніди свинцю мають досить низьку теплопровідність кристалічної решітки, що є однією з важливих причин застосування їх в термоелектриці. При низьких Т, температурна залежність теплового опору кристалічної решітки, значення  $W_p$  для PbTe, PbS і PbSe відрізняються незначно, то при більш високих температурах ( $T > \Theta_D$ , відмінність в  $W_p$  значна [1]. Згідно [21], акустичний спектр в халькогенідах свинцю приблизно однаковий, тому при низьких температурах, коли перенесення тепла здійснюється тільки цими фононами,  $W_p$  розрізняються слабо.

Оптичні спектри, порушені при  $T > \Theta_D$ , в халькогенідах свинцю мають більш сильне розходження. У PbTe зростання граткової теплопровідності  $\kappa_p$  завдяки порушенню оптичних фононів компенсується зменшенням  $\kappa_p$  за рахунок збільшення розсіювання акустичних фононів на оптичних, й залежність  $W_p(T)$  для PbTe практично лінійна (Рис. 1.4). У PbSe і PbS збільшення  $\kappa_p$  переважає, внаслідок цього при  $T \sim \Theta_D$  характеристика  $W_p(T)$  зазнає злам. Створенням взаємних твердих розчинів  $A^{IV}B^{VI}$  вдається значно знижувати  $\kappa_p$  [1].

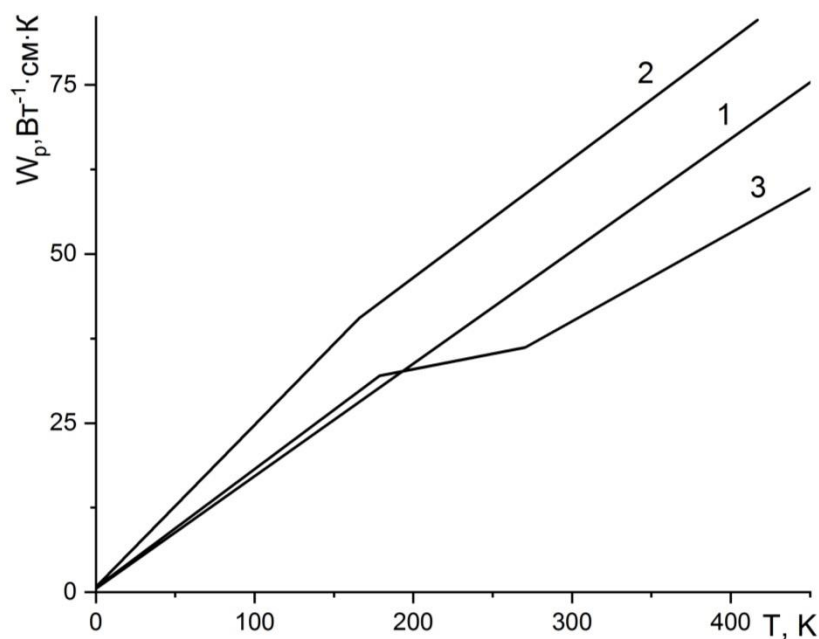


Рис. 1.4 Температурна залежність теплового опору кристалічної ґратки в PbTe (1), PbSe (2) і PbS (3).

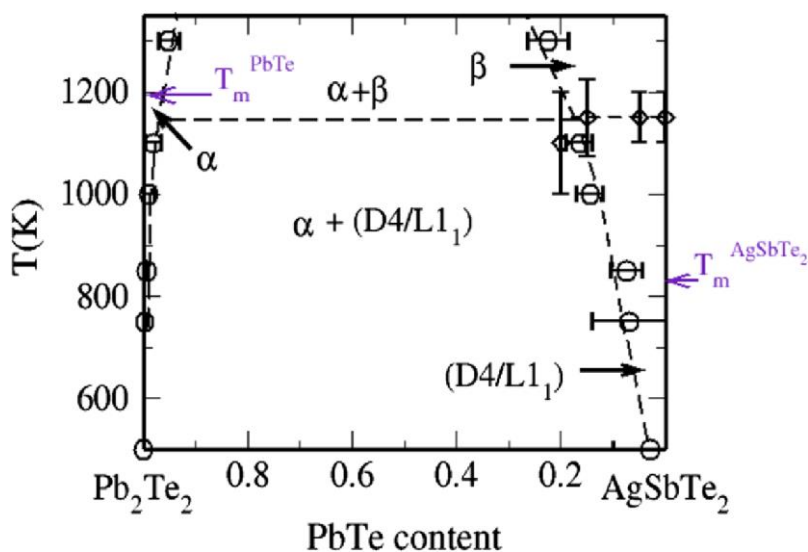
Через малу величину  $\kappa_p$  внесок електронного теплопереносу в повну теплопровідність стає помітним уже при концентрації носіїв порядку  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Оскільки ширина забороненої зони невелика, при температурах  $T$  500 К значний вплив робить біполярна дифузія. При концентраціях  $n < 10^{19} \text{ см}^{-3}$  і низьких температурах, коли розсіювання електронів носить частково непружний характер, число Лоренца виявляється істотно нижче, ніж теоретичне значення  $L_0 = (\pi/3)^2 (k_0/e)^2$ . Розсіювання між нееквівалентними екстремумами теж призводить до відхилень  $L$  від  $L_0$ , причому залежність  $(L - L_0) = f(\mu)$  немонотонна [21, 22].

### 1.1. Термодинамічні властивості системи Pb-Ag-Sb-Te

Тверді розчини  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  з боку сполуки PbTe кристалізуються у структурі типу NaCl: атоми аргентуму та стибію у катіонній підґратці у цих матеріалах займають позиції [23], де вони не сильно впливають на

концентрацію носіїв, через те що перший є акцептором а другий донором і вони скомпенсовують один одного. Але, створювані нанорозмірні дефекти періодичності кристалічної ґратки в областях збагачених Ag і Sb [24] ефективно розсіюють фонони, що призводить до значного зменшення теплопровідності. Термоелектричні властивості твердих розчинів  $\text{Ag}_2\text{-}_x\text{Pb}_m\text{Sb}_x\text{Te}_{2+m}$  суттєво залежать від величин  $m$ ,  $x$  та технологічних факторів отримання матеріалів [25].

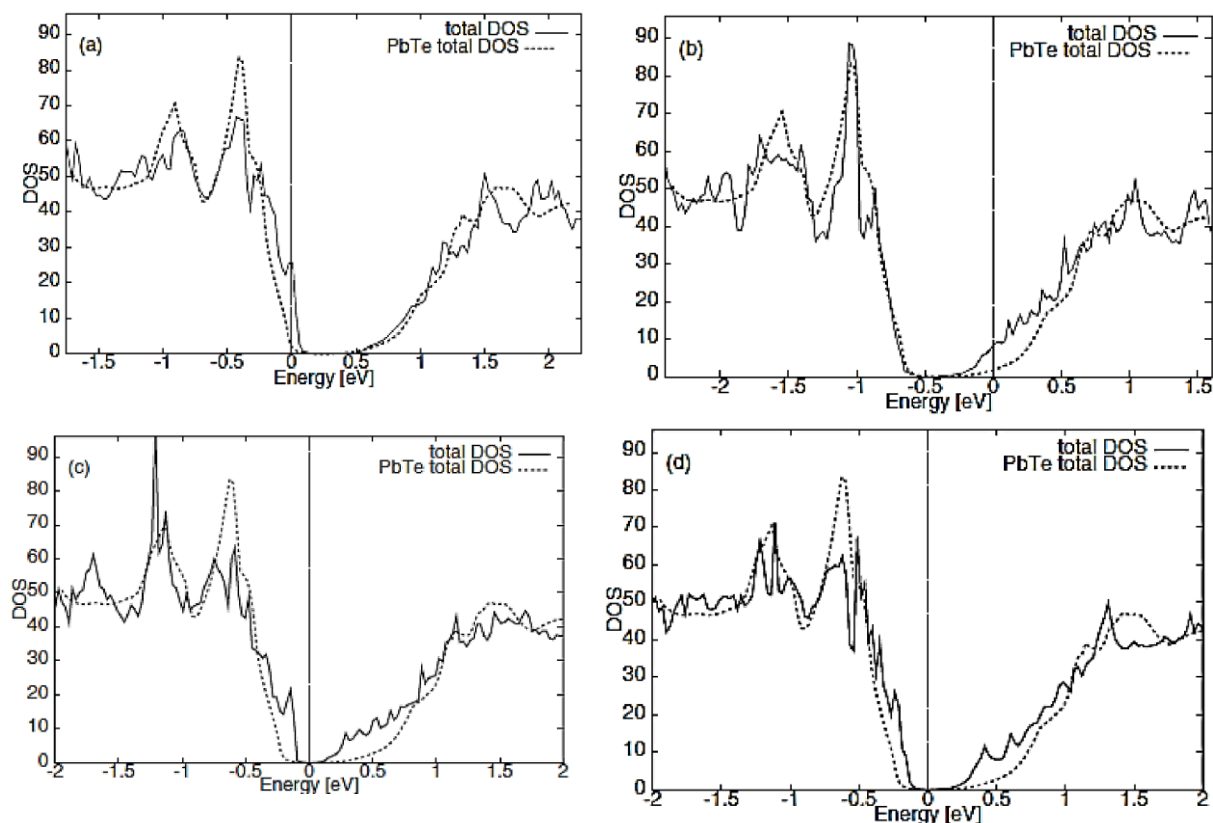
Із аналізу фазової діаграми системи  $\text{PbTe-AgSbTe}_2$  (рис. 1.5). видно, що розчинність  $\text{AgSbTe}_2$  у  $\text{PbTe}$  є відносно невисокою, і з підвищенням температури зростає. Такий характер фазової діаграми забезпечує можливість отримання у твердих розчинах значної кількості преципітатів. Їх можливий тип аналізується у роботі [26], на основі результатів можна стверджувати, що основними фазами є  $\text{Ag}_2\text{Te}$  та  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  різних структурних типів.



**Рис. 1.5.** Фазова діаграма системи  $\text{PbTe-AgSbTe}_2$  [34].

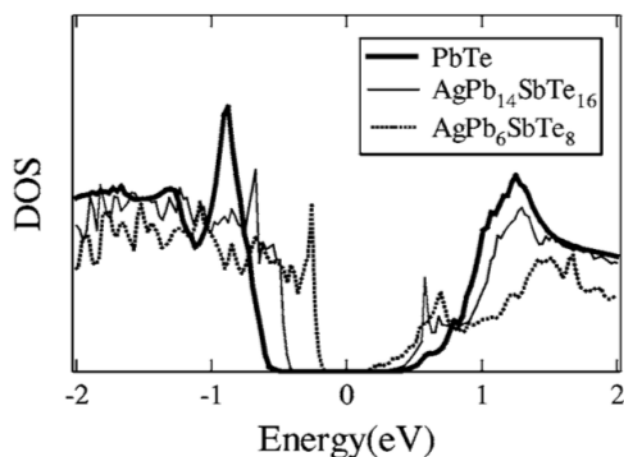
Структура енергетичних зон твердих розчинів  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  вивчалась у роботах [27-30]. Розраховані густини станів для різних варіантів розміщення атомів аргентуму та стибію у кристалічній ґратці представлена на рис. 1.6, рис. 1.7. Встановлено, що ізольовані атоми Аргентуму створюють у валентній зоні резонансні акцепторні стани, а атоми стибію –

донорні у зоні провідності (рис. 1.6). Цим самим, присутність у кристалічній ґратці одночасно Ag і Sb приводить до зміни енергетичної структури, які, окрім хімічного складу, проявляють значну чутливість і до взаємного розташування атомів [27].



**Рис. 1.6.** Густина станів сполуки у випадку наявності у ґратці 1-го атома Ag (a), 1-го атома Sb (b), пари атомів Ag-Sb на відстані 11,19 Å (c) та 4,57 Å (d). Для кращого розуміння штриховою лінією показано густину станів чистого PbTe [27].

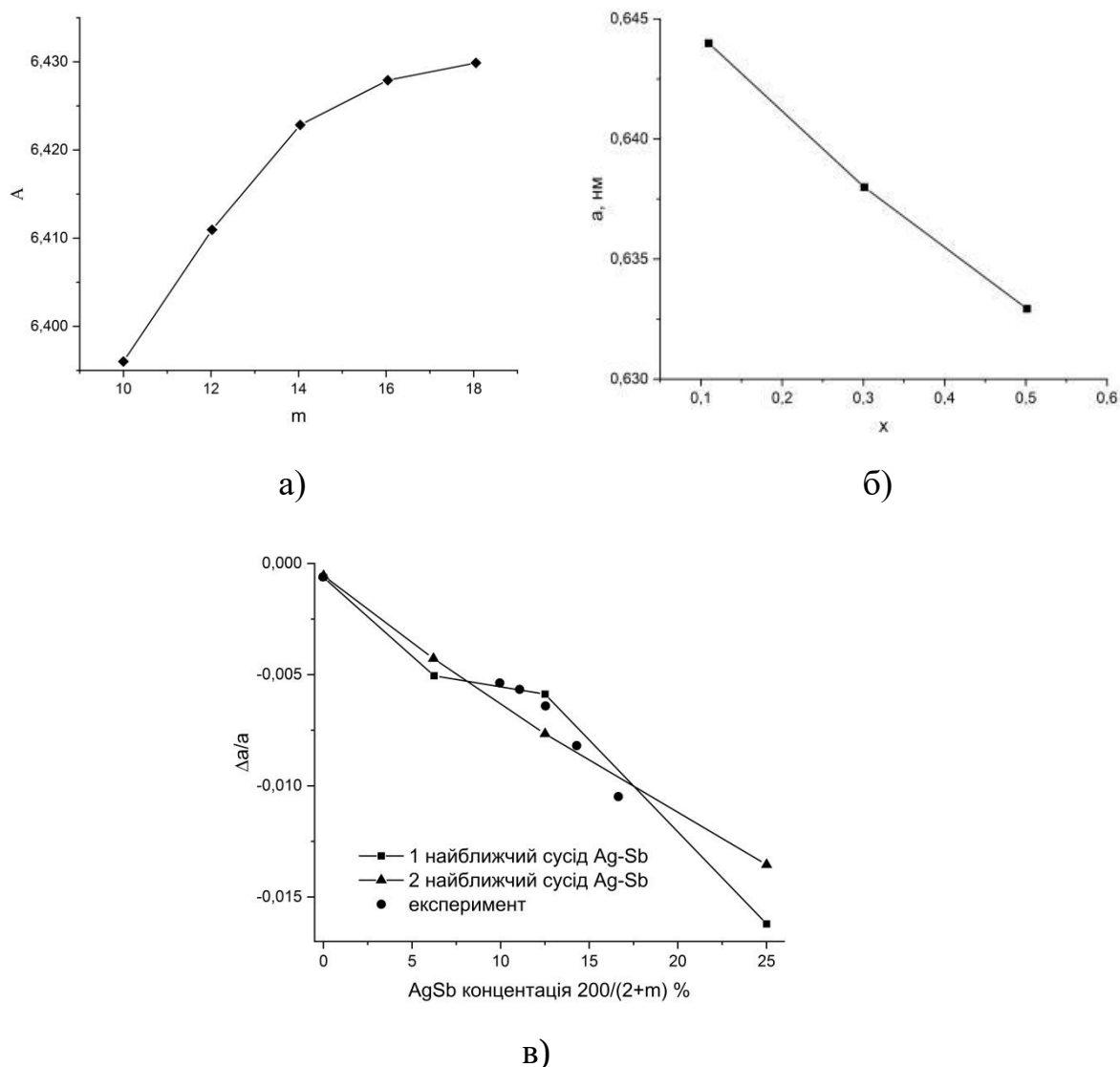
З рис. 1.7 стає очевидним, що збільшення концентрації вмісту AgSbTe<sub>2</sub> у сполуці спричиняє значні зміни у структурі країв головних зон, що й визначає значні відмінності у термоелектричних властивостях матеріалів з різним значенням концентрації атомів аргентуму та стибію.



**Рис. 1.7.** Густина станів сполуки  $\text{PbTe}$ ,  $\text{AgPb}_{14}\text{SbTe}_{16}$  та  $\text{AgPb}_6\text{SbTe}_8$  [26].

У роботі [30] було проведено дослідження зміни залежності параметра елементарної комірки твердих розчинів  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  від величини параметра  $m$ , рис. 1.8.а, а на рис. 1.8.б – від вмісту стибію. Аналізуючи атомні радіуси атомів досліджувані залежності виглядають закономірними, зважаючи на те, атомні радіуси атома стибію є меншим за атомний радіус плюмбуму, а атомні радіуси аргентуму і плюмбуму є практично однакові.

З рис. 1.8, бачимо, що суттєвою є залежність параметра елементарної комірки і від відносного місця розташування у ній атомів Ag і Sb. Коли один з них перебуває у другій координаційній сфері відносно першого то відносна зміна сталої ґратки при зміні величини  $m$  характеризується практично лінійною залежністю. Експериментально підтверджено що коли ці атоми є двома найближчими сусідами, тоді можна побачити відхилення від лінійності.

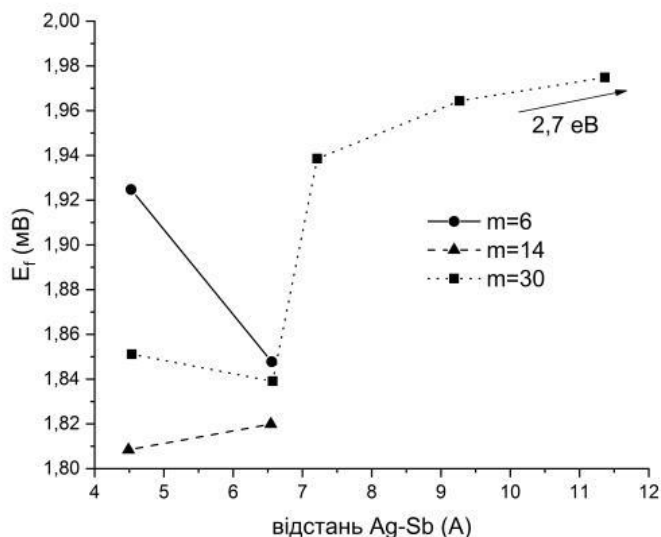


**Рис. 1.8.** а – співвідношення параметра ґратки  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  від числа  $m$ ; б – зміна параметра ґратки  $\text{AgSb}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Te}_{20}$ , як функції від  $x$  [33]; в – залежність параметра ґратки  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  від співвідношення  $(\text{AgSb})/(\text{PbTe})$  для двох можливих випадків розташування атомів аргентуму та стибію (у найближчих вузлах та наступними за найближчими) [30].

Такі закономірності знаходять пояснення у роботі [30]. Беручи до уваги теоретичні розрахунки енергій утворення твердих розчинів  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  сполук з атомами у різних координаційних сферах, встановлено, що при малих та великих  $m$  ( $m = 6$  і  $m = 30$ ) найменшою є енергія при розміщенні пари  $\text{Ag-Sb}$  у наступній за найближчою



координаційній сфері (рис. 1.9). Для проміжних значень, зокрема  $m = 14$ , енергії розміщення даних атомів у першій та другій координаційній сфері один відносно одного є приблизно рівними.



**Рис. 1.9.** Енергія утворення  $E_f$   $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  ( $m=6, 14$ , і  $30$ ) в залежності від відстані між Ag і Sb атомів визначена з врахуванням іонної релаксації [30].

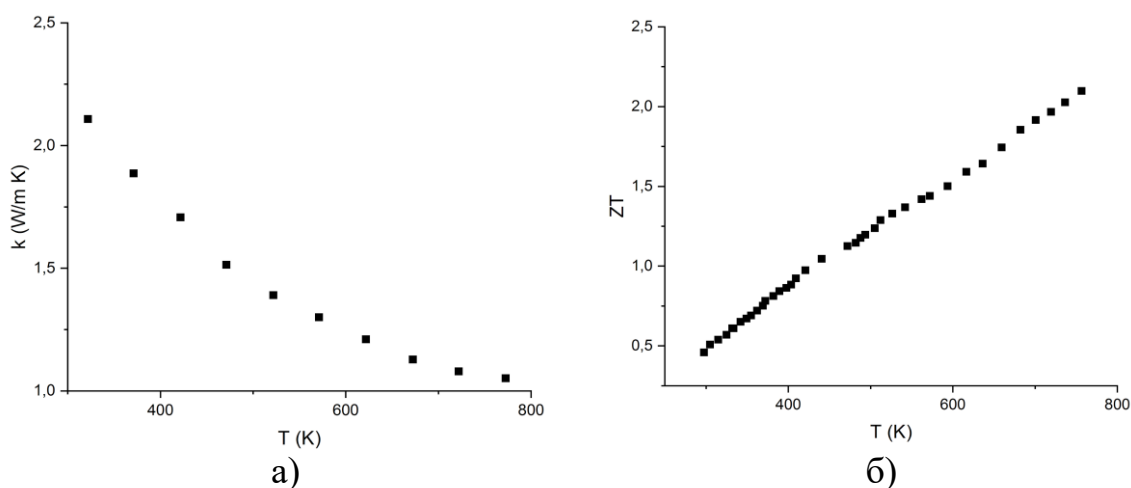
## 1.2. Термоелектричні властивості LAST

Дослідження термоелектричних властивостей твердих розчинів  $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{m+2}$  вказують на те, що самим оптимальними значеннями для  $m$  є «18» (рис. 1.10) [32,33]. В межах температур (300-800) К питома електропровідність зменшується від  $\approx 1800$  (Ом см) $^{-1}$  до  $\approx 200$  (Ом см) $^{-1}$ . Коефіцієнт Зеебека при цьому зростає від  $\approx 120$  мкВ/К до  $\approx 380$  мкВ/К, що є досить значним показником. Коефіцієнт теплопровідності у цьому температурному діапазоні зменшується від  $\approx 2,1$  Вт/(м К) до  $\approx 1,0$  Вт/(м К). Вище згадані величини основних термоелектричних параметрів забезпечують отримання безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT > 2$ .

Збільшення концентрації плюмбуму у сполуці LAST понад  $m=18$ , призводить до зменшення його термоелектричної потужності внаслідок

зменшення як питомої електропровідності, так і коефіцієнта Зеебека [34]. Дослідження матеріалів системи складу  $Pb_xAg_{20}Sb_{30-x}Te_{50}$  ( $x = 3, 4, 5, 6$ ) також продемонстрували значно нижчу ефективність ( $ZT < 1,0$  [35]) у порівнянні з LAST-18.

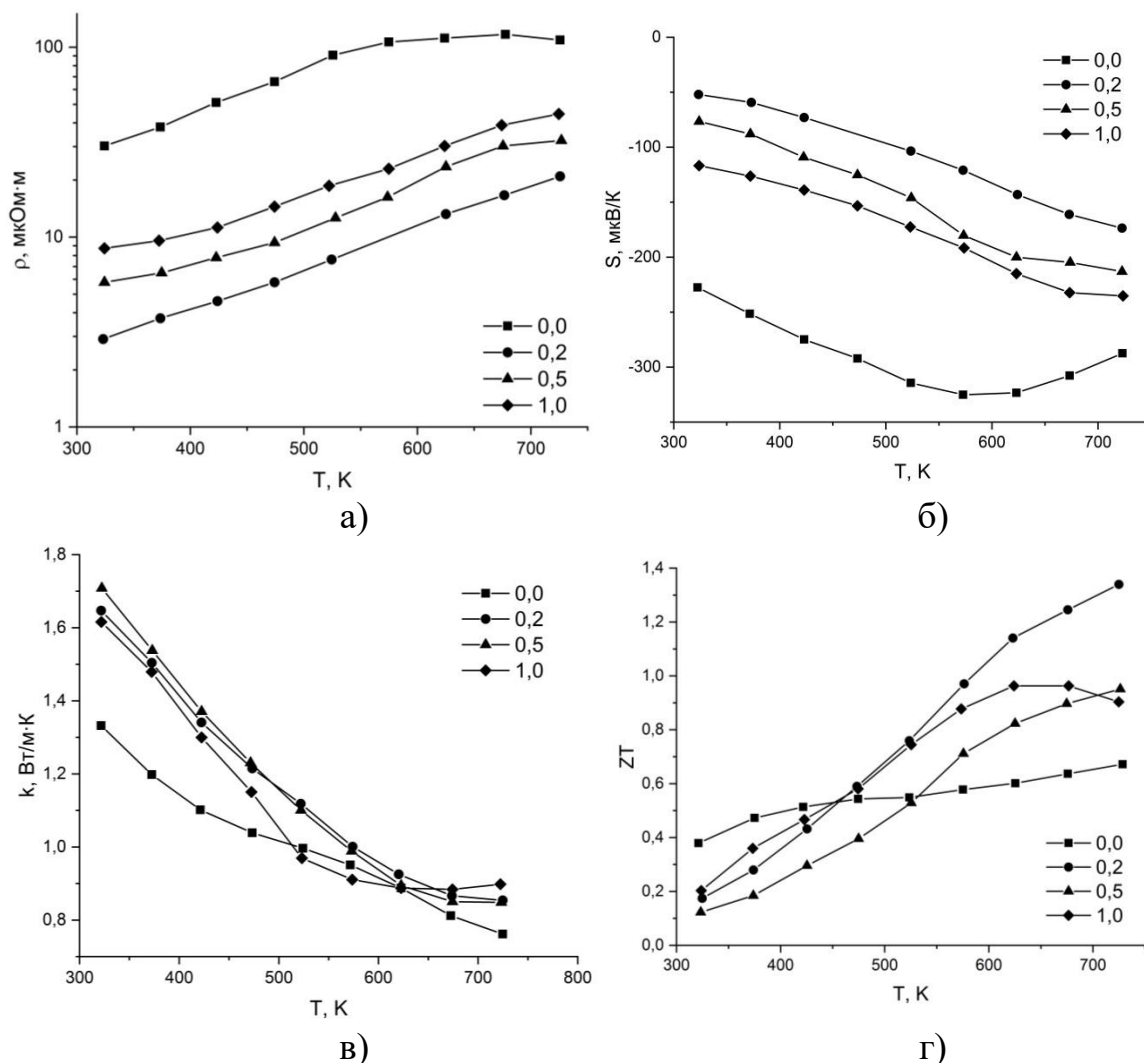
Варіюванням залежністю  $Ag/Sb$  можна ефективно впливати як на провідність, так і на коефіцієнт Зеебека матеріалу [36]. Як видно з рис. 1.7, такого роду відношення для  $AgPb_{18}Sb_{1+x}Te_{20}$  характеризується точками експерименту в діапазоні концентрації сурми від  $x = 0$  до  $x = 1$ . При максимальному вмісті  $Sb$  питомий опір зменшується практично на порядок, а коефіцієнт Зеебека – втричі. Ми бачимо що коефіцієнта теплопровідності при цьому зростає, це може бути пов'язано з електронної складової метріалу, так як концентрація носіїв при цьому зростає у сім разів. При подальшому збільшенні вмісту  $Sb$  призводить до часткового зменшення величини  $n$  та її стабілізації (табл. 1.2), що ймовірно зумовлено досягненням межі розчинності  $Sb$  в  $PbTe$ .



**Рис. 1.10.** Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності (а) та безрозмірної термоелектричної добротності (б)  $AgPb_{18}SbTe_{20}$  [32].

Варто зазначити, що у роботі [37] при аналогічному до [38] вмісті стибію одержано значно нижчі значення  $n$ . А також визначено, що якщо різниця між коефіцієнтами  $z$  та  $u$  формулі  $Ag_{1-y}Pb_{18}Sb_{1+z}Te_{20}$  є меншою

$((1+z)-(1-y)) < 0.5$  то концентрація носіїв є практично незмінною і становить  $\approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . У діапазоні значень вказаної різниці 0,5-1,0 концентрація носіїв зростає лінійно.



**Рис. 1.11.** Температурні залежності питомого опору (а), коефіцієнтів Зеебека (б), теплопровідності (в) та безрозмірної термоелектричної добротності (г) сполук  $\text{AgPb}_{18}\text{Sb}_{1+x}\text{Te}_{20}$  при різних значеннях  $x$  [36].

Така різниця властивостей пояснюється значним впливом на тонкі плівки технологічних умов отримання [36, 37, 39-41]. Зокрема у роботі [40] показано як впливає відпал кристалів LAST на їх структурні і термоелектричні властивості. Це дозволило становити, що при рівній кількості введених атомів Ag та Sb, температура відпалу становила до

500°C, у матричній фазі більше розчиняються атоми аргентуму, в той час надлишкові атоми стибію утворюють велику кількість преципітатів. Це пояснено, що збільшення вмісту Sb об'ємна кількість преципітатів зменшується. Здійснюючи відпал кристалів за  $T > 500^\circ\text{C}$ , співвідношення між концентраціями Ag/Sb починає дорівнювати практично 1.

**Таблиця 1.2**

Концентрація носіїв та їх рухливість для зразків  $\text{AgPb}_{18}\text{Sb}_{1+x}\text{Te}_{20}$   
при різних значеннях  $x$  [36]

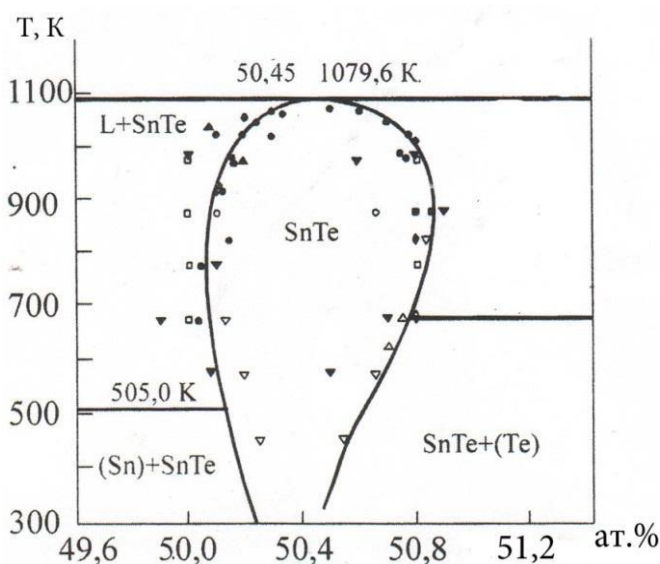
| Значення $x$ | Концентрація носіїв<br>( $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) | Рухливість носіїв<br>( $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) |
|--------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0            | 0,36                                                 | 401                                                          |
| 0,2          | 2,75                                                 | 637                                                          |
| 0,5          | 1,61                                                 | 564                                                          |
| 1            | 1,06                                                 | 507                                                          |

Зростання температури відпалу на термоелектричні властивості є досить значним. Так збільшення температури відпалу від 360 С до 580 С приводить до зменшення величини питомої електропровідності у всьому температурному діапазоні вимірювань. Особливо значним це зменшення є в діапазоні температур близьким до кімнатних. Із ростом температури відпалу ми можемо побачити монотонне зменшення коефіцієнта теплопровідності, при цьому коефіцієнт Зеебека у тонких плівках відпалених при 505°C є найвищим. Саме це максимальне значення величини  $S$  і відповідає оптимальній температурі відпалу 505°C для одержання матеріалу з максимальним ZT.

### 1.3. Термодинамічні властивості SnTe

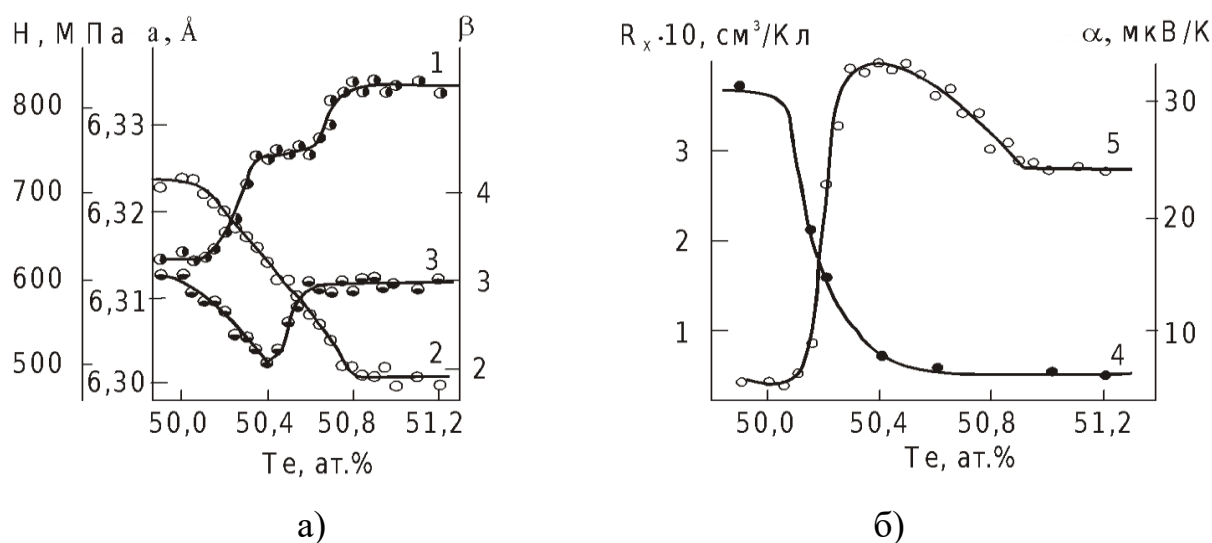
У системі сполук Sn-Te утворюється лише одна фаза SnTe, область гомогенності якої лежить у діапазоні від  $(50,1 \pm 0,1)$  ат.% Te до

( $50,5 \pm 0,1$ ) ат. % Te, це означає, що вона міститься повністю в стороні телуру (рис. 1.12). Станум телурид кристалізується у структурі типу NaCl, при цьому збільшення вмісту телуру спричиняє зменшення параметра ґратки який зменшується із від  $6,304 \text{ \AA}$  до  $6,302 \text{ \AA}$  в області гомогенності сполуки SnTe [42-44]. При збільшенні вмісту телуру число йонів в елементарній комірці зменшується, що зумовлено появою вакантних вузлів у кристалічній ґратці SnTe яка зменшується із збільшенням вмісту телуру. Наявністю вакансій із зміною їхнього числа у межах області гомогенності можна пояснити високу діркову провідність станум телуриду і збільшення концентрації носіїв із ростом телуру.



**Рис. 1.12.** Область гомогенності SnTe за даними різних авторів. Точки – експеримент, лінії – розрахунок [45].

При цьому встановлено, що основними точковими дефектами структури SnTe є катіонні вакансії. При цьому введений надстехіометричний телур у кристалічній структурі SnTe добудовує аніонну підґратку, визначаючи появу вакантних вузлів у катіонній підґратці [43,44]. Порівняно низька температура плавлення SnTe (1078 K), а також незначна його дисоціація на атоми при випаровуванні сприяє використанню термічних вакуумних методів одержання парофазних конденсатів [45].

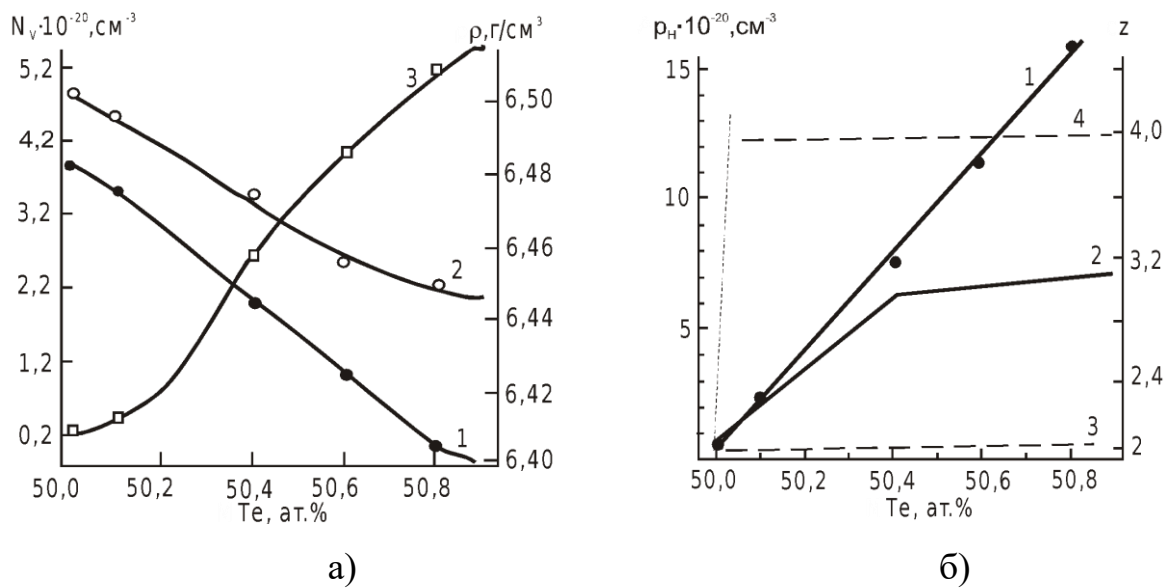


**Рис. 1.13.** Залежності мікротвердості ( $H$ -1), параметра елементарної комірки ( $a$  - 2), ширини рентгенівських ліній ( $\beta$  - 3), константи Холла ( $R_H$  - 4) і коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$  - 5) від вмісту Те у сполуці SnTe [46].

На концентраційних залежностях ряду параметрів SnTe в області гомогенності сполуки (рис. 1.13) [46] є місце характерним їх зміни із особливими точками: мінімум ширини рентгенівських ліній  $\beta$ , максимум коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$ , перегин на кривій мікротвердості  $H_1$ , максимальне відхилення від правила Вегарда на кривій а), а також сповільнення швидкості падіння  $R_H$  після 50,4 ат.% Те.

Вище згадані особливості пов'язують із різницею концентрацій вакансій стануму  $V_{Sn}$  а також є відмінності їх розподілу по ґратці в області сплавів (50-50,4) ат.% Те і (50,6-50,85) ат.% Те, а також з малими величинами мікронапругами кристалу і дуже малою лікваційною неоднорідністю при складі 50,4 ат.% Те [47-49]. Встановлено [47], що при лінійному зростанні  $n$  із зростанням концентрації телуру в області гомогенності сполуки SnTe (рис.1.14, б- крива 1) можна побачити

немонотонне спадання рентгенівської і пікнометричної густини (рис. 1.14,а - криві 1,2).



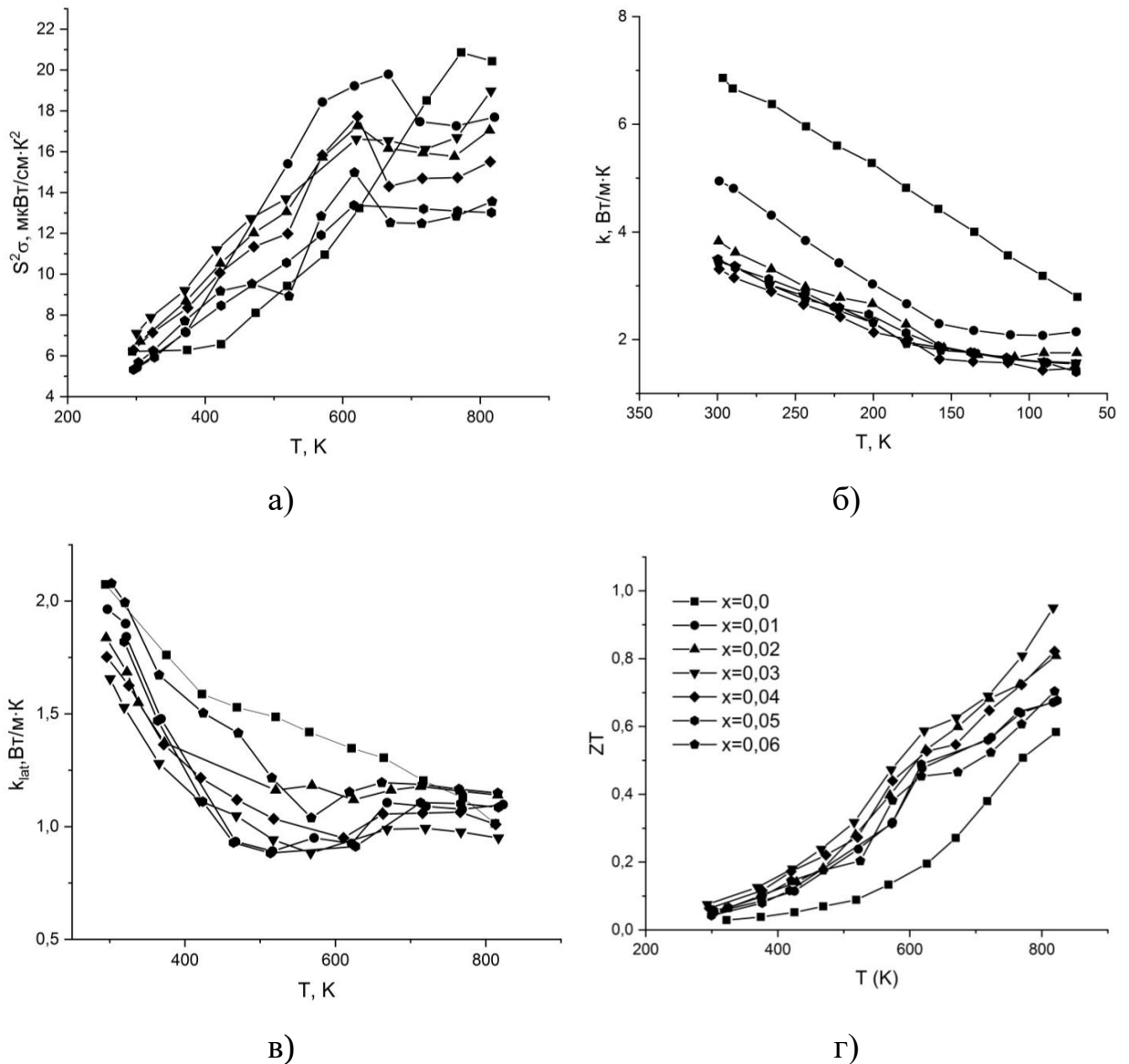
**Рис. 1.14.** Залежності: (а) - пікнометричної ( $\rho_p$  - 1), рентгенівської ( $\rho_r$  - 2) густин та концентрації вакансій ( $N_v$  - 3); (б) - концентрації носіїв заряду ( $p_n$  - 1), величина носіїв струму на одну вакансію ( $z$  - 2) одержаних після еспериментальних вимірювань і припущення домінування двозарядних ( $V_{Sn}^{2-}$  - 3) та чотиризарядних ( $V_{Sn}^{4-}$  - 4) вакансій стану у SnTe відповідно [47].

Показано що вплив кількості носіїв, які припадають на одну вакансію ( $z = p_n / N_v$ ) чітко виділяються дві концентраційні області: до і після 50,4 ат.% Te із переважанням двозарядних  $V_{Sn}^{2-}$  і чотиризарядних  $V_{Sn}^{4-}$  вакансій стану, відповідно [47-49].

Якщо говорити про хімічний зв'язок, то сполука SnTe відноситься до напівпровідників зі змішаним йонно-ковалентним зв'язком із переважанням йонної складової. Про це, зокрема, свідчить близьке значення суми йонних радіусів Sn і Te (3,33 Å) до параметра елементарної комірки що був експериментально виміряний (3,15 Å) [42].

#### 1.4. Термоелектричні властивості SnTe і його сплавів

Бездомішковий SnTe є потенційно привабливим термоелектричним матеріалом оскільки має подібну до PbTe структуру. Проте існує і ряд недоліків, зокрема високу теплопровідність ( $\sim 10,0$  Вт/м·К при кімнатній температурі) та низьке значення термоелектричної добротності ZT ( $\sim 0,2$  при 723 К).



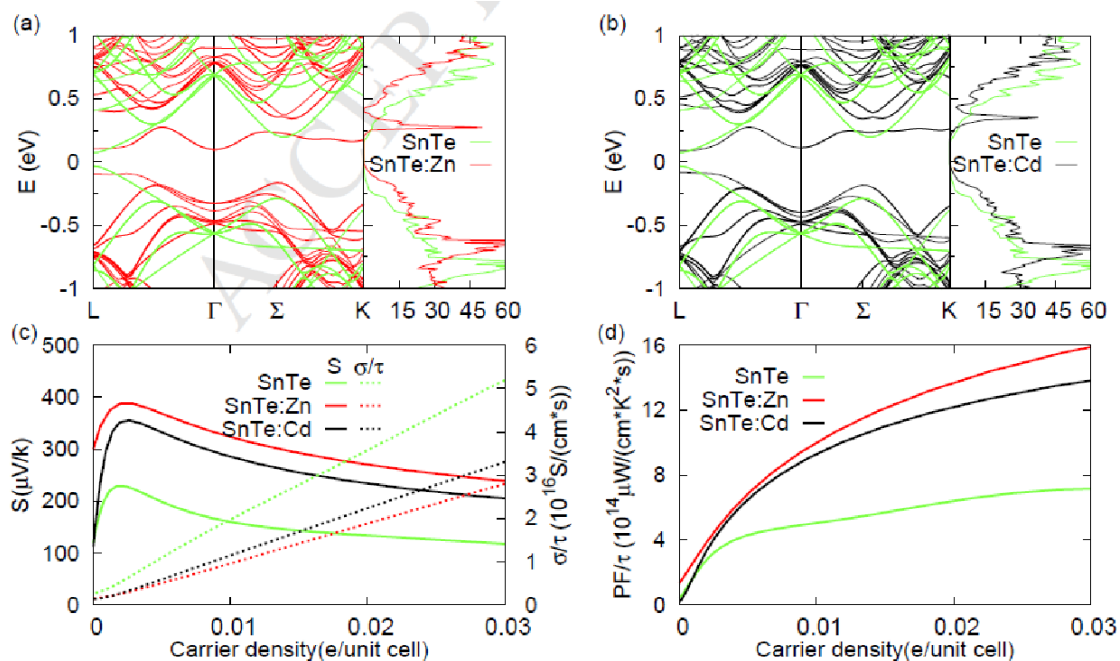
**Рис. 1.15.** Термоелектричні властивості як функція температури для  $\text{Sn}_{1.03-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ : (а) коефіцієнт термоелектричної потужності; (б) загальна теплопровідність; (в) ґраткова теплопровідність; (г) термоелектрична добротність [50]



Автори [50] показали, що до матеріалів на основі SnTe можна застосування декілька ключових концепцій, які усувають його недоліки. Зокрема якщо при синтезі SnTe створювати надлишок Sn, то буде спостерігатися ефект самокомпенсації Sn, що може ефективно зменшити густину дірок. Наприклад, 3-мол.% Sn призводить до 50% поліпшення показника добротності ZT.

Крім того, додавання Cd сприятливо впливає на електронну структуру SnTe, що призводить до посилення коефіцієнта Зеебека, і розширення енергетичної забороненої зони. Таким чином, легування атомами Cd дозволяє покращити форму валентної зони, що підвищує термоелектричні характеристики при високій температурі. Так зразки р-типу із  $\text{SnCd}_{0.03}\text{Te}$  мають досить високі значення добротності:  $ZT \sim 0,96$  при 823 K (рис. 1.15).

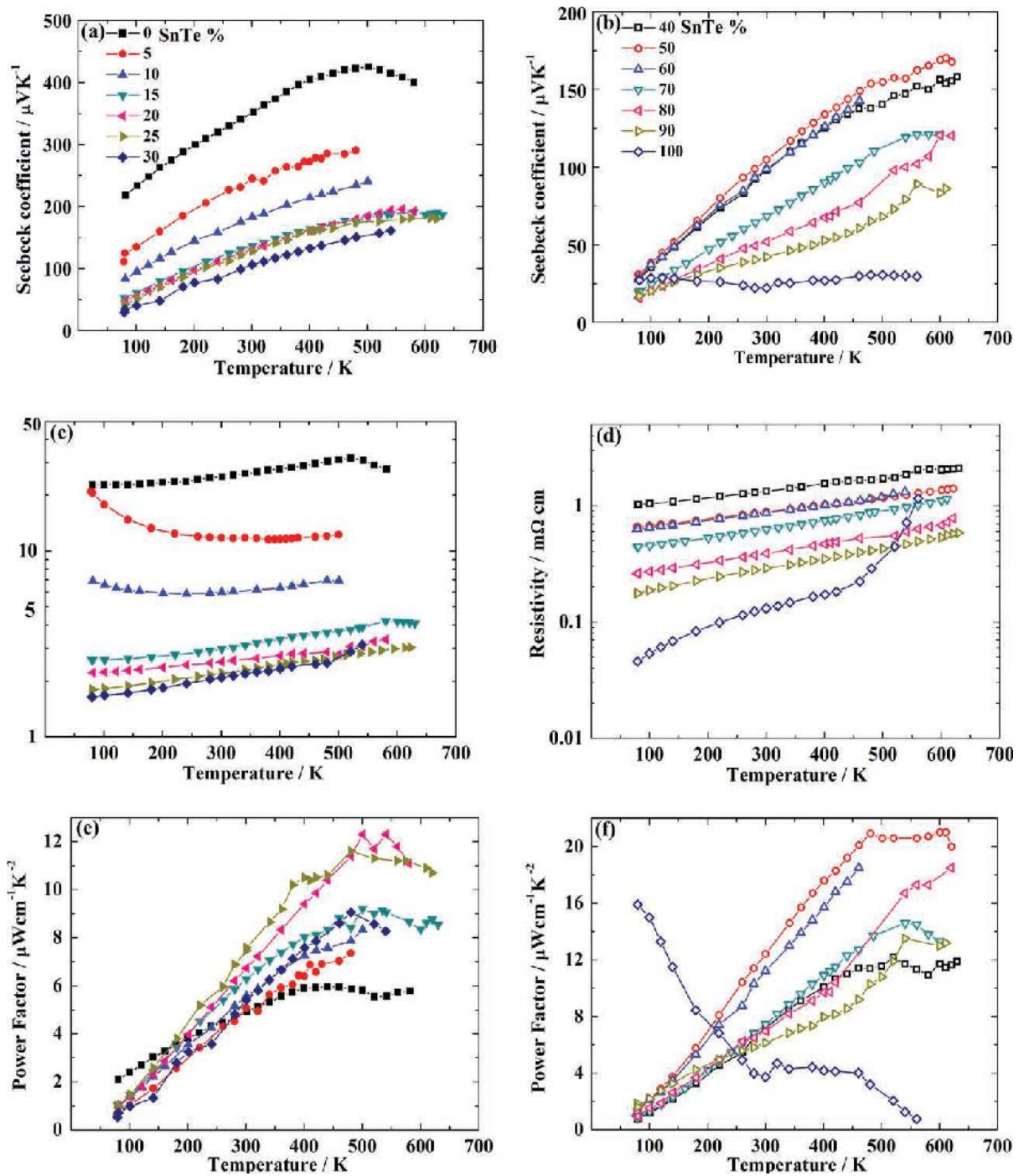
В роботі [51] досліджено вплив легуючих домішок (Mg, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb, Zn, Cd, Hg та In) на зонну структуру та електричні і транспортні властивості SnTe. Результати показують, що Zn та Cd сприяють підсиленню коефіцієнта термоелектричної потужності (рис. 1.16). Індій викликає очевидні резонансні стани, тоді як легований ртуттю SnTe демонструє іншу поведінку, з дефектними станами розташованими трохи вище рівня Фермі.



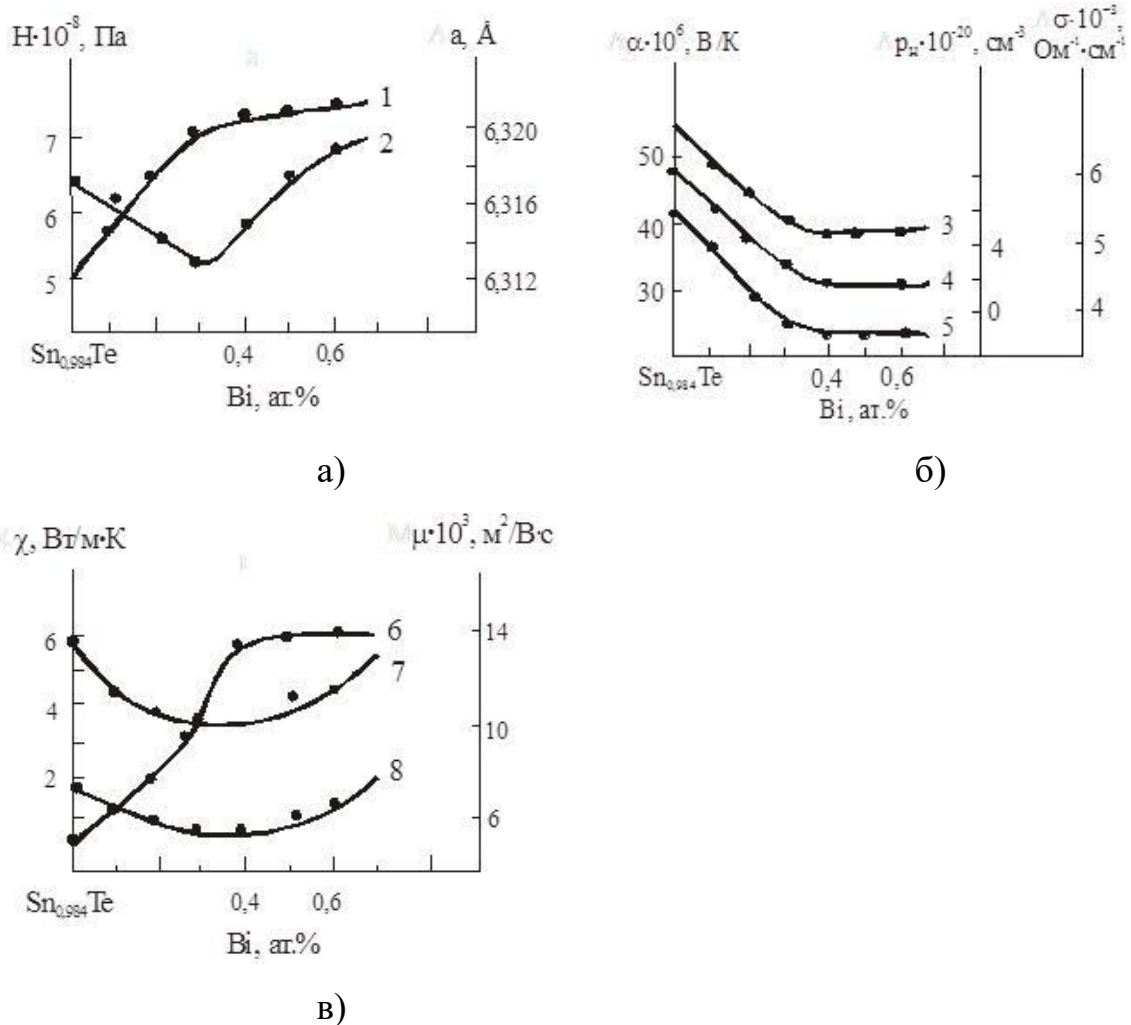
**Рис. 1.16.** Структура зон і термоелектрична добротність для SnTe:Zn(Cd) [51]

Автори [52] синтезували композити SnTe-AgSbTe<sub>2</sub>. Даний матеріал має певний недолік, який проявляється при надлишку концентрації вакансій Sn, що робить неможливим досягнення низької концентрації дірок. Але при концентрації близькій до 50-60% SnTe в AgSbTe<sub>2</sub> наявність AgSbTe<sub>2</sub> і SnTe компенсують одне одного і забезпечується оптимальна концентрація дірок.

Коефіцієнт Зеебека  $S$  та питомий опір  $\rho$  (рис. 1.17 а, b, c, d) зменшуються зі збільшенням вмісту SnTe.  $S$  є лінійним при низькій температурі, але зміщується через теплове збудження електронів при вищих температурах. При  $x < 10\%$ ,  $\rho$  спочатку зменшується зі зростанням температури, після чого починає зростати. При вищих  $x$  та  $T$ , позитивний нахил  $\rho(T)$  відображає температурну залежність рухливості. При високих температурах (400-600 К) коефіцієнт термоелектричної потужності, (рис. 1.17 е, f) має два локальних максимуми при складах 20-25% та 50-60% SnTe відповідно; другий максимум значно вище, ніж перший, тому вибірка на 50% має більш високий коефіцієнт потужності, ніж при 20%.



**Рис. 1.17.** Температурні залежності коефіцієнта Зеебека (а, б), питомого опору (с, д) та коефіцієнта термоелектричної потужності (е, ф) сплавів  $(\text{Ag}_{0,366}\text{Sb}_{0,558}\text{Te})_{1-x}(\text{SnTe})_x$  із різними значеннями вмісту SnTe [52].



**Рис. 1.18.** Залежності: (а) – параметра елементарної комірки ( $a$  - 1), мікротвердості ( $H$  - 2); (б) – питомої електропровідності ( $\sigma$  - 3), концентрації носіїв струму ( $p$  - 4), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$  - 5), (в) – рухливості носіїв ( $\mu$  - 6), загальної ( $\chi$  - 7) та ґраткової ( $\chi_{gr}$  - 8) теплопровідності стануму телуриду від вмісту вісмуту [53].

Вплив домішки вісмуту на властивості  $\text{SnTe}$  було розглянуто у роботі [53]. Здійснивши ряд досліджень, авторами було показано, що легування до 0,4 ат.% Ві призводить до зростання параметра ґратки ( $a$ ) і рухливості носіїв ( $\mu$ ) при зменшенні їх концентрації ( $p_n$ ), питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ), ґраткової теплопровідності ( $\chi_{gr}$ ) і мікротвердості ( $H$ ) (рис. 1.18). Якщо знінити характер відзначених параметрів в діапазоні (0,4-0,6) ат.% Ві, на думку дослідників, говорить нам або про межу області

$(\text{Bi}^{+3}-\text{V}_{\text{Sn}}^{2-})^{+}$  гомогенності, або про початок процесів комплексоутворення [53]. У роботах [47-49] стверджується, що до вмісту 1,5 ат.% Ві має місце механізм заміщення домішкою катіонних вузлів кристалічної ґратки SnTe, а при (1,5-2) ат.% Ві процеси комплексоутворення та виділення фази  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при вмісті Ві більше 2 ат.%. Зважаючи на це можемо зауважити, що неоднозначність висновків може бути пов'язана із впливом як технологічних факторів синтезу, так і неоднаковими температурними режимами гомогенізаційного відпалу.

### С. Особливості властивостей плівок PbTe і їх аналогів

Експериментальним дослідженням температурних залежностей кінетичних ефектів в зазначених плівках PbTe n-типу, напилених на слюду, присвячені роботи [54, 55], в яких були досліджені як товсті плівки з  $d \geq 10$  мкм, так і тонкі з  $d \leq 1$  мкм. Такий поділ пов'язаний з тим, що характер зміни кінетичних коефіцієнтів з температурою для вказаних груп плівок різко відрізняється один від одного.

Для товстих плівок при концентраціях  $n_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  із збільшенням температури від 4,2 до 250 К спостерігається слабке зменшення  $|R|(T)$  що типово для об'ємних монокристалів n-PbTe з  $n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Таке зменшення  $|R|(T)$  зазвичай пов'язують [21] з температурною зміною коефіцієнта анізотропії  $A_{\text{K}} = 3K(K+2)/(2K+1)^2$  в виразі для R

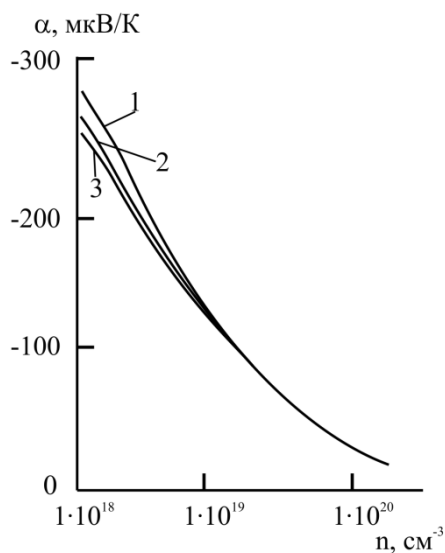
$$R = \mp \frac{1}{en} \frac{3K(K+2)}{(2K+1)^2} \frac{\langle \eta^2 \rangle}{\langle \eta \rangle^2}. \quad (1.1)$$

Більш швидке падіння  $|R|(T)$  при  $T > 250$  К пов'язано з збільшенням вкладу неосновних носіїв (дірок) в явища переносу. Характер температурної залежності  $\alpha$  для зазначених плівок не відрізняється від відповідної залежності для об'ємних монокристалів. При зміні температури від 100 до 300 К спостерігається монотонне зростання  $|\alpha|$ , а при подальшому збільшенні температури  $|\alpha|$  практично не змінюється. Для зазначених

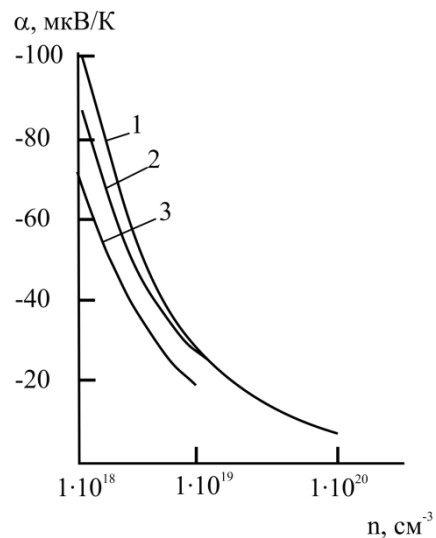
концентрацій носіїв заряду  $Q$  в інтервалі 100-400 К має тільки позитивне значення. Різке зростання  $Q$  при  $T > 300$  К також свідчить про збільшення внеску дірок в явище переносу.

В інтервалі температур 100-300 К залежність холлівської рухливості  $u_x$  від температури  $u_x(T) \sim T^{-3/2}$  - типова для об'ємних монокристалів з  $n < 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  [21]. При  $T < 100$  К зі зменшенням температури відбувається уповільнення зростання рухливості. Для визначення механізму розсіювання носіїв заряду в діапазоні температур 100-300 К проведено розрахунок  $\mu^*$  і параметра розсіювання  $r$  з використанням експериментальних даних по  $\alpha$ ,  $R$ ,  $Q$ ,  $\sigma$ . Розрахунок [1] виконано в рамках параболічної моделі, оскільки концентрації носіїв заряду малі. Отримані значення  $r$  близькі до відомих для об'ємних монокристалів і відповідають змішаного акустичному ( $r = 0$ ) і полярному оптичному ( $r = 0,5-1$ ) розсіювання.

Відмінності між властивостями тонких і товстих зразків наступні. Для найбільш тонких зразків ( $d \leq 0,13$  мкм)  $|R|$  збільшується вдвічі в діапазоні 4,2-300 К. В тонких плівках коефіцієнт  $Q$  від'ємний в низькотемпературній області та чим менше  $d$ , тим ширше ця область.



а)



б)

**Рис. 1.19** Залежність коефіцієнта термо ЕРС від концентрації в PbTe при 300K (а) і 85 K (б) для об'ємних монокристалів (1) і плівок товщиною 0,5 мкм (2) і 0,05 мкм (3)

На рис. 1.19 наведені залежності  $\alpha(n)$  для тонких плівок і об'ємних монокристалів [56]. При 300 K ці залежності практично збігаються, при 85 K  $\alpha(n)$  для плівок нижче, ніж для об'ємних монокристалів, і ця різниця посилюється із зменшенням товщини плівки.

Виявлені в [55] розмірні ефекти природно пов'язати з розсіюванням електронів на межах плівки. Залежності  $u(d)/u_T$  ( $u_T$  - рухливість в товстих плівках) описуються в рамках моделі Фукса [57] при повністю дифузному характері поверхневого розсіювання. Рис. 3.13 ілюструє хорошу відповідність експерименту і розрахунку при значеннях довжини вільного пробігу в товстих плівках ( $l_e \approx 0,25$  мкм при 80 K і  $l_e \approx 1,2$  мкм при 4,2 K). у доповненні до оцінки  $l_e$  із залежності  $u(d)$  вона оцінювалася також на підставі абсолютних значень рухливості в товстих плівках. Щоб врахувати при розрахунку багатодолинну структуру і в той же час виключити труднощі, пов'язані з анізотропією еліпсоїдів енергії, еліпсоїди замінялися так само, як в [58], рівним числом (4) ізоенергетичних сфер з ефективною масою щільності станів в одному еліпсоїді  $(m_1 m_2 m_3)^{1/3} = m_d/4$ . У випадку виродженої статистики  $l_{eF} = \tau_F v_F$ ,  $\tau_F = m_F u_F / e$ ,  $v_F = (\hbar / m_F) \sqrt[3]{3\pi^2 n / 4}$  де індекс F відповідає значенням часу релаксації  $\tau$ , теплової швидкості  $v$ , ефективної маси  $m$  і рухливості  $u$  на рівні Фермі. З цих формул –  $l_{eF} = (\hbar / e) u_F \sqrt[3]{3/4\pi^2 n}$ . Для  $n = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 80 K ( $u_T \approx 25000 \text{ см}^2/(\text{Вс})$ )  $l_{eF} \approx 0,4$  мкм; при 4,2 K ( $u_T \approx 100000 \text{ см}^2/(\text{Вс})$ )  $l_{eF} \approx 1,3$  мкм. Таким чином, збіг результатів двох способів оцінки  $l_v$  задовільний, що свідчить про близькість коефіцієнта дзеркальності  $R$  до нуля [1] і узгоджується з результатами [59].

Розрахунок параметра розсіювання  $r$  (з  $\alpha_\infty$  і  $\alpha_0$ ) при 100 K для тонких плівок показав, що зі зменшенням товщини плівки зменшується  $r$  і для  $d =$

0,05 мкм параметр близький до нуля. Це ще раз свідчить про інтенсивне розсіювання електронів на поверхні плівки. Для такого розсіювання довжина вільного пробігу  $l_e$  визначається товщиною плівки і не залежить від енергії носіїв. Більш того, для такого механізму розсіювання в разі виродження статистики рухливість не залежить від температури, що і спостерігається для плівки з  $d = 0,05$  мкм при зменшенні температури від 100 до 4,2 К.

Деякі особливі властивості проявляються у випадку дрібнозернистих плівок. Рухливість в таких плівках, як правило, нижча, ніж в об'ємних монокристалах, а її температурна залежність в області низьких температур слабша [60]. Ті ж ефекти спостерігаються і в блочних монокристалах халькогенідів свинцю, отриманих напиленням на низькоякісні підкладки NaCl [60, 61]. Зниження рухливості тут пояснено розсіюванням носіїв на міжблочних межах. Розрахована довжина вільного пробігу того ж порядку, що і середній розмір блоків.

Визначення ефективної маси густини станів  $m_d$  з сукупності  $\alpha$ ,  $R$ ,  $Q$ ,  $\sigma$  або з  $R$ ,  $\alpha_\infty$  дало близькі результати, що мало відрізняються від отриманих тими ж способами в об'ємних монокристалах PbTe [62]. Ця обставина, підтверджена результатами вимірювань оптичної ширини забороненої зони в для даних зразків [63] дозволили виключити зміни зонних параметрів в плівках як пояснення спостережуваних відмінностей  $\alpha$  і  $Q$  і пов'язати останні з появою додаткового механізму розсіювання. Зниження рухливості в 2-3 рази свідчить про те, що вплив даного механізму близький до впливу фононного розсіювання, який переважає в об'ємному PbTe в розглянутому діапазоні температур. У свою чергу, збільшення  $|\alpha|$  і зменшення  $|Q|$  вказують на вище для додаткового механізму значення параметра розсіювання  $r$ , ніж у фононного.

За експериментальними значеннями  $\alpha$ ,  $R$ ,  $Q$ ,  $\sigma$  був визначений ефективний параметр розсіювання, що узгоджується з припущенням про розсіювання на дефектах. Незважаючи на великі значення  $r$  [1], що свідчать про сильний ріст часу релаксації з енергією носіїв, рухливість  $u_2$  з ростом енергії



Фермі  $\mu$  не тільки не зростає, але навіть сильно знижується. Це можливо, якщо з ростом концентрації носіїв зростає концентрація розсіюючих дефектів або якщо з ростом енергії Фермі збільшується потужність розсіюючого потенціалу кожного дефекту [1]. Це припущення доповнюється такими міркуваннями [1]. На кордонах блоків можуть бути локалізовані електронні стани, заповнення яких заряджає границі, створює на них потенціальні бар'єри, що розсіюють електрони. Зі збільшенням енергії Фермі зростають заповнення цих станів, їх заряд і висота потенціального бар'єру, яка, таким чином, рухається в слід за рівнем Фермі. Якщо висота бар'єру  $\epsilon_b \approx \mu$ , то такий бар'єр ефективно розсіює носії з енергією менше енергії Фермі і слабо - з більшою енергією, тим самим створюючи сильну дисперсію довжини вільного пробігу поблизу рівня Фермі.

Модель розсіювання на двовірних потенціальних бар'єрах становить значний інтерес з точки зору підвищення термоелектричної добротності матеріалів. Зокрема, для металів, при наявності бар'єрів з настільки сильно селективним розсіюванням, що електрони з енергією нижче енергії Фермі практично не дають вкладу в перенос заряду, а з більшою енергією зберігають ту ж довжину вільного пробігу, що і в бездефектному кристалі, питома електропровідність, грубо кажучи, знизилася б удвічі [1]. У той же час коефіцієнт термо-ЕРС зріс би до величини порядку 100-200 мкВ / К. При цьому питома потужність істотно перевищила б величину, досягнуту в даний час на кращих термоелектричних напівпровідникових матеріалах. Для металів, у яких  $\kappa \approx \kappa_0$  і  $ZT \approx \alpha^2 / \mathcal{L}$ , при  $\alpha \approx 100\text{-}200$  мкВ/К і  $\mathcal{L} = (2\text{-}3)(k_0/e^2)$ , може бути досягнута термоелектрична добротність на рівні кращих напівпровідників [1].

Проведено огляд літературних джерел який стосується фазових діаграм, фізико-хімічних властивостей термоелектричних матеріалів на основі системи  $\text{Ag}_x\text{Pb}_m\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_{m+2}$  і  $\text{SnTe}$ . Проаналізовано особливості формування термоелектричних властивостей у тонких плівках сполук  $\text{A}_4\text{B}_6$ . Показано, що використання тонко плівкових матеріалів забезпечує

можливість підвищення термоелектричної добротності порівняно з масивними (об'ємними) кристалами. Основним недоліком використання термоелектричних генераторів для перетворення теплової енергії в електричну є відносно низький коефіцієнт корисної дії ( $\approx (3-5) \%$ ). Основним способом його підвищення є пошук нових або модифікація властивостей вже відомих матеріалів. Зокрема, у випадку середньо температурних матеріалів ( $200-500^\circ\text{C}$ ), перспективними є багатокомпонентні тверді розчини  $\text{PbSnAgTe}$  та легований сурмою або вісмутом  $\text{SnTe}$ .

Виходячи із сказаного, були поставлені такі основні завдання дисертаційної роботи:

- отримати тонкі плівки парофазними методом відкритого випаровування при різних технологічних факторах;
- провести дослідження залежностей електричних властивостей конденсатів від умов їх вирощування, товщини та структурних характеристик;
- визначити основні топологічні характеристики поверхонь конденсатів;
- визначити умови отримання парофазних конденсатів, які забезпечують наперед задані властивості тонких плівок для їх практичного використання.

Зроблено огляд робіт, присвячених вивченню фазових діаграм системи  $\text{Pb-Ag-Sb-Te}$  та  $\text{SnTe}$ . Проаналізовано особливості фізико-хімічних та електрофізичних властивостей досліджуваних матеріалів. На основі узагальнення літературних теоретичних і експериментальних даних сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

### **Література до розділу**

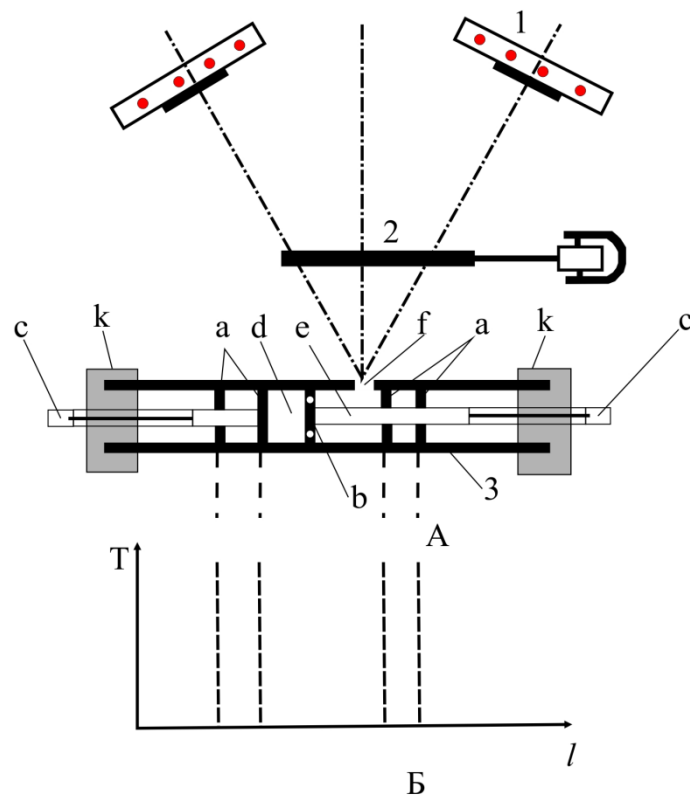
**[1-63]**

## РОЗДІЛ II

### МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК LAST і SnTe та ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

#### 2.1. Отримання тонких плівок і наноструктур відкритим випаровуванням у вакуумі

Перед випаровуванням матеріалу використовувалася наважка із наперед синтезованої сполуки  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ , а також механічна суміш компонентів із свинцю і телуру високого класу чистоти, взяті у відповідному співвідношенні. В останньому випадку дослідження процесу випаровування суміші показало, що найбільш ефективним є його здійснення в режимі, що відповідає умові утворення сполуки у випарнику. Цього можна досягнути вибором конструкції випарника та температури випаровування. Кращими виявилися випарники квазізамкнутого типу (відношення площі отвору до площі внутрішньої поверхні випарника склало  $10^{-3} \dots 10^{-4}$ ). Вибір випарників такого типу обумовлений тим, що до складу наважки входять елементи, які мають при заданій температурі різні значення тиску насиченої пари (при 700 К тиск  $p$ , Па  $\leq 1,33 \cdot 10^{-5}$ ) [64].



**Рис. 2.1.** Схема отримання плівок випаровуванням наважки механічної суміші компонентів (А) та розподіл температури по довжині випарника (Б) при спожитій потужності 40 Вт: 1 – циліндричний корпус, 2 – механічна заслінка; 3 – мікропечі; а – суцільні диски-відбивачі, b – диски із системою отворів; с – вольфрамові стержні; d – реактор для синтезу; е – паропровід; f – отвір для випаровування; k – заглушки [64].

Найпростіші випарники виготовляли із танталової стрічки, яку згортали у вигляді циліндра завдовжки  $(3-4) \cdot 10^{-2}$  м і внутрішнім діаметром  $(2-3) \cdot 10^{-3}$  м. У місцях дотику стрічку зварювали імпульсною контактною зваркою. Для складніших випарників внутрішню порожнину розділяла система дисків, виготовлених із танталової фольги товщиною  $10^{-4}$  м та насаджених жорстко на два незалежні стержні діаметром  $10^{-3}$  м (рис. 2.1). Пересуваючи стержні з дисками вздовж циліндричного корпусу, можна вибирати місце для реактора, а також задавати його об'єм. Суцільні диски, крім того, виконують роль відбивачів пари. Диски, які мають систему

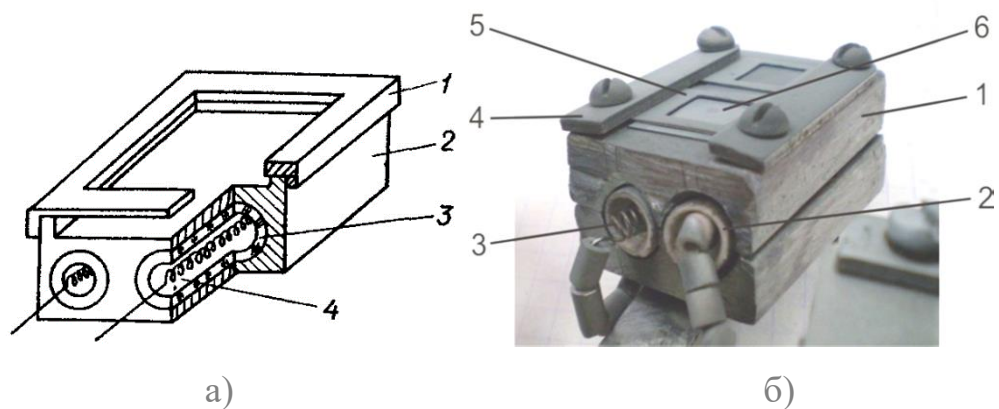
отворів, служать для відведення пари випаровуваної сполуки, яка, проходячи по паропроводу, направлено виходить через отвір діаметром  $(0,1-0,5) \cdot 10^{-3}$  м в корпусі випарника. Розділення реактора і паропроводу системою дисків з отворами перешкоджає викиданню частинок речовини, які спричиняють руйнування плівок. Температуру випаровування можна змінювати як споживаною випарником потужністю (25–50) Вт, так і місцем розміщенням реактора по довжині випарника.

Вдалими виявилися випарники, виготовлені із стержнів спектрально чистого графіту. В такому стержні просвердлювали отвори діаметром  $(1,5-2) \cdot 10^{-3}$  м для завантаження наважки та випаровування. Кінці стержня закріплювали графітними заглушками. У ряді випадків такі випарники доповнювали вставними конструктивними деталями. Випарники підігрівали танталовою стрічкою або безпосередньо пропусканням струму.

Режим випаровування сполуки задавали, виходячи із аналізу діаграм стану систем, а також Р-Т-Х-діаграм [64]. Температуру випарника підвищували у два етапи. Перший – до (500–650) К, при якій відбувається десорбція газів з поверхні випарника, прогрівання наважки. Другий – до температури, яка залежить від складу наважки (1070–1140) К для  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ . Нагрів наважок відповідних складів нижче або вище вказаного інтервалу температур веде до нерівноважних процесів. У першому випадку може не відбутися достаньо інтенсивне випаровування сполуки, а в другому – інтенсивно випаровуються більш летючий компонент – халькоген. Для запобігання можливого потрапляння на підкладку забруднень, на початкових стадіях підігріву випарника використовували електромеханічну рухому заслінку.

Матеріал конденсувався на підкладках, температура яких задавалася системою мікропечей кільцевого вакуумного нагрівника (рис. 2.2, 2.3) [65]. Нагрівник дозволяв отримувати постійні дискретні температури підкладок в інтервалі (300–870) К. Конструктивно він складався з семи брусків  $(2,2 \times 1,8 \times 1,2) \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, шість із яких виготовлені з безкисневої міді, один – з

фторопласту. У корпусі мідних брусків просвердлені отвори під кварцеві труби діаметром  $6 \cdot 10^{-3}$  м, які виконують роль електричного ізолятора між корпусом та нагрівним елементом. Зверху корпуси мають фасонну площадку для розміщення матеріалу підкладок. Для зменшення теплових втрат поверхню підкладок та планування потрібної конфігурації нанесення плівок встановлені танталові екрани товщиною  $10^{-4}$  м. Кожна мікропіч градувалася на певну температуру шляхом підбору опору ніхромового дроту діаметром  $(2-4) \cdot 10^{-4}$  м, за винятком фторопластового бруска, який зберігає температуру, близьку до кімнатної. Температура вимірювалася хромель-алюмелевими термопарами, поміщеними в корпусі поблизу підкладок. Систему мікропічок за допомогою кронштейнів закріпили секційно до фторопластового кільця діаметром 0,116 м по зростаючій температурі із урахуванням найменшого взаємного нагріву.



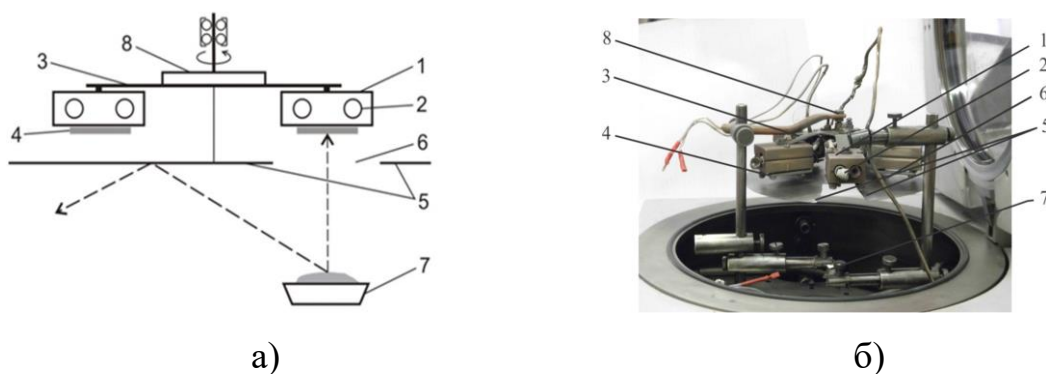
**Рис. 2.2.** Конструктивна схема (а) та зображення вакуумної мікропічки (б): 1 - мідний блок, 2 - керамічна трубка, 3- спіраль нагрівника, 4 - тримачі підкладки, 5 - маска, 6 - матеріал підкладки.

Термоопори з'єднували паралельно шинами діаметром  $2 \cdot 10^{-3}$  м. Потрібний кут напрямку молекулярного потоку пари випаровуваної речовини на поверхню підкладок забезпечувався за рахунок зміни нахилу мікропечей до площини кільця за допомогою кронштейнів. Нагрівник

(рис. 2.2) використовували для роботи із вакуумними постами ВУП-2К, ВУП-4, ВУП-5К.

Запропонований спосіб отримання плівок, піддається автоматизації й характеризується повторюваністю отриманих результатів. Його можна ефективно використовувати для вирішення ряду задач плівкового матеріалознавства.

Для дослідження впливу фракційної зміни складу конденсату у процесі випаровування наважки розроблена спеціальна методика осадження із системою рухомих заслінок (рис. 2.3). З одної наважки отримували чотири зразки на різних етапах випаровування (I – весь процес, II – без початку випаровування, III та IV – лише кінець та початок випаровування, відповідно) при фіксованих температурах конденсації.

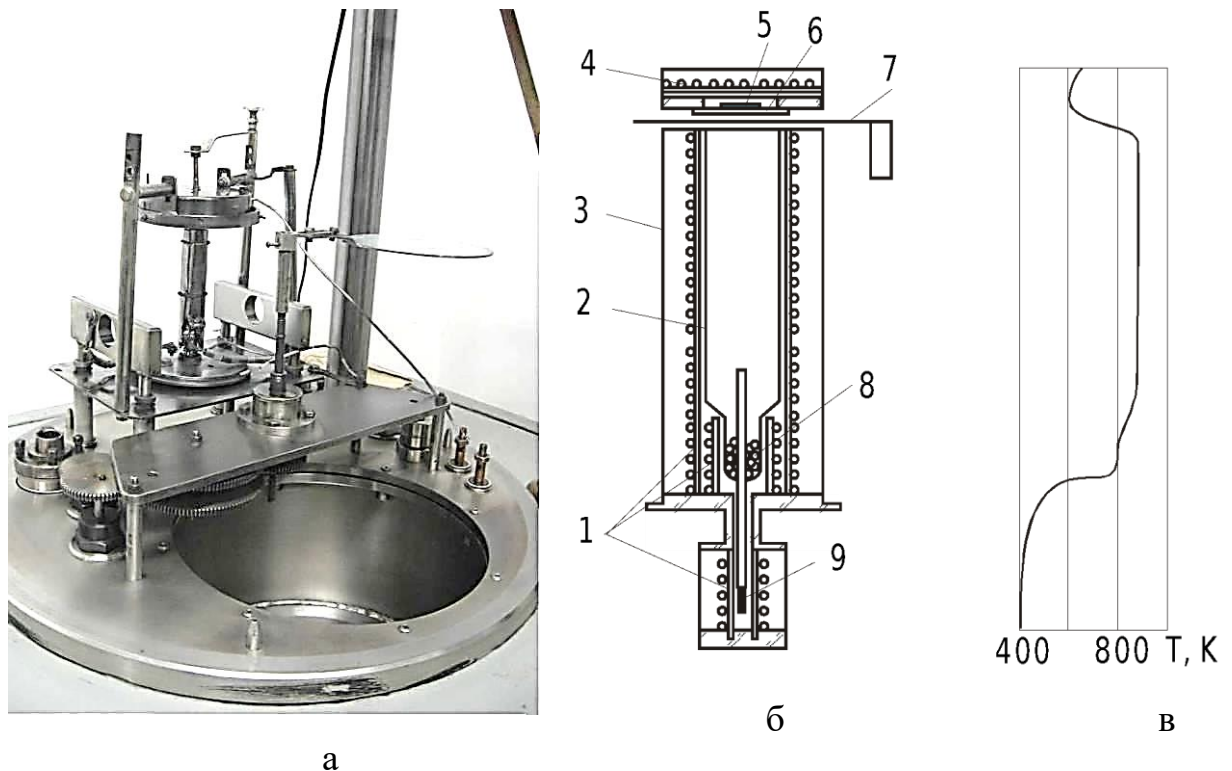


**Рис. 2.3.** Схема (а) та зображення (б) пристрою для осадження плівок та двошарових структур: 1 – система мікронагрівачів, 2 - нагрівачі, 3 - радіальні кронштейни, 4 - підкладка для осадження пари, 5 - затвор, 6 - асиметричний отвір, 7- випарник, 8 - механічна система обертання мікронагрівачів.

## **2.2. Отримання тонких плівок методами квазізамкнутого об'єму (гарячої стінки)**

Установка для здійснення методу гарячої стінки, складається з: кварцової трубки, у нижній частині розміщені резервуари основного та додаткового джерел, чотири нагрівачі з автономним підігрівом (нагрівачі випарних комірок, підкладок і стінок камери, тримач підкладок),

радіаційний екран, заслінка [64] (рис. 2.4). Резервуар основного джерела виготовляли зменшенням товщини основної трубки при використанні в якості вихідної наважки синтезованого матеріалу. Коли наважка була у вигляді механічної суміші компонентів, то резервуар у квазізамкнутого об'єму виготовлявся окремо і зварювався з основною камерою. Резервуари додаткових джерел створювали у вигляді одного чи двох тиглів, що з'єднували з резервуаром основного джерела. Довжина кварцевих трубок додаткових джерел підбиралася так, щоб звести до мінімуму дію теплового поля основного реактора.



**Рис. 2.4.** Зображення установки (а), конструкція (б) і температурний профіль (в) випаровувальної 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. [64].

Роль нагрівачів випарників і стінок камери відігравали трубчасті



нагрівачі, виготовлені із листового танталу. Перевага даних нагрівачів, у зрівнянні з дротовими полягає у відносній довговічності та зростанні випромінюючої поверхні. Для струмопідводів використовували стрічки ніхрому. Нагрівник підкладки виготовлявся подібно масивного диску з електрохімічної міді, зверху над ним кріпився стрічковий нагрівач із танталу. Перехід тепла від нагрівального диску підтримувала стабільність температури підкладок на всіх етапах одержання матеріалу. Нагрівальні елементи потужністю 80 Вт забезпечували діапазон робочих температур в діапазоні  $T_{\Pi}=(300-800)\pm 1$  К. Робочі температури і потужність інших нагрівачів що застосовувалася складали відповідно:

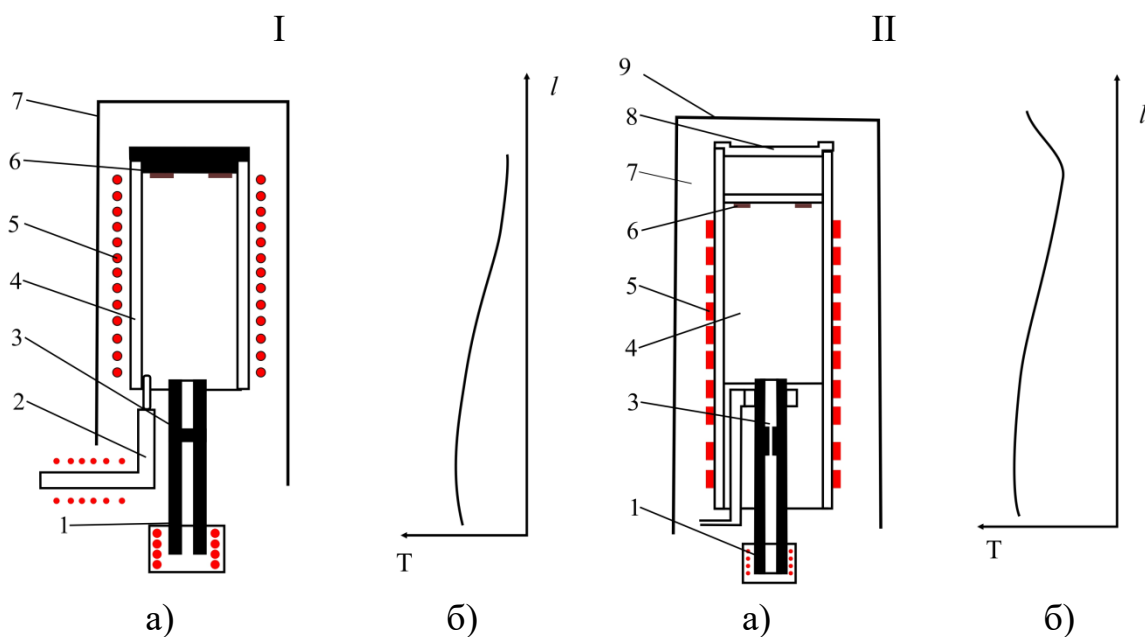
- реактора основного джерела – 150 Вт і  $T_O=(300-1000)\pm 1$  К;
- додаткових джерел – 50 Вт і  $T_D=(300-700)\pm 0,5$  К;
- стінок камери – 200 Вт і  $T_C=(380-1200)\pm 1$  К.

Температури основного джерела та додаткового, підкладок і стінок камери контролювали хромель-копелевими термопарами.

За допомогою механічної заслінки контролювався початок осадження пари на підкладку чи його закінчення, що розміщувалася між нагрівачем і випарною камерою. У зв'язку із запобіганням осадження пари матеріалу, яка випаровується на шляху підходу до підкладки, необхідне дотримання вищої температури стінок камери, чим температури підкладок.

У випадку використання механічної суміші компонентів використовується випарник квазізамкнутого типу, який виготовлюють із спектрально-чистого графіту діаметром  $(8-10)\cdot 10^{-3}$  м. Він виконує функції нагрівника, реактора для синтезу матеріалу та паропроводу (рис. 2.5). Для запобігання можливому викиданню частинок речовини поблизу реактора поміщено відбивач. Випарник знаходиться в нижній частині кварцевої циліндричної камери ( $L = (5-8)\cdot 10^{-2}$  м,  $d = (2,8...3,2) \cdot 10^{-2}$  м). Нагрівник камери із танталової стрічки дозволяє підтримувати заданий градієнт температури вздовж стінок камери  $\left(\frac{dT_c}{dx} = -(5-19)\cdot 10^3\right)$  К/м та

температуру осадження ( $T_{\Pi} = 300\text{--}900\text{ K}$ ). У верхній частині камери вмонтовано тримач підкладок 6 та тепловий локальний екран 7. Для концентрації теплової енергії випарна комірка оточена радіаційним екраном у вигляді металічного масивного циліндра з нержавіючої сталі. Масивність екрану забезпечує температурну стабілізацію в випарній камері.



**Рис. 2.5.** Схеми випарних камер для синтезу плівок у подвійному квазізамкнутому об'ємі методом газодинамічного потоку пари (а) та температурні профілі вздовж довжини випарних камер (б) [64] (I – з додатковим джерелом халькогену, II – з локальним тепловим екраном): 1 – випарник основної речовини, 2 – додаткове джерело халькогену, 3 – відбивач, 4 – камера, 5 – нагрівник камери, 6 – тримач підкладок, 7 – тепловий локальний екран, 8 – ущільнююча кришка, 9 – радіаційний екран.

Температурні профілі уздовж стінок випарних камер при сталому режимі представлені на рис. 2.5. Локальний тепловий екран додатково забезпечує випаровування пари і, таким чином, покращує умови квазізамкнутості камери. Стінки камери, які підігріваються, дають можливість не тільки прямим, але й відбитим молекулам пари прямувати до

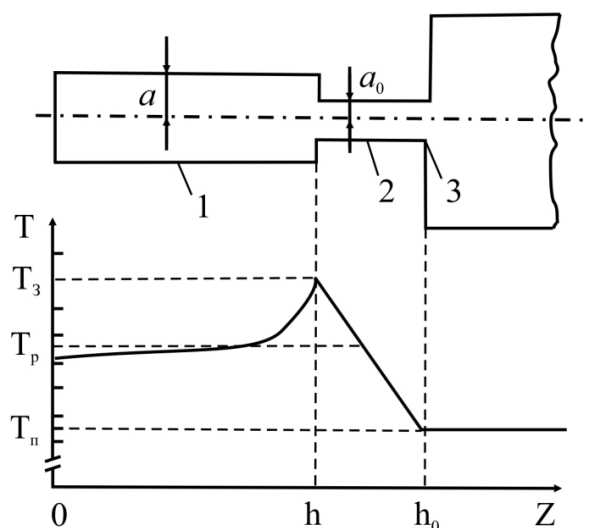
підкладки, перетворюючи камеру в поверхнєве джерело, що сприяє перетворенню пари випаровуваної речовини в газодинамічний потік.

Використання додаткового джерела халькогену (рис. 2.6, І) дозволяє контролювати тиск пари під час росту плівок, а, отже, і тип провідності та концентрацію носіїв осажденного матеріалу.

При отриманні плівок слід дотримуватися рекомендацій: ріст плівок повинен відбуватися в умовах, якомога ближчих до рівноважних, потрібно уникати ефектів вторинного ревиваровування з підкладки. В іншому випадку поверхня плівки суттєво пошкодиться. Температура підкладки повинна підтримуватися достатньо високою, оскільки це сприяє проходженню процесу, рекристалізації та відпалу дефектів, дифузії адсорбованих атомів і молекул на поверхні плівки. З метою запобігання осадження на стінки випаровуваного матеріалу температура камери повинна бути досить високою (вищою за температуру підкладки).

При синтезі сполуки із механічної суміші компонентів, які відрізняються парціальним тиском пари, в реакторі квазізамкнутого типу може відбуватися збіднення наважки легколетючими складовими (телур). Це, у свою чергу, призводить до неконтрольованої зміни складу синтезованої сполуки. У зв'язку із цим, нами використано спосіб, у якому операцію синтезу здійснюють під «тепловим затвором» (рис. 2.6).

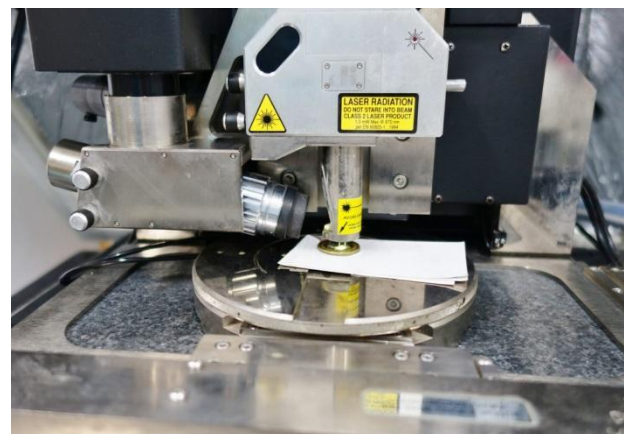
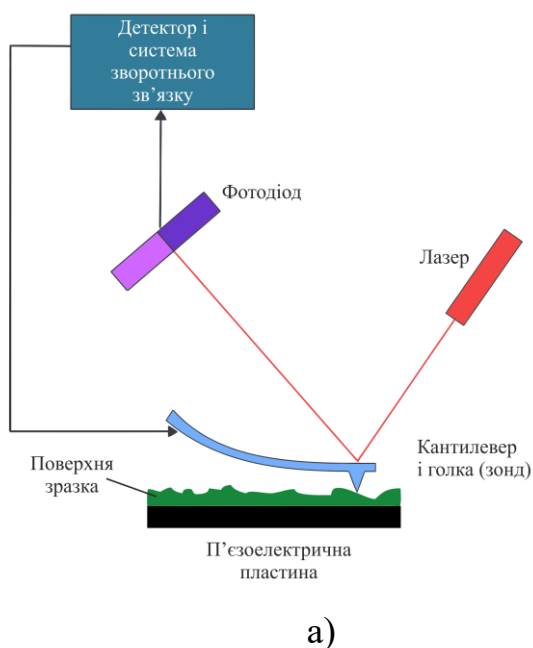
Синтез сполуки проходить в квазізамкнутому об'ємі циліндричного реактора (радіус –  $a$ , висота –  $h$ ), на одній із основ якого є достатньо вузька горловина (радіус –  $a_0$ ), яка веде до ємності, де конденсується пара на відповідній підкладці (рис. 2.6). В реакторі та горловині виникають різні розподіли температур із характерним температурним бар'єром в місці сполучення реактора та горловини. Це, як і квазізамкнутість випарника, сприяє помітному зменшенню потоку пари із об'єму реактора та встановленню своєрідного теплового затвору, необхідного на стадії синтезу сполуки із механічної суміші компонентів.



**Рис. 2.6.** Схема випарної комірки (а) і температурний профіль (б) при синтезі плівок з механічної суміші компонентів під «тепловим затвором» [64]: 1 – реактор; 2 – горловина; 3 – ємність для конденсації пари.

### 2.3. Дослідження топології поверхні методами атомно-силової мікроскопії (АСМ)

Досліджування структури конденсату проводилося методом атомно – силової мікроскопії на атомно - силовому мікроскопі (АСМ), його робота ґрунтується взаємодією поверхні і зонда, для реєстрації якого застосовуються спеціальні датчики, що представляють собою пружну консоль (кантилевер) з гострим зондом на кінці (рис. 2.7). Сила, що діє з боку поверхні на зонд, призводить до згину консолі. Реєструючи величину згину, можна визначити значення міжатомних сил, які виникають між вістрям зонду й атомами певної ділянки “шорсткої” поверхні, для цієї мети широко використовуються оптичні методи. Оптична система АСМ юстується таким чином, щоб зфокусувати випромінювання напівпровідникового лазера на консолі зондового датчика, а в центр фоточутливої області фотоприймача потрапляв відбитий пучок. Як фотоприймач застосовуються чотирьохсекційний напівпровідниковий фотодіод.



**Рис. 2.7.** Принцип роботи скануючого зондового мікроскопа (а) та його зовнішній вигляд (б) [66].

У моїй роботі для досліджень АСМ використовувався Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments, США) з режимом періодичного контакту.

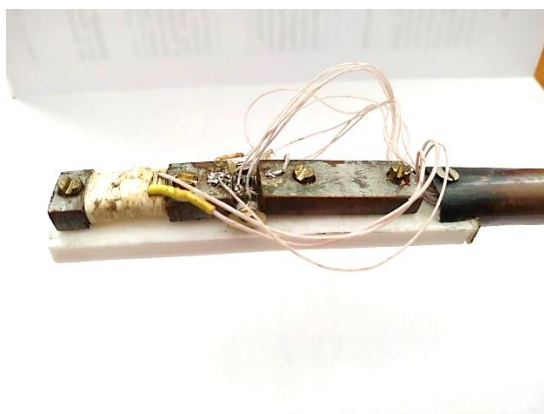
Дослідження поверхні відбувалося у центральній частині плівки використовуючи серійні кремнієві зонди NSG-11, радіус заокруглення вістря складав 10 нм. Згідно результатів АСМ-досліджень у середовищі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри окремих нанокристалів.

Морфологія поверхні епітаксійних плівок досліджувалася на електронному мікроскопі багатоцільового призначення ЕМВ-100Л методом вугільних реплік із самовідтінюванням. При вивченні поверхні зі слабо вираженим рельєфом, у якості матеріалу, який відтінюється, використовували платину. Відділення репліки від плівок проводили за допомогою желатину із наступним його розчиненням в дистильованій воді та багатократному промиванні репліки. Від плівок із сильно вираженим рельєфом відділення репліки здійснювали шляхом хімічного травлення матеріалу зразка.

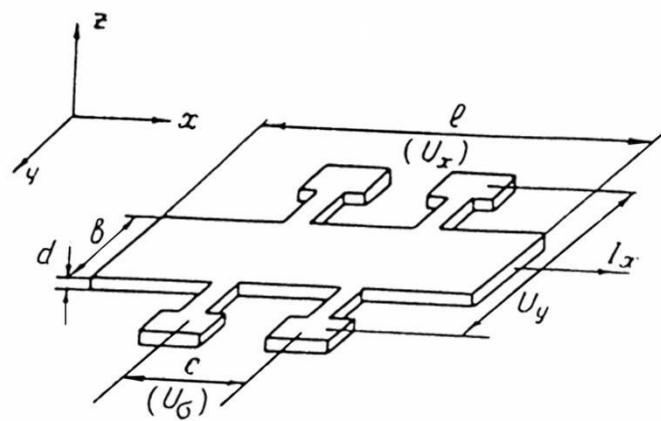
Дослідження поверхні плівок проводили також на металографічному мікроскопі ММР-4Р, що дозволяє вивчати об'єкти у світлому полі при прямому та косому освітленні, у темному полі й у поляризованому світлі. Товщину плівок вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

## **2.4. Апаратно-програмний комплекс і методика вимірювань електричних параметрів тонких плівок і наноструктур**

Дослідження електричних параметрів напівпровідникових тонких плівок: питомий електричний опір, тип провідності, рухливість, концентрація носіїв заряду, коефіцієнт термо-е.р.с., – відбувався у постійних магнітних полях величиною (1,5-2) Тл. Під час вимірювання зразки розташовувалися в тримачі типової конструкції [67] з шістьма вимірювальними зондами (чотири холлівських і два струмових), двома термопарами (хромель-алюмель або мідь-константан), внутрішнім (градієнтним) і зовнішнім нагрівачами (рис. 2.8). Даний прилад дозволяв отримувати у зразку стабільний температурний градієнт який складав 0,3-1,2 К/мм. Температурний діапазон дорівнював 77-500 К. Похибка при вимірюванні температури була 0,5-1 К, а магнітних полів 3 %. Для вимірювань у низьких температурах використовували рідкий азот, яким заповнювали кварцеві ємкості Дьюара чи ємкості з пінопласту, що розміщувалися в зазорі магніту. Для отримання проміжних температур між кімнатними температурами та температурою азоту використовували електроспираль обмотаної навколо тримача зразка, яку нагрівали до потрібної нам температури. Вимірювання проводилося у вакуумі ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$ ) Па. Завдяки герметичності комірки.



а)



б)

**Рис. 2.8.** Загальний вигляд вимірювальної комірки (а) та конфігурація зразка (б) для вимірювання електричних параметрів тонких плівок [67, 68].

Для отримання надійних омичних контактів, які не псують плівку і задовольняють всім необхідним наперед заданим вимогам [67, 68], відбувалися методами осадження молекул срібла разом з позолоченими притискними контактами чи пайки при  $T < 400$  К. Вибір основного матеріалу для контактів визначався його роботою виходу, механічними і температурними властивостями. Для спаювання використовувались індій і його сплави з оловом, сріблом і сурмою, свинцем, , у якості з'єднувальних елементів - мідний і срібний провід діаметром (0,01-0,05) мм. Для покращення адгезії в місцях пайки, забезпечення омичності контактів хімічним способом осаджувалось мідь (для плівок n-типу). золото (для плівок p-типу провідності). Шляхом аналізу ВАХ зразків здійснювався контроль властивостей виготовлених контактів [67]. Тип провідності визначався за знаком термо-е.р.с. [67]. Результати усереднювали вимірюванням струму у двох напрямках та по обох парах контактів зразка магнітного поля (рис. 2.8). Загальний вигляд установки та функціональних блоків наведено на рис. 2.9.



а)



б)

**Рис. 2.9.** Загальний вигляд установки (а) та компоновка функціональних блоків (б) автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок [69].

Товщину отриманих зразків визначали оптичним методом за допомогою мікроінтерферометра МИИ-4. При цьому забезпечувалась точність  $\sim 0,02$  мкм.

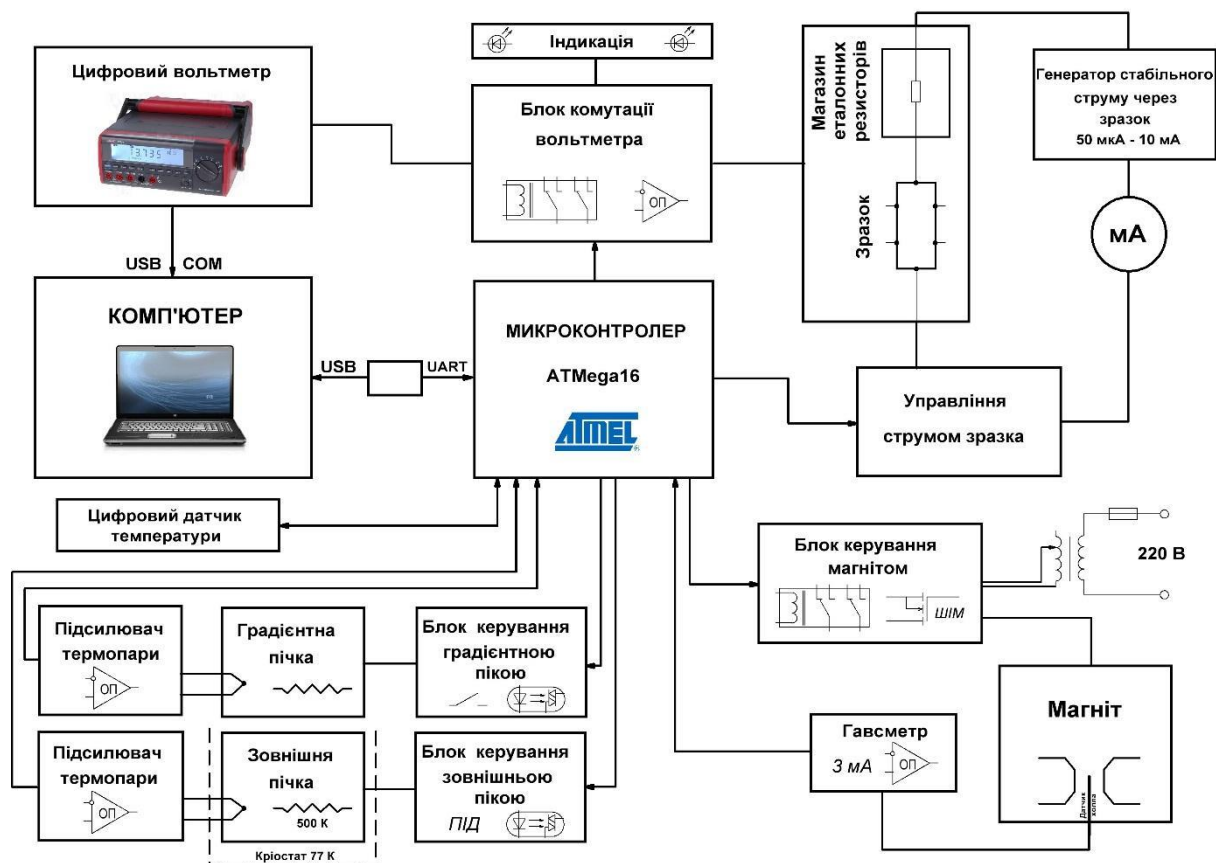
Розрахунок основних електричних параметрів проводили (у відповідності з рис. 2.8) згідно виразів [67]:

$$\sigma = \frac{c}{bd} \frac{I}{V_x}; \quad R_H = d \frac{V_y}{I_x} \frac{1}{B_z}; \quad \mu = \frac{c}{b} \frac{V_y}{V_\sigma} \frac{1}{B_z}; \quad \alpha = \frac{V_x}{\Delta T_x}, \quad (2.1)$$

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

Блок-схема установки наведена на рис. 2.10. В основі вимірювальної частини лежить цифровий мультиметр UNI-T UT804, який забезпечує отримання вимірювань на комп'ютер і в якості вольтметра постійної напруги підтримує роздільну здатність 0,01 мВ при точності 0,05 % а також він може автоматично вибирати діапазон вимірювання.





**Рис. 2.10.** Функціональна блок-схема установки автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок [69].

Основним керуючим пристроєм вибрано мікроконтролер ATmega16, який володіє широко розвиненою периферією. Зокрема має вбудований в собі UART для забезпечення з'єднання з комп'ютером, 8-канальний аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) дозволяє перетворювати аналоговий сигнал сигнал термопар у цифровий, велику кількість пам'яті та виводів, компаратор. Застосування даного мікроконтролера дало нам можливість не лише реалізувати поставлене перед нами завдання, а також й залишити ресурс для наступної модернізації і розширення функціоналу.

Для даного мікроконтроллера розроблена програма в середовищі CodeWizardAVR.

За допомогою перетворювача USB-UART здійснюється зв'язок з комп'ютером на апаратному рівні, а за допомогою інтерпретатора текстових

команд на програмному, для забезпечення двостороннього обміну даними між мікроконтролером установки та керуючою програмою на комп'ютері.

На окремих друкованих платах зібрані функціональні блоки, що розміщуються в закритих комірках(з алюмінію) заземленого корпусу та з'єднуються між собою екранованим проводом для зменшення електромагнітних перешкод. Також для подолання електромагнітних перешкод силову частину установки було поставлено в окремому корпусі, а мережеві трансформатори були закриті металевою кришкою(рис. 2.9, б).

Програма для реалізації процесу вимірювання написана в середовищі Delphi яка виконує реєстрацію вхідних даних з цифрового вольтметра, забезпечує як ручне так і автоматизоване керування процесом вимірювань, візуалізацію даних та попередню обробку.

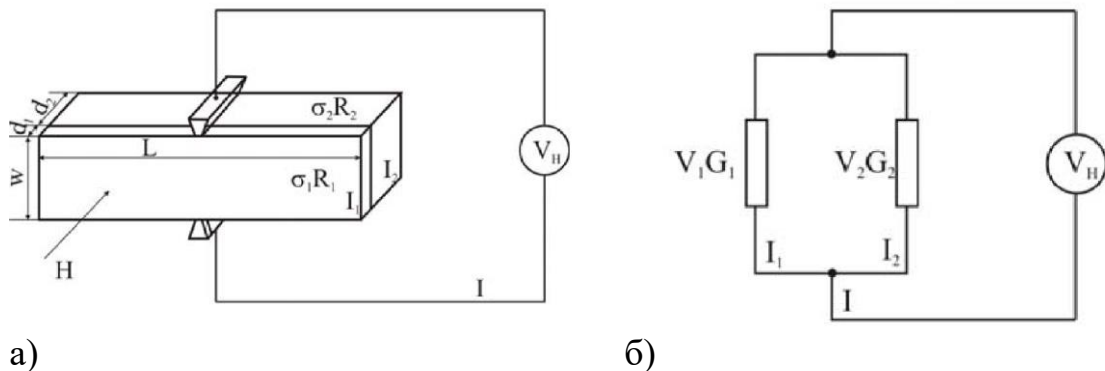
Двосторонній обмін інформацією між контролером і комп'ютером реалізовано через UART (швидкість 9600 біт/с, 8 біт), управління установкою і запит даних реалізується способом надсилання команд та одержання результату після того як вони виконалися.

Також шляхом ручного управління можна керувати різними функціональними блоками незалежно один від одного, що дозволяє здійснювати налаштовування та реалізовувати не стандартний експеримент як у автоматичному режимі так і ручному із записом результатів.

Дана програма дозволяє проводити в автоматизовано виміри електричних параметрів одиночно (пізніше після додавання даних про геометричні розміри досліджуваного зразка з автоматичним розрахунком питомої провідності, коефіцієнта термо-е.р.с, концентрації та рухливості носіїв та ін.), також і серії вимірювань від температури чи часу з побудовою температурно-часової діаграми запланованих вимірювань. У процесі вимірювань можна здійснити візуалізацію на графіках часових або температурних залежностей заданих параметрів. Для тонких плівок різних товщин можна автоматично відфільтровувати дані та побудувати профілів термоелектричних параметрів.

## 2.5. Аналіз впливу поверхні на електрофізичні параметри тонких плівок

Завдяки адсорбційним процесам на поверхні плівки утворюється шар збагачений або збіднений на основні носіїв заряду. Щоб зрозуміти його вплив на електричні властивості зразків доцільно використовувати двошарову модель Петріца [70]. Тонку плівку у цій моделі представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) товщиною  $d_s$  із параметрами: концентрація носіїв струму  $c_s$ , їх зард  $q_s$ , рухливість  $\mu_s$ , питома електропровідність  $\sigma_s$ , та коефіцієнт Холла  $R_s$  і об'ємного (II), що характеризується аналогічними величинами:  $d_b$ ,  $n_b$ ,  $q_b$ ,  $\mu_b$ ,  $\sigma_b$ ,  $R_b$  які з'єднані паралельно (рис. 2.11).



а) б)  
**Рис. 2.11** Двошарова модель Петріца (а) та її електричний аналог (б).

Товщина плівки  $d = d_s + d_b$

У цьому випадку згідно [70]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d} \quad (2.2)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)} \quad (2.3)$$

Використовуючи співвідношення  $\mu = \sigma R_H$ ,  $n = \frac{1}{e R_H}$  вирази (2.2) і

(2.3) можна переписати у вигляді:

$$\sigma \cdot d = \sigma_s d_s + \sigma_b d_b = e(c_s \mu_s d_s + c_b \mu_b d_b), \quad (32.4)$$

$$R\sigma^2d = R_s\sigma_s^2d_s + R_b\sigma_b^2d_b = q_s c_s \mu_s^2 d_s + q_b c_b \mu_b^2 d_b. \quad (42.5)$$

Визначивши  $c_s d_s$  з рівняння (2.4) і підставивши в рівняння (2.5) отримаємо

$$R_L = \frac{q_s \mu_s \rho}{e} + \frac{q_b \mu_b \rho}{d} [q_b \mu_b - q_s \mu_s] \rho^2. \quad (2.6)$$

За умови, що на поверхні утворюється область р- або n-типу залежність  $R_H = f(\rho)$  згідно (2.6) наступний вигляд.

I. Об'ємний шар р-типу. Тоді  $q_b = +e$ ,  $\mu_b = \mu_p$ ,  $c_b = p_b$ . Якщо

- поверхнева область р- типу:

$$q_s = +e, \mu_s = \mu_p$$

$$R_H = \frac{e\mu_p \rho}{e} + \frac{p_b \mu_p d_b}{d} [e\mu_p - e\mu_p] \rho^2 \quad (2.7)$$

$$R_H = \mu_p \rho$$

- поверхнева область n - типу:

$$q_s = -e, \mu_s = \mu_n,$$

$$R_H = -\frac{e\mu_n \rho}{e} + \frac{p_b \mu_p d_b}{d} [e\mu_p - (-e\mu_n)] \rho^2,$$

$$R_H = -\mu_n \rho + e \frac{p_b \mu_p d_b}{d} [\mu_p + \mu_n] \rho^2. \quad (2.8)$$

II. Об'ємний шар n -типу. Тоді  $q_b = -e$ ,  $\mu_b = \mu_n$ ,  $c_b = n_b$ . Якщо:

- поверхнева область р- типу:

$$q_s = e, p_s = p_p, \mu_s = \mu_p. \text{ Тоді з (2.6)}$$

$$R_H = -\frac{e\mu_p \rho}{e} + \frac{n_b \mu_n d_b}{d} [-e\mu_n - e\mu_p] \rho^2,$$

$$R_H = \mu_p \rho - e \frac{n_b \mu_n d_b}{d} [\mu_n + \mu_p] \rho^2 \quad (2.9)$$

- поверхнева область n - типу:

$$q_s = -e, \mu_s = \mu_n. \text{ З (2.6) отримаємо}$$

$$R_H = -\frac{e\mu_n\rho}{e} + \frac{n_b\mu_n d_b}{d}[-e\mu_n + e\mu_n]\rho^2$$

$$R_H = -\mu_n\rho \quad (2.10)$$

Для визначення поверхневих коефіцієнтів використовувався метод найменших квадратів.

Описана технологія використовуваних парофазних методів отримання тонких плівок LAST і SnTe за різних технологічних факторів. Описано методику атомно-силової мікроскопії для дослідження топологічних особливостей наноструктур та принципи моделювання АСМ-зображень. Наведено характеристики установки для вимірювання електричних параметрів отриманих тонких плівок. Представлено метод аналізу впливу поверхні (модель Петріца) на їх електричні властивості.

#### **Література до розділу**

**[64-70]**

### РОЗДІЛ III

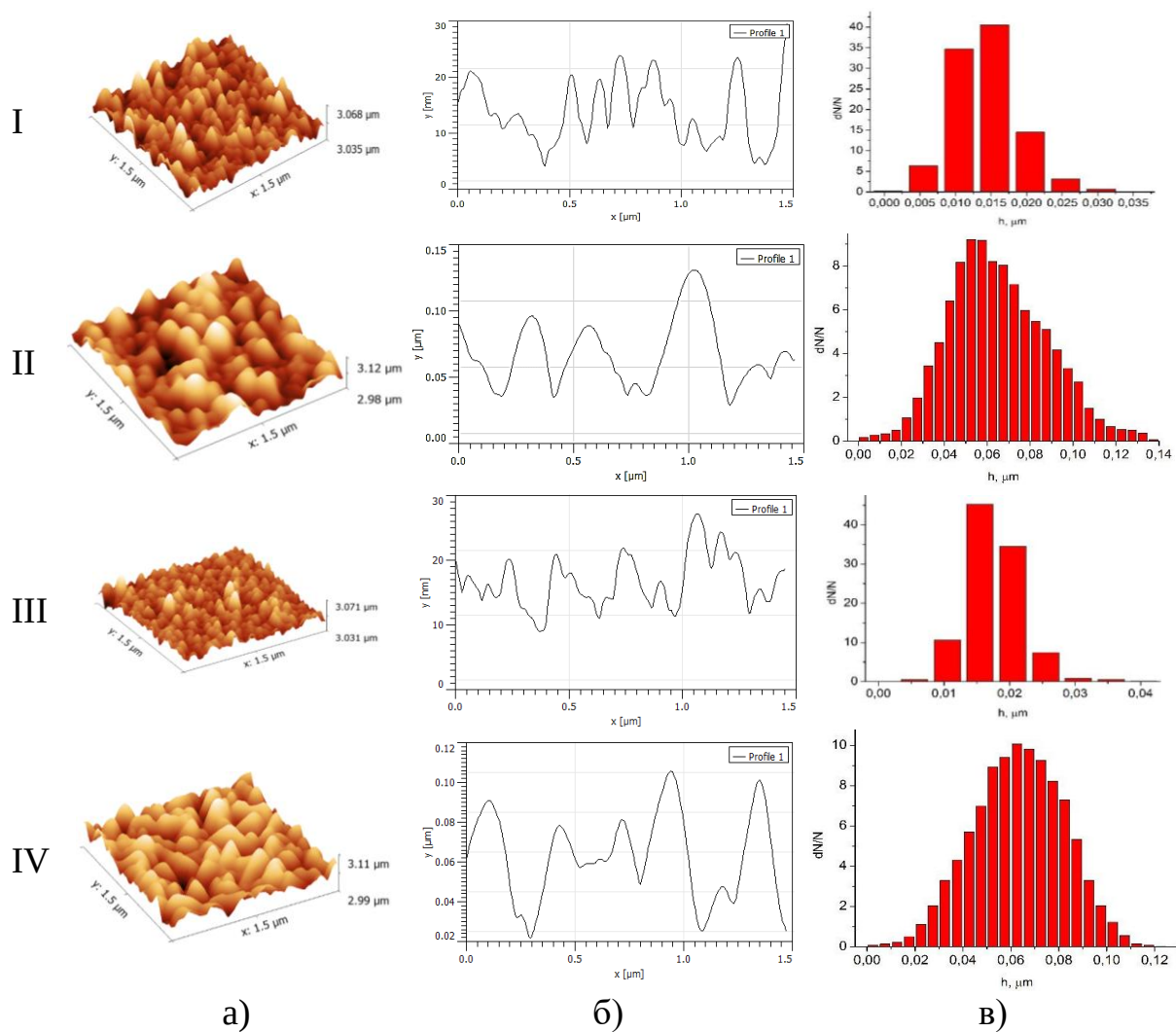
## ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ І НАНОСТРУКТУРИ У ПАРОФАЗНИХ КОНДЕНСАТАХ LAST

### 3.1 Топологія поверхні і механізми росту нанорозмірних і тонкоплівових структур на основі сполук $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$ , $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ та на ситалових і слюдяних підкладках

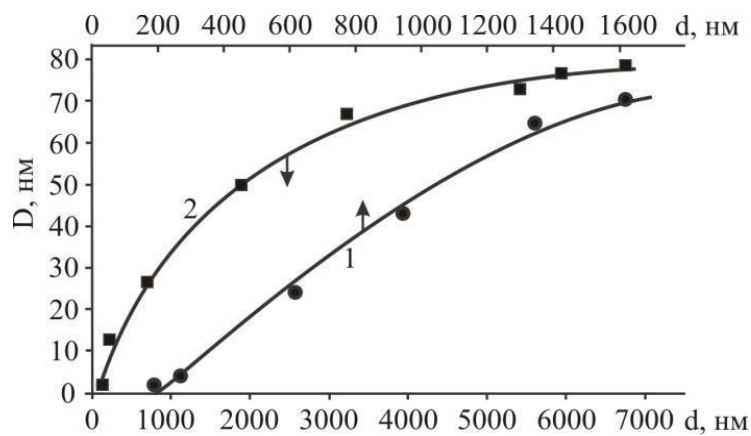
Досліджувані зразки одержували методом відкритого випаровування у вакуумі, осадженням пари матеріалу попередньо синтезованого у вакуумі на підкладки слюди і ситалу. Випаровувався матеріал при температурі  $T_{\text{в}}=870$  К, і осідав на підкладку з температурою  $T_{\text{п}}=470$  К. Плівки різних товщин отримували різним часом осадження  $\tau \approx (15-410)$  с в межах  $d=(180-6.7 \cdot 10^3)$  нм.

На рис. 3.1, I-IV показано АСМ-зображення поверхні тонких плівок сполук  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$  та  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ . Аналізуючи рисунки, можна сказати, що поверхня тонких плівок сформована із нанорозмірних кристалітів які набувають пірамідальної форми [71].

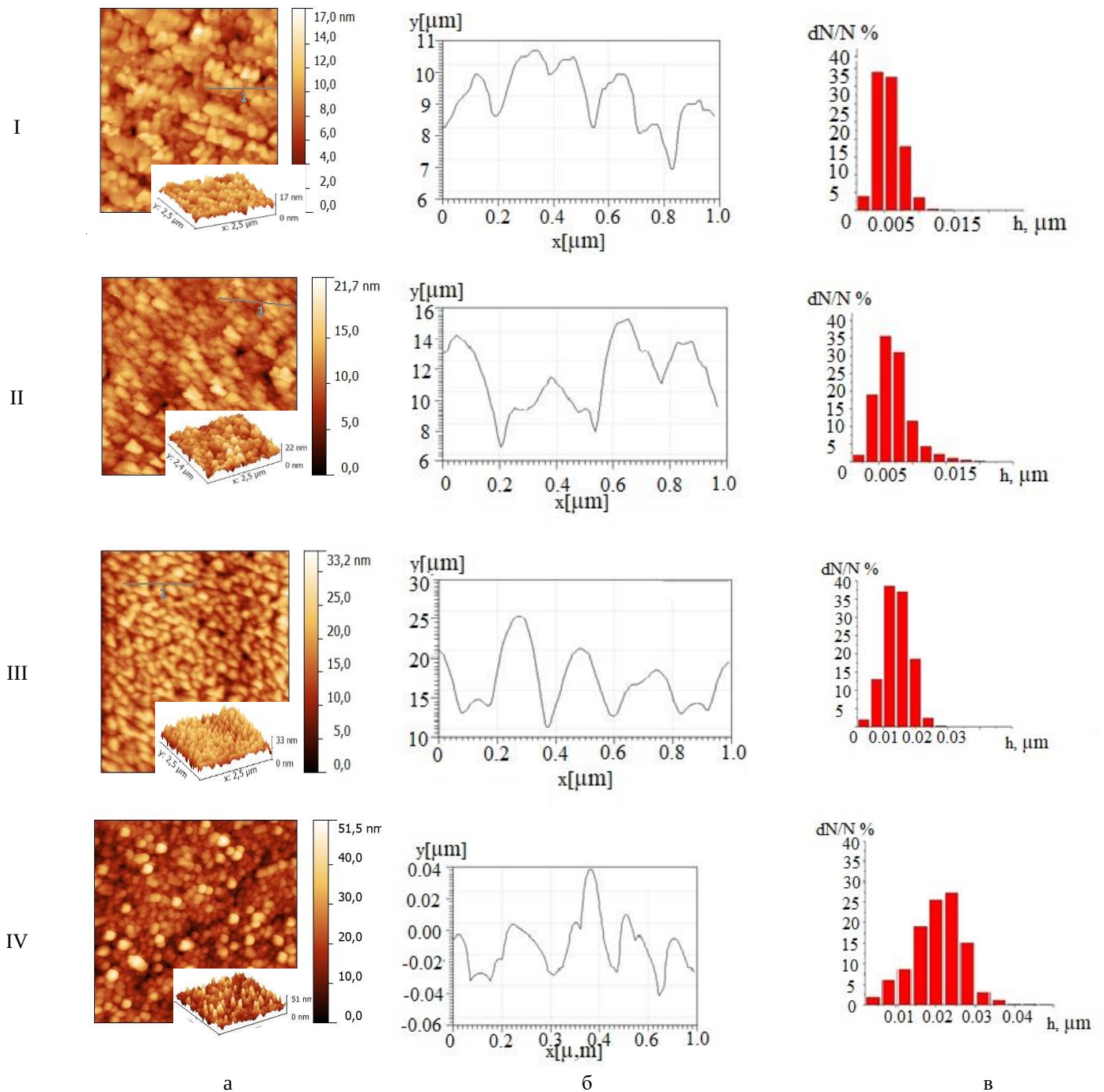
Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату логарифмічно збільшуються (рис. 3.1, рис. 3.2). Якщо вносити зміни у хімічний склад, то це не значно вплине на розміри та форму нанокристалітів, але важливо, що для структур на основі сполук  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$  розміри зерен з товщиною зростають значно швидше ніж для  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$  (рис. 3.2).



**Рис. 3.1.** 3D АСМ зображення (а), профілограми (б), та гістограми розподілу висоти (в) на поверхні плівок:  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{20}$  - I, II;  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{20}$  - III, IV; товщиною  $d$ , нм: 540(I), 1620(II) 270(III), 3240 (IV) на підкладках із ситалу [71].



**Рис. 3.2.** Залежність середніх розмірів нанокристалітів ( $D$ ) від товщини ( $d$ ) плівок: 1, ● –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{20}$ , 2, ■ –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{20}$  [71].



**Рис.3.3.** 2D,3D АСМ зображення (а), профілограми (б), та гістограми розподілу висоти (в) на поверхні плівок:  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ - I, II;  $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  - III, IV; товщиною  $d$ , нм: 270(I), 945(II) 270(III), 405 (IV) на підкладках із слюди.

Аналізуючи АСМ дослідження поверхні плівок (рис. 3.3) можна зробити висновок, що всі отримані зразки мають на своїй поверхні неоднорідності пірамідальної форми, а середні висоти яких складають 24-40 нм, що є співмірним з середніми розмірами окремо взятого зерна.

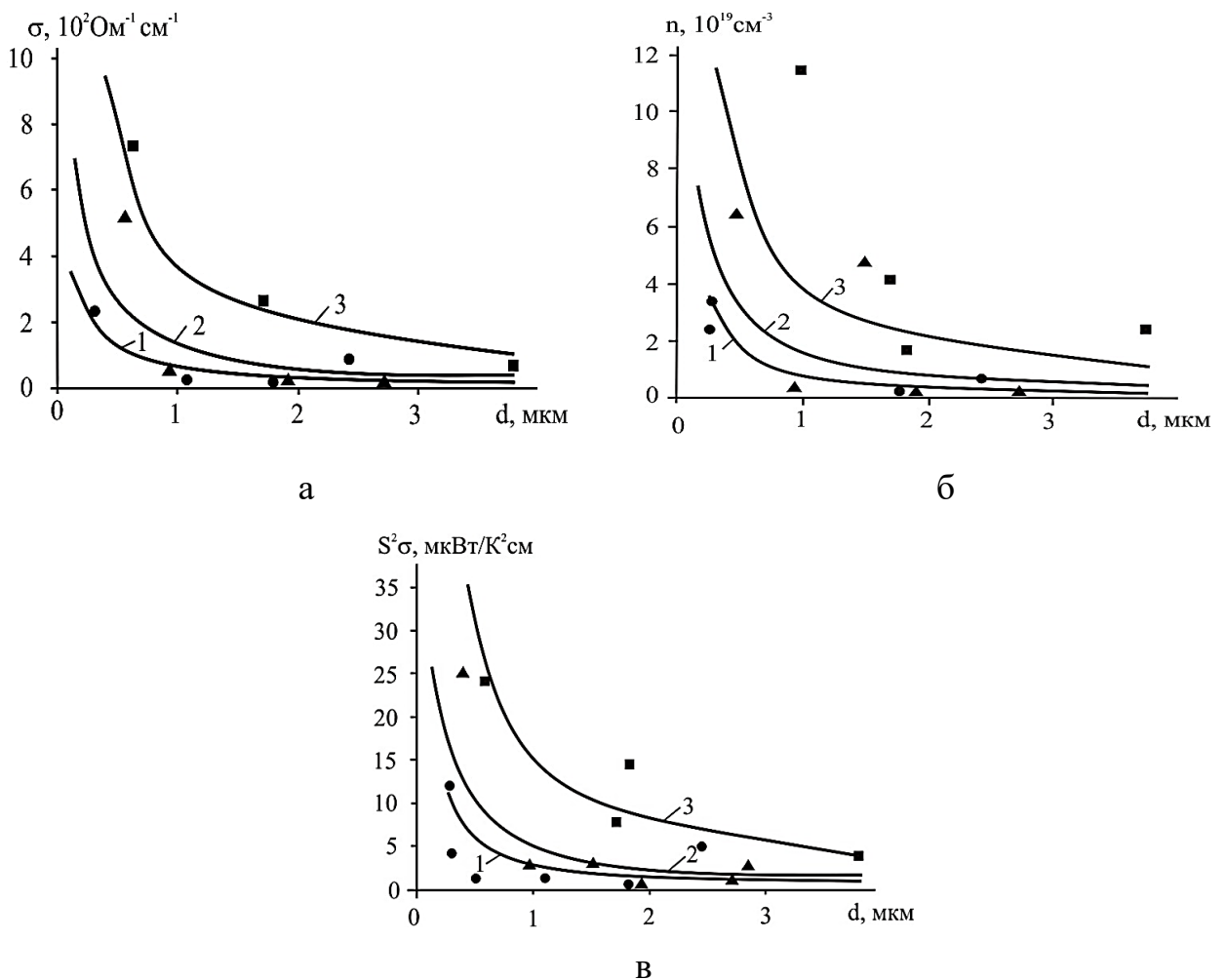


Досліджено, що при зростанні концентрації легуючої домішки можна бачити зменшення середніх розмірів кристалітів, що підтверджує загальну тенденцію для легованих плівок, отриманих даним методом осадження з парової фази [101]

### 3.2. Термоелектричні параметри отриманих тонких плівок

#### $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$ і $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ та $\text{PbSnAgTe}$

Із рис. 3.4, а видно, що зі зменшенням товщини  $d$  провідність плівок, незалежно від складу, суттєво зростає з виходом на насичення при  $d \approx 1$  мкм. У даному випадку мають вплив поверхневі ефекти, які зі зростанням товщини стають незначними.



**Рис. 3.4** Залежності питомої провідності ( $\sigma$ ) холлівської концентрації ( $n$ ) та термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$  від товщини плівок:

$\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$ (●, 1);  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_1\text{-Sb}_1\text{Te}_{20}$  (▲, 2);  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{-Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ (■, 3) на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт.

Подібно себе поводить холлівська концентрація носіїв заряду (рис. 3.3, б): зі зростанням товщини плівок концентрація спадає у декілька разів.

Велечина термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  збільшується зі зменшенням товщини плівки (рис. 3.4, в). Причому вона є найбільшою для плівок складу  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$  за рахунок значної провідності.

Отримані експериментальні результати (рис. 3.4) пояснено у рамках двошарової моделі Петріца. Парофазний конденсат у даному представлені уявляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) завтовшки  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $n_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (II), що характеризується такими ж величинами:  $d_b$ ,  $n_b$ ,  $\mu_b$  які з'єднані паралельно. Товщина плівки  $d = d_s + d_b$ .

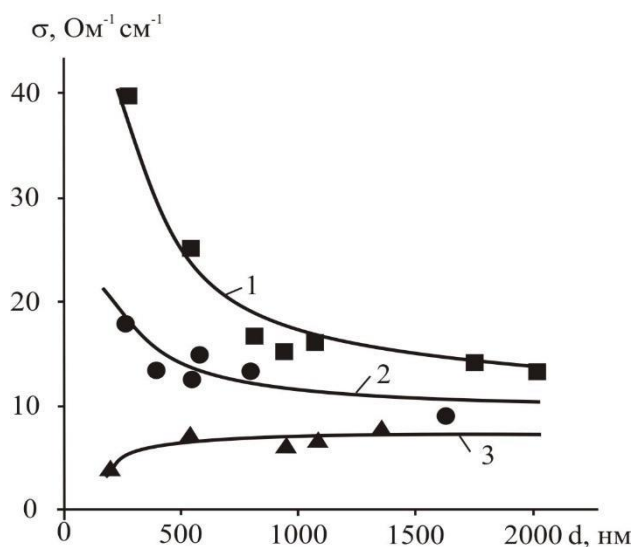
Важливо відзначити, що концентрація електронів приповерхневого шару  $n_s$  значно більша за об'ємну. Це пов'язано з особливостями взаємодії срібла із атмосферним киснем. Поверхневі значення питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека є значно більшими ніж аналогічні параметри для об'ємного шару. За рахунок цього спостерігаються високі значення питомої термоелектричної потужності, які на декілька порядків перевищують об'ємні ( $\approx 11\text{--}40 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$ ).

Основні термоелектричні властивості залежностей теоретичних та експериментальних результатів: електропровідності  $\sigma$ , холлівської концентрації  $n$ , і коефіцієнта Зеебека  $S_x$  від зміни товщини для плівок  $\text{PbSnAgTe}$  наведені на рис. 3.5-3.8. Одержані зразки володіють високими значеннями коефіцієнта Зеебека, який для тонких плівок досягає  $\sim 300 \text{ мкВ/К}$ .

Аналіз рис. 3.5 показує, що провідність зі збільшенням товщини  $d$ , поводить себе по різному із різними складами: для  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  та  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  провідність значно спадає з виходом на насичення при

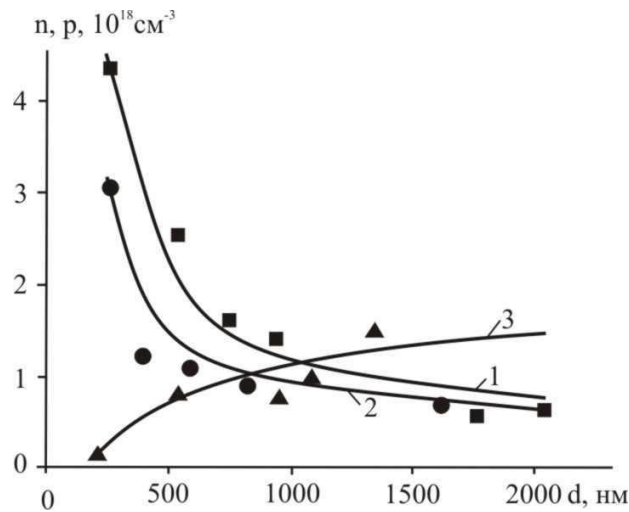
$d \approx 500$  нм, а для  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  – навпаки. Це пояснюється значними ефектами, на поверхні конденсату, які при великих товщинах мало впливають на властивості плівки.

На рис. 3.6 показано залежності холлівської концентрації носіїв струму  $n$ ,  $p$  від зміни товщини плівок. Одержані зразки мають різний тип провідності:  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  і  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  – р-тип,  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  – n-тип. Даний ефект пояснюється вимірюванням коефіцієнта Зеєбека  $S$  (рис. 3.7). Домішка срібла у плюмбум телуридi проявляє слабку акцепторну дію [72]. І при великій концентрації срібла не відбувається переходу в р- тип провідності через погану розчинність срібла. Для зразків  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  електропровідність є меншою в порівнянні з плівками чистого  $\text{PbTe}$  на слюді  $\sigma \sim 130 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [73], але переходу в р-тип не відбувається. При введенні  $\text{Sn}$  отримуємо р-тип провідності. Також, збільшуючи вміст домішки стануму, концентрація носіїв струму зростає (рис. 3.6, криві 1 і 2).



**Рис.3.5.** Залежність питомої провідності  $\sigma$  від товщини плівок :

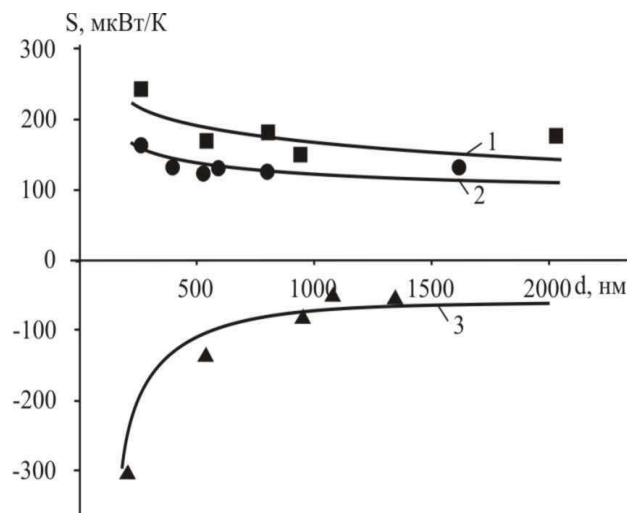
■, 1 –  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ; ●, 2 –  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ; ▲, 3 –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ . на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца [74].



**Рис.3.6.** Залежність холлівської концентрації  $n$ ,  $p$  від товщини плівок: ■, 1 –  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ; ●, 2 –  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ; ▲, 3 –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ . на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца [74].

У зразках на основі сполук  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  і  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  бачимо, що зменшення товщини плівки призводить до зростання концентрації дірок у декілька разів. Зовсім протилежний ефект має місце для сполук на основі  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  де концентрація електронів при зменшенні товщини зразка дещо спадає. Різниця концентрації носіїв зв'язана із акцепторною дією кисню, який зв'язує частину електронів провідності у матеріалі  $n$ -типу і створює додаткові дірки у матеріалі  $p$ -типу. Однак, незважаючи на вплив кисню конденсати на основі  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  залишаються  $n$ -типу провідності. Слід зазначити, що вклад поверхневого окисленого шару залежить від товщини плівки: чим більша товщина плівки, тим він менший.

Зростання коефіцієнта Зеєбека (рис 3.7) зі зменшенням товщини спостерігалось для плівок всіх досліджуваних складів. Для товстих плівок ( $d > 500$  нм) він практично не залежить від товщини і є більшим для плівок  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ . Для тонких плівок коефіцієнт Зеєбека дещо більший і досягає значень 250 мкВ/К.



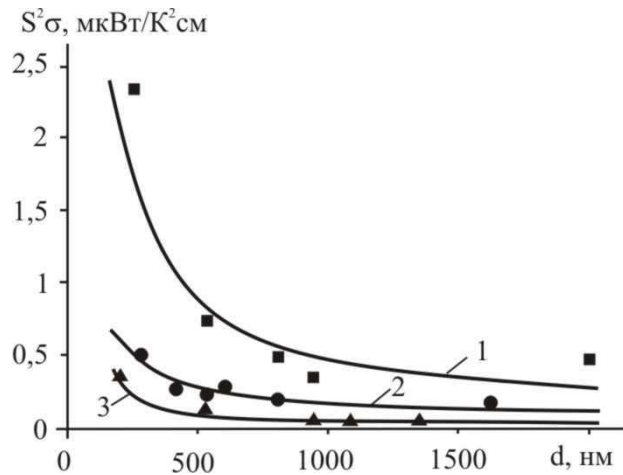
**Рис.3.7.** Залежність коефіцієнта Зеєбека  $S$  від товщини плівок :

■, 1 –  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ; ●, 2 –  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ; ▲, 3 –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца [74].

Для плівок різних хімічних складів зменшення товщини плівки призводить до зростання термоелектричної потужності (рис. 3.8). Завдяки максимальним значенням коефіцієнта Зеєбека найвище значення  $S^2\sigma$  спостерігається для зразків  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  і складає  $2,5 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$ .

Важливим є, що для об'ємних зразків, які використовувалися для одержання зразків сполука  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  характеризувалася найнижчою теплопровідністю. Це дозволяє припускати що парофазні конденсати з даного складу володіють високими значеннями термоелектричної добротності ( $ZT = S^2\sigma/\kappa$ ). З цього випливає висновок, що плівки  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  можна використовувати як р – вітки високоефективних термоелектричних перетворювачів енергії.

Основні значення приповерхневого шару, проаналізовані згідно моделі Петріца, та представлені в таблиці. Показано, що розраховані криві співпадають з результатами які були експериментально одержані (рис. 3.5-3.8) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $n_s$ ,  $\mu_s$  (табл. 2.1).



**Рис. 3.8.** Залежність питомої термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  від товщини плівок : ■, 1 –  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ; ●, 2 –  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ; ▲, 3 –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  на свіжих сколах (1000) слюда-мусковіт. Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца [74].

Важливо відзначити, що концентрація електронів приповерхневого шару  $n_s$  на порядок менша за об'ємну для зразків на снові сполук  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ . Але концентрація дірок приповерхневого шару  $p_s$  на порядок більша за об'ємну для зразків сполук  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  та  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ . Що пояснюється пов'язано адсорбаційними процесами кисню вільною поверхнею конденсатів.

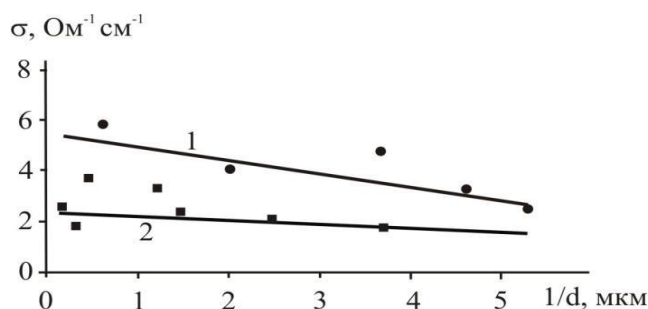
Товщини приповерхневого окисленого шару  $d_s$  є майже однаковими для всіх складів. Поверхневі значення питомої електропровідності та коефіцієнта Зеєбека є значно більшими ніж аналогічні параметри для об'ємного шару для плівок сполук  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  і  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ . За рахунок цього спостерігаються високі значення питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma \approx 2,5 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$ ).

**Таблиця 2.1** Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок, розраховані згідно двошарової моделі Петріца [74].

| Параметри                                         | $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ | $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ | $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Тип провідності                                   | p-тип                                                | p-тип                                                | n-тип                                     |
| $d_s$ , нм                                        | 180                                                  | 195                                                  | 190                                       |
| $\sigma_s$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$       | 23                                                   | 48                                                   | 3,8                                       |
| $\sigma_b$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$       | 9                                                    | 10                                                   | 7,7                                       |
| $R_s$ , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$               | 1,1                                                  | 1                                                    | -42                                       |
| $R_b$ , $\text{см}^3\text{Кл}^{-1}$               | 12                                                   | 14                                                   | -3,2                                      |
| $n_s$ , $p_s$ $\text{см}^{-3}$                    | $5,7 \cdot 10^{18}$                                  | $6,2 \cdot 10^{18}$                                  | $1,4 \cdot 10^{17}$                       |
| $n_b$ , $p_b$ $\text{см}^{-3}$                    | $5,2 \cdot 10^{17}$                                  | $4,5 \cdot 10^{17}$                                  | $1,9 \cdot 10^{18}$                       |
| $\mu_s$ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 25,3                                                 | 48                                                   | 159,6                                     |
| $\mu_b$ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 108                                                  | 140                                                  | 24,64                                     |
| $S_s$ , мкВ/К                                     | 170                                                  | 220                                                  | -311                                      |
| $S_b$ , мкВ/К                                     | 95                                                   | 103                                                  | -48                                       |

### 3.3. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST

Товщинні залежності електричних параметрів парофазних конденсатів  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$  та  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ , зводяться до наступного. Питомо електропровідність ( $\sigma$ ) із товщиною ( $d$ ) (зменшенням  $1/d$ ) зростає для всіх досліджуваних структур (рис. 3.9).



**Рис. 3.9.** Залежність питомої провідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини

(1/d) для плівок: 1, ● –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$ , 2, ■ –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ . [71]

Рухливість носіїв струму ( $\mu$ ) конденсатів адекватно змінюється із товщиною (d) (рис. 3.9): дещо зростає із збільшенням d. Останнє задовільно описується характером зміни розмірів нанокристалітів: – характерна насиченість їх значень для конденсатів при  $d > (1000-3000)$  нм.

Достатньо низькі значення питомої електропровідності ( $\sigma$ ) та холлівської рухливості ( $\mu$ ) за умови значної концентрації носіїв n-типу ( $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) зумовлена фазовою неоднорідністю конденсатів: присутні крім  $\text{PbTe}$  ще і  $\text{Sb}_8\text{Te}_3$  та  $\text{Sb}$ .

Відносно товщинних d-залежностей структурних і електричних параметрів конденсатів (рис. 3.9), вони пояснюються механізмами розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах та поверхні [75]. Так, зокрема, за умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні ( $\mu_{\text{П}}$ ) і межах зерен ( $\mu_3$ ) загальна рухливість носіїв струму ( $\mu$ ) у плівок визначається правилом Маттісена [75]. При сталих значеннях концентрації носіїв і ефективної маси, отримуємо

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{П}}} + \frac{1}{\mu_3}, \quad (3.1)$$

де  $\mu$  – експериментально визначена рухливість.

Час між двома актами розсіювання на межах кристалітів  $\tau_3$  визначається як

$$\tau_3 = D\nu^{-1}, \quad (3.2)$$

де  $\nu$  – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [76]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3.3)$$

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

Рухливість носіїв заряду коли дифузне розсіювання присутнє на поверхні, визначається як:



$$\mu_{\Pi} = \mu_v (1 + \lambda/d)^{-1}. \quad (3.4)$$

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

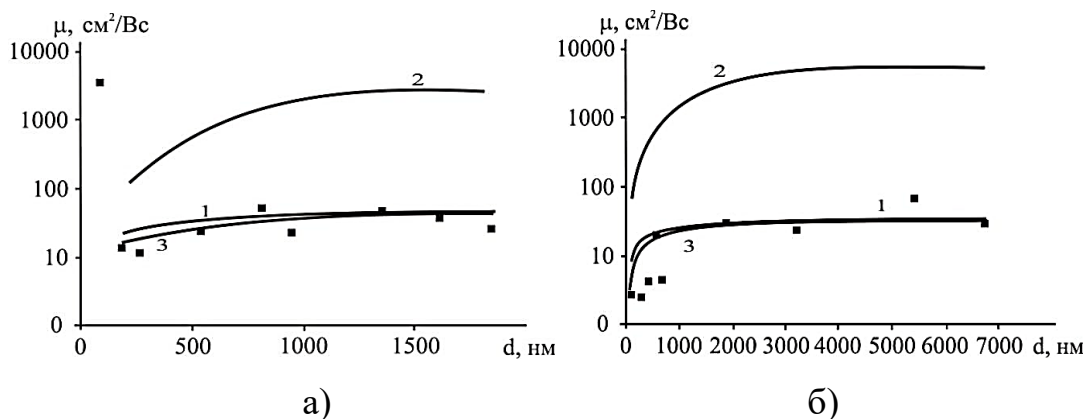
Згідно моделі Тейлера [77] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації  $\tau_0$  так, що  $\lambda = \tau_0 v$ , де  $\lambda$  – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (3.5)$$

Тут  $\sigma_0$  – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (3.5) виражає пряму лінію  $y = A \pm Bx$  у координатах  $\sigma \sim d^{-1}$ , де  $A = \sigma_0$ ;

$$B = -\frac{3}{8} \sigma_0 \lambda (1-P). \quad (3.6)$$

Із рівняння (3.5) видно, що при значеннях  $d^{-1} \rightarrow 0$  пряма лінія пересікає вісь ординат у точці, що визначає  $\sigma_0$ . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину в яку входить  $\lambda$ . При розгляді дифузного розсіювання (тобто  $P=0$ ), можна визначити  $\lambda$  і  $\sigma_0$ . Якщо відомо довжину вільного пробігу ( $\lambda$ ), і використавши формулу (3.4) отримуємо залежність поверхневої рухливості  $\mu_{\Pi}$  від товщини. А також за середніми розмірами кристалітів ( $D$ ) і експериментальними значеннями концентрацій ( $n_H$ ) із виразу (3.3) одержуємо величину рухливості яка враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах ( $\mu_3$ ) (рис. 3.9).



**Рис. 3.10.** Залежність рухливості носіїв струму ( $\mu$ ) від товщини ( $d$ ) для свіжовирощених плівок (а –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$ ; б –  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ . Рухливість носіїв при врахуванні: 1 – розсіювання на поверхні ( $\mu_{\text{п}}$ ); 2 – розсіювання на межах зерен ( $\mu_{\text{з}}$ ); 3 – сумарна рухливість ( $\mu$ ) згідно (1). Точки – експеримент [71].

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини ( $1/d$ ) конденсатів (рис. 3.9) середня довжина вільного пробігу  $\lambda$  носіїв заряду розраховувалася відповідно моделі Тейлора, для зразків сполук  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$  дорівнює  $\sim 24$  нм, а для  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20} \sim 31$  нм, це пояснюється не однаковою досконалістю структури конденсатів.

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 3.10) впливає, що ключовий внесок у рухливість носіїв заряду проявляє дифузне розсіювання на поверхні ( $\mu_{\text{п}}$ ) (рис. 3.10, в – криві 1), вплив на них міжзеренних меж ( $\mu_{\text{з}}$ ) дещо менший через зростання розмірів зерен.

### **3.4. Порівняльний аналіз властивостей тонких плівок твердих розчинів LAST і бездомішкового PbTe**

Аналіз результатів АСМ-досліджень (рис. 3.11-3.12) дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур, залежно від температури підкладки та їх товщини. Так, зокрема, низькі температури осадження  $T_{\text{п}}=150$  °С приводять до формування нанокристалів із домінуючою швидкістю росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. Це видно з того, що їхні лінійні розміри у площині підкладки по азимуту значно переважають розміри у нормальному до поверхні напрямку. Підвищення температури росту до  $T_{\text{п}}=200$  °С сприяє до росту більш однорідних нанокристалів по формі, і також за лінійними розмірами в латеральному та нормальному напрямках до поверхні

підкладки (рис. 3.11, табл. 3.2). Так для плівок на основі чистого телуриду свинцю розміри кристалітів в латеральному та нормальному напрямках є співмірними, для легованих Ві плівок зберігається переважання латеральних розмірів хоча і значно менш виражене. Для плівок PbAgTe спостерігається велика кількість крупних зерен з пологими вершинами (рис. 3.13). Наступне зростання температури осадження сприяє формуванню на нанокристалах нових сходинок росту [78].

Цікавою є залежність морфології епітаксійних структур від їх товщини. Для тонких плівок на основі чистого PbTe характерним є формування наноструктур із округленими гранями та без чіткої огранки (рис. 3.11, а). При довгих часах осадження, в свою чергу і більшій товщині конденсату до  $\sim 1$  мкм, має місце ріст добре сформованих нанокристалів різної висоти (20-80) нм (рис. 3.11, б) з лінійними розмірами в основі до 100 нм. Для плівок PbTe:Vі поверхня отриманих зразків складається з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми.

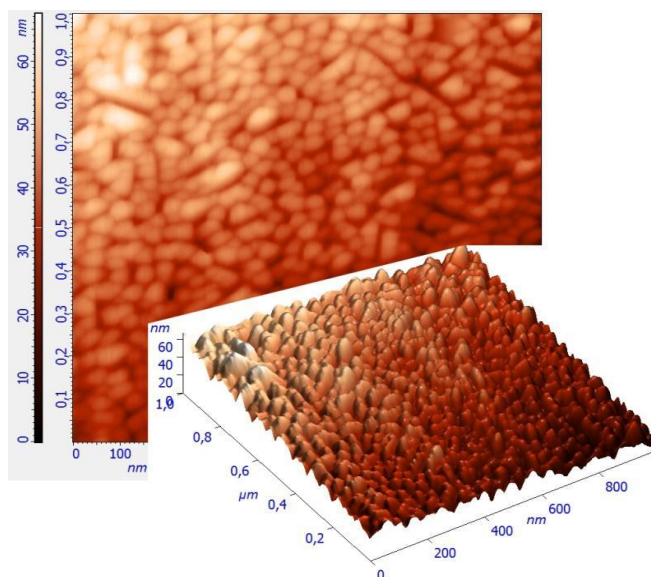
Середні розміри кристалітів у перпендикулярному до поверхні напрямку складають  $\sim 50$  нм, а у латеральному  $\sim 100$  нм (рис. 3.12, табл. 3.2). Тонкі плівки на основі сполук  $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  характеризуються достатньо однорідними кристалітами округленими гранями і пологими вершинами, розміри у нормальному напрямку є досить малими  $\sim 14$  нм, при зростанні товщини плівки до  $\sim 0,5$  мкм структура плівок стає неоднорідною, з переважанням зерен у формі плоских зрізаних пірамід з висотою  $\sim 5$  нм з основою 300-500 нм, на фоні яких наявні поодинокі зерна висотою  $\sim 20$  нм з гострими вершинами і основою 80-100 нм.

Середня шорсткість поверхні при цьому є в кілька разів меншою ніж для плівок на основі чистого PbTe і складає 1-2 нм.

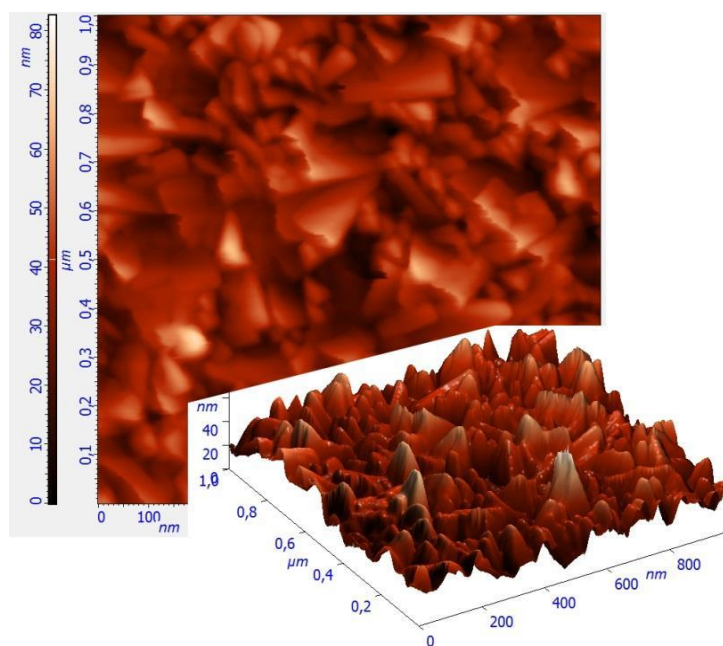
**Таблиця 3.2**

Технологічні умови осадження та основні морфологічні характеристики отриманих плівок. Температура випаровування – 600 °С, Температура осадження – 200 °С.

| Сполука                                           | Час<br>напилення,<br>с | Товщина<br>(d),<br>нм | Горизонталь<br>ний діаметр<br>зерен (D), нм | Середня<br>висота<br>зерен<br>(H), нм | Середня<br>шорсткість (S <sub>a</sub> ),<br>нм |
|---------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|
| PbTe                                              | 600                    | 810                   | 39                                          | 51,5                                  | 8,43                                           |
| PbTe                                              | 445                    | 540                   | 24                                          | 26,2                                  | 5,57                                           |
| PbTe                                              | 150                    | 270                   | 31                                          | 39,3                                  | 3,79                                           |
| PbTe:Bi                                           | 300                    | 320                   | 45                                          | 16,2                                  | 1,81                                           |
| PbTe:Bi                                           | 900                    | 670                   | 97                                          | 47,1                                  | 2,21                                           |
| PbTe:Bi                                           | 1800                   | 1620                  | 107                                         | 60,3                                  | 3,12                                           |
| Pb <sub>17</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub> | 60с                    | 405                   | 150                                         | 13,7                                  | 1,23                                           |
| Pb <sub>17</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub> | 35с                    | 270                   | 100                                         | 14,1                                  | 1,86                                           |

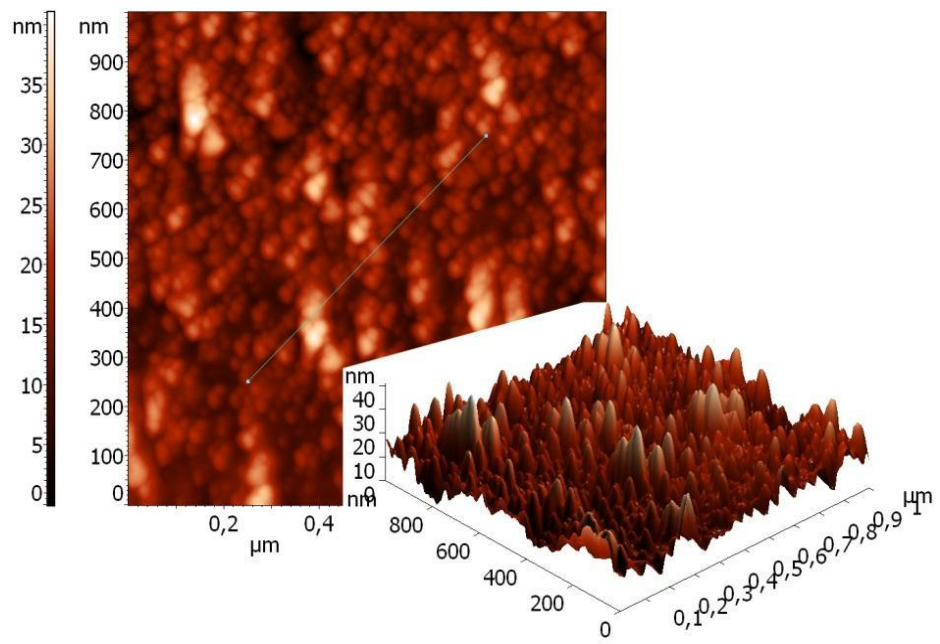


а

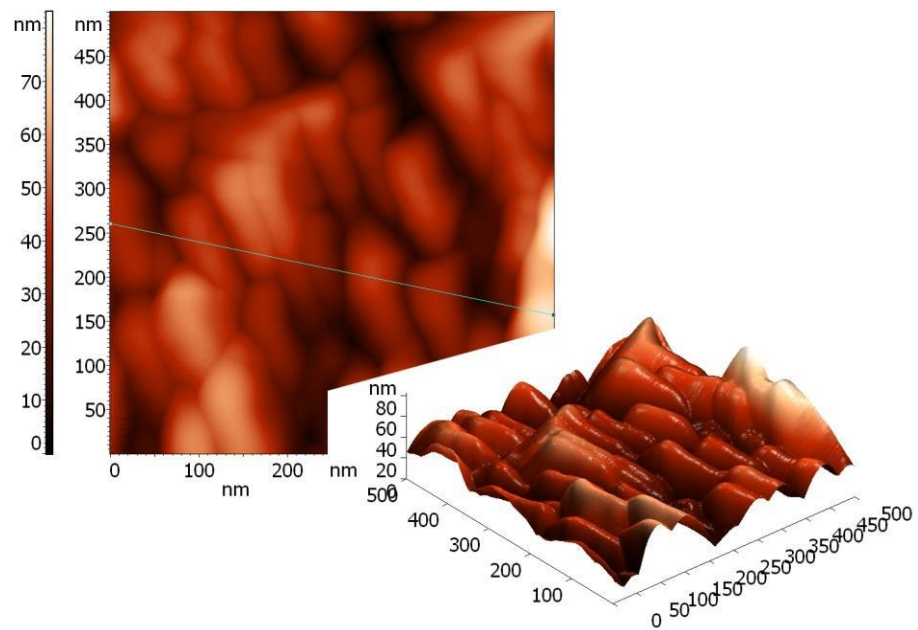


б

**Рис. 3.11.** АСМ-зображення поверхні плівок РbТе на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина d: нм – 270 (а), 810 (б) [78].



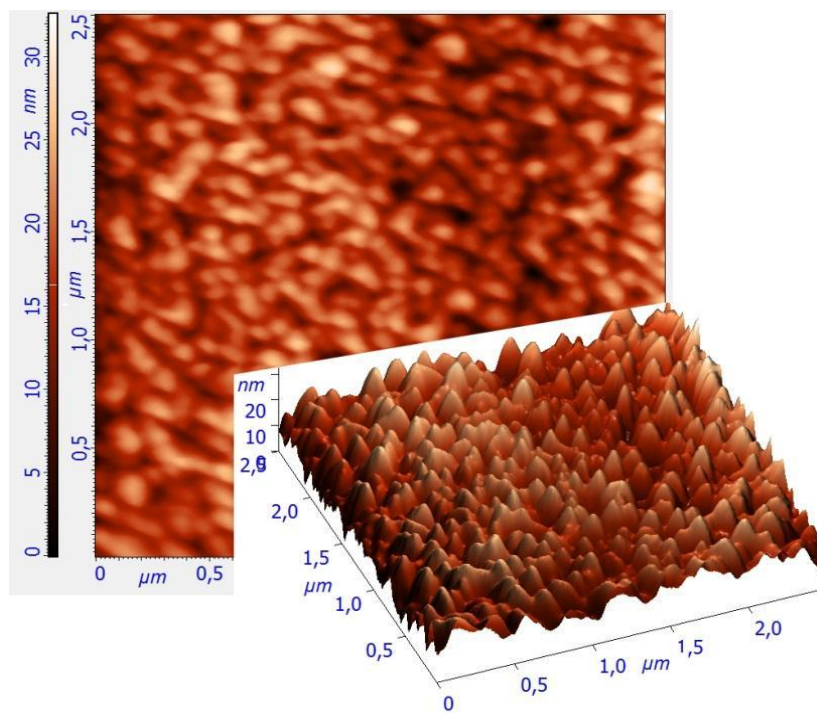
а



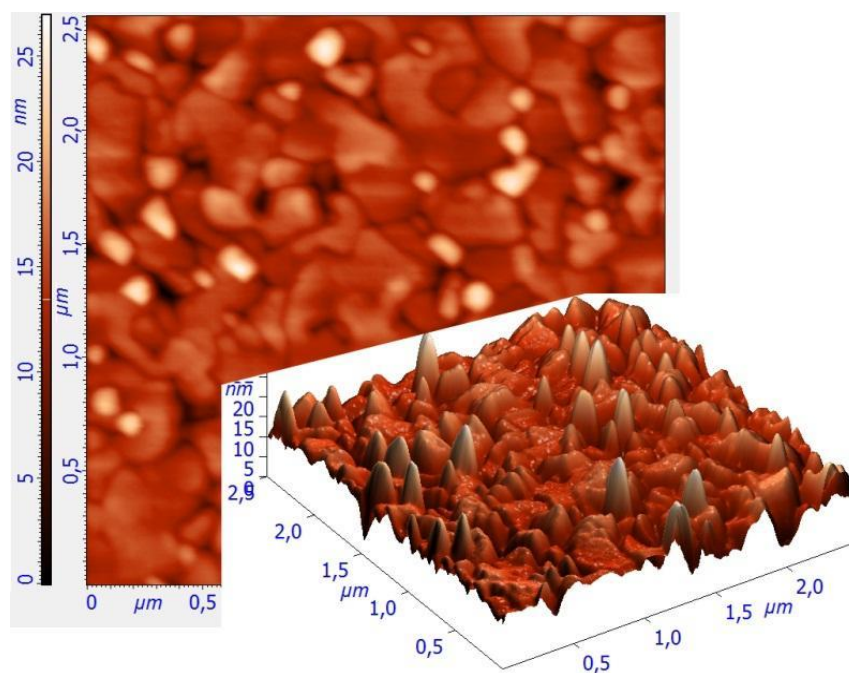
б

**Рис. 3.12.** АСМ-зображення поверхні плівок PbTe:Bi на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина d: нм – 320 (а), 1620 (б) [78].





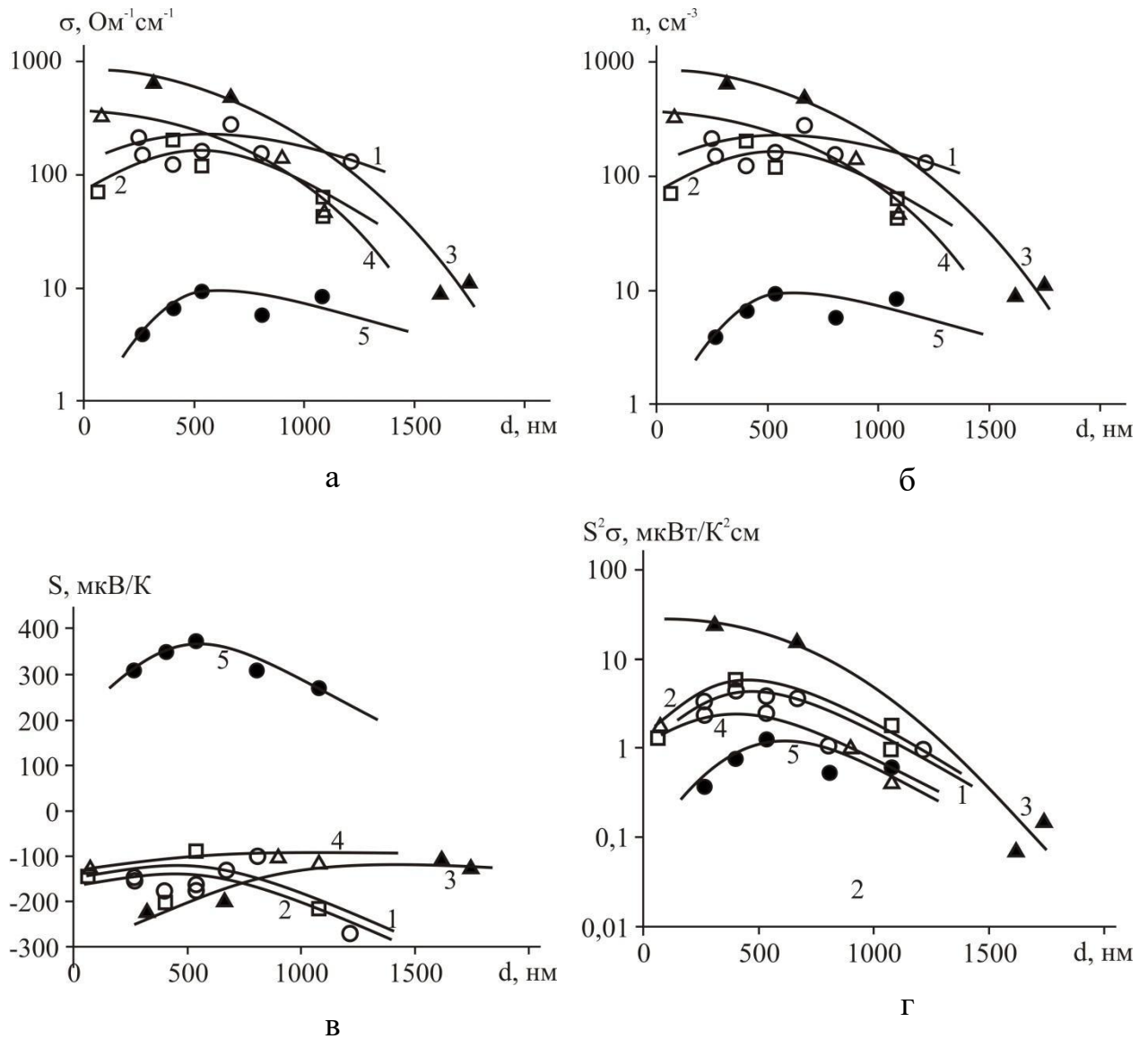
а



б

**Рис. 3.13.** АСМ-зображення поверхні плівок  $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина  $d$ : нм – 270 (а), 405 (б) [78].

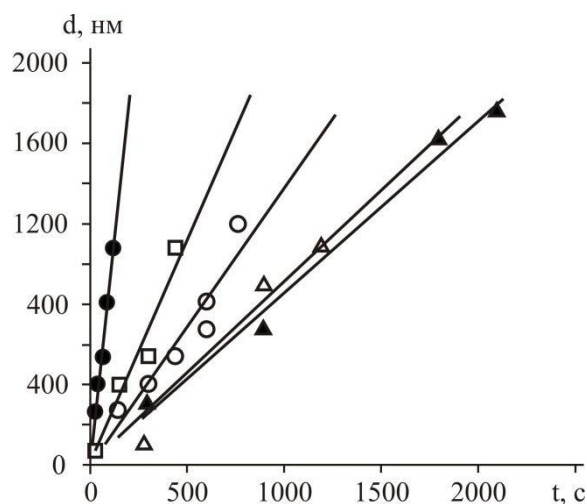
Отримані в результаті досліджень залежності холлівської концентрації носіїв заряду  $n_H$ , коефіцієнта Зеебека  $S$  і питомої електропровідності  $\sigma$  та термоелектричної добротності  $S^2\sigma$  від товщини плівки представлені на рис. 3.12.



**Рис 3.14.** Залежності питомої провідності  $\sigma$  (а), холлівської концентрації  $n$  (б), коефіцієнта Зеебека (в) та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (г) від товщини плівок отриманих на свіжих сколах слюди. 1,  $\circ$  - плівки  $\text{PbTe}$  отримані при  $T_p = 200^\circ\text{C}$ ; 2,  $\square$  - плівки  $\text{PbTe}$  отримані при  $T_p = 250^\circ\text{C}$ ; 3,  $\blacktriangle$  - плівки  $\text{PbTe:Bi}$  отримані при  $T_p = 200^\circ\text{C}$ ; 4,  $\triangle$  - плівки  $\text{PbTe:Bi}$  отримані при  $T_p = 150^\circ\text{C}$ ; 5,  $\bullet$  - плівки  $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  отримані при  $T_p = 200^\circ\text{C}$  [78].



З попередніх робіт [79-82] можна зробити висновок що температура осадження досить суттєво впливає на термоелектричні параметри досліджуваного матеріалу. Для плівок на основі чистого телуриду свинцю питома електропровідність, холлівська концентрація носіїв заряду та термоелектрична потужність зростають з підвищенням температури осадження, а термоелектрична потужність має чіткій максимум при температурі осадження 200 °С. При подальшому підвищенні температури підкладки швидкість росту зростає більш ніж у двічі до 2,25 нм/с (рис. 3.12), а термоелектричні параметри матеріалу дещо погіршуються. Термоелектрична потужність плівок на основі чистого телуриду свинцю є відносно невисокою і досягає максимуму в 6,2 мкВт/К<sup>2</sup>см при товщинах близько 400 нм. Для підвищення термоелектричної потужності в плюмбум телурид вводили 1 ат. % легуючої домішки бісмуту. Враховуючи чіткій максимум термоелектричної потужності подальші дослідження від товщини легованого конденсату проводили для зразків отриманих при  $T_{\text{П}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 3.15** – Залежність товщини плівки від часу осадження. ○-плівки PbTe отримані при  $T_{\text{П}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; □ - плівки PbTe отримані при  $T_{\text{П}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ▲ - плівки PbTe:Bi отримані при  $T_{\text{П}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Δ - плівки PbTe:Bi отримані при  $T_{\text{П}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ● - плівки Pb<sub>17</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> отримані при  $T_{\text{П}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  [78]. Звідки він по тексту

Введення легуючої домішки бісмуту дещо зменшило швидкість осадження до 0,85 нм/с, але термоелектричні параметри таких зразків значно кращі. Зокрема легування вісмутом призвело до збільшення холлівської концентрації носіїв заряду більш ніж на порядок, зростання питомої електропровідності більш ніж у тричі при практично не змінному коефіцієнті Зеебека, що дозволило досягнути суттєвого підвищення термоелектричної потужності до 25 мкВ/К. Також слід звернути увагу на товщинну залежність термоелектричної потужності, яка демонструє чіткій максимум при товщина близько 320-400 нм. Зростання термоелектричної добротності пов'язано з покращенням структурної досконалості плівок (рис. 3.14), що призводить до зменшення впливу розсіювання на межах зерен, і значного підвищення питомої електропровідності. При досить малих товщина зростає роль розсіювання носії на поверхні плівки і провідність значно зменшується.

Для плівок на основі  $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  р-типу провідності досягнути таких високих значень термоелектричної потужності не вдалося, незважаючи на достатньо високі значення коефіцієнта Зеебека 300-400 мкВ/К, через невисоку питому електропровідність до  $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Товщинна залежність термоелектричної потужності також демонструє чіткій максимум при товщина близько 500 нм, що пов'язано з суттєвою зміною структури плівок при даних товщинах.

Представлено результати дослідження фазового складу, структури і особливостей механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі сполук  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{20}$  та  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{20}$ , осаджених на ситалових підкладках методом відкритого випаровування, а також їхні залежності від товщини та особливостей структури поверхні.

#### **Література до розділу**

**[71-75, 77-82, 101]**

## РОЗДІЛ IV

### ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРИ У ПАРОФАЗНИХ КОНДЕНСАТАХ SnTe

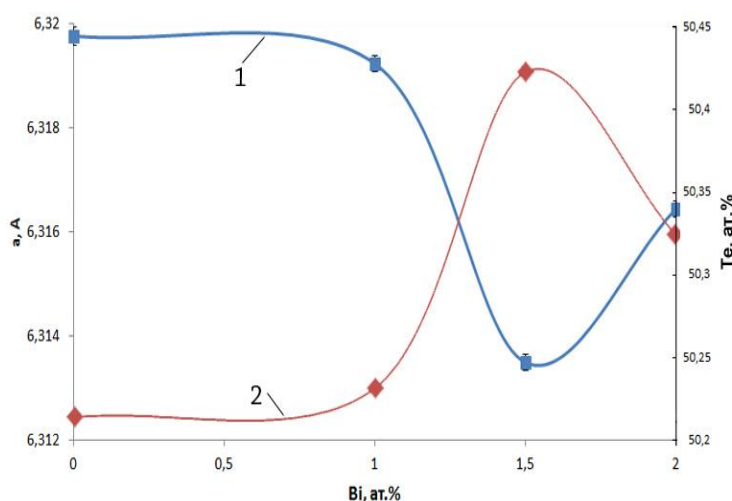
#### 4.1 Структура і термоелектричні властивості легованих вісмутом парофазних конденсатів станум телуриду

Згідно даних X-дифракційного аналізу встановлено, що у синтезованих наважках для випаровування основними фазовими є структури на основі станум телуриду SnTe типу NaCl, просторова група (ПГ) Fm-3m: SnTe,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ ,  $\text{SnTe}_{1-x}\text{Bi}_x$  (табл. 4.1) [83]. При цьому зміна параметра ґратки SnTe:Bi від вмісту легуючої домішки вісмуту має складний характер (табл. 4.1; рис. 4.1). Це свідчить про не просту взаємодію між атомами бісмуту та власними точковими дефектами кристалічної ґратки основної матриці. Можна припустити, що до концентрацій 1,5 ат.% Bi домінують як механізм заміщення катіонних вузлів  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{1+}$ , так і розширення області гомогенності на боці халькогену із утворенням вакансій у підґратці металу  $V_{\text{Sn}}(V_{\text{Sn}}^{2-}, V_{\text{Sn}}^{4-})$ . Відзначені механізми добре пояснюють спостережувані зменшення параметра елементарної комірки  $a$  (рис. 4.1). Зауважимо, що якщо нелегованому SnTe із значенням параметра елементарної комірки  $a = 6,328\text{\AA}$ , згідно співвідношення [42], відповідає 50,24 ат.% надстехіометричного телуру, то вже для зразків із вмістом 1,5 ат.% Bi ( $a = 6,315\text{\AA}$ ) область гомогенності зростає до 50,40 ат.% Te. Це однозначно вказує на вакансійний механізм дефектоутворення. Якщо б при легуванні утворення вакансій не відбувалось, то параметр елементарної комірки повинен зрости, оскільки йонний радіус  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1,2\text{\AA}$ ) є більший за йонний радіус  $\text{Sn}^{2+}$  ( $1,02\text{\AA}$ ) [84]. З ростом концентрації домішки процеси самокомпенсації посилюються, вакансії утворюються активніше, що й змінює швидкість зменшення величини  $a$  (рис. 4.1 – крива 1).

Таблиця 4.1

Результати х- дифрактометричного дослідження синтезованого SnTe:Bi

| № зр. | Опис зразка         | Основна фаза                                                                   | Параметр елементарної комірки $a$ , Å |
|-------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 14-3  | SnTe + 0,3 ат. % Bi | SnTe<br>$\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$<br>СТ NaCl ПГ $Fm-3m$<br>$Z = 4$ | 6,3208(2)                             |
| 14-5  | SnTe + 1,5 ат. % Bi | $\text{SnTe}_{1-x}\text{Bi}_x$                                                 | 6,31349(15)                           |
| 14-6  | SnTe + 2,0 ат. % Bi | $\text{SnTe}_{1-x}\text{Bi}_x$                                                 | 6,31644(15)                           |



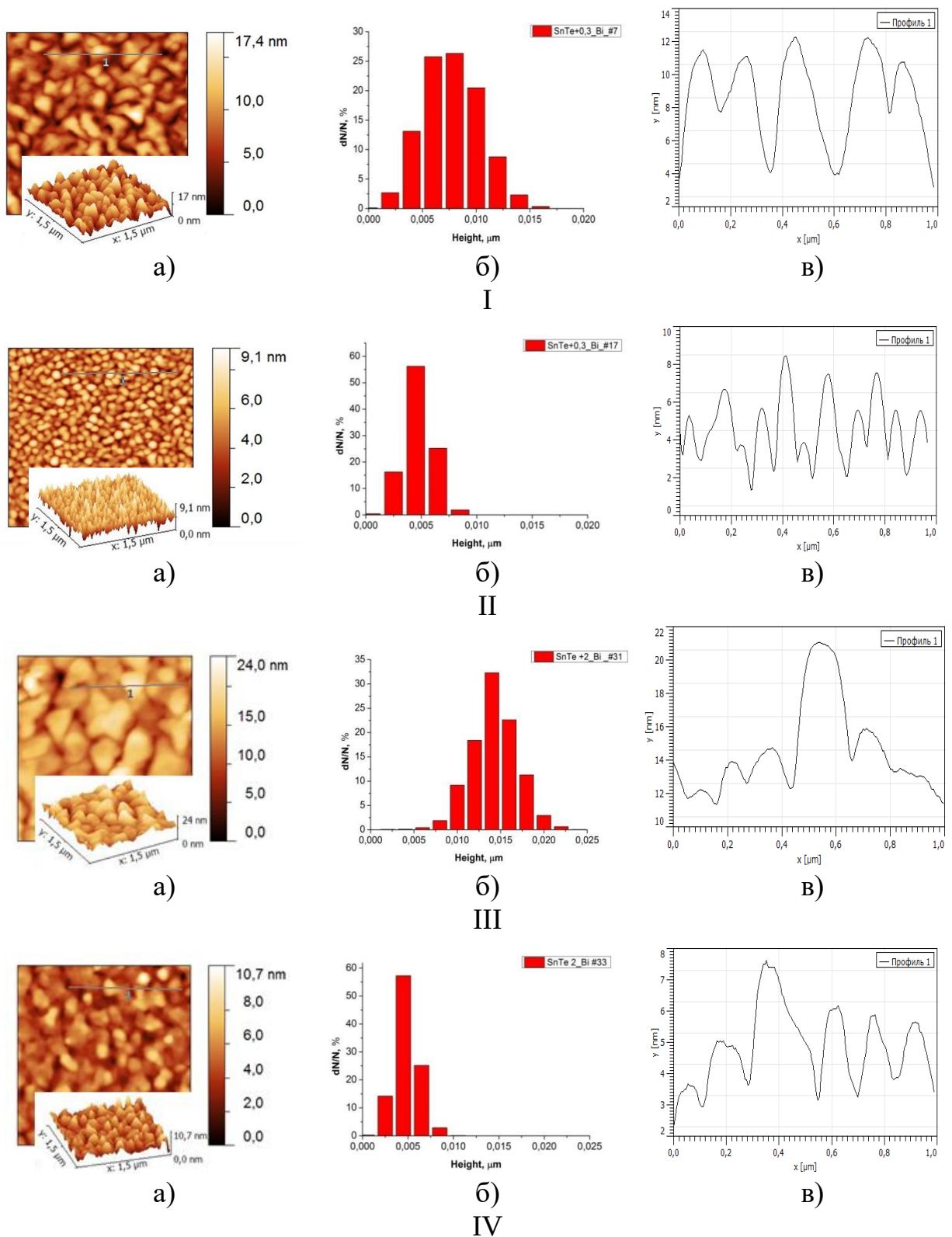
**Рис. 4.1.** Залежність параметра елементарної комірки (1) та вмісту надстехіометричного Te (2), досліджуваних зразків SnTe:Bi від концентрації домішки Bi [83].

У випадку великого вмісту домішки вісмуту ( $\geq 1,5$  ат.%) який, завдяки своїм амфотерним властивостям, в аніонній підгратці  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Te}}^{1-}$  заміщує телур. Спостережувальний ріст параметра елементарної комірки при цих концентраціях домішки (рис. 4.1), мабуть, спричинений тим, що йонний радіус  $\text{Bi}^{3-}$  ( $2,13\text{\AA}$ ) є більшим за йонний радіус  $\text{Te}^{2-}$  ( $2,1\text{\AA}$ ).

Топологія поверхонь плівок і розміри нанокристалітів. АСМ –

зображення топології і профілограм поверхонь конденсатів, а також гістограми розподілу за висотами окремих нанокристалітів зображені на рис. 4.2. Видно що парофазний конденсат сформований з нанорозмірних кристалітів різної форми: тригранні і чотиригранні та їх комбінації. Встановлено, що пірамідальні структури середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату збільшується (рис. 4.2, 4.3). Введення домішки Ві призводить також до значного зростання розмірів нанокристалітів як у нормальному так і латеральному до поверхні напрямках (рис. 4.3). При цьому латеральні ( $D_c$ ,  $D_m$ ) розміри нанокристалітів на порядок перевищують їх висоти ( $h_c$ ,  $h_m$ ) (рис 4.2;4.3) за заданих технологічних факторів осадження (ТВ, ТП) та часу осадження ( $\tau$ ) (товщини  $d$ ) конденсату. Зародження парофазних конденсатів, судячи з характеру АСМ зображень (рис. 4.2), описуються механізмом Фолмера–Вебера, за якими на початкових етапах осадження пари на субгратці формуються окремі індивідуальні зародки. Із збільшенням часу осадження острівці розростаються і має місце їх коалесценція (рис. 4.2). При цьому, за малих товщин конденсату (малі часи осадження пари) не виявлено об'єктів кристалічного габітусу (рис. 4.2, а – II, IV).

При збільшенні тривалості осадження починають з'являтися утворення із плоскими гранями (рис. 4.2, а – I, III). Відзначимо, що так як кристали  $\text{SnTe}$  відносяться до речовин із переважаючим йон-йонним зв'язком із структурою типу  $\text{NaCl}$ , то електрично-нейтральними з найбільшими ретикулярними густинами є атомні площини систем  $\{100\}$  і  $\{110\}$ . Саме шість площин системи  $\{100\}$  і дванадцять системи  $\{110\}$  за певних умов можуть утворювати нанокристали на поверхні субтракту у вигляді тригональних і тетрагональних пірамід із певною орієнтацією відносно кристалографічної симетрії сколу (0001) монокристалів слюди-мусковіт (рис. 4.2,а – I, III).



**Рис. 4.2.** 3D ACM- зображення (а), гістограми висот (б) та профілограми поверхонь (в) тонких плівок SnTe+0,3ат% Bi (I,II) і SnTe+2ат% Bi (III-IV) на свіжих сколах (0001) слюда-мусковіт товщиною  $d$ , нм: I – 1134, II – 162, III – 1080, IV - 135 [83].

Отримані результати щодо формування наноструктур SnTe: Bi можна пояснити з позицій реалізації оствальдівського дозрівання [85]. Так, згідно теорії закладені у роботах Оствальда [85]. Ліфшица і Сльозова [86], Вагнера [87], Венгреневича [88] стосовно поверхневих дискретних систем і, зокрема, острівцевих плівок і напівпровідникових гетероструктур з квантовими точками, розрізняють дифузійний механізм росту кластерів і механізм, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні. Вище згадані процеси можуть конкурувати, тобто реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активації обох процесів – електронного і дифузійного порівняльні між собою. При цьому загальний потік  $j$  атомів буде дорівнювати сумі дифузійного  $j_0$  і вагнерівського (електронного)  $j_u$  потоків ( $j = j_0 + j_u$ ). За умови, що

$$x = \frac{j_u}{j}, 1 - x = \frac{j_0}{j}, \frac{j_u}{j_0} = \frac{x}{1 - x}, \quad (4.1)$$

$x$  буде визначати частку  $j_u$  у загальному потоці  $j_a$ , а  $(1-x) - j_0$  у загальному потоці  $j$  відповідно. Згідно [85] відношення критичного радіусу  $r_k$  який у рамках теорії ЛСВ співпадає з середнім радіусом кластера  $r_k = r$  до максимального розміру  $r_g$  пов'язане із часткою вагнерівського потоку  $x$  у загальному потоці співвідношенням

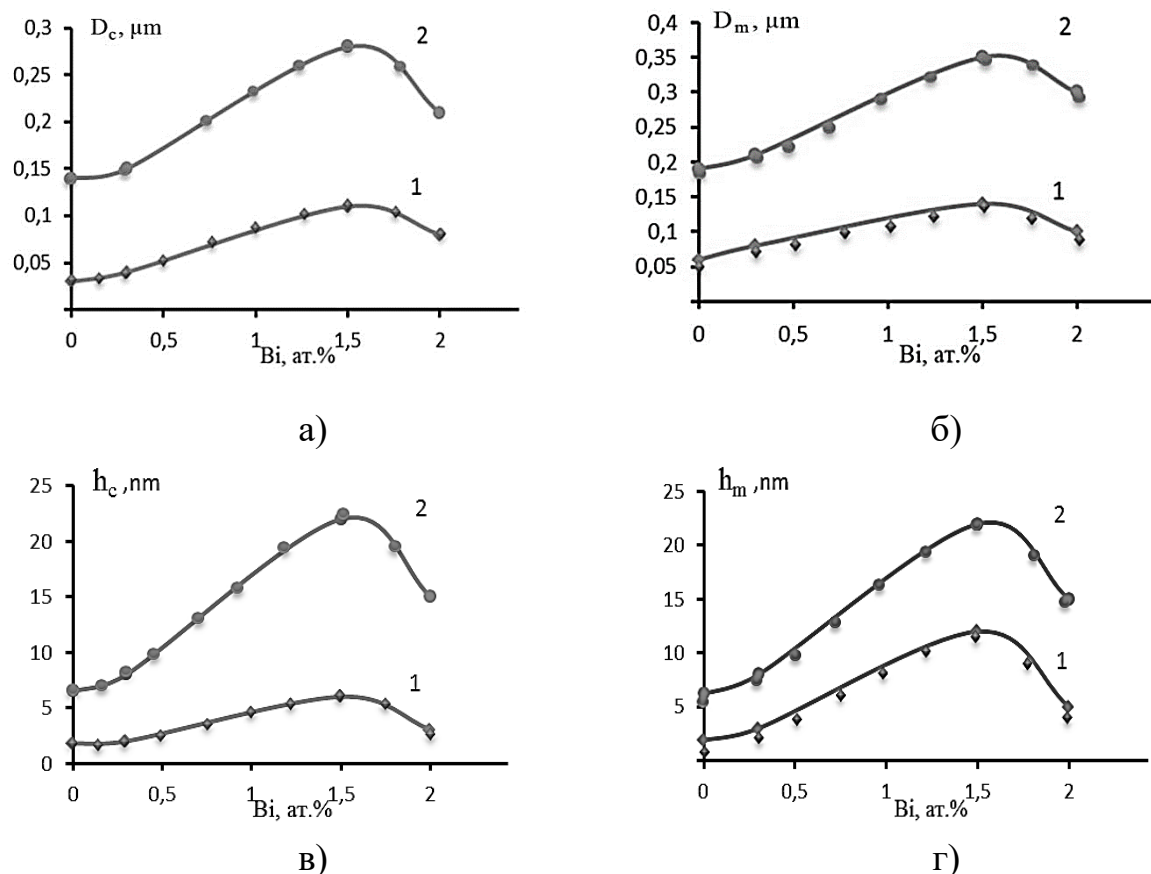
$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{2 + x}{1 + x}. \quad (4.2)$$

При  $x=1$  ріст кластерів повністю контролюється коефіцієнтом об'ємної дифузії

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{3}{2}, \quad (4.3)$$

а при  $x=0$ , процес повністю контролюється кінетикою переходу через межу розділу кластер-матриця, і це відношення буде рівне

$$\frac{r_g}{r_k} = 2. \quad (4.4)$$

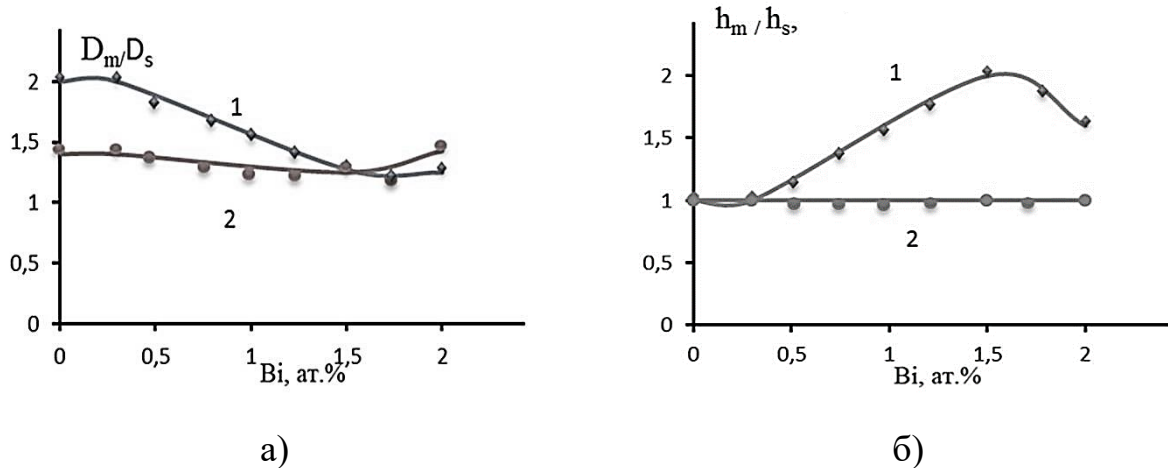


**Рис. 4.3.** Концентраційні залежності питомої електропровідності ( $\sigma$  - а), коефіцієнта термо-ЕРС ( $S$  - б), рухливості носіїв струму ( $\mu$  - г) та питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$  - в) легованого вісмутом станум телуриду  $\text{SnTe:Bi}$  від вмісту  $\text{Bi}$  за різних товщин  $d$ ,  $\mu\text{m}$ : 1 - 0,1; 2 – 2 [83].

Визначивши максимальні  $D_m(h_m)$  латеральні (нормальні) розміри нанокристалітів (рис. 4.3) та їхнє відношення можна зробити висновок, що у нашому випадку  $1,5 \leq D_m/D_c \leq 2,0$ , а  $1,0 \leq h_m/h_c \leq 2,0$ . (рис. 4). Тобто має місце реалізація двох відзначених процесів росту: дифузійного і вєгнерівського. При цьому якщо на початкових етапах осадження пари (малі товщини конденсату, рис. 4.4 – криві 1) домінують вєгнерівські процеси пов'язані із електронними взаємодіями, що беруть участь в хімічних зв'язках ( $1,5 \leq D_m/D_c$ ,  $h_m/h_c \leq 2,0$ ), то вже в сформованих структурах переважають об'єктивні дифузійні процеси ( $1,0 \leq D_m/D_c$ ,  $h_m/h_c \leq 1,5$ ) (рис. 4.4 – криві 2). Цікавою є тенденція зміни величини відзначених відношень розмірів нанокристалітів із хімічним складом конденсату (рис. 4.4). А саме,



якщо збільшення вмісту легуючої домішки у конденсаті зумовлює у тонких плівках перехід процесів латерального росту нанокристалітів від «вагнерівського до дифузійного» (рис. 4.4, а – крива 1), то для нормальних розмірів навпаки від «дифузійного до Вагнерівського» (рис. 4.4,б – крива 1).



**Рис. 4.4.** Концентраційні залежності відношення максимальних до середніх латеральних ( $D_m/D_c$  - а) та нормальних ( $h_m/h_c$  - б) до поверхні конденсату розмірів нанокристалів у легованих вісмутом плівках станум телуриду SnTe:Bi/слюда від вмісту Bi за різних товщин  $d$ , мкм : 0,1 – (1), 1,0 – (2) [83].

Тобто можна стверджувати, що у формуванні пірамідальних окремих наноструктур більш активними є якраз вагнерівські процеси, що зумовлюють їх формування за висотою і ограненням накристалітів. Це може бути пов'язано із зростанням середньої електричної активності атомів бісмуту, що заміщають вузли катіонної підґратки  $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^{1+}$  основної матриці SnTe. Природньо, що при цьому вагнерівські процеси, пов'язані із латеральними розмірами дещо сповільнюється (рис. 4.4,а – крива 1)

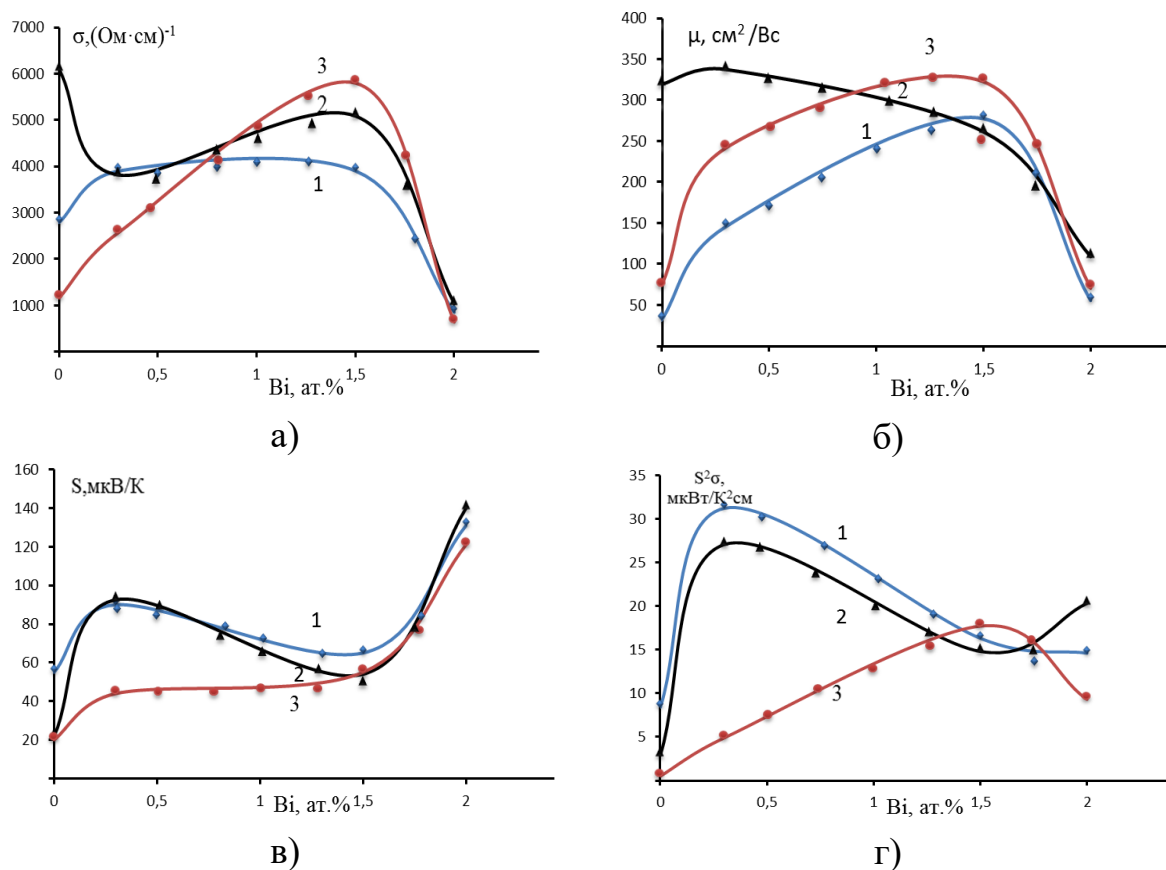
Залежності термоелектричних параметрів парофазних конденсатів SnTe:Bi/(0001) слюда мусковіт від вмісту легуючої домішки за різних товщин ( $d$ ) представлено на рис.4.5. У цілому характер їх змін підтверджують дані структурних досліджень (рис.4.2). Так, зокрема, якщо до складу 1,5 ат.% Bi питома електропровідність має тенденцію до

зростання, то збільшення вмісту легуючої домішки зумовлює наступне її зменшення (табл.2; рис. 4.5, а).

Дещо протилежний характер зміни із складом спостерігаються у концентраційній залежності коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 4.5,в). Зауважимо, що хоча конденсати SnTe:Bi за всіх технологічних факторів отримання та хімічного складу мають явно виражений р-тип провідності, однак певної закономірності у зміні концентрації дірок ми не спостерігали. Холлівська рухливість носіїв заряду  $\mu$  (рис. 4.5,б) логічно змінюється до величини деяких нанокристалітів структури SnTe:Bi/ (0001) слюда-мусковіт: зростає як із збільшенням концентрації легуючої домішки до 1,5 ат. % Bi, так і товщини конденсату (рис.4.2; рис 4.3).

Особливу увагу привертають до себе ідентичні зміни досліджуваних структурних (рис.4.2 - рис.4.4) та термоелектричних параметрів (рис. 4.5) в області складів до 1,5 ат. % Bi і після 2 ат.% Bi. Виявляється що зміна характеру заміщення атомами бісмуту катіонних вузлів  $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{Sn}^{1+}$  на аніонних  $Bi^{3-} \rightarrow Bi_{Sn}^{-}$  є суттєвим фактором впливу як на процеси росту і формування конденсатів, так і комплекс їх термоелектричних параметрів. Останнє зумовлене зміною знаку локального електростатичного впливу у структурах SnTe:Bi/ (0001) слюда-мусковіт.

Питома термоелектрична потужність (ПТП) визначається як електропровідністю ( $\sigma$ ), так і коефіцієнтом термо-ЕРС (S) конденсатів ( $ПТП=S^2\sigma$ ) (рис. 4.5, г). Видно що її оптимальне (максимальне) значення визначається товщиною (d) і хімічним складом. Найбільше значення  $S^2\sigma=(26-30)$  мкВт/К<sup>2</sup>см мають конденсати товщиною (0,1-1)мкм із 0,3 ат. % Bi (рис. 5-криві 1,2). Збільшення товщини плівок до  $d \approx 2$ мм зміщує оптимальне значення ПТП в область складів до  $\sim 1,5$  ат. % Bi (рис.5 – крива 3). Але її максимальне значення дещо менше і складає  $\approx 17$  мкВт/К<sup>2</sup>см.



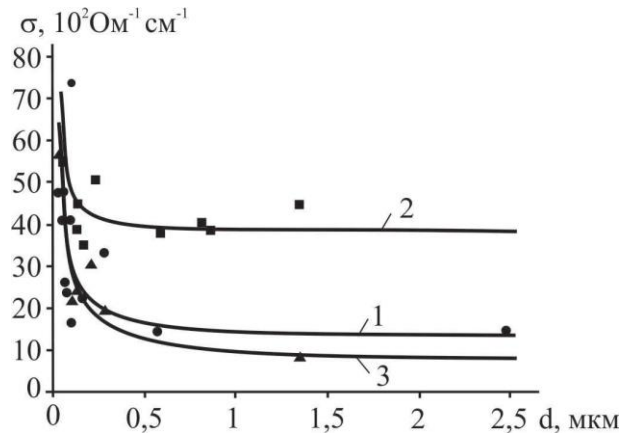
**Рис. 4.5.** Концентраційні залежності питомої електропровідності ( $\sigma$  - а), рухливості носіїв струму ( $\mu$  - б), коефіцієнта термо-ЕРС ( $S$  - в) та питомої термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$  - г) легованих вісмутом тонких плівок станум телуриду SnTe:Bi/сляда від вмісту Bi за різних товщин  $d$ , мкм : 0,1 – (1), 1,0 – (2), 2,0 – (3) [83].

## 4.2 Електричні параметри приповерхневих шарів тонких плівок на основі чистого і легованого бісмутом SnTe

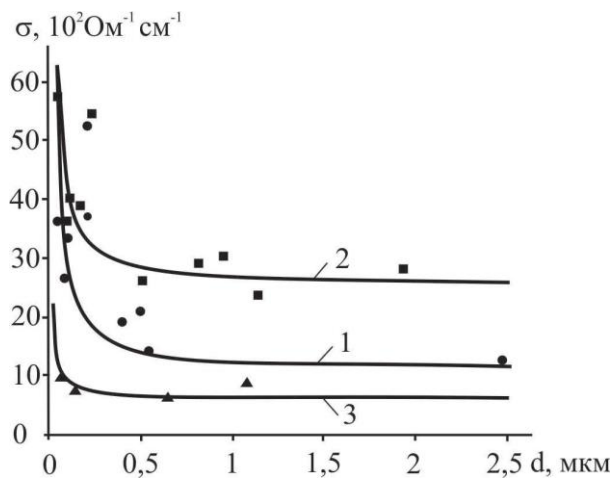
Додавання домішки Bi спричиняє донорну дію у телуриді олова, яка проявляється у зменшенні концентрації дірок у всьому об'ємі плівок.

Із рис. 4.6. видно, що зі зростанням товщини конденсатів  $d$ , незалежно від їх складу, суттєво спадає провідність з виходом на насичення при  $d \approx 0,5$  мкм. Що пов'язане з зростанням холлівської концентрації носіїв струму в області малих товщин парофазних конденсатів. Така зміна концентрації носіїв пов'язана із акцепторною дією адсорбованого поверхнею плівки кисню. Також концентрація носіїв заряду для не

легованого телуриду є вищою ніж для легованого через донорну дію вісмуту. Видно що концентрація носіїв струму для вмісту легуючої домішки Ві 0,3 мол.% є дещо більша ніж для 2 мол.%, що може бути пов'язане з виходом за межі області розчинності Ві в станум телуриді [89].

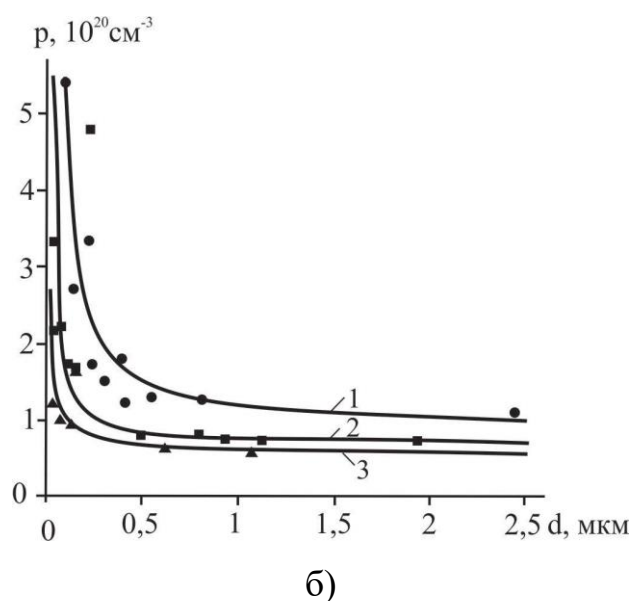
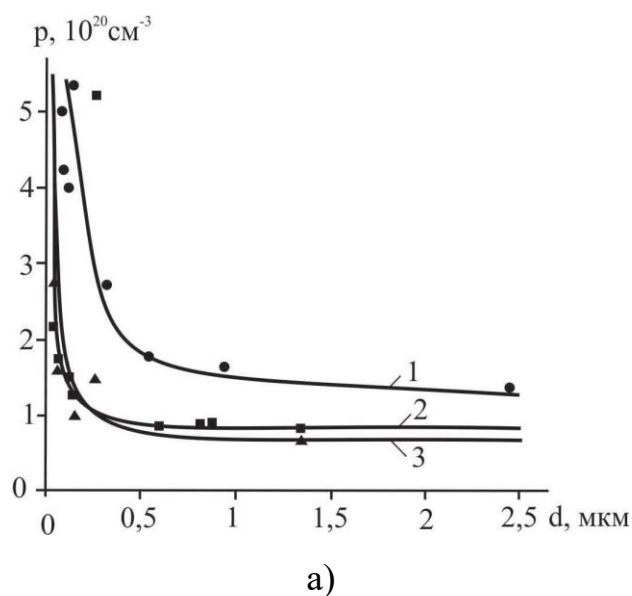


а)



б)

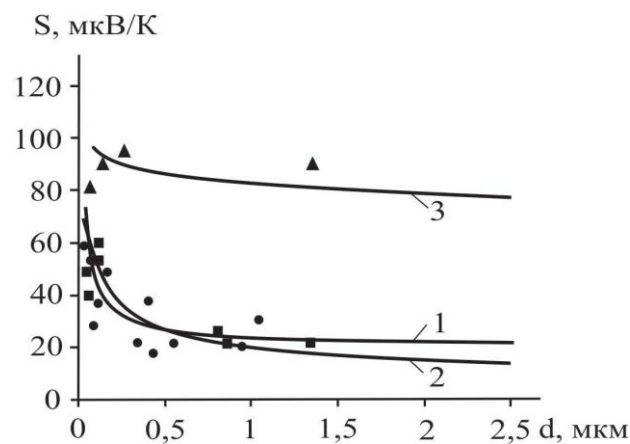
**Рис. 4.6.** Залежності питомої електропровідності  $\sigma$  від товщини  $d$  плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Ві: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца [89].



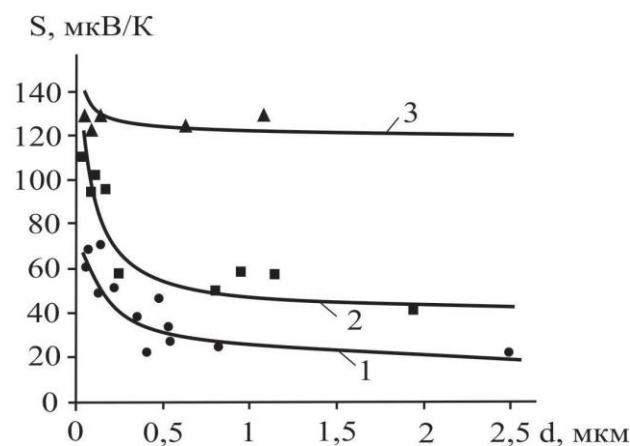
**Рис. 4.7.** Залежності холлівської концентрації носіїв струму  $p$  від товщини  $d$  плівок SnTe на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Ві чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца [89].

Леговані плівки SnTe:Bi також володіють великою концентрацією дірок, яка у товстих плівок рівна  $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Провідність та коефіцієнт Зеебека також мають високі значення  $4 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  і  $125 \text{ мкВ/К}$  відповідно (рис. 4.6, 4.8), що призводить до високих значень термоелектричної потужності  $S^2\sigma \approx 40 \text{ мкВт/К}^2 \text{ cm}$  (2 мол.%).

Збільшення вмісту легуючої домішки зумовлює зростання коефіцієнта Зеебека (рис 4.8.). Для плівок із більшими товщинами ( $d > 500$  нм) він майже не залежить від товщини. Для тонких плівок коефіцієнт Зеебека в кілька разів більший і досягає значень 120 мкВ/К для вмісту Ві 2 мол%. Параметри приповерхневого шару, оцінені згідно моделі Петріца, подані у таблиці. Отримані залежності задовільно описують отримані під час експерименту результати (рис. 4.6 – 4.8) за визначених значень приповерхневих електричних параметрів  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\rho_s$ ,  $\mu_s$ ,  $S_s$  (табл. 4.2).



а)



б)

**Рис. 4.8.** Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  від товщини  $d$  плівок плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Ві: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца [89].

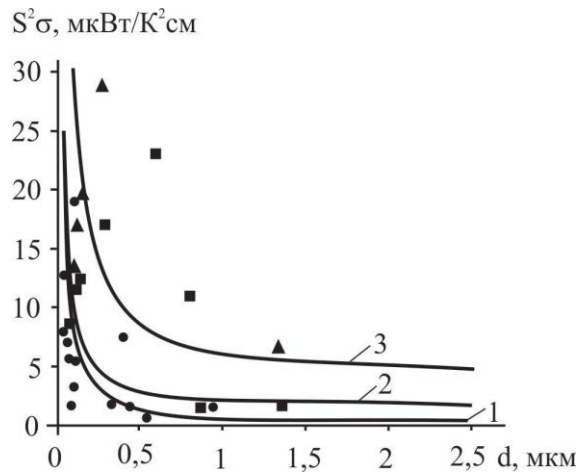
Видно, що концентрація дірок приповерхневого шару  $p_s$  для

легованого SnTe значно вища за об'ємну для всіх зразків для різних типів підкладки та їх легування. Це пояснюється процесом адсорбції кисню вільною поверхнею конденсатів. Тип підкладки досить слабо впливає на товщину приповерхневого шару, для плівок отриманих на ситалових підкладках є дещо більшою, що пояснюється меншою досконалістю їх структури у порівнянні з зразками на слюдяних підкладках у яких завдяки впорядкованій структурі дещо повільніший процес дифузії кисню вглиб плівки.

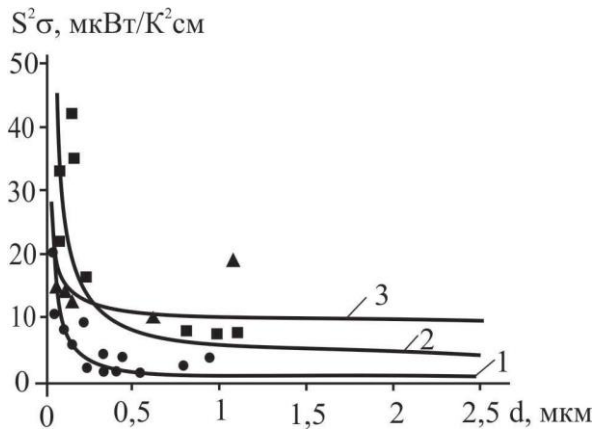
**Таблиця 4.2**

Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) для плівок SnTe:Bi, розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

| Вид підкладки                                             | Ситал               |                     |                     | Слюда               |                     |                     |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                                           | чистий              | 0,3 мол. %          | 2 мол. %            | чистий              | 0,3 мол. %          | 2 мол. %            |
| Вміст Bi<br>Параметри                                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
| $d_s$ , мкм                                               | 0,031               | 0,038               | 0,042               | 0,029               | 0,035               | 0,039               |
| $\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>            | 7000                | 6400                | 6800                | 7000                | 6500                | 1200                |
| $\sigma_b$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>            | 1250                | 3800                | 680                 | 1070                | 2500                | 630                 |
| $R_s$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>                  | 0,002               | 0,01                | 0,016               | 0,002               | 0,011               | 0,035               |
| $R_b$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>                  | 0,055               | 0,08                | 0,11                | 0,075               | 0,1                 | 0,115               |
| $p_s$ , см <sup>-3</sup>                                  | $3,1 \cdot 10^{21}$ | $6,2 \cdot 10^{20}$ | $3,9 \cdot 10^{20}$ | $3,1 \cdot 10^{21}$ | $5,7 \cdot 10^{20}$ | $1,8 \cdot 10^{20}$ |
| $p_b$ , см <sup>-3</sup>                                  | $1,1 \cdot 10^{20}$ | $7,8 \cdot 10^{19}$ | $5,7 \cdot 10^{19}$ | $8,3 \cdot 10^{19}$ | $6,2 \cdot 10^{19}$ | $5,4 \cdot 10^{19}$ |
| $\mu_s$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> | 14                  | 64                  | 108,8               | 14                  | 71,5                | 42                  |
| $\mu_b$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> | 69                  | 304                 | 74,8                | 80                  | 250                 | 72,45               |
| $S_s$ , мкВ/К                                             | 70                  | 70                  | 98                  | 70                  | 125                 | 140                 |
| $S_b$ , мкВ/К                                             | 10                  | 20                  | 75                  | 15                  | 40                  | 120                 |



а)



б)

**Рис. 4.9** Залежності термоелектричної потужності від товщини  $d$  плівок плівок SnTe:Bi на підкладках ситалу (а) та слюди (б) з вмістом Bi: чистий (1, ●), 0,3 мол.% (2, ■) та 2 мол.% (3, ▲). Точки – експеримент, суцільні лінії – розрахунок згідно моделі Петріца [89].

Зі зростанням ступеня легування товщина при поверхневого шару зростає. Це може бути пояснено зміною структури плівок, наявністю більшої кількості границь зерен, що полегшує проникнення кисню в глиб плівки.

Зауважимо, що спостережуване зростання концентрації основних носіїв у приповерхневих шарах SnTe, тобто утворення  $p^+$  областей і зумовлює їх високу питому провідність з однієї сторони, а з іншої зменшення рухливості у порівнянні із відповідними значеннями об'єму



конденсату (табл. 4.2).

Для тонких плівок коефіцієнта Зеебека також є дещо вищим ніж для плівок товщиною більшою 0,5 мкм (рис. 4.9). Виходячи з вищесказаного, поєднання високих величин провідності із значними значеннями коефіцієнта Зеебека зразків SnTe:Bi дають змогу отримувати термоелектричний матеріал який володіє р-типом провідності і є перспективним для побудови плівкових мікромодулів термоелектричного перетворення енергії.

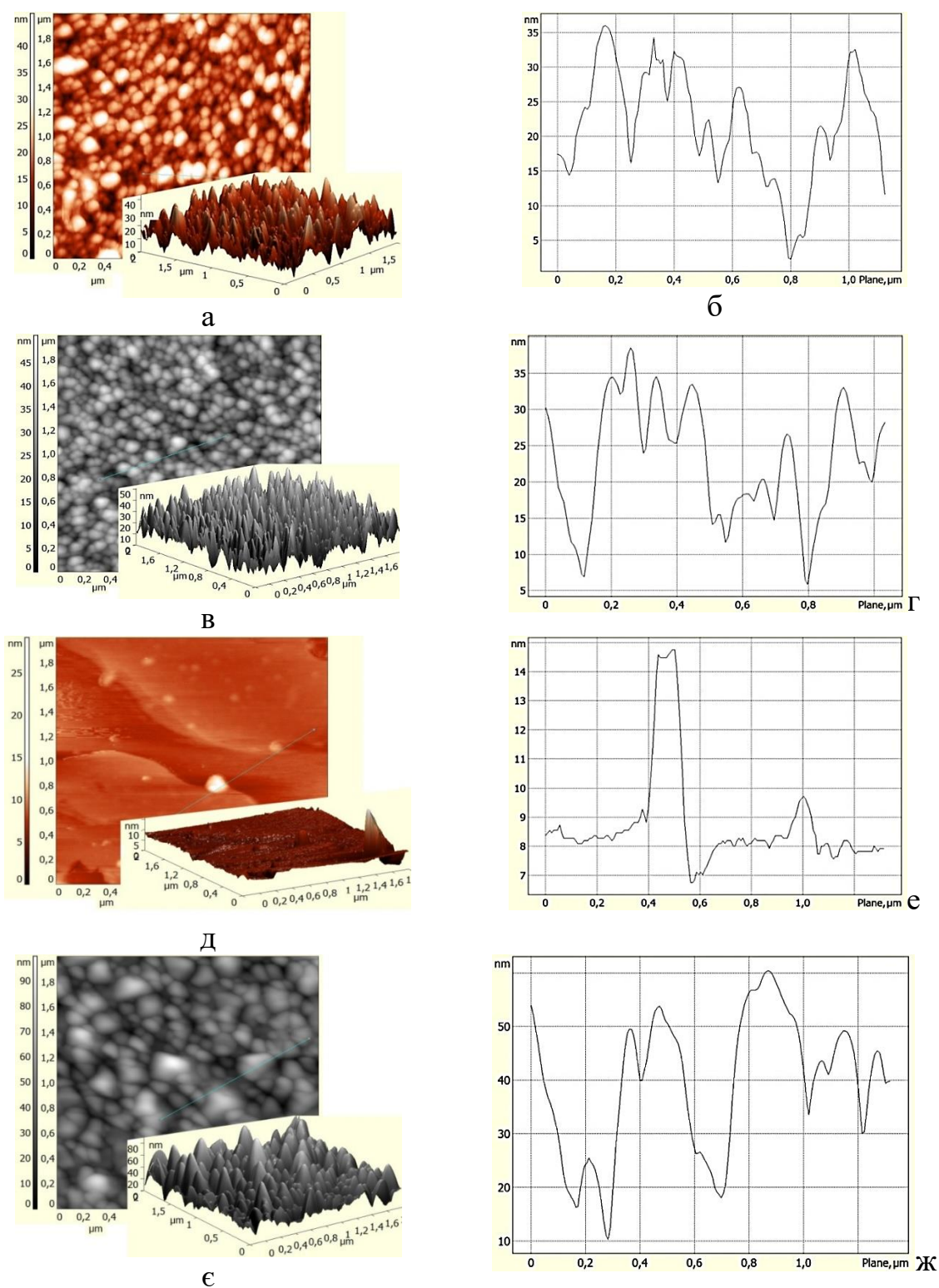
#### **4.3. Явища переносу у тонких плівках SnTe легованих стибієм**

Для отримання зразків використовувався метод відкритого випаровування у вакуумі. Наперед синтезований матеріал SnTe зі вмістом стибію 1 ат.% осаджувався на підкладки із ситалу та свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. Випарник нагрівався до 870 К, а температура підкладки варіювалася в межах 423-573 К. Керуючи часом осадження в межах 5-480с плівки отримувалися потрібних товщин, яку в подальшому досліджували на мікроінтерферометра МІІІ-4.

Для досліджень електричних параметрів тонких плівок використовувалася автоматизована установка, на якій крім вимірювання електричних параметрів можна було здійснювати реєстрацію і первинну обробку даних, а також вона дає можливість будувати графіки залежностей термоелектричних властивостей від температури в реальному часі. Вимірювання проводилися при кімнатних температурах на повітрі. Досліджуваний зразок складався з чотирьох холівських і двох струмових контактів. Для створення омичних контактів використовувалися плівки срібра. Струм який проходив через зразок дорівнював  $\approx 1$  мА. Перпендикулярно до поверхні плівки було напрямлене магнітне поле з індукцією 1,5 Тл.

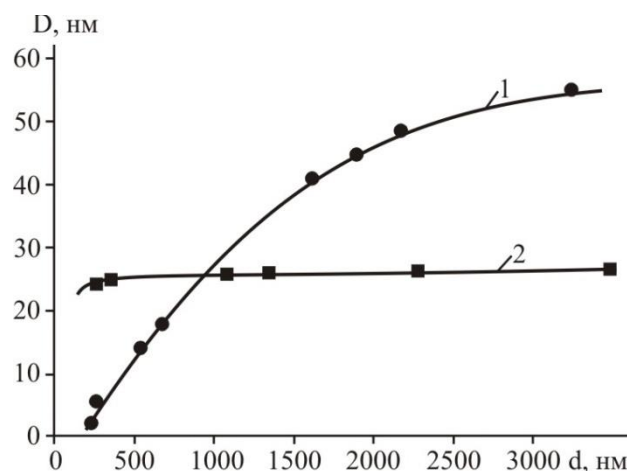
На рис. 4.10, I-IV наведено АСМ-зображення поверхні наноструктур SnTe:Sb зі вмістом стибію 1 ат.%. Показано, що на поверхні плівки

сформувалися нанорозмірні кристаліти пірамідальної форми [90].



**Рис. 4.10.** 2D і 3D АСМ-зображення та профілограми поверхні плівок: SnTe:Sb – а,б,в,г - на ситалі; д,е,є,ж – на слюді. Товщина плівок d, нм: 270 (а,б), 1350 (в,г); 270 (д,е), 2160 (є,ж).

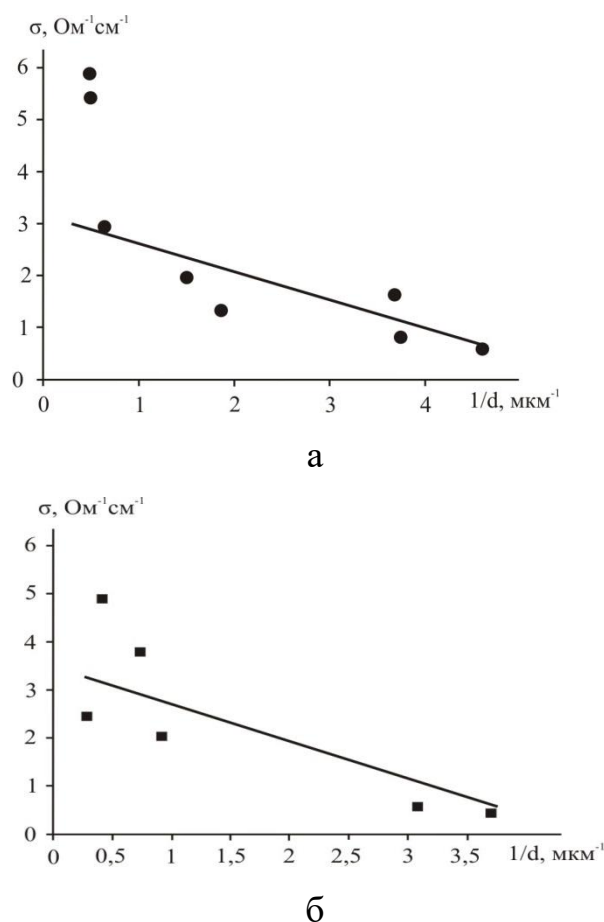
Показано, що із товщиною конденсату збільшуються середні розміри нанокристалів (рис. 4.10, рис. 4.11). Тип підкладки не суттєво змінює розміри та форму нанокристалів, проте для структур на ситалових підкладках розміри зерен з товщиною зростають дуже повільно, на відміну від структур на слюді (рис. 4.11). Також слід відзначити що тонкі плівки отримані на слюді характеризуються неоднорідною структурою, з наявністю поодиноких пірамідальних виступів.



**Рис. 4.11.** Залежність середніх розмірів нанокристалів у нормальному до поверхні напрямку ( $D$ ) від товщини ( $d$ ) плівок  $\text{SnTe:Sb}(1 \text{ ат.}\% \text{ Sb})$ : 1, ● – слюда-мусковіт, 2, ■ – ситал.

Що стосується залежності товщини електричних параметрів тонких плівок, то їх можна пояснити наступним: питома електропровідність ( $\sigma$ ) із товщиною ( $d$ ) (зменшенням  $1/d$ ) зростає для всіх досліджуваних структур (рис. 4).

Результати проведених досліджень а також товщинні залежності питомої електропровідності  $\sigma$  і холлівської концентрації носіїв струму  $n_H$  та коефіцієнта Зеебека  $S$  від температури підкладки представлені на рис. 4.10-4.12.

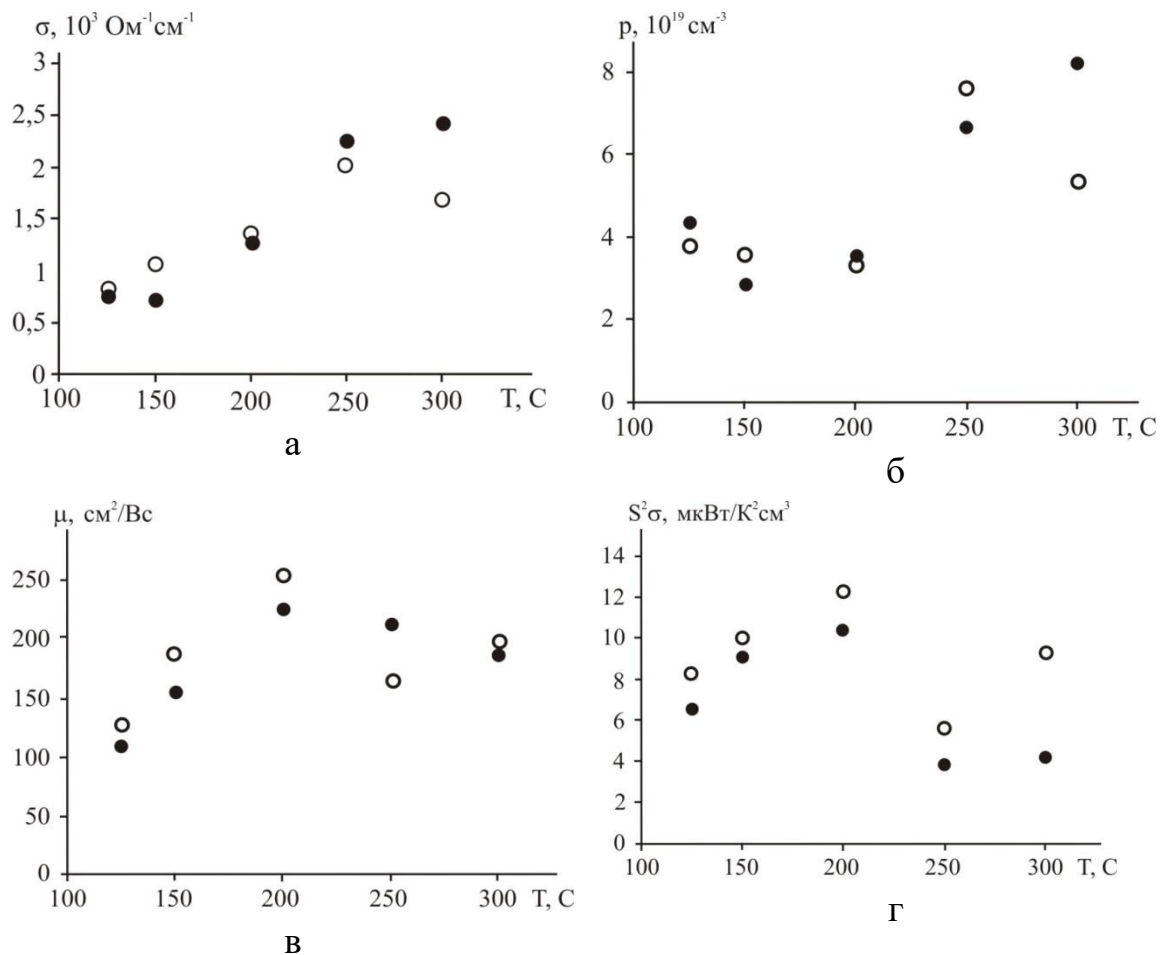


**Рис. 4.12.** Залежність питомої провідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини ( $1/d$ ) для плівок SnTe:Sb(1 ат.% Sb): а, ● – слюда-мусковіт, б, ■ – ситал.

Як видно з рис. 4.13 температура осадження досить суттєво впливає на термоелектричні параметри досліджуваного матеріалу. Питома електропровідність та холлівська концентрація носіїв заряду зростають з підвищенням температури осадження, а термоелектрична потужність має чіткій максимум при температурі осадження 200 °С. Рухливість із зростанням  $T_p$  зростає до температур 200 °С, а при продовженні росту температури дещо спадає. Це можна пояснити структурною досконалістю конденсату, під час зростання температури осадження відбувається підвищення самоорганізації, при цьому структура матеріалу більш впорядкована, що впливає на зменшення дії зернограничного механізму розсіювання. При подальшому рості температури підкладки суттєво пришвидчуються процеси реєпарування конденсату і термоелектричні

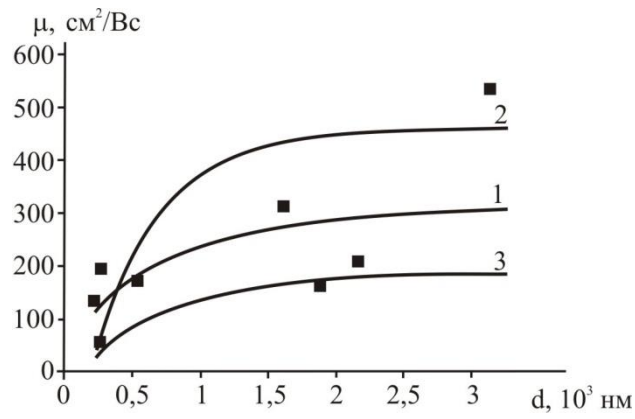
властивості матеріалу дещо погіршуються.

Враховуючи чіткій максимум термоелектричної потужності подальші дослідження від товщини конденсату проводили для зразків отриманих при  $T_{\Pi} = 200^{\circ}\text{C}$ .

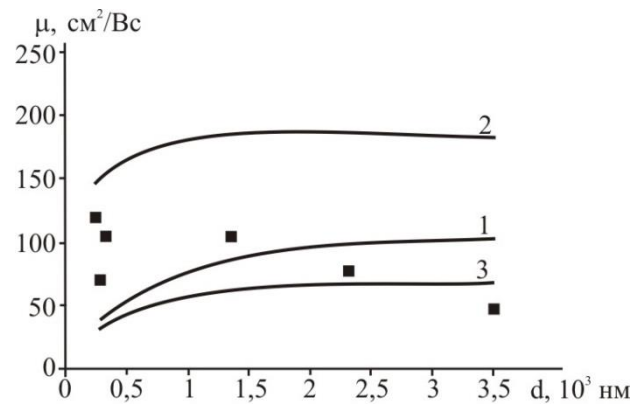


**Рис. 4.13.** Залежності питомої провідності  $\sigma$ (а), холлівської концентрації  $n$  (б), рухливості носіїв заряду (в) та термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (г) від температури осадження плівок отриманих на свіжих сколах слюди. Час отримання, с: ● – 120, ○ – 240.

Рухливість носіїв заряду ( $\mu$ ) наноструктур змінюється із товщиною ( $d$ ) (рис. 4.14), а саме дещо зростає із збільшенням  $d$ . Останнє задовільняє характер зміни розмірів нанокристалітів: – характерна насиченість їх значень для конденсатів при  $d > (1000-3000) \text{ нм}$  (рис. 4.14).



а



б

**Рис. 4.14** Залежність рухливості носіїв струму ( $\mu$ ) від товщини ( $d$ ) для свіжовирощених плівок  $\text{SnTe:Sb(1 ат.}\% \text{ Sb)}$ : а, ● – слюда-мусковіт, б, ■ – ситал. Рухливість носіїв при врахуванні: 1 – розсіювання на поверхні ( $\mu_{\text{п}}$ ); 2 – розсіювання на межах зерен ( $\mu_{\text{з}}$ ); 3 – сумарна рухливість ( $\mu$ ) згідно (1). Точки – експеримент.

Достатньо низькі значення питомої електропровідності ( $\sigma$ ) та холлівської рухливості ( $\mu$ ) за умови значної концентрації носіїв n-типу ( $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) зумовлена фазовою неоднорідністю наноструктур: наявні крім  $\text{PbTe}$  ще і  $\text{Sb}_8\text{Te}_3$  та  $\text{Sb}$ .

Відносно товщинних  $d$ -залежностей структурних і електричних параметрів конденсатів (рис. 4.15), вони пояснюються механізмами розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах та поверхні [91]. Так, зокрема, за умови переважання розсіювання носіїв струму на поверхні ( $\mu_{\text{п}}$ ) і межах зерен ( $\mu_{\text{з}}$ ) загальна рухливість носіїв струму ( $\mu$ ) у плівок

визначається правилом Маттісена [91]. При постійних концентраціях носіїв заряду та ефективної маси, впливає наступне

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_3}, \quad (4.5)$$

де  $\mu$  – знайдено у експерименті рухливість носіїв.

Час між двома розсіюваннями на межах кристалітів  $\tau_3$  визначається як

$$\tau_3 = Dv^{-1}, \quad (4.6)$$

де  $v$  – теплова швидкість носіїв. При цьому згідно [76]:

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (4.7)$$

де  $D$  – середній розмір зерна,  $q$  – заряд носіїв,  $n$  – концентрація носіїв,  $h$  – стала Планка.

Рухливість носіїв заряду у випадку дифузного розсіювання на поверхні визначається як [77]:

$$\mu_n = \mu_v (1 + \lambda / d)^{-1}. \quad (4.8)$$

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

Згідно моделі Тейлера [92] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом релаксації  $\tau_0$  таким чином, що  $\lambda = \tau_0 v$ , де  $\lambda$  – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці. Тоді

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (4.9)$$

Тут  $\sigma_0$  – питома електропровідність у нескінченно товстій плівці. Рівняння (5) виражає пряму лінію  $y = A \pm Bx$  у координатах  $\sigma \sim d^{-1}$ , де  $A = \sigma_0$ ;

$$B = -\frac{3}{8} \sigma_0 \lambda (1-P).$$

Як видно з виразу (5), пряма лінія пересікає вісь ординат при  $d^{-1} \rightarrow 0$  у точці, що визначає  $\sigma_0$ . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину  $B$  яку входить  $\lambda$ . При розгляді дифузного розсіювання (тобто  $P=0$ ), можна визначити  $\lambda$  і  $\sigma_0$ . Якщо відомо довжину вільного пробігу ( $\lambda$ ), і використавши

формулу (4) отримуємо залежність поверхневої рухливості  $\mu_n$  від товщини. Так само за середніми розмірами кристалітів ( $D$ ) та експериментально визначені значення концентрації ( $n_H$ ) із виразу (3) отримаємо значення рухливості, що враховує вплив розсіювання носіїв на міжзеренних межах ( $\mu_3$ ).

Для кімнатних температур згідно експериментальних залежностей питомої електропровідності ( $\sigma$ ) від оберненої товщини ( $1/d$ ) конденсатів (рис. 4.14) середня довжина вільного пробігу  $\lambda$  носіїв струму розрахована згідно моделі

Тейлора, для тонких плівок на основі SnTe:Sb на ситалі складає  $\sim 60$  нм, а для плівок на слюді  $\sim 45$  нм, що пов'язано з різною структурною досконалістю конденсатів.

На основі аналізу результатів досліджень (рис. 4.14) можна говорити, що головний внесок у рухливість носіїв заряду дає саме дифузне розсіювання на поверхні ( $\mu_n$ ) (рис. 4.13,в – криві 1), вплив міжзеренних меж ( $\mu_3$ ) менш суттєвий у зв'язку із зростанням розмірів зерен.

#### **4.4 Електричні параметри приповерхневих шарів тонких плівок легованого станумом SnTe**

Електропровідність плівок і холлівська концентрація носіїв заряду різко зростають в області малих товщин. Це пов'язано з акцепторною дією кисню. Коефіцієнт Зеебека навпаки зменшується в області малих товщин плівок. Тому для термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$ ) спостерігається чіткий максимум в області товщин 1,5 мкм (рис. 4.16).

Для визначення впливу поверхні досліджували товщинні залежності термоелектричних параметрів для плівок отриманих на різних підкладках (рис. 4.15). Параметри приповерхневих шарів оцінювали за допомогою моделі Петріца. У цій моделі тонку плівку представляють складеною з двох шарів: приповерхневого (I) (область поверхневого заряду) товщиною  $d_s$ , концентрація носіїв струму в якому  $n_s$ , а їх рухливість  $\mu_s$ , і об'ємного (II), 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 [70]:

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}; \quad (4.10)$$

$$R = \frac{R_s \sigma_s^2 d_s + R_b \sigma_b^2 d_b}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2} d; \quad (4.11)$$

$$S = \frac{\sigma_s d_s S_s + \sigma_b d_b S_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}. \quad (4.12)$$

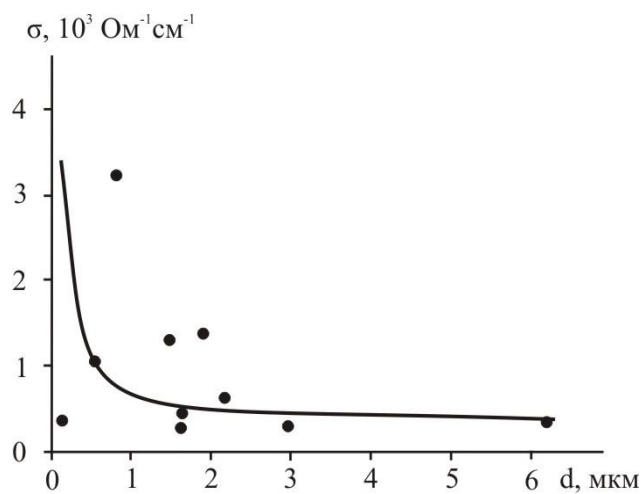
За умови відомих експериментальних значень  $\sigma$ ,  $R$ ,  $\mu$  та об'ємних  $\sigma_b$ ,  $R_b$ ,  $\mu_b$  і  $d$ , із даних співвідношень можна наближено визначити параметри приповерхневих шарів  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $\mu_s$  відповідно, значення яких наведені в таблиці 4.3.

**Таблиця 4.3**

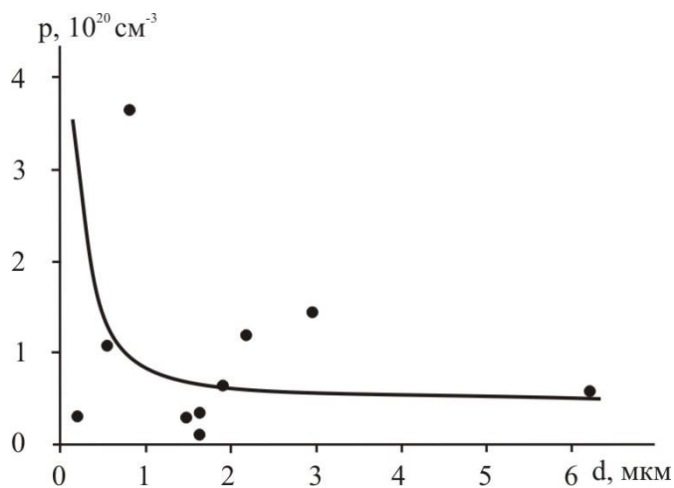
Значення параметрів приповерхневого шару (s) і об'єму (b) плівок SnTe:Sb розраховані згідно двошарової моделі Петріца.

|                                                           | Параметри   |
|-----------------------------------------------------------|-------------|
| $d_s$ , мкм                                               | 0,13        |
| $\sigma_s$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>            | 3100        |
| $\sigma_b$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>            | 300         |
| $R_s$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>                  | 0,013       |
| $R_b$ , см <sup>3</sup> Кл <sup>-1</sup>                  | 0,15        |
| $n_s$ , см <sup>-3</sup>                                  | 4,80769E+20 |
| $n_b$ , см <sup>-3</sup>                                  | 4,16667E+19 |
| $\mu_s$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> | 40,3        |
| $\mu_b$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> | 45          |
| $S_s$ , мкВ/К                                             | 80          |
| $S_b$ , мкВ/К                                             | 150         |

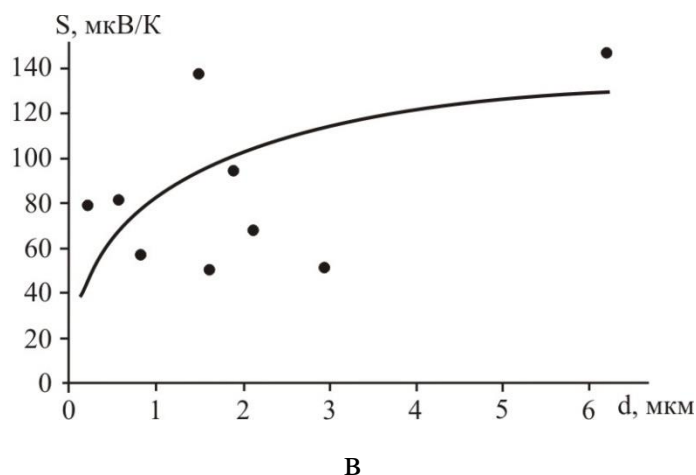
Показано (рис. 4.15 – суцільні лінії), що теоретично розраховані криві лінії задовільно описують одержані під час експерименту результати за визначених значень приповерхневих електричних параметрів  $d_s$ ,  $\sigma_s$ ,  $R_s$ ,  $n_s$ ,  $\mu_s$  (табл. 4.3). Звертають на себе увагу значні величини приповерхневих значень питомої електропровідності, та холлівської концентрації носіїв, коефіцієнтів Зеєбека  $S_s \approx 80$  мкВ/К (табл. 4.3)), що створює перспективу використання SnTe:Sb у якості віток р-типу у тонкоплівкових термоелементах.



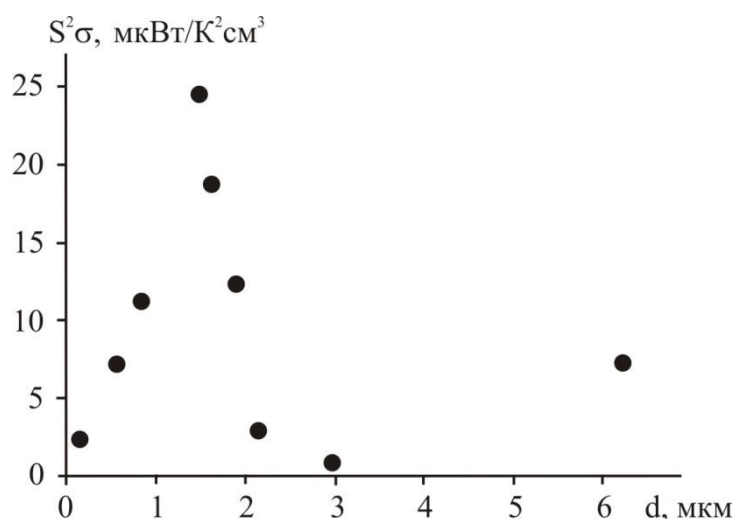
а



б



**Рис. 4.15.** Залежності питомої електропровідності  $\sigma$  (а), холлівської концентрації  $n$  (б), та коефіцієнта Зеебека  $S$  (в) від товщини  $d$  плівок SnTe:Sb на слюдяних підкладках. Точки – експеримент, суцільна лінія – розрахунок згідно моделі петріца [93].



**Рис. 4.16.** Залежність термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  від товщини  $d$  плівок SnTe:Sb на слюдяних підкладках [93].

#### 4.5. Дефектна підсистема парофазних конденсатів станум телуриду на ситалових підкладках

Вакансії халькогену є двократними донорами, а вакансії металу - двократними акцепторами. З приводу міжвузлового атому стануму в SnTe не має однозначної відповіді, зате міжвузловий Te, ймовірно, електронейтральний. Беручи до уваги дані мессбауерівської спектроскопії

частина атомів стануму може бути в чотирьохвалентному стані  $\text{Sn}^{4+}$ . Вилучення таких атомів з кристалічної ґратки може спричинити також утворення чотирикратно йонізованих вакансій стануму  $V_{\text{Sn}}^{4-}$  [94-99].

Процес утворення дефектів у тонких плівках SnTe описуються системою квазіхімічних реакцій приведених у таблиці. Тут  $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$  – константа рівноваги реакції, де  $K_0$  – передехпоненційний множник, що не суттєво залежать від температури,  $\Delta H$  – ентальпія реакції;  $P_{\text{Te}_2}$  – парціальний тиск пари телуру;  $e^-$  – електрон;  $h^+$  – дірка;  $n$  і  $p$  – концентрації електронів і дірок відповідно, "S" – тверде тіло, "V" – пара.

**Таблиця 4.4**

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у парофазних конденсатах SnTe [100]

| №<br>п/п | Рівняння<br>реакції                                                             | Константа рівноваги                                                   | $K^0$ ,<br>( $\text{см}^{-3}$ , Па) | $\Delta H$ ,<br>еВ |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| I        | "0" = $V_{\text{Te}}^0 + V_{\text{Sn}}^0$                                       | $K_s = [V_{\text{Sn}}^0] \cdot [V_{\text{Te}}^0]$                     | $1,1 \cdot 10^{48}$                 | 2,38               |
| II       | $\frac{1}{2} \text{Te}_2^V = V_{\text{Sn}}^0 + \text{Te}_{\text{Te}}^0$         | $K_{\text{Te}_2, V} = [V_{\text{Sn}}^0] \cdot P_{\text{Te}_2}^{-1/2}$ | $4,0 \cdot 10^{17}$                 | -0,38              |
| III      | $V_{\text{Te}}^0 = V_{\text{Te}}^{2+} + 2e^-$                                   | $K'_a = [V_{\text{Te}}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{\text{Te}}^0]$           | $1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$      | 0,02               |
| IV       | $V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^{2-} + 2h^+$                                   | $K'_b = [V_{\text{Sn}}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{\text{Sn}}^0]$           | $1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$      | 0,02               |
| V        | $V_{\text{Sn}}^0 = V_{\text{Sn}}^{4-} + 4h^+$                                   | $K''_b = [V_{\text{Sn}}^{4-}] \cdot p^4 / [V_{\text{Sn}}^0]$          | $2,14 \cdot 10^{64} \cdot T^6$      | 0,04               |
| VI       | "0" = $e^- + h^+$                                                               | $K_i = n \cdot p$                                                     | $3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$      | 0,18               |
| VII      | $\text{SnTe}^S = \text{Sn}^S + \frac{1}{2} \text{Te}_2^V$                       | $K_{\text{SnTe}} = P_{\text{Te}_2}^{1/2}$                             | $1,75 \cdot 10^7$                   | 1,53               |
| VIII     | $4[V_{\text{Sn}}^{4-}] + 2[V_{\text{Sn}}^{2-}] + n = 2[V_{\text{Te}}^{2+}] + p$ |                                                                       |                                     |                    |

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за Шотткі; (II) – проникнення атомів телуру з парової фази у плівку з утворенням

нейтральної  $V_{Sn}^0$  металічної вакансії; (III)-(V) – йонізацію утворених дефектів. Реакція (VI) описує збудження власної провідності, а (VII) – описує сублімацію твердого стану телуриду із розкладом на компоненти. Реакція (VIII) існування умови загальної електронейтральності. Варто підкреслити, що реакції (I)-(VI) відбуваються на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки  $T_{\Pi}$ , а реакція (VII) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування  $T_B$ .

З допомогою системи рівнянь (I)-(VIII) (табл. 4.4) можна розрахувати концентрацію носіїв струму і дефектів, коли відомі значення констант рівноваги реакцій  $K$ ,  $K_b$ ,  $K_i$ ,  $K_S$ ,  $K_{Te_2,V}$ ,  $K_{SnTe}$ . Концентрацію дірок можна знайти розв'язуючи систему рівнянь (I)-(VIII). Для цього з рівнянь (I)-(VII) визначають концентрації стану  $[V_{Sn}^{2-}]$ ,  $[V_{Sn}^{4-}]$  і телуру  $[V_{Te}^{2+}]$  через константи рівноваги  $K$  і концентрацію дірок  $p$ :

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b K_{Te_2,V} K_{SnTe} \cdot p^{-2}; \quad (4.13)$$

$$[V_{Sn}^{4-}] = K''_a K_{Te_2,V} K_{SnTe} \cdot p^{-4}; \quad (4.14)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2,V} K_{SnTe})^{-1} \cdot p^2. \quad (4.15)$$

Концентрація електронів згідно (VI) буде рівна:

$$n = K_i / p \quad (4.16)$$

Підставляючи одержані вирази в рівняння електронейтральності (VIII), одержимо рівняння п'ятого степеня:

$$Ap^5 + Bp^4 - Cp^2 - Dp + F = 0. \quad (4.17)$$

Тут

$$\begin{aligned} A &= 2K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2,V} K_{SnTe})^{-1}; \\ B &= 1; \quad C = K_i + K_{Te_2,V} K_{SnTe} K_b; \\ D &= 2K'_b K_{Te_2,V} K_{SnTe}; \\ F &= 4K''_b K_{Te_2,V} K_{SnTe}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

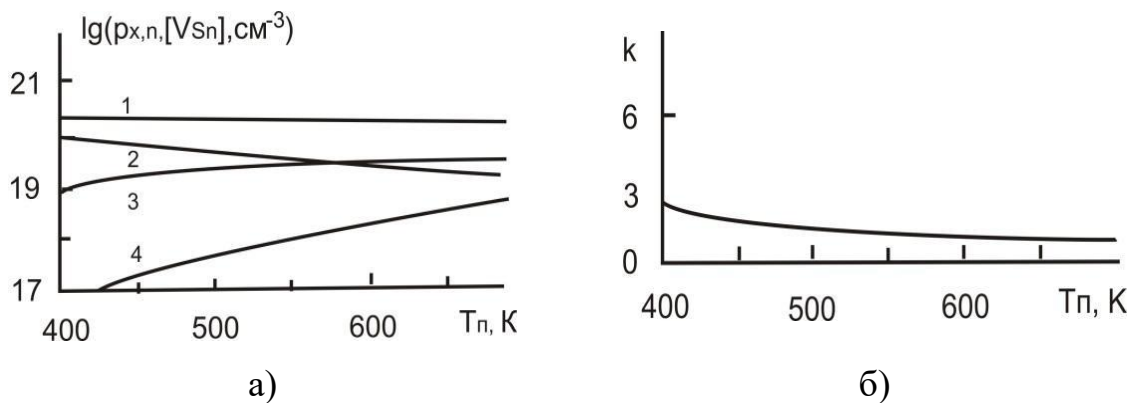
Знайшовши із виразу (4.17) концентрацію дірок  $p$  можемо визначити згідно (4.13)-(4.16) концентрації дефектів і носіїв струму- $n$ ,  $p$ .

Холлівська концентрація дірок  $p_x$  визначається із виразу:

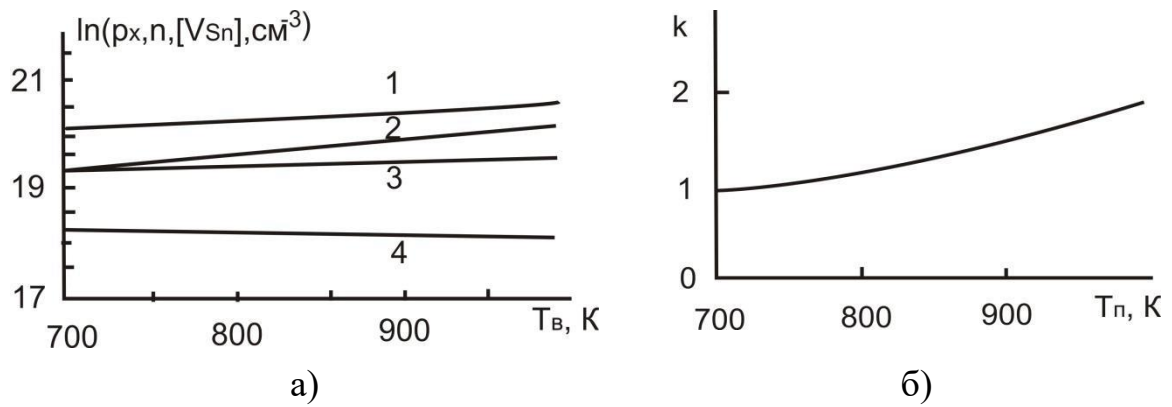
$$p_x = p - n = p - K_i / p. \quad (4.19)$$

Деякі результати розрахунків залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури підкладки  $T_{\Pi}$ , температури випаровування  $T_B$  і парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  наведено на рис. 4.17.

З рис.4.17 зрозуміло, що із збільшенням температури підкладки  $T_{\Pi}$ , при сталій температурі випарника  $T_B$  і парціальному тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  додаткового джерела, концентрація дірок  $p$  спадає (рис. 4.17,б-крива-1), що повністю відповідає експерименту. Після розрахунків концентрації дефектів стало зрозуміло, що у зразках SnTe вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$  зароджуються у невеликих кількостях і концентрація носіїв струму визначається концентрацією вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  та  $[V_{Sn}^{4-}]$ .



**Рис. 4.17.** Типові залежності концентрації дірок  $p$  (1), електронів  $n$  (4), вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  (2) та  $[V_{Sn}^{4-}]$  (3) (а) та відношення концентрації вакансій стануму  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4-}]$  (б) у плівках станум телуриду від температури підкладки  $T_{\Pi}$  [100].



**Рис. 4.18.** Типові залежності концентрації дірок  $p$  (1), електронів  $n$  (4), вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  (2) та  $[V_{Sn}^{4-}]$  (3) (а) та відношення концентрації вакансій стануму  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4-}]$  (б) у плівках станум телуриду від температури випаровування  $T_B$ .

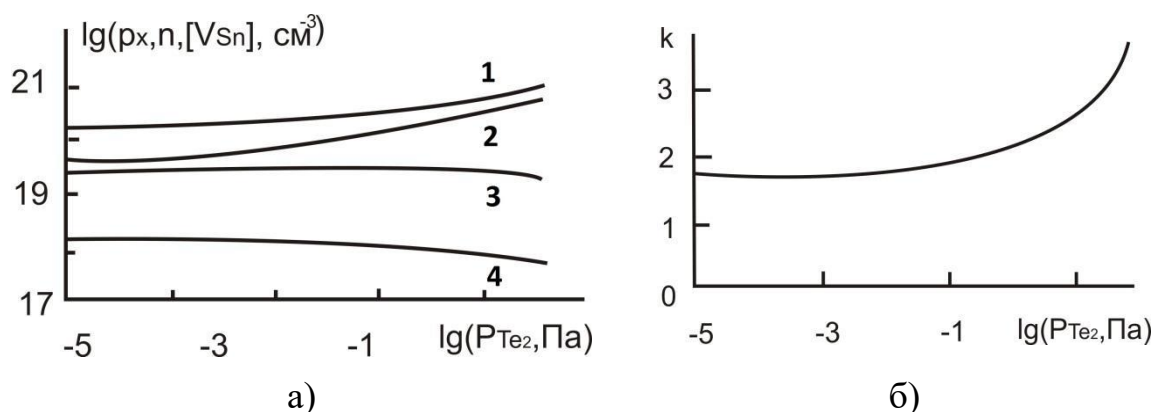
Також, із зростанням температури підкладки, при однаковій температурі випарника  $T_B$  і парціальному тиску пари телуру  $P_{Te_2}$ , концентрація двократно йонізованих вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  зменшується, а чотирикратно йонізованих  $[V_{Sn}^{4-}]$  збільшується (рис. 4.17, а-криві 2,3), тому й їх відношення  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4-}]$  спадає (рис. 4.17, б).

Підвищення температури випаровування  $T_B$ , за малих значень парціального тиску пари телуру  $P_{Te_2}$  і постійній температурі підкладки  $T_P$ , спричиняє не суттєве зростання концентрації дірок  $p$  (рис. 4.17, а-крива-1), що також якісно узгоджується з експериментом (рис. 4.18, б-крива-1). При цьому концентрації вакансій стануму збільшуються, а концентрації вакансій телуру  $[V_{Te}^{2+}]$  і електронів  $n$  зменшуються (рис. 4.17, а). Також, концентрація вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  зростає значно більше ніж чотирикратно йонізованих  $[V_{Sn}^{4-}]$  тому і їх відношення  $k = [V_{Sn}^{2-}] / [V_{Sn}^{4-}]$  зростає (рис. 4.17, б).

Зміна температури випаровування  $T_B$ , при високих значеннях

парціального тиску пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$  і постійній температурі підкладки  $T_{\text{П}}$ , не має великого впливу на концентрацію як дефектів (вакансій  $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$ ,  $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$ ,  $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ ), так і вільних носіїв заряду (дірок  $p$  і електронів  $n$ ). Відповідно, що і відношення  $k = [V_{\text{Sn}}^{2-}] / [V_{\text{Sn}}^{4-}]$  при цьому залишається незмінним.

За постійної температури підкладки  $T_{\text{П}}$  і значенні температури випарника  $T_{\text{В}}$  та при низьких величинах тиску телуру ( $P_{\text{Te}_2} > 10^{-3}$  Па), зміна парціального тиску пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$ , не впливає на концентрацію вільних носіїв заряду і дефектів (рис. 4.18,а). Подальше ж збільшення  $P_{\text{Te}_2}$  спричиняє збільшення концентрації дірок  $p$  та двократно йонізованих вакансій стануму  $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$  і зменшення концентрації чотирикратно йонізованих вакансій стануму  $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$ , вакансій телуру  $[V_{\text{Te}}^{2+}]$  та електронів  $n$  (рис.4.18,а). Відношення концентрації вакансій стануму  $k = [V_{\text{Sn}}^{2-}] / [V_{\text{Sn}}^{4-}]$  також є незмінним параметром за малих значень тиску пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$  і зростає при подальшому його збільшенні (рис. 4.18,б).

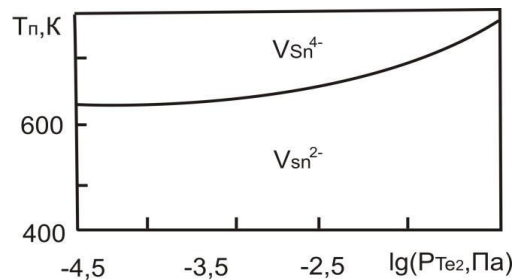


**Рис. 4.18.** Типові залежності концентрації дірок  $p$  (1), електронів  $n$  (4), та вакансій стануму  $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$  (2)  $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$  (3) (а) відношення концентрації вакансій стануму  $k = [V_{\text{Sn}}^{2-}] / [V_{\text{Sn}}^{4-}]$  у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$  (б).

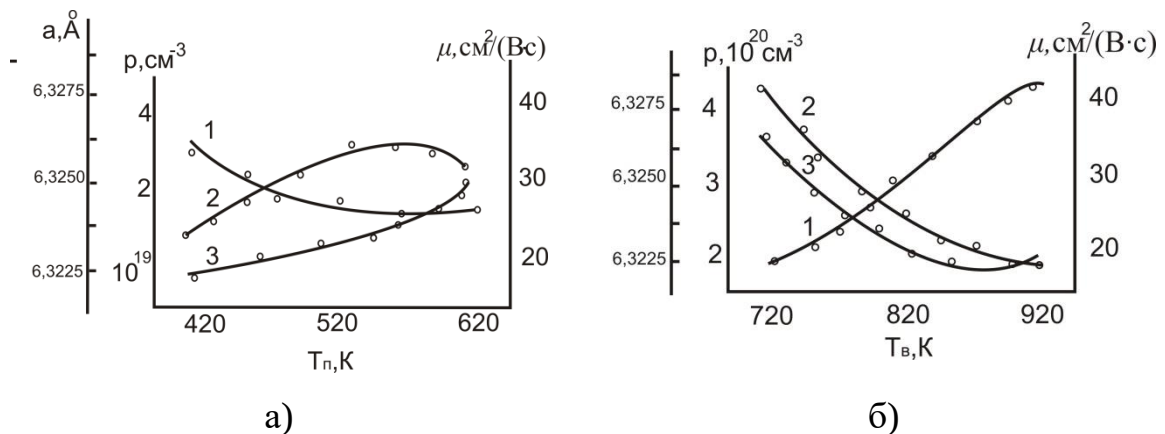


Область, де концентрації вільних носіїв заряду і дефектів не залежать від парціального тиску пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$  розширюється із збільшенням температури випаровування  $T_B$ .

Таким чином, у зразках телуриду олова, одержаних за малих показників температури підкладки  $T_{\text{П}}$  і великих значеннях парціального тиску пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$ , переважатимуть дефекти двократно йонізовані вакансії стануму  $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$ . У зразках одержаних за високих температур підкладки  $T_{\text{П}}$  і малих величинах парціального тиску пари телуру  $P_{\text{Te}_2}$  переважатимуть чотирикратно йонізовані вакансії стануму  $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$ . Області переважання чотирикратно  $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$  чи двократно  $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$  йонізованих вакансій стануму за температури випаровування  $T_B = 800$  К зображені на рис. 4.19.



**Рис. 4.19.** Области переважання чотирикратно  $[V_{\text{Sn}}^{4-}]$  і двократно  $[V_{\text{Sn}}^{2-}]$  йонізованих вакансій стануму на  $T - P_{\text{Te}_2}$  діаграмі, у парофазних конденсатах SnTe за температури випаровування  $T_B = 800$  К.



**Рис. 4.20.** Типові залежності концентрації  $p$  (1) і рухливості  $\mu$  (2) носіїв заряду та параметра ґратки (3) плівок станум телуриду від температури осадження  $T_{\Pi}$  (а) та температури випаровування  $T_B$  (б).

Отримані експериментальні (рис. 4.20) та теоретичні (рис.4.17, рис.4.19) залежності характерних параметрів парофазних конденсатів SnTe від технологічних факторів зумовлені особливостями  $T$ - $P_{Te2}$ - $x$  –діаграм. Так, зокрема, вища температура випарника  $T_B$  відповідно і зростання температури випаровування матеріалу призводить до збільшення концентрації у парі більш летючої компоненти – телур, і зміна хімічного складу конденсату в сторону халькогену. Це призводить до зменшення сталої ґратки (рис. 4.20, б-крива 3) і росту конденсації дірок (рис. 4.20, б-крива 1; рис.4.18, а-крива 1). Це характерно також і для зміни концентрації дірок із ростом  $P_{Te2}$  (рис.4.18 а-крива 1). Парціальний тиск пари олова є незначними ( $P_{Sn} < 10^{-10}$  Па), тому у процесах осадження пари і росту конденсату суттєвої ролі відігравати не буде. Підвищення температури осадження  $T_{\Pi}$  веде до часткового ревипаровування надлишкового телуру, що і є причиною зміщення області гомогенності конденсату на бік металу і, відповідно зменшенню конденсації дірок і параметра ґратки (рис. 4.20, а-криві 1,3)

Що стосується зміни рухливості носіїв від технологічних параметрів – зростання при підвищенні  $T_{\Pi}$  (рис. 4.20, а-крива 2), зменшення при підвищенні  $T_B$  (рис. 4.20, б-крива 2)- то це зумовлено концентраційною залежністю (рис. 4.20, а,б-криві-1).

Тепер відносно товщинних  $d$ -залежностей термоелектричних параметрів. Потрібно звернути увагу в першу чергу на те, при малих часах одержання зразків, випаровування і осадження пари, тонкі плівки мають більшу концентрацію дірок чим у цих зразках які одержувалися при довших часах (більше 30 секунд). Цей ефект пояснюється тим, збагаченням пари телуру на початковому етапі випаровування матеріалу і поступовим

збільшенням вмісту телуру при подальшому випаровуванні. Це також призводить до того що у конденсаті зміщується область гомогенності в сторону металу і зменшує концентрацію стануму  $V_{Sn}$  і як наслідок холівську концентрацію носіїв. Домінуючий вплив на їх розсіювання, поверхні, зумовлює менші рухливості носіїв струму у тонких плівках.

При цьому слід відзначити порівняно високі значення термоелектричних параметрів досліджуваних парофазних конденсатів станум телуриду порівняно із масивними зразками. Так, зокрема, коефіцієнт Зеєбека досягає значень  $\sim 60$  мкВ/К, а питома термоелектрична потужність  $\sim 18$  мкВт/К<sup>2</sup>см. Останнє робить їх перспективним у термоелектричних мікромодулях для створення р-віток.

Представлено результати дослідження фазового складу, структури і особливостей механізмів розсіювання носіїв струму у тонких плівках на основі чистого SnTe і сполук отриманих на його основі під час легування, осаджених на різних підкладках методом відкритого випаровування а також їхні залежності від товщини та вплив поверхні на досліджувані параметри.

#### **Література до розділу**

**[77, 83, 85-93, 100]**

## ВИСНОВКИ

1. Здійснено порівняльний аналіз впливу технологічних факторів на структуру, морфологію поверхні і термоелектричні властивості парофазних тонких плівок на основі бездомішкового і легованого вісмутом (сурмою) станум телуриду  $\text{PbTe:Bi(Sb)}$  та твердих розчинів  $\text{PbSnAgTe}$  та  $\text{PbSbAgTe}$  отриманих парофазними методами за температур випаровування наважок  $T_{\text{в}}=(720-970)$  К, температур осадження  $T_{\text{п}} = (420-620)$  К для товщин  $d = (40-900)$  нм на підкладках ситалу та слюди.

2. Показано, що досліджувані тонкі плівки володіють кращими термоелектричними параметрами чим об'ємні зразками аналогічних хімічних складів, особливо при товщинах  $d < 500$  нм. Зокрема, зразки на основі сполук  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  мають найвищі значення питомої термоелектричної добротності у порівнянні із складами інших досліджуваних у роботі тонких плівок і можуть мати практичне використання для створення тонко плівкових генераторів електричної енергії.

3. Досліджено залежності розмірів нанокристалітів, питомої провідності та рухливості носіїв струму у тонких плівках на основі сполук  $\text{LAST Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$  а також легованому станум телуриді у залежності від їх товщини та хімічного складу та визначено середню довжину вільного пробігу носіїв струму і їх рухливості при розсіюванні на поверхні та міжзеренних межах нанокристалітів. Встановлено, що розсіювання носіїв на поверхні є домінуючим, внаслідок відносно великих розмірів нанокристалітів.

4. З використанням моделі Петріца визначено термоелектричні параметри приповерхневого шару, які відрізняються більшим значенням від об'ємних величиною концентрації носіїв, питомою електропровідністю, коефіцієнтом Зеебека.

5. Встановлено, що у парофазні структури  $\text{SnTe:Bi}/(0001)$  слюда-мусковіт формуються за механізмом Фолмера-Вебера і пов'язані із

утворенням окремих тривимірних зародків на поверхні твердотільного субстрату.

6. Досліджено термоелектричні властивості парофазних тонких плівок станум телуриду легованого стибієм та вісмутом отриманих парофазними методами на підкладках слюди. Показано, що розміри нанокристалітів у конденсатах  $\text{SnTe:Bi/ (0001)}$  слюда-мусковіт суттєвим чином впливають на значення величин основних термоелектричних параметрів. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразки товщиною близько 1,5 мкм, яка для легованого стибієм  $\text{SnTe}$  досягає  $25 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$  що є значно кращою ніж у бездомішковому станум телурид.

7. Експериментально встановлені залежності концентрації носіїв, їх рухливості, параметра ґратки тонких плівок на основі бездомішкового та легованого  $\text{SnTe}$  від хімічного складу, температури підкладки  $T_{\text{п}}$ , випарника  $T_{\text{в}}$  товщини  $d$  дано кристалохімічне пояснення, пов'язане із утворенням дво- і чотиризарядних вакансії стануму.

8. Для легованого вісмутом телуриду олова встановлено, що, аналогічно як і у масивних матеріалах, легуюча домішка проявляє амфотерні властивості: до 1,5 ат.%  $\text{Bi}$  бісмут заміщує катіонні вузли ( $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{1+}$ ), а після – аніонні ( $\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Sn}}^{-}$ ), що зумовлює зміну характеру залежностей структурних і термоелектричних параметрів від хімічного складу.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Б. М. Гольцман, З. М. Дашевский, В. И. Кайданов, Н. В. Коломоец. Пленочные термоэлементы: физика и примененине. М.: Наука, 1985.
2. Бойков Ю. А., Гольцман Б. М., Шмуратов Е. А. Электронная тепло проводность в пленках PbTe. *Физика твердого тела*. 1979. № 21. Вып. 12. С. 3734-3736.
3. Гудкин Т. С., Драбкин И. А., Кайданов В. И. и др. Особенности рассеяния электронов в тонких пленках PbTe. *Физика и техника полупроводников*. 1974. № 8. Вып. 11. С. 2233 – 2235.
4. Fen Xiong, Hong Bin Tan, Chengliang Xia, Yue Chen. Strain and Doping in Two-Dimensional SnTe Nanosheets: Implications for Thermoelectric Conversion. *ACS Applied Nano Materials*. 2020 Vol. 3 (1). P. 114-119, DOI: 10.1021/acsanm.9b01793.
5. Taskin A. A., Fan Yang, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, Yoichi Ando Topological surface transport in epitaxial SnTe thin films grown on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 89, 121302(R), DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.121302>.
6. Sotirios Fragkos, Roberto Sant, Carlos Alvarez, Evangelos Golias, Jose Marquez-Velasco, Polychronis Tsipas, Dimitra Tsoutsou, Sigiava Aminalragia-Giamini, Evangelia Xenogiannopoulou, Hanako Okuno, Gilles Renaud, Oliver Rader, Athanasios Dimoulas. Topological band crossings in epitaxial strained SnTe., *Phys. Rev. Materials* 3, 104201, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.104201>.
7. Thaneshwor P. Kaloni, Kai Chang, Brandon J. Miller, Qi-Kun Xue, Xi Chen, Shuai-Hua Ji, Stuart S. P. Parkin, Salvador Barraza-Lopez. From an atomic layer to the bulk: Low-temperature atomistic structure and ferroelectric and electronic properties of SnTe films. *Phys. Rev. B* 99, 134108, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.134108>.
8. Бойков Ю. А., Гольцман Б. Л., Кутасов В. А. Влияние структуры на теплопроводность пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Bi<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>3</sub>. *Физика твердого тела*.

1978. № 20. Вып. 5, С. 1316-1319.

9. Бойков Ю. А. Гольцман Б. Л., Кутасов В. А. Теплопроводность пленок Bi(TeSe). *Физика твердого тела*. 1978. 20. Вып. 10. С. 3002–3005.

10. Гольцман Б. Л., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Наука, 1972. 320 с.

11. Бытенский Л. Казьмин С. А., Кайданов В. И. и др. Влияние сорта легирующей примеси на электрофизические свойства пленок селенида свинца. *Физика и техника полупроводников*. 1982. 16. вып. 6. С. 1113-1115.

12. Бойков Ю. А., Гольцман Б. Л., Губкин Т. С. и др. Об аномальном росте коэффициента термо-ЭДС в пленках  $n - \text{PbTe}$ . *Физика твердого тела*. 1980. 22. Вып. 4. С. 1226—1228.

13. Abowitz G, Levi M, Lancaster E, Mountvala A, Klints V. The Electrical Properties of Bi:Sb:Se:Te Films. *Electrochemical Technology*. 1966. №4. PP. 426–430.

14. Васильев Б. В. Пленочные радиационные термоэлементы с подложкой из оксидной пленки на алюминии. *Изв. ЛЭТИ*. 1974. Вып. 142. Ч. 7. С. 8-11.

15. Якашвили Д.В., Полесников В.П., Вигдорович В.Я., Углинов Г.А. Пленочные висмут-сурьмяные термобатареи для радиационной пирометрии. *Приборы и техника эксперимента*. 1976, № 6. С. 207–208.

16. Гольцман Б. Л., Комиссарчик М. Г. Механические напряжения в пленках  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ . *Физика твердого тела*. 1973. 15. № 1. С. 301-303.

17. Чудноецкий Л. Ф., Шиндерое Б, Л, Полупроводниковые пленочные термоэлементы в качестве датчиков радиационных температур. *Инж.-физ. журн*. 1971. 20, № 4. С. 633–641.

18. Дашевский З. М., Доброхотова М. Л., Емельянова Л. Н. и др. Исследование свойств диэлектрических подложек для высокочувствительных пленочных термоэлектрических датчиков

излучения. *Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока*. 1982. № 5. С. 3-5.

19. Аскеров Б. М., Кулиев Б. И., Фигарова С. Р. Увлечение электроновфононами в полупроводниковых пленках с различными поверхностями. *Физика и техника полупроводников*. 1978. №11. С. 2120-2123.

20. Купчинский О. И., Богомолов П. А., Заболотский И. И., Есаулов Н. П. Полупроводниковые и напыленные вакуумные термоэлементы и термостолбики для спектральных измерений. *Опт.-мех. пром-сть*. 1961. № 8. С. 27.

21. Равич Ю. Я., Ефимова Б. А., Смирнов Я. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука. 1968. С. 383.

22. Коломоец Н. В. Влияние межзонных переходов на термоэлектрические свойства вещества. *Физика твердого тела*. 1966. 8. вып. 4. С. 997–1003.

23. Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Frangis N., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G.. Nanostructuring, Compositional Fluctuations, and Atomic Ordering in the Thermoelectric Materials AgPbmSbTe<sub>2+m</sub>. The Myth of Solid Solutions. *Journal of the American Chemical Society* June. 2005. Vol. 127. Iss. 25. pp. 9177-9190. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja051653o>

24. Hsu K-F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S, Uher C., Hogan T., Polychroniadis E. K., Kanatzidis M. G.. Cubic AgPbmSbTe<sub>2+m</sub>: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science*. 2004. Vol. 303, Iss. 5659, pp. 818-821. DOI: 10.1126/science.1092963

25. Zhang Yi, Ke X., Chen Ch., Yang J., Kent P. R. C. Nanodopant-induced band modulation in AgPb(m)SbTe(2+m)-type thermoelectrics. *Physical Review Letters*. 2011. Vol. 106. Iss.20. P. 206601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.206601

26. Dadda J., Müller E., Perl S., Höche T., Hermann R., Neubrand A.



Evolution of phase segregation and eutectic structures in AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub>. *Phys.Status Solidi A* 211, N6, pp.1276-1281.

27. Bilc D., Mahanti S. D., Quarez E., Hsu K.-F., Pcionek R., Kanatzidis M. G. Resonant states in the electronic structure of the high performance thermoelectrics AgPbmSbTe<sub>2+m</sub>: the role of Ag-Sb microstructures. *Physical Review Letters*. 2004. Vol. 93 Iss. 14. P.146403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.146403.

28. Hoang K., Mahanti S. D., Androulakis J., Kanatzidis M. G. Electronic Structure of AgPbmSbTe<sub>m+2</sub> Compounds – Implications on Thermoelectric Properties. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2006. 886, 0886-F05-06 DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-0886-F05-06>

29. Hoang K., Mahanti S. D., Hoang P. J. Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe and in thin films. *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76, Iss. 11, 115432. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.115432>

30. Hazama H., Mizutani U., Asahi R. First-principles calculations of Ag-Sb nanodot formation in thermoelectric AgPbmSbTe<sub>2+m</sub> (m=6,14,30). *Physical Review B* 2006. 73. 115108-1-115108-7.

31. Pereira P. B. Structure and Lattice Dynamics of Thermoelectric Complex Chalcogenides: Dissertation presentee par Paula Bauer Pereira en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences Annee academique. 2011-2012. P.133.

32. Hsu K. F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E. K., Kanatzidis M. G.. Cubic AgPbmSbTe<sub>2-m</sub>: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science*. February 2004. Vol 303. 6. P.P. 818-121.

33. Sootsman J., Pcionek R., Kong H., Uher C., Kanatzidis M.G.. Nanostructuring and its Influence on the Thermoelectric Properties of the AgSbTe<sub>2</sub>-SnTe Quaternary System. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. 886, 0886-F08-05. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-0886-F05-08>

34. Schock H. Thermoelectric Conversion of Waste Heat to Electricity

in an IC Engine Powered Ve-hicle // Michigan State University Iowa State University Northwestern University NASA Jet Propulsion Laboratory Cummins Engine Company, P.178, April 30, 2011.

35. Sootsman J. R., Chung D. Y., Kanatzidis M. G.. New and Old Concepts in Ther-moelectric Materials *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. 48, PP. 8616 – 8639.

36. Lee J. K., Oh M. W., Park S. D., Kim B. S., Min B. K., Kim M. H., Lee H. W.. Improvement of Ther-moelectric Properties through Controlling the Carrier Concentration of AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub> Alloys by Sb Addi-tion. *Electronic Materials Letters*. 2012. Vol. 8. No. 6. PP. 659-663.

37. Dadda J., Muller E., Klobes B., Pereira P. B., Hermann R. Electronic Properties as a Function of Ag/Sb Ratio in Ag<sub>1-y</sub>Pb<sub>18</sub>Sb<sub>1+z</sub>Te<sub>20</sub> Compounds. *Journal of Electronic Mate-rials*. 2012. Vol. 41. No. 8.

38. Yan F., Zhu T. J.,. Yang S. H., Zhao X. B. Microstructure and thermoelectric properties of cubic AgPb<sub>18</sub>Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>20</sub> (x = 0.1, 0.3, 0.5) compounds. *Physica Scripta*. 2007. T129. 116–119.

39. Perlth S., Hoche Th., Dadda J., Muller E., Bauer P., Hermann R., Sarahan M., Pippel E., Brydson R.. Microstructure analyses and thermoelectric properties of Ag<sub>1-x</sub> Pb<sub>18</sub>Sb<sub>1+y</sub> Te<sub>20</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 193. PP.58-63. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.064>

40. Dadda J., Perlth E. M. S., Höche T., Pereira P. B., Hermann R. P.. Microstructures and nanostructures in long-term annealed AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub> (LAST-18) compounds and their influence on the thermoelectric properties. Aug 14, 2011. Vol. 26. No. 15, S1800-1812.

41. Wu L., Zheng J.-C., Zhou J., Li Q., Yang J., Zhu Y.. Nanostructures and defects in thermoelectric AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub> single crystal. *Journal of Applied Physics* 2009. 105. 094317.

42. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. Плай, Івано-Франківськ, 2002. С.250.

43. Freik D.M., Galushak M.O., Ivanyshyn I.M., Shperun V.M.,

Zapuklyak R.I., Pyts M.V.. Thermoelectric properties of solid solution based on the telluride of tin. *Semiconductor physics. Quantum electronics and optoelectronics*. Kyiv, 2000. Vol.3. №3. P. 287-290.

44. Galushchak M.O, Freik D.M., Ivanyshyn I.M., Lysak A.V., Pyts M.V.. Thermoelectric properties and defective subsystem in doped telluride of tin. *Journal of thermoelectricity*. 2000. №1. P.43-51.

45. Kuznecov V.L. Kriticheskaya ocenka, optimizaciya fazovoj diagrammy i termodinamicheskix svojstv v sisteme Sn-Te. *Neorganicheskie materialy*. 1996. 32(3). PP. 261-272.

46. Rogacheva E.I., Gorne G.V., Laptev C.A.. Koncentracionnye zavisimosti svojstv v oblasti gomogenosti SnTe. *Izv. AN SSSR, Neorganich. Materialy*. 1986. Vol. 22, №1. PP. 41-44.

47. Freik D.M., Ivanishin I.M.. Fiziko-himichni vlastivosti i dominuyuchi defekti u kristalax sistem Sn-Sb-Te, Sn-Bi-Te. *Fizika i himiya tverdogo tila*. 2006. Vol.7. №2. PP. 289-296.

48. Freik D.M., Ivanishin I.M., Mezhiловska L.J.. Zaryadovij stan vakansij i vlasni tochkovi defekti monoteluridu olova. *Fizika i himiya tverdogo tila*. 2003. Vol. 4. №4. PP. 700-706.

49. Freik D.M., Ivanishin I.M., Galushhak M.O., Mihajlenka R.YA.. Termoelektricheskie svojstva i kristallokvazihimiya defektnoj podsistemy v splavax na osnove tellurida olova. *Termoelektrichestvo*. 2001. №2. PP. 78-85.

50. Gangjian Tan, Li-Dong Zhao, Fengyuan Shi, Jeff W. Doak, Shih-Han Lo, Hui Sun, Chris Wolverton, Vinayak P. Dravid, Ctirad Uher, and Mercouri G. Kanatzidis. High Thermoelectric Performance of p-Type SnTe via a Synergistic Band Engineering and Nanostructuring Approach *J. Am. Chem. Soc.* 2014. 136 (19), PP. 7006–7017 DOI: 10.1021/ja500860m.

51. Xiao Dong, Hulei Yu, Wen Li, Yanzhong Pei, Yue Chen First-principles study on the band structures and electrical transports of doped-SnTe. *PII: S2352-8478(16)30027-2* DOI: 10.1016/j.jmat.2016.05.007.

52. Chen Yi, Nielsen M. D., Gao Yi-Bin, Zhu Tie-Jun, Zhao Xinbing,

Joseph P. Heremans. SnTe–AgSbTe<sub>2</sub> Thermoelectric Alloys. *Adv. Energy Mater.* 2012. 2, 58–62. DOI: 10.1002/aenm.201100460.

53. Dzyubenko N.I., Rogacheva E.I., Kosevich V.M., Laptev S.A., Arankin A.V. Vliyanie indiya, galliya, surmy i vismuta na svoystva tellurida olova. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie. materialy.* 1983. 19 (9). PP. 1457–1461

54. Гудков Л. А. Дашевский З. М., Коломоец Н. В. и др. Исследование совершенных монокристаллических пленок PbTe стехиометрического состава. *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы.* 1980. 16. № 9. С. 1676 – 1678.

55. Лидоренко Н. С., Гудков Л. А. Дашевский З. М, и др. Размерные эффекты в монокристаллических пленках PbTe. *ДАН СССР.* 1980, 250, № 1, С. 82-85.

56. Герштейн Э. З., Ставицкая Т. С., Стельбанс Л. С. Исследование термоэлектрических свойств теллуристого свинца. *ЖТФ.* 1957. 27. Вып. 11, С. 2472-2483.

57. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1938. 34, N 1, PP. 100— 108.

58. Кайданов В. И., Немов С. А. Влияние примеси таллия на рассеяние дырок в теллуриде свинца. *Физика и техника полупроводников.* 1981. 45. Вып. 3. СС. 542 – 550.

59. Parker E. H., Williams D. The kinetics and electrical effects of oxygen sorption on uncontaminated PbTe thin films. *Thin Solid Films.* 1976. Vol. 35. № 3, PP. 373-395.

60. Zemel J. N., Jensen J. D., Sckoolar R. B. Electrical and optical properties of epitaxial films of PbS, PbSe, PbTe and SnTe. *Phys. Rev.* 1965. 140. N 1A. PP. A330-A342.

61. Zemel I. N. Transport phenomena in hetero-epitaxial semiconductor films. In: *The use of thin films in physical investigations.* L.; N. Y.: Acad press, 1966, p. 319—345.

62. Житинская М. К, Кайданов В. И, Черник И. А. О непараболичности зоны проводимости теллурида свинца. *Физика твердого тела*. 1966. 8. Вып. I, СС. 295—297.

63. Драбкин И. А., Марговский Л. Я., Нельсон В. И. и др. Собственное поглощение света в области непараболичности в РЬТе и твердых растворах РЬТе—SnTe. *Физика и техника полупроводников*. 1972. №6. Вып. 7, СС. 1323-1326.

64. Фрейк Д.М. Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Изд-во Львовского университета, 1988. 152 с.

64. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с

65. Фреїк Д. М., Дзундза Б.С., Кланічка Ю.В., Бачук В.В., Яворський Я.С. Вплив поверхні на кінетичні параметри тонких плівок сполук AlVbVI в рамках моделі Петріца. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2, № 3. СС. 289–295.

66. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / пер. с япон. 2-е изд. БИНОМ. Лаборатория знаний. М.: 2008. С. 134.

67. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. М.: Советское радио. 1974. 328 с.

68. Ковтонюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерение параметров полупроводниковых материалов. Металлургия, М., 1970. 429 с..

69. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Ткачук А.І., Кушнір Т.П.. Автоматизація вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок. *Фізика і хімія твердого тіла*. Т.13, №3. 2012. СС. 816-820.

70. Petritz R. I. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface *Physical Review*. 1958.Vol. 110, № 6, P. 1254-1262.

71. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Мудрий С.І., Костюк О.Б., Маковишин В.І, Яворський Р.С., Криськов У.А., Семко Т.О. Структура і

явища переносу у плівках  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{-xSb}_x\text{Te}_{20}$  (LAST) на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 4. С. 752-757.

72. Лоп'янюк М.А., Мудрий С.І., Оптанасюк С.В., Семко Т.О., Люба Т.С., Матеїк Г.Д., Горічок І.В., Яворський Я.С. Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 2. СС. 188-192.

73. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Вплив ефектів розмірності на термоелектричні властивості тонких плівок  $\text{PbTe}$ . *Нано- і електронна фізика*. 2016. Т. 8, № 2, PP.02051-1-02051-6.

74. Дзундза Б. С., Костюк О. Б., Маковишин В. І. Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 3. С. 368-371.

75. Vaya P. E., Majht J., Gopalam B.S.V., Dattatrepan C., Thickness dependence of hall mobility of HWE grown  $\text{PbTe}$  films. *Physica status solidi (a)*. 1985. Vol. 87. Iss. 1. PP. 341-350..

76. Поверхностные свойства твердых тел. / Под. ред. М. Грина. Мир, М, 1972. 432 с.

77. Tellier C.R., Tosser A.J., Boutrit C., The Mayadas-Shatzkes conduction model treated as a Fuchs-Sondheimer model. *Thin Solid Films*. 1977. Vol. 44. Iss. 2. PP. 201-208/ [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90455-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90455-2).

78. Дзундза Б. С., Костюк О. Б., Маковишин В. І., Перегінчук М. Ю. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого плюмбум телуриду. *Термоелектрика*. 2016. №6, СС. 55-61.

79. Sabo E.P., Technology of Chalcogenide Thermoelements. Physical Fundamentals. Structure and Properties of Materials. *J.Thermoelectricity* 2002. 1, 61.

80. Kajikawa T. Current Status of Research and Dvelopments in Technology of Thermoelectric Generation in Japan. *J.Thermoelectricity*. 2009. Vol. 1. PP. 18-30.

81. Saliy Y.P., Freik D.M., Yurchyshyn I.K., Freik I.M. Periodicity of

the Distribution of Intrinsic Defects in Epitaxial PbTe Films. *J. Nano- and Electronic Physics*. 2013. 5(3), PP. 03038-1.

82. Freik D.M., Saliy Y.P., Lishchynskyy I.M., Bachuk V.V., Stefaniv N.Y., Evolution of Growth Processes of Paraphase Nanostructures of Lead Telluride. *J.Nano- and Electronic Physics*. 2012. 4(2), PP. 02011-1.

83. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Чав'як І.І., Маковишин В.І., Матківський О.М., Яремків Р.Я. Структура і термоелектричні властивості легованих вісмутом парофазних конденсатів станум телуриду SnTe:Bi. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 4 СС. 767-773.

84. Матківський О.М., Горічок І.В., Фреїк Д.М., Гургула Г.Я.. Фізико-хімічні властивості і механізми легування вісмутом станум телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. СС. 469-474.

85. Ostwald W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1900. Vol. 34U, Iss. 1. P.p 495-503. DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-1900-3431>

86. Lifshitz I.M., Slezov V.V. Kinetics of Diffusive Decomposition of Supersaturated Solid Solutions. *Soviet Physics JETP*. 1959. Vol. 35(8), №2 P.P 331-339. [http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e\\_008\\_02\\_0331.pdf](http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_008_02_0331.pdf).

87. Wagner C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1961. Vol. 65, Iss. 7-8. P.p 581-591. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19610650704>.

88. Венгреневич Р.Д., Іванський Б.В., Москалюк А.В.. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 1. СС.19-30.

89. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Арсенюк І.А. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого бісмутом SnTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. СС. 320-324.

90. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І., Ткачук А.І. Явища

переносу у тонких плівках SnTe легованих стибієм. *Фізика і хімія твердого тіла* 2015. Т. 16, № 3. СС. 496-500.

91. Vaya P. E., Majhi J., Gopalam B. S. V., Dattatreya C. Thickness dependence of hall mobility of HWE grown PbTe films. *Physica status solidi(a)*. Vol. 87, Iss. 1, 1985. P.P. 341-350. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210870136>.

92. Фреїк Д.М., Чав'як І.І., Дзундза Б.С., Костюк О.Б. Розсіювання носіїв струму у плівках телуриду олова на поліаміді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т.13, №1. СС. 73-76.

93. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Маковишин В.І. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі легovanого стибієм станум телуриду. *Термоелектрика*. 2015. №3. СС. 15-19.

94. Фреїк Д.М., Галушак М.А., Межиловська Л.І. Фізика и технология полупроводниковых пленок. Вища школа, Львів, 1988.

95. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том II. Тонкі плівки AIVBVI. / за заг. ред. Д.М. Фреїка. Плай, Івано-Франківськ, 2009.

96. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Борик В.В., Дроняк Я.І. Кристалохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001. Т.2, №4, с. 543-548.

97. Фреїк Д.М., Прокопів В.В. Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001. Т.2, №2. с. 223-227.

98. Прокопів В.В., Квазіхімічний опис власних атомних дефектів телуриду олова. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2002. Т. 3, № 2. СС. 281-284.

99. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AIVBVI. Плай, Івано-Франківськ, 2000.

100. Чав'як І.І., Межиловська Л.І., Маковишин В.І., Прокопів В.В. Термоелектричні властивості і дефектна підсистема парофазних



конденсатів станум телуриду на ситалових підкладках *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 1 СС. 123-130.

101. Hu J., Gordon R. G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, No 2. P. 880–890.

## ДОДАТКИ

### Перелік публікацій за темою дисертації

1. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Мудрий С.І., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.**, Яворський Р.С., Криськов У.А., Семко Т.О. Структура і явища переносу у плівках  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$  (LAST) на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, №4. С. 752 – 757.
2. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Чав'як І.І., **Маковишин В.І.**, Матківський О.М., Яремків Р.Я., Структура і термоелектричні властивості легованих вісмутом парофазних конденсатів станум телуриду  $\text{SnTe:Bi}$ . *Фізика і хімія твердого тіла* 2014. Т. 15, №4. С. 767 – 773.
3. Freik D.M., Chavyak I.I., **Makovyshyn V.I.**, Arsenyuk I.A. Thermoelectric vapour-phase condensate of p-type tin telluride. *Journal of Thermoelectricity*. 2014, № 1. P. 25 – 33.
4. Чав'як І.І., Межиловська Л.Й., **Маковишин В.І.**, Прокопів В.В.. Термоелектричні властивості і дефектна підсистема парофазних конденсатів станум телуриду на ситалових підкладках. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 1. С. 123 – 130.
5. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., **Маковишин В.І.**, Арсенюк І.А., Калька О.Ю. Структура і явища переносу у конденсованих структурах  $\text{SnTe:Bi}$  на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 510 – 515.
6. Фреїк Д.М. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.**, Арсенюк О.Ю. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого бісмутом  $\text{SnTe}$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 320 – 324.
7. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., **Маковишин В.І.**, Межиловська Л.Й., Бачук В.В. Термоелектричні властивості парофазних конденсатів на основі легованого телуриду олова. *Термоелектрика*. 2014. № 3. С. 24 – 27.
8. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.**, Яворський Р.С. Приповерхневі шари і термоелектричні властивості

парофазних конденсатів LAST  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{20}$  на слюді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, №1. С. 93 – 97.

9. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.**, Ткачук А.І. Явища переносу у тонких плівках SnTe легованих стибієм. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т 16, №3. С. 496 – 500.

10. Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.** Термоелектричні властивості тонких плівок на основі легованого стибієм станум телуриду. *Термоелектрика*. 2015. №3. С. 15 –19.

11. Дзундза Б.С., Костюк О.Б., **Маковишин В.І.** Товщинні залежності термоелектричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, №2. С. 368 – 371.

12. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С., **Маковишин В.І.** Вплив поверхні на розсіювання носіїв струму і кінетичні ефекти в плівках n-PbTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, №2. С. 661 – 666.

13.- Салій Я.П., Бушков Н.І., Биліна І.С., **Маковишин В.І.** Габітус, симетрія і орієнтація поверхневих структур парофазних конденсатів SnTe:Bi на ситалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, №1. С. 66 – 69.

14. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., **Makovyshyn V.I.** The Influence of Surface on Scattering of Carriers and Kinetic Effects in n-PbTe Films / M.A. Ruvinskii. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologi*. 2017. V. 15, No 2. P. 277 – 288.

15. Пат. на корисну модель 102226. Україна. Спосіб отримання наноструктур SnTe:Sb на слюді із високою питомою термоелектричною потужністю. Опубл. 26.10.2015.

16. Пат. на корисну модель 102175. Україна. Спосіб отримання наноструктур SnTe:Sb р-типу на ситалових підкладках із значною термо-ерс. Опубл. 26.10.2015.

17. Пат. на корисну модель 101359. Україна. Спосіб отримання наноструктур SnTe:Sb на слюді із високою питомою термоелектричною потужністю. Опубл. 10.09.2015.

18. Пат. на корисну модель 97317. Україна. Спосіб отримання напівпровідникових структур  $p\text{-SnTe:Bi}$  на ситалових підкладках. Опубл. 10.03.2015.

19. Пат. на корисну модель 97315. Україна. Спосіб отримання термоелектричного тонкоплівкового матеріалу на основі  $p\text{-SnTe:Bi}$  на підкладках слюди. Опубл. 10.03.2015.

20. **Makovyshyn V.I.** Structure and thermoelectric properties of doped telluride films condition. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)* Івано-Франківськ 2015. С. 78

21. Jaworski Y.S., **Makovyshyn V.I.**, Yaremkev R.Y. Carrier scattering in thin films Tin Telluride. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)*. Івано-Франківськ 2015. С. 79

22. **Маковишин В.І.**, Яремків Р.Я.. Структура і термоелектричні властивості парофазних конденсатів станум телуриду легованих вісмутом  $\text{SnTe:Bi}$ . *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарівські читання 2014"* з міжнародною участю. Київ 2014. С. 199 – 201.

23. **Маковишин В.І.**, Р.С. Яворський структура і термоелектричні властивості тонких плівок на основі  $\text{SnTe}$ . III *Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*. Луцьк 2014. С. 226-230.

24. **Маковишин В.І.** Термоелектричні властивості парофазних конденсатів  $\text{SnTe:Bi}$ . *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання 2014»*. Київ, 2014. С. 199-202.

25. Яворський Я.С., **Маковишин В.І.**, Яворський Р.С., Яремків Р.Я.. Процеси формування, структура і термоелектричні властивості парофазних конденсатів  $\text{PbTe:Sb(Bi)}$ . *Конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна»*. Київ 2014. С. 214

26. Дзундза Б.С. Костюк О.Б., **Маковишин В.І.** Термоелектричний транспорт в тонких плівках на основі  $\text{SnTe:Sb}$ . *Всеукраїнська науково-*

практична конференція молодих вчених та студентів "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" (MEICS – 2015). 25-27 листопада 2015р. Дніпропетровськ, Україна. С. 214.

27. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., **Makovyshyn V.I.** The Influence of Surface on Transport Phenomena in n-PbTe Films. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)* 15-20 травня 2017р. Івано-Франківськ, Україна С. 344.

28. **Makovyshyn V.I.**, Kostyuk O.B., Hurhula H.Ya., Maksymiuk N.T. Depending on the thickness of thin films of thermoelectric parameters based compounds LAST. XII *Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*. VI 2017, Rzeszow, Poland. P. 34.

### ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ

- International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Івано-Франківськ, Україна, 2015);
- Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2014" з міжнародною участю. (Київ, Україна, 2014);
- III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи». (Луцьк, Україна, 2014);
- Конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна» (Київ, Україна, 2014);
- Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем". (Дніпро, Україна, 2015)
- XVI International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. (Івано-Франківськ, Україна, 2015);
- XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Poland, 2017)