

**МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ,  
СТРУКТУРА ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ПАРОФАЗНИХ КОНДЕНСАТІВ PbTe:Bi/СИТАЛ**

**Д. М. Фреїк, І. С. Біліна, Л. Й. Межиловська, Р. В. Уманців, В. В. Михайлюк**

*Фізико-хімічний інститут, Кафедра фізики і хімії твердого тіла  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
Івано-Франківськ, Україна*

Надійшла до редакції 25.11.2014

Представлені результати комплексних досліджень механізмів зародження і процесів росту, топології поверхні наноструктур у парофазних конденсатах легованого вісмутом плумбум телуриду PbTe:Bi, вирощених за різних технологічних факторів: температури випарування навески  $T_B = (920—1020)$  К, температури осадження (підкладки)  $T_{II} = (420—520)$  К, часу осадження  $\tau = (3—120)$  с на полікристалічному ситалі. Крім того визначено залежності структурних характеристик (середніх розмірів нанокристалітів, швидкості їх зміни у латеральному ( $D_c$ ,  $D_c/\tau$ ) та нормальному ( $h_c$ ,  $h_c/\tau$ ) напрямках до поверхні підкладки) та термоелектричних параметрів (питома електропровідність ( $\sigma$ ), холлівська концентрація ( $n$ ) та рухливість ( $\mu$ ) носіїв, термо-ЕРС ( $S$ ) та питома термоелектрична потужність ( $S^2\sigma$ )) конденсатів PbTe:Bi/ситал від умов їх отримання ( $T_B$ ,  $T_{II}$ ,  $\tau$ ).

**Ключові слова:** наноструктури, парофазний конденсат, плумбум телурид, механізми росту, термоелектрика.

**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ,  
СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПАРОФАЗНОГО КОНДЕНСАТА PbTe:Bi/СИТАЛЛ**

**Д. М. Фреик, И. С. Былина, Л. Й. Межиловська, Р. В. Уманцев, В. В. Михайлюк**

Представлены результаты комплексных исследований механизмов зарождения и процессов роста, топологии поверхности наноструктур в парофазных конденсатах легированного висмутом теллурида свинца PbTe:Bi, выращенных при различных технологических факторов: температуры испарения навески  $T_B = (920—1020)$  К, температуры осаждения (подложки)  $T_{II} = (420—520)$  К, времени осаждения  $\tau = (3—120)$  с на поликристаллическом ситалле. Кроме того определены зависимости структурных характеристик (средних размеров нанокристаллитов, скорости их изменения в латеральном ( $D_c$ ,  $D_c/\tau$ ) и нормальном ( $h_c$ ,  $h_c/\tau$ ) направлениях к поверхности подложки) и термоэлектрических параметров (удельная электропроводимость ( $\sigma$ ), холловская концентрация ( $n$ ) и подвижность ( $\mu$ ) носителей, термо-ЭДС ( $S$ ) и удельная термоэлектрическая мощность ( $S^2\sigma$ )) конденсатов PbTe:Bi/ситалл от условий их получения ( $T_B$ ,  $T_{II}$ ,  $\tau$ ).

**Ключевые слова:** наноструктуры, парофазный конденсат, телурид свинца, механизмы роста, термоэлектричество.

**MECHANISMS OF FORMATION,  
STRUCTURE AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF  
VAPOR-PHASE CONDENSATES PbTe:Bi/CERAMICS**

**D. M. Freik, I. S. Bylina, L. Y. Mezhylovska, R. V. Umantsiv, V. V. Myhaylyuk**

Presented the results of comprehensive research the mechanism of nucleation and growth processes, surface topology in nanostructures doped bismuth vapor-phase condensates Lead Telluride PbTe:Bi, grown on various technological factors: temperature sample vaporation  $T_V = (920—1020)$  K, deposition temperature (substrate)  $T_S = (420—520)$  K, deposition time  $\tau = (3—120)$  s on polycrystalline ceramics. Also determined depending on the structural characteristics (medium-sized nanocrystals, their rate of change in the lateral ( $D_c$ ,  $D_c/\tau$ ) and normal ( $h_c$ ,  $h_c/\tau$ ) directions to the substrate surface) and thermoelectric parameters (electrical conductivity ( $\sigma$ ), Hall concentration ( $n$ ) and mobility ( $\mu$ ) thermo-EMF ( $S$ ) and thermoelectric power ( $S^2\sigma$ )) condensates PbTe:Bi/Ceramics conditions of their

receipt ( $T_v$ ,  $T_s$ ,  $\tau$ ).

**Keywords:** nanostructures, vapor-phase condensation, Lead Telluride, growth mechanisms, thermoelectricity.

## ВСТУП

Інтерес до вивчення плюмбум телуриду PbTe зумовлений рядом причин. Це по-перше, він є ефективним термоелектричним середньо температурним (500—750 K) матеріалом із достатньо високою добротністю  $ZT = 1$  ( $Z = S^2\sigma/\chi$ , де  $S$  — коефіцієнт термо-ЕРС,  $\sigma$  — питома електропровідність,  $\chi$  — теплопровідність,  $T$  — абсолютна температура) [1]. По-друге, через вузькозонність ( $E_g = 0,32$  eV при 300 K) [2, 3] PbTe знайшов широке використання у пристроях інфрачервоного діапазону оптичного спектру: джерела і детектори когерентного випромінювання [4—7]. Також слід відзначити те, що особливості  $P$ - $T$ -х діаграм рівноваги (двостороння і ретроградна область гомогенності,  $p$ - і  $n$ -тип провідності, самокомпенсація точкових дефектів) роблять плюмбум телурид базовим модельним об'єктом для проведення наукових досліджень [8—9].

Легуванням окремими елементами, зокрема амфотерними домішками Sb і Bi, у значній мірі можна модифікувати у певному напрямку основні властивості плюмбум телуриду [4], що є важливим для практичного застосування.

Що стосується тонкоплівкового стану PbTe:Bi та його аналогів, то слід констатувати також достатньо широкий спектр тривалих досліджень [11—13].

У пропонованій роботі представлено нові підходи до вивчення легованого конденсату PbTe:Bi/ситал, пов'язаного із аналізом сумісних результатів АСМ-досліджень та термоелектричних властивостей.

## I. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкоплівкові наноструктури отримували із парової фази за допомогою методу відкритого випаровування у вакуумі наперед синтезованої сполуки PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту. В якості підкладок використовували пластини ситалу, які піддавалися попередній хімічній очистці. Температура випарника змінювалася в інтервалі  $T_B = (920—1020)$  K, підкладок —  $T_{II} = (420—520)$  K. Час

осадження  $\tau$  варіювався в межах від 3 до 120 с відповідно (табл. 1). Морфологія поверхні наноструктур досліджувалася методами атомно-силової мікроскопії (АСМ), Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments, USA) у режимі періодичного контакту в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ). Вимірювання були проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ-досліджень, крім морфології поверхні (рис. 1—3, I), у програмі Gwyddion було проведено розрахунки розмірів нанокристалів у латеральному та нормальному напрямках, на основі чого побудовано залежності основних характеристик від різних технологічних умов (рис. 4). Також було визначено товщину отриманих конденсатів за допомогою інтерферометра МІІ-4. Використовуючи програму OriginPro 8.5.1, побудовано гістограми розподілу нанокристалітів за висотами (рис. 1—3, II).

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних електричних і магнітних полях на виготовленій автоматизованій установці із можливостями комп'ютерної обробки результатів. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1$  мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

## II. СТРУКТУРА КОНДЕНСАТУ

Технологічні фактори осадження у значній мірі визначають процеси зародження, росту і формування окремих нанокристалітів, які у свою чергу є відповідальні за морфологію конденсатів в цілому.

Деякі із результатів аналізу АСМ-зображень наноструктур PbTe:Bi наведені у табл. 1 та на рис. 1—5. На (рис. 1, а, б) представлено

## Технологічні фактори та основні структурні характеристики парофазних конденсатів РbТе:Ві, осаджених на підкладках із ситалу

№ з-ка	$\tau^*$ , с	$T_B^*$ , К	$T_{II}^*$ , К	$h_m^*$ , нм	$h_c^*$ , нм	$D_m^*$ , нм	$D_c^*$ , нм	$R_c^*$ , нм
1	15	920	470	28	10	66	37	1,2
2	30	920	470	38	12	66	44	1,2
3	120	920	470	165	51	175	93	3,1
4	15	970	420	43	14	56	37	1,3
5	60	970	420	22	9	85	52	0,6
6	120	970	420	264	103	187	101	3,8
7	5	970	445	154	56	123	74	3,3
8	15	970	445	32	10	60	39	1,5
9	60	970	445	88	28	124	62	2,1
10	3	970	470	16	6	49	29	0,5
11	5	970	470	19	8	52	29	0,9
12	7	970	470	24	10	37	25	1,4
13	15	970	470	52	19	78	44	1,8
14	60	970	470	209	53	133	80	3,2
15	120	970	470	230	77	182	109	2,6
16	5	970	495	20	10	58	35	0,8
17	15	970	495	23	9	85	45	0,9
18	60	970	495	47	15	103	50	1,6
19	15	970	520	43	19	102	55	1,9
20	60	970	520	93	40	222	110	1,5
21	120	970	520	133	57	227	109	1,1
22	10	1020	470	130	35	130	70	2,9
23	15	1020	470	229	63	161	94	3,4
24	30	1020	470	272	134	179	103	2,9

$\tau^*$ ,  $T_B^*$ ,  $T_{II}^*$  — час осадження, температура випарування та температура осадження відповідно;  $h_m^*$  та  $h_c^*$  — максимальні та середні нормальні розміри;  $D_m^*$  та  $D_c^*$  — максимальні та середні латеральні розміри;  $R_c^*$  — середня шорсткість.

3D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (II) від часу осадження  $\tau$ , с за сталих температур випарування  $T_B = 970$  К і підкладок  $T_{II} = 470$  К. Для заданих умов, характерним є постійний ріст максимальних та середніх висот із збільшенням часу осадження. Так, при зміні часу  $\tau$  від 7 с до 120 с максимальні значення висот  $h_m$  зростають від 24 до 230 нм, а їх середні значення знаходяться в межах  $h_c = (6\text{—}70)$  нм (рис. 4, I,  $a$  — ■). Така ж сама тенденція має місце і для середніх латеральних розмірів  $D_c$  (рис. 4, I,  $a$  — ●) та товщини конденсату (рис. 4, I,  $a$  — ▲). Для

швидкості росту нормальних  $h_c/\tau$  (рис. 4, II,  $a$  — ■) і латеральних  $D_c/\tau$  (рис. 4, II,  $a$  — ●) розмірів наноструктур, а також швидкості осадження  $d/\tau$  конденсату (рис. 4, II,  $a$  — ▲) спостерігається протилежна тенденція. При збільшенні часу осадження  $\tau$  має місце загальне зменшення їхніх значень.

Встановлено, що при підвищенні температури випарування наважки  $T_B$  та сталих температурі підкладки  $T_{II} = 470$  К і часу осадження ( $\tau = 15$  с) характерним є збільшення максимальних (рис. 2) та середніх висот наноструктур (рис. 4, I,  $b$  — ■). Так, зокрема, при  $T_B = 920\text{—}1020$  К відбувається

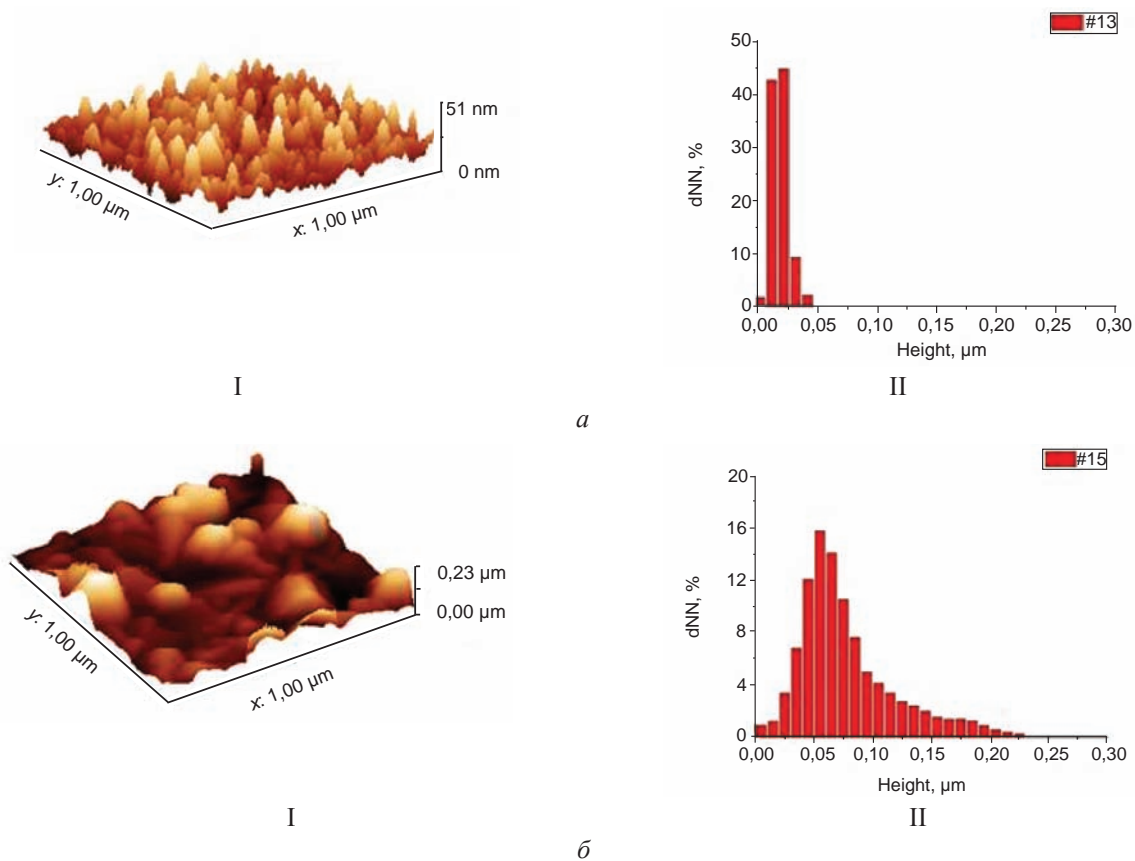


Рис. 1. 3D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (II) у парофазних конденса­тах PbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при часі осадження  $\tau$ , с: 15(№ 13) — а, 120(№ 15) — б;  $T_B = 970$  К;  $T_{II} = 470$  К

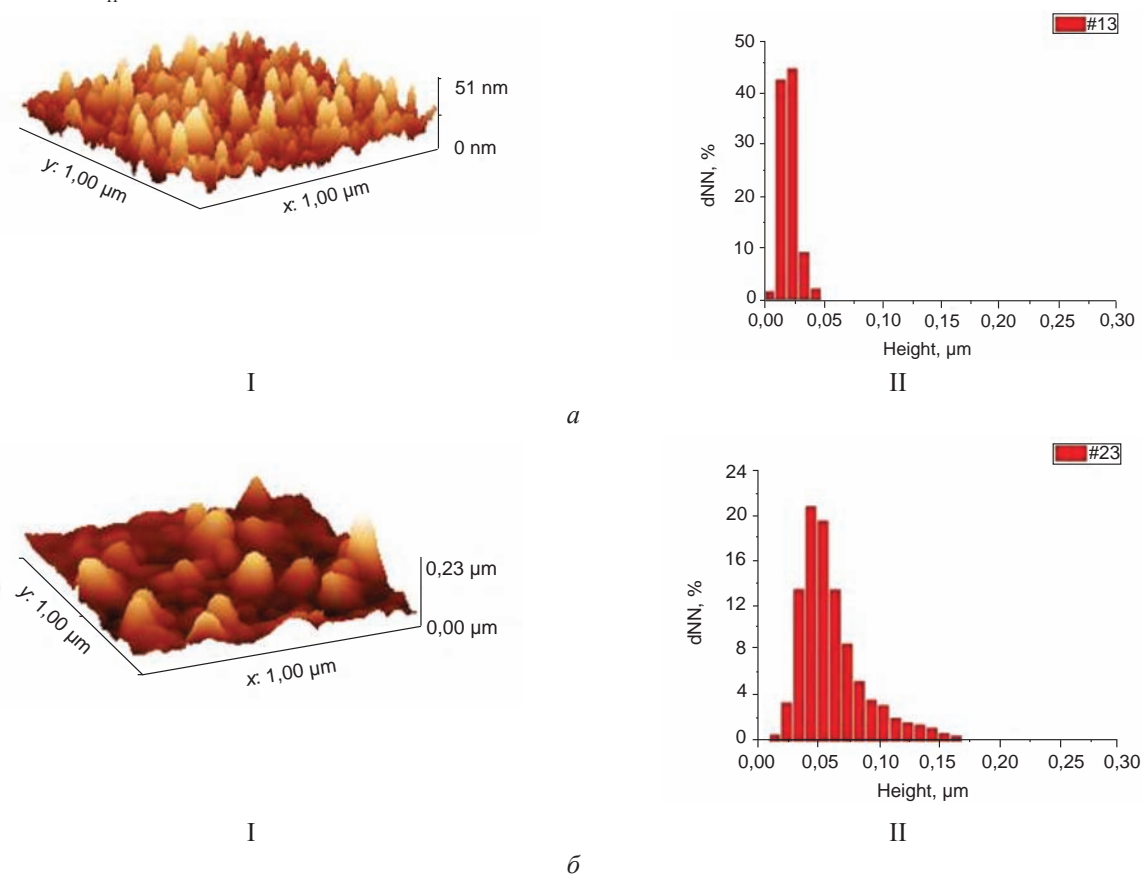


Рис. 2. 3D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (II) у конденса­тах PbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при температурі випарування  $T_B$ , К: 970(№ 13) — а, 1020(№ 23) — б;  $T_{II} = 470$  К,  $\tau = 15$  с

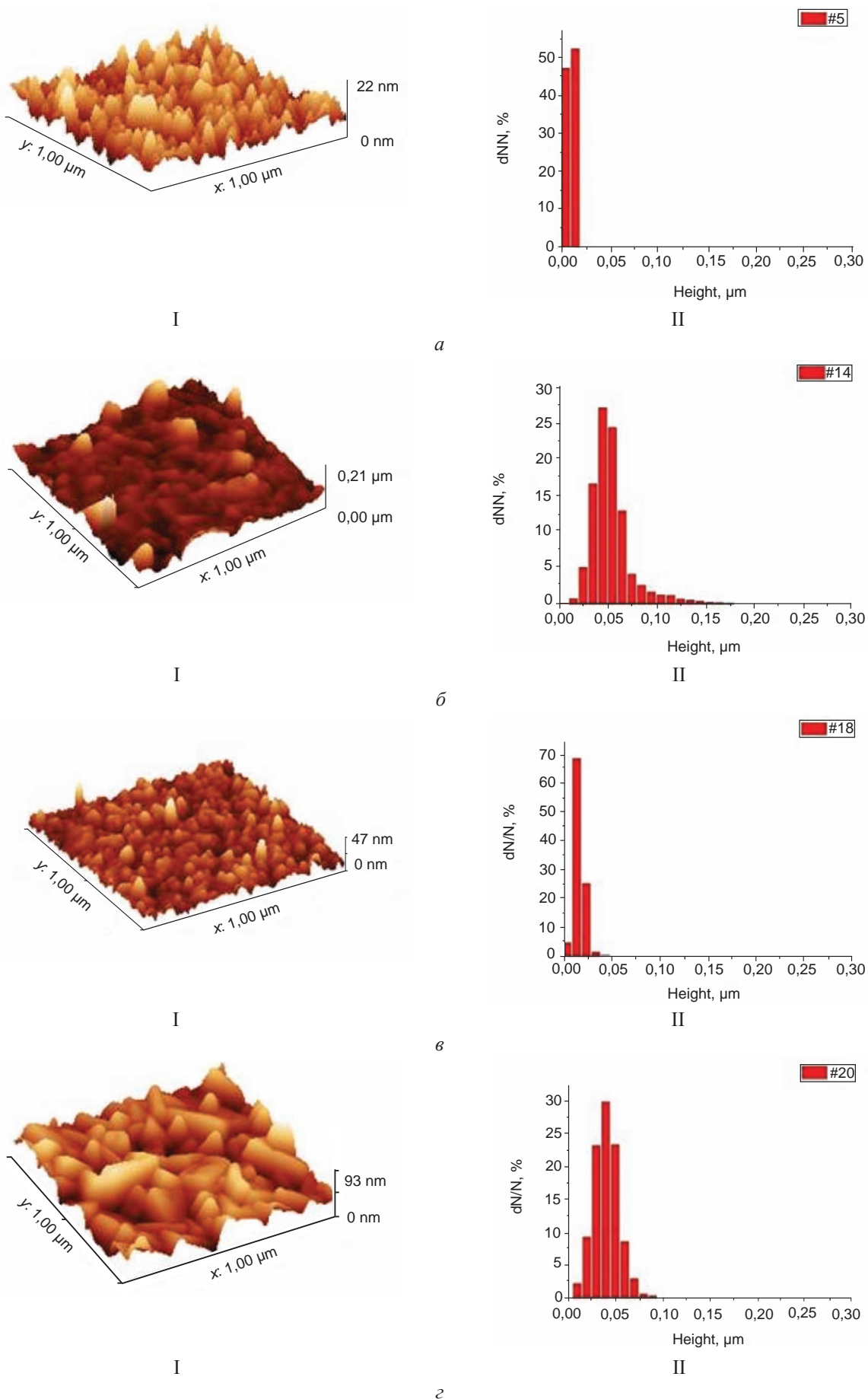


Рис. 3. 3D АСМ-зображення (I) та гістограми розподілу нанокристалів за висотою (II) у парофазних конденса­тах PbTe:Bi, отриманих на підкладках із ситалу при температурі осадження  $T_{II}$ , К: 420(№ 5) — а, 470(№ 14) — б, 495(№ 18) — в, 520(№ 20) — з;  $T_B = 970$  К;  $\tau = 60$  с



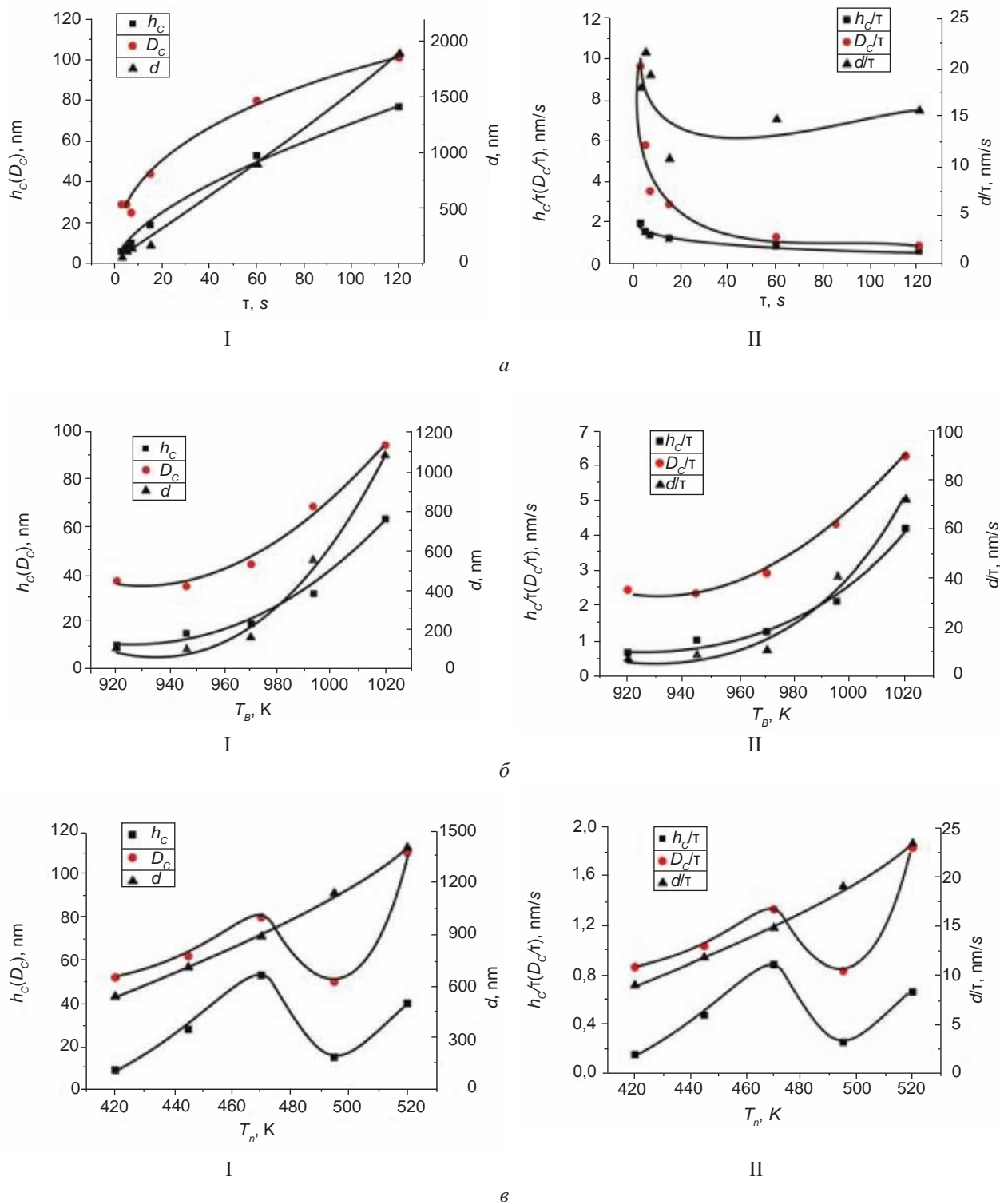


Рис. 4. Залежності середніх нормальних  $h_c$  (■) та латеральних  $D_c$  (●) розмірів нанокристалітів і товщини плівок  $d$  (▲) (I), а також швидкості росту  $h_c/\tau$  (■) та  $D_c/\tau$  (●) нанокристалітів і швидкості осадження  $d/\tau$  (▲) (II) парофазних конденсатів РbTe:Ві на підкладках із ситалу від часу осадження  $\tau$  (а) ( $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К), температури випарування  $T_B$  (б) ( $\tau = 15$  с,  $T_{II} = 470$  К) та температури осадження  $T_{II}$  (в) ( $T_B = 970$  К,  $\tau = 60$  с)

збільшення максимальних  $h_m = (28—229)$  нм (рис. 2, I; табл. 1) та середніх  $h_c = (10—63)$  нм висот (рис. 4, I, б — ■) відповідно. Це підтверджується і гістограмами розподілу висот (рис. 2, II), які побудовані із кроком

10 нм. Максимум розподілу висот зміщується в область більших значень при підвищенні температури випарування  $T_B$ . Що стосується латеральних розмірів  $D$  та товщини  $d$  конденсату, то як середні латеральні розміри,

так і товщини збільшуються адекватно до висот і складають  $D_c = (37\text{—}94)$  нм (рис. 4, I,  $\delta$  —  $\bullet$ ) та  $d = (10\text{—}1080)$  нм (рис. 4, I,  $\delta$  —  $\blacktriangle$ ) відповідно. Для швидкості росту нормальних  $h_c/\tau$  (рис. 4, II,  $\delta$  —  $\blacksquare$ ) і латеральних  $D_c/\tau$  (рис. 4, II,  $\delta$  —  $\bullet$ ) розмірів наноструктур, а також швидкості осадження  $d/\tau$  конденсату (рис. 4, II,  $\delta$  —  $\blacktriangle$ ) спостерігається така ж сама тенденція. При підвищенні температури випарування має місце їх збільшення, що зумовлено зростанням густини потоку пари (рис. 4,  $\delta$  — II).

Відносно впливу температури підкладки  $T_{\text{п}}$  за сталих температур випарування ( $T_{\text{в}} = 970$  К) і часу осадження ( $\tau = 60$  с), то тут має місце почергове збільшення та зменшення основних розмірних параметрів наноструктур (рис. 3). Так, якщо при  $T_{\text{п}} = 420$  К максимальна висота наноструктур складає  $h_m = 22$  нм, то при  $T_{\text{п}} = 470$  К — вже  $h_m = 209$  нм. При подальшому підвищенні температури підкладки, за сталих  $T_{\text{в}}$ ,  $\tau$ , спочатку зменшуються максимальні висоти окремих наноструктур до  $h_m = 47$  нм при  $T_{\text{п}} = 495$  К, а згодом вони знову збільшуються до  $h_m = 93$  нм при  $T_{\text{п}} = 520$  К. Така сама тенденція проявляється і у гістограмах розподілу за висотами (рис. 2 — II). По аналогії проявляється залежність і для середніх висот  $h_c$  (рис. 4, I,  $\delta$  —  $\blacksquare$ ) та середніх латеральних розмірів  $D_c$  (рис. 4, I,  $\delta$  —  $\bullet$ ). При цьому на деяких зразках проявляються пірамідальні утворення (рис. 3 — I;  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ). Так само поведуть себе і швидкості росту нормальних  $h_c/\tau$  (рис. 4, II,  $\delta$  —  $\blacksquare$ ) і латеральних  $D_c/\tau$  (рис. 4, II,  $\delta$  —  $\bullet$ ) розмірів наноструктур. Що стосується товщини  $d$  (рис. 4, I,  $\delta$  —  $\blacktriangle$ ) та швидкості осадження  $d/\tau$  конденсату (рис. 4, II,  $\delta$  —  $\blacktriangle$ ), то при збільшенні температури  $T_{\text{п}}$  відбувається їх поступове збільшення. Відзначений характер зміни розмірів окремих нанокристалітів структури **PbTe:Vi/ситал** зумовлений пошаровим їх формуванням.

### III. МЕХАНІЗМИ ЗАРОДЖЕННЯ

Механізми зародження самоорганізованих наноструктур є досить складними процесами [14]. Можна стверджувати, що вони є наслідком самочинної адсорбції і випарування часток адсорбату за контакту

парової фази з поверхнею твердотілого субстрату. У даному процесі важливою є стадія утворення двовимірних кластерів, міграція адатомів (незакріплені атоми) і їх коалесценція (злиття). При реалізації пошарового механізму Франка-Ван-дер-Мерве утворені двовимірні кластери розростаються і, зливаючись між собою, утворюють суцільний моношар. Механізм Фольмера-Вебера пов'язаний із утворенням одразу тривимірних окремих зародків наноструктур на поверхні субстрату. Проміжним, між відзначеними вище двома, є механізм зародження Странскі-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого змочуючого шару з подальшим ростом тривимірних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій [11]. Проаналізувавши АСМ-зображення (рис. 1—3), приходимо до висновку, що в нашому випадку має місце механізм Фольмера-Вебера, а саме відбувається утворенням тривимірних окремих зародків наноструктури на поверхні підкладки. Це особливо характерно при малих часах осадження (рис. 1,  $a$ ). Цим же самим механізмом можна пояснити і тенденцію змін у топологічних характеристиках за варіювання температури підкладки (рис. 3). При підвищенні температури підкладки, змінюється інтенсивність росту плівки, за рахунок процесів ревіпарування та різної швидкості поверхневої дифузії адсорбованих атомів і зміни величини характеру їх взаємодії із конденсатом.

### IV. ПРОЦЕСИ РОСТУ

Отримані результати щодо формування наноструктур **PbTe:Vi** можна пояснити з позицій реалізації оствальдівського дозрівання [15]. Так, згідно теорії, закладеної у роботах Оствальда [15], Ліфшица і Сльозова [16], Вагнера (ЛСВ) [17], Венгреневича [18] стосовно поверхневих дискретних систем і, зокрема, острівцевих плівок і напівпровідникових гетероструктур з квантовими точками, розрізняють дифузійний процес росту кластерів і процес, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні. Ці два процеси можуть конкурувати, тобто

реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активацій обох процесів — електронного і дифузійного — порівняні між собою. При цьому загальний потік  $j$  атомів буде дорівнювати сумі дифузійного  $j_0$  і вагнерівського (електронного)  $j_v$  потоків ( $j = j_0 + j_v$ ). За умови, що

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

$x$  буде визначати частку  $j_v$  у загальному потоці  $j_a$ , а  $(1-x)$  —  $j_0$  у загальному потоці  $j$  відповідно.

Згідно [18], відношення критичного радіусу  $r_k$ , який у рамках теорії ЛСВ співпадає з середнім радіусом кластера  $r_k = \langle r \rangle$ , до максимального розміру  $r_g$  пов'язане із часткою вагнерівського потоку  $x$  у загальному потоці співвідношенням

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

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

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

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

$$\frac{r_g}{r_k} = 2. \quad (4)$$

Визначивши максимальні  $h_m(D_m)$  та середні  $h_c(D_c)$  нормальні (латеральні) розміри наноструктур РbTe:Vi та їхнє відношення (рис. 5) можна зробити висновок, що в нашому випадку має місце реалізація двох процесів — вагнерівського і дифузійного. При цьому, якщо латеральний ріст наноструктур реалізується із домінуванням дифузійних кінетичних процесів ( $D_m/D_c \approx 1,5$ , рис. 5 —  $\blacksquare$ ), то у нормальному — за рахунок вагнерівських електронних ( $h_m/h_c \geq 2$  (рис. 5 —  $\blacklozenge$ ) за всіх умов осадження  $T_B, T_{II}, \tau$  (рис. 5 — а, б, в). У останньому випадку формування нанокристалів реалізується за рахунок «терас росту», при якому роль хімічних зв'язків є домінуючою.

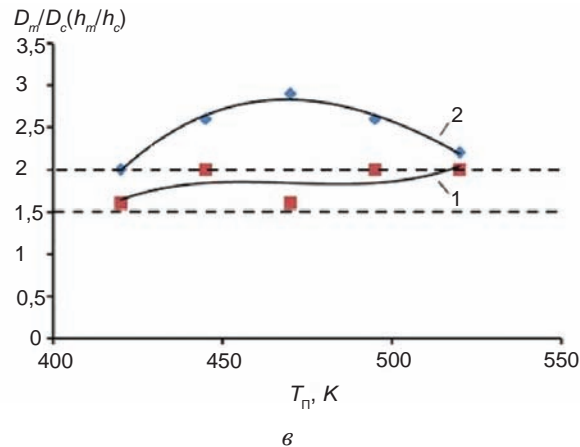
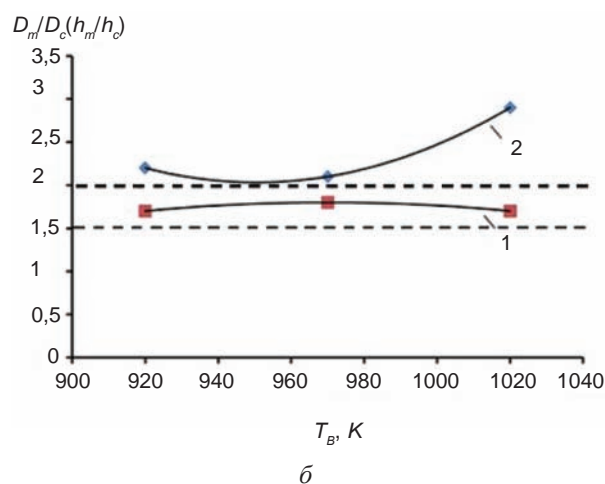
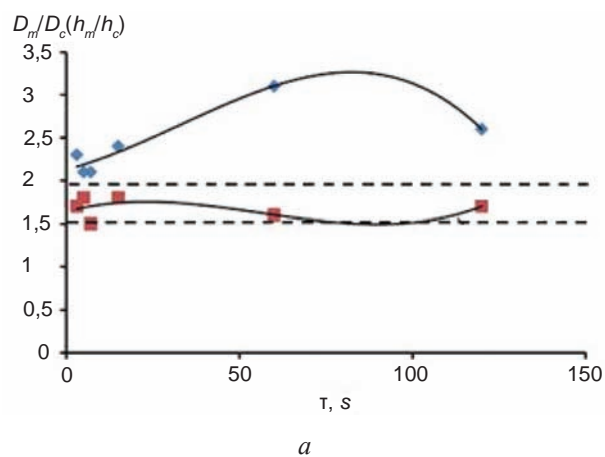


Рис. 5. Залежність відношення максимальних до середніх латеральних  $D_m/D_c$  ( $\blacksquare$ ) та нормальних  $h_m/h_c$  ( $\blacklozenge$ ) розмірів нанокристалів у парофазних конденса-тах РbTe:Vi на підкладках ситалу від часу осадження  $\tau$  (а) ( $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К), температури випарування  $T_B$  (б) ( $\tau = 15$  с,  $T_{II} = 470$  К) та температури підкладки  $T_{II}$  (в) ( $T_B = 970$  К,  $\tau = 60$  с)

## V. ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Відзначимо спершу те, що тонкоплівковий конденсат РbTe:Vi/ситал за всіх технологічних факторів вирощування ( $T_B, T_{II}, \tau$ )



характеризується  $n$ -типом провідності із значною концентрацією електронів, яка сягає  $n = (4-7) \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$  (табл. 2; рис. 6, б; 7, б; 8, б — криві ■).

електропровідності (табл. 2; рис. 6, а; 7, а; 8, а — криві ■). Слід зауважити, що зміна технологічних факторів процесу осадження конденсату по різному впливає на питому

Таблиця 2

**Основні термоелектричні параметри парофазних конденсатів РbТе:Ві, осаджених на підкладках із ситалу**

№ АСМ	$T_{\Pi}$ , К	$T_{\text{В}}$ , К	$\tau$ , с	$d$ , нм	$\sigma$ ,* ( $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ )	$n$ *, $10^{19}$ $\text{см}^{-3}$	$\mu$ *, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$S$ *, мкВ/К	$S^2\sigma$ *, мкВт/К <sup>2</sup> см
1	920	470	15	108	898	8,3	67,4	-225	45,8
2	920	470	30	220	584	6,5	56,0	-168	16,6
3	920	470	120	810	440	3,2	86,0	-280	34,7
4	970	420	15	108	6,58	0,2	23,0	-131	0,11
5	970	420	60	540	74,4	2,3	19,9	-140	1,45
6	970	420	120	1160	166	3,0	34,8	-117	2,30
7	970	445	5	65	82	1,9	35,0	-132	1,89
8	970	445	15	130	56,4	2,6	36,0	-156	2,65
9	970	445	60	710	120	3,8	42,0	-124	2,92
10	970	470	3	54	20,5	1,0	12,2	-330	2,24
11	970	470	5	108	110	1,5	44,9	-295	9,61
12	970	470	7	135	387	3,1	76,6	-278	30,0
13	970	470	15	162	259	4,0	40,1	-233	14,1
14	970	470	60	891	383	4,6	51,2	-118	5,43
15	970	470	120	1890	303	2,5	74,9	-116	4,13
16	970	495	5	140	113	2,1	74,0	-102	3,82
17	970	495	15	190	422	4,0	81,0	-145	5,62
18	970	495	60	1140	390	5,4	69,0	-93,0	4,70
19	970	520	15	216	690	3,9	109	-123	10,4
20	970	520	60	1404	648	5,5	72,9	-85,4	4,73
21	970	520	120	1755	974	5,6	107	-173	29,2
22	1020	470	10	945	560	3,3	104	-253	35,8
23	1020	470	15	1080	416	24	107	-191	15,1
24	1020	470	30	1350	360	1,9	113	-229	19,0

$\sigma$ \* — питома електропровідність;  $n$ \* і  $\mu$ \* — концентрація і рухливість носіїв відповідно;  $S$ \* — коефіцієнт термо-ЕРС;  $S^2\sigma$ \* — термоелектрична потужність

Маючи на увазі, що атоми бісмуту у плюмбум телуридї проявляють амфотерні властивості, які зумовлені тим, що заміщуючи плюмбум у катіонній підградці ( $\text{В}^{3+} \rightarrow \text{Ві}^+_{\text{Рb}}$ ) вони є донорами, а в аніонній ( $\text{В}^{3-} \rightarrow \text{Ві}^-_{\text{Те}}$ ) — акцепторами, можна стверджувати про те, що домінує перший механізм легування. Останнє, у певній мірі, зумовлює достатньо високе, як для плівок, значення питомої

електропровідність. Так, зокрема, якщо підвищення температури випарування в межах  $T_{\text{В}} = (920-1020)$  К за сталих температури підкладки  $T_{\Pi}$  і часу осадження  $\tau$  зумовлює її спадання від  $820 \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  до  $330 \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (рис. 7, а — крива ■), то при рості температури підкладки  $T_{\Pi} = (420-520)$  К, за сталих  $T_{\text{В}}$  і  $\tau$  вона зростає  $\sigma = (80-650) \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (рис. 8, а — крива ■). Збільшення часу осадження

$\tau = (3—250)$  с зумовлює дещо складніший характер зміни  $\sigma$ , хоча слід відзначити її зростання із тенденцією до насичення (рис. 6, а — крива  $\blacksquare$ ).

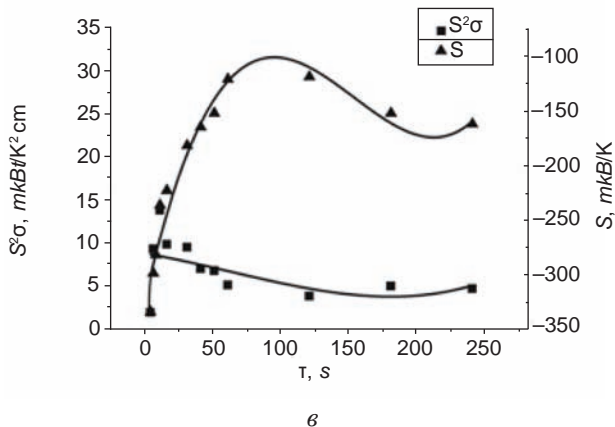
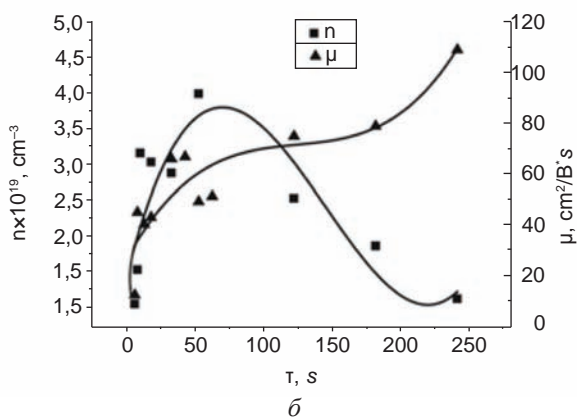
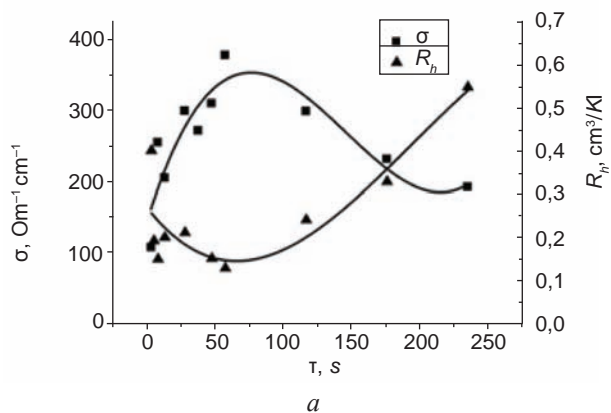


Рис. 6. Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  ( $\blacksquare$ ), та коефіцієнта Холла  $R_h$  ( $\blacktriangle$ ) (а), концентрації  $n$  ( $\blacksquare$ ) та рухливості  $\mu$  ( $\blacktriangle$ ) (б), термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  ( $\blacksquare$ ) та коефіцієнта Заєбека  $S$  ( $\blacktriangle$ ) (в) парофазних конденсатів PbTe:Bi/ситал від часу осадження ( $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К)

Звертає на себе увагу той факт, що поведінка питомої електропровідності від  $T_B$ ,  $T_{II}$  і  $\tau$  повністю адекватна до зміни холлівської концентрації носіїв  $n$  (рис. 6, б; 7, б; 8, б —

криві  $\blacksquare$ ), які експериментально визначаються незалежно. Холлівські рухливості носіїв струму  $\mu$  за значеннями зростають як при підвищенні  $T_B$ ,  $T_{II}$  (рис. 7, б; 8, б — криві  $\blacktriangle$ ), так і збільшенні часу осадження  $\tau$  (рис. 6, б — крива  $\blacktriangle$ ).

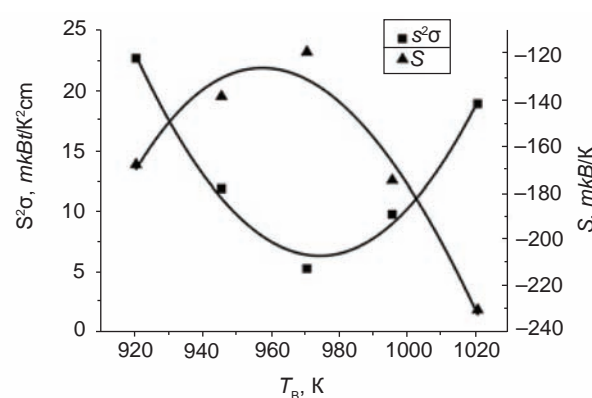
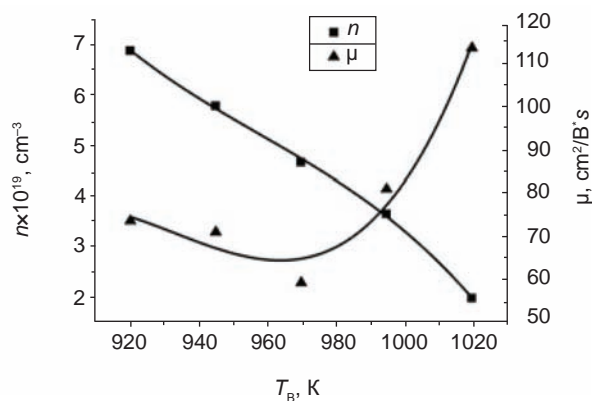
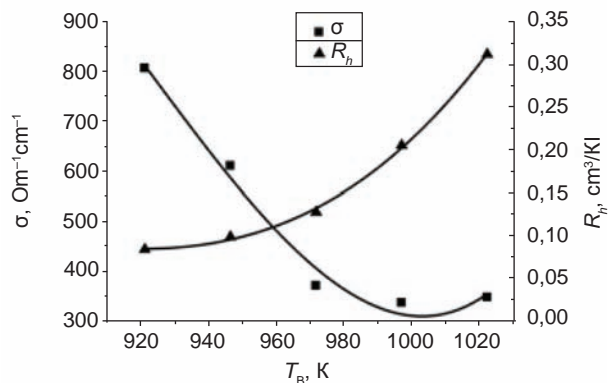


Рис. 7. Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  ( $\blacksquare$ ), та коефіцієнта Холла  $R_h$  ( $\blacktriangle$ ) (а), концентрації  $n$  ( $\blacksquare$ ) та рухливості  $\mu$  ( $\blacktriangle$ ) (б), термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  ( $\blacksquare$ ) та коефіцієнта Заєбека  $S$  ( $\blacktriangle$ ) (в) парофазних конденсатів PbTe:Bi/ситал від температури випарування ( $\tau = 60$  с,  $T_{II} = 470$  К)

Коефіцієнт термо-ЕРС конденсатів PbTe:Bi/ситал в залежності від технологічних факторів процесу вирощування

змінюється в інтервалі від  $S = -140$  мкВ/К до  $S = -330$  мкВ/К (рис. 6, в; 7, в; 8, в — криві ▲). Найбільші значення коефіцієнт термоЕРС має при  $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К та часів осадження  $\tau \approx (3-5)$  с (рис. 6, в — крива ▲; табл. 2).

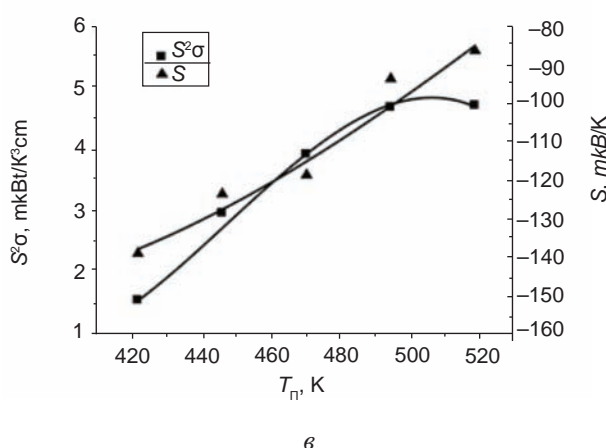
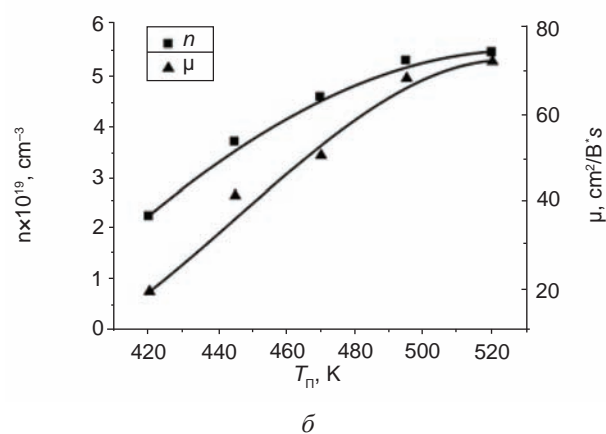
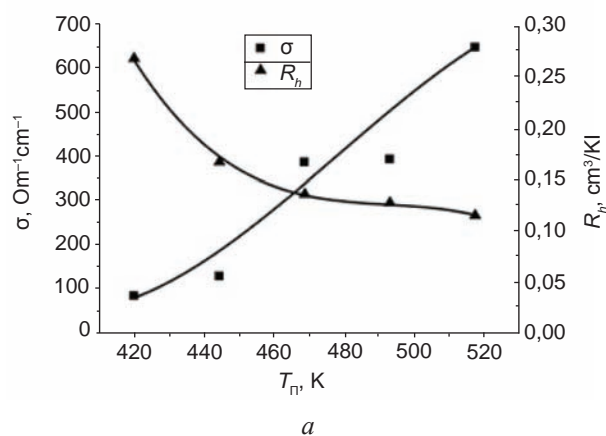


Рис. 8. Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  (■), та коефіцієнта Холла  $R_h$  (▲) (а), концентрації  $n$  (■) та рухливості  $\mu$  (▲) (б), термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (■) та коефіцієнта Заєбека  $S$  (▲) (в) парофазних конденсатів PbTe:Bi/ситал від температури осадження ( $T_B = 970$  К,  $\tau = 60$  с)

Ефективність матеріалу до термоелектричного перетворення теплової енергії у значній мірі визначається питомою термоелектричною потужністю  $S^2\sigma$ . У нашому випадку, для плівок PbTe:Bi/ситал величина  $S^2\sigma$  складним чином залежить від умов формування конденсату (рис. 6, в; 7, в; 8, в — криві ■). Найбільші значення  $S^2\sigma \approx 45,8$  мкВт/К<sup>2</sup>см мають плівки, вирощені за умов  $T_B = 920$  К,  $T_{II} = 470$  К і  $\tau = 15$  с (рис. 7, в — крива ■) що відповідає товщині  $d = 108$  нм (табл. 2).

Встановлені особливості зміни термоелектричних параметрів парофазних структур зумовлені як особливостями процесів випаровування наважки і конденсацією пари, так і структурною завершеністю плівок. Так, зокрема, спостережувана тенденція до зменшення концентрації носіїв на пізніх етапах осадження (рис. 6, б — крива ■) чи із підвищенням  $T_B$  (рис. 7, б — крива ■) зумовлені збідненням наважки на металічну компоненту Pb(Bi). Зростання ж концентрації електронів із підвищенням  $T_{II}$  (рис. 8, б — крива ■) — десорбцією з поверхні конденсату халькогену Те. Збільшення ж величини рухливості носіїв  $\mu$  за умови зростання всіх технологічних факторів  $T_B$ ,  $T_{II}$ ,  $\tau$  (рис. 6, б; 7, б; 8, б — криві ▲) зумовлені покращенням структурної завершеності конденсатів (рис. 1—4).

## ВИСНОВКИ

1. Проведено комплексне дослідження процесів зародження, механізмів росту, структури і термоелектричних властивостей парофазних конденсатів PbTe:Bi/ситал, вирощених за різних технологічних факторів ( $T_B$ ,  $T_{II}$ ,  $d(\tau)$ ).
2. Показано, що домінуючим процесом зародження є Фольмера-Вебера із формуванням окремих зародків на субстраті, а ріст окремих наноструктур зумовлений вагнерівським механізмом (утворення хімічних зв'язків) у нормальному напрямку до поверхні осадження і кінетичним (дифузійним) — у латеральному напрямку відповідно.
3. Встановлено характер зміни розмірів окремих нанокристалітів у структурах PbTe:Bi/ситал від температури

випаровування наважки  $T_B$ , температури осадження  $T_{II}$ , та часу осадження  $\tau$ , які мають тенденцію до збільшення при підвищенні  $T_B$  і  $T_{II}$  і складний характер, пов'язаний із пошаровим ростом конденсату із збільшенням часу осадження  $\tau$  і товщини  $d$  відповідно.

4. Показано, що зміна питомої електропровідності  $\sigma$  від технологічних факторів  $T_B$ ,  $T_{II}$  і  $\tau$  відзначається залежністю концентрації носіїв  $n$ , а не їх рухливістю  $\mu$ , що зумовлено особливостями процесів як випарування наважки, так і конденсації пари на субстраті.
5. Визначено умови формування структур **PbTe:Bi/ситал із оптимальними термоелектричними параметрами**. Показано, що максимальне значення питомої електричної потужності  $S^2\sigma \approx 46$  мкВт/К<sup>2</sup>см має конденсат товщиною  $d = 108$  нм.

Робота виконана згідно наукових проєктів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536), та МОН України (Державний реєстраційний номер 0113U000185).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Шперун В. М., Фреїк Д. М., Запхляк Р. І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. — Івано-Франківськ: «Плай», 2000. — 202 с.
2. Agrawal G. P., Dutta N. K. Semiconductor Lasers. — New York: Van Nostrand Reinhold, 1993. — 547 p.
3. Nimtz G., Schlicht B. Narrow-gap lead salts. In: Narrow-gap semiconductors // Springer Tracts in Modern Physics. — 1983. — Vol. 98. — P. 1—117.
4. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединенный  $A^4B^6$ . — М.: «Наука», 1975. — 195 с.
5. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. — К: Наукова думка, 1979. — 676 с.
6. Chatterjee S., Pal U. Low-cost solar selective absorbers from Indian galena // J. Opt. Eng. — 1993. — Vol. 32, No. 7. — P. 2923—2929.
7. Chaudhuri T. K. A solar thermophotovoltaic converter using Pbs photovoltaic cells // Int. J. Energy Res. — 1992. — Vol. 16, No. 6. — P. 481—487.
8. Dughaiish J. H. Lead telluride as a thermoelectric

material for thermoelectric power generation // Physica B. — 2002. — No. 322. — P. 205—212.

9. Wood C. Materials for thermoelectric energy conversion // Rep. Prog. Phys. — 1988. — Vol. 51, No. 4. — P. 459—468.
10. Водопьянов В. Н., Бахтинов А. П., Слынько Е. И., Лашкарев Г. В., Радченко В. М., Литвин П. М., Литвин О. С. Самоорганизация трехмерных наноблагований теллурида свинца в условиях, близких к термодинамическому равновесию // Письма в ЖТФ. — 2005. — Т. 31, № 16. — С. 88—94.
11. Зимин С. П., Горлачев Е. С. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография. — Ярославль: ЯрГУ, 2011. — 232 с.
12. Фреїк Д. М., Салій Я. П., Ліщинський І. М., Бачук В. В., Стефанів Н. Я. Еволюція процесів росту парофазних наноструктур телуриду свинцю // Журнал Нано- та Електронної Фізики. — 2012. — Т. 4, № 2. — С. 02012-1—02012-5.
13. Салій Я. П., Бачук В. В., Фреїк Д. М., Ліщинський І. М. Моделі топології поверхні і кінетика процесу росту нанокристалічних структур PbTe на сколах слюди-мусковіт // ФХТТ. — 2012. — Т. 13, № 2. — С. 379—383.
14. Волков С. В., Ковальчук Є. П., Огенко В. М., Решетняк О. В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. — Київ: Наукова думка, 2008. — 423 с.
15. Ostwald W. «Uber die Vermeintliche isometric das raten undgelben Quecksilberxyds und die oberflachenspannung fester Korper» // Js. Physics Chemistry. — 1900. — Vol. 34. — P. 495—503.
16. Лифшиц И. М., Слѣзов В. В. О кинетике дифузного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ. — 1958. — Т. 35, № 2. — С. 479—492.
17. Wagner C. Theorie der Alterung von Niderschlagen durch Umlösen (Ostwald Reifung) // Zs. Electrochem. — 1961. — B. 65, M. 7/8. — P. 581—591.
18. Венгреневич Р. Д., Іванський Б. В., Москалюк А. В. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера // ФХТТ. — 2009. — Т. 10, № 1. — С. 19—30.

## LITERATURA

1. Shperun V. M., Freik D. M., Zapuhlyak R. I. Termoelektrika teluridu svincyu ta jogo analogiv. — Ivano-Frankivsk: «Plaj», 2000. — 202 p.

2. Agrawal G. P., Dutta N. K. *Semiconductor Lasers*. — New York: Van Nostrand Reinhold, 1993. — 547 p.
3. Nimtz G., Schlicht B. *Narrow-gap lead salts*. In: *Narrow-gap semiconductors // Springer Tracts in Modern Physics*. — 1983. — Vol. 98. — P. 1—117.
4. Abrikosov N. H., Shelimova L. E. *Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij A<sup>4</sup>V<sup>6</sup>*. — M.: «Nauka», 1975. — 195 p.
5. Anatyshuk L. I. *Termoelementy i termoelektricheskie ustrojstva. Spravochnik*. — K: Naukova dumka, 1979. — 676 p.
6. Chatterjee S., Pal U. *Low-cost solar selective absorbers from Indian galena // J. Opt. Eng.* — 1993. — Vol. 32, No. 7. — P. 2923—1929.
7. Chaudhuri T. K. *A solar thermophotovoltaic converter using Pbs photovoltaic cells // Int. J. Energy Res.* — 1992. — Vol. 16, No. 6. — P. 481—487.
8. Dughaish J. H. *Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // Physica B*. — 2002. — No. 322. — P. 205—212.
9. Wood C. *Materials for thermoelectric energy conversion // Rep. Prog. Phys.* — 1988. — Vol. 51, No. 4. — P. 459—468.
10. Vodopyanov V. N., Bahtinov A. P., Slynko E. I., Lashkarev G. V., Radchenko V. M., Litvin P. M., Litvin O. S. *Samoorganizaciya trehmernih nanoobrazovaniy tellurida svinca v usloviyah, blizkih k termodinamicheskomu ravnovesiyu // Pisma v ZhTF*. — 2005. — Vol. 31, No. 16. — P. 88—94.
11. Zimin. S. P., Gorlachev E. S. *Nanostrukturirovanye halkogenidy svinca: monografiya*. — Yaroslavl: YarGU, 2011. — 232 p.
12. Freik D. M., Salij Ya. P., Lischinskij I. M., Bachuk V. V., Stefaniv N. Ya. *Evoluciya procesiv rostu parofaznih nanostruktur teluridu svinicyu // Zhurnal Nano- ta Elektronnoi Fiziki*. — 2012. — Vol. 4, No. 2. — P. 02012—1—02012—5.
13. Salij Ya. P., Bachuk V. V., Freik D. M., Lischinskij I. M. *Modeli topologii poverhni i kinetika procesu rostu nanokristalichnih struktur PbTe na skolah slyudi-muskovit // FHTT*. — 2012. — Vol. 13, No 2. — P. 379—383.
14. Volkov S. V., Kovalchuk Є. P., Ogenko V. M., Reshetnyak O. V. *Nanohimiya, nanosistemi, nanomateriali*. — Kiiiv: Naukova dumka, 2008. — 423 p.
15. Ostwald W. «*Über die Vermeintliche isometric das raten undgelben Quecksilberxyds und die oberflachenspannungfesterKorper*» // *Js. Physics Chemistry*. — 1900. — Vol. 34. — P. 495—503.
16. Lifshic I. M., Slezov V. V. *O kinetike difuznogo raspada peresyschenyh tverdih rastvorov // ZhETF*. — 1958. — Vol. 35, No. 2. — P. 479—492.
17. Wagner C. *Theorie der Alterung von Niderschlagen durch Umlösen (Ostwald Reifung)*. // *Zs. Electrochem*. — 1961. — B. 65, M. 7/8. — P. 581—591.
18. Vengrenovich R. D., Ivanskij B. V., Moskalyuk A. V. *Do teorii Lifshica-Slozova-Vagnera // FHTT*. — 2009. — Vol. 10, No. 1. — P. 19—30.