Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДЗУМЕДЗЕЙ РОМАН ОЛЕКСІЙОВИЧ

УДК 537.241[538.975+621.762.4]:546.81+546.24

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗСІЮВАННЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ У ТОНКИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКАХ ТА ПРЕСОВАНИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДІВ СВИНЦЮ ТА 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
_____Р.О. Дзумедзей

Науковий керівник:
Никируй Любомир Іванович
кандидат фізико-математичних наук, професор

Івано-Франківськ – 2019

АНОТАЦІЯ

Дзумедзей Р.О. Розсіювання носіїв заряду у тонких полікристалічних плівках та пресованих матеріалах на основі телуридів свинцю та олова. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2019.

Технологічні особливості осадження тонких плівок чи формування об'ємних матеріалів методом пресування порошку сприяють спрямованому утворенню численних меж зерен та розвинутої поверхні, які сприяють ефективному розсіюванню носіїв заряду та фононів, що спричинює, у свою чергу високі значення термоелектричних параметрів.

На основі комплексу теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень зроблено аналіз транспорту носіїв заряду у бінарних об'ємних матеріалах (PbTe, SnTe), отриманих методом пресування порошку та тонких плівках, осаджених вакуумними методами, а також при легуванні цих сполук (PbTe:Bi(Sb)) чи формуванні твердих розчинів на їх основі (PbSnTe, PbTeSe). Із використанням варіаційного принципу визначено внески окремих механізмів розсіювання носіїв струму у кінетичні явища, окремо виділено вплив поверхневих ефектів та меж зерен.

Встановлено, що для об'ємних матеріалів (PbTe, PbTe:Bi(Sb)), найбільший внесок у сумарне розсіювання вносять розсіювання на домішці та оптичних фононах. Застосовність варіаційного принципу перевірили на розрахунку важливої енергетичної характеристики – ефективної маси. Добре узгодження теоретичних та експериментальних значень для її температурних і концентраційних залежностей вказує як на правильність вибору моделі, так і на коректність розрахункових підходів.

Матеріали отримані методом пресування порошку відзначались високою густиною та низькою пористістю. Для зразків, пресованих під тиском 2 ГПа та

відпалених при 230°С, залежно від технологічних умов, величина ρ, визначена методом гідростатичного зважування (методом Архімеда), становить ρ_A = (8,15-8,20) г/см^3. При параметрі елементарної комірки а = 6,456 А рентгенівська густина складає ρ_P = 8,268 г/см^3. Таким чином, відносна густина пресованих зразків становить не менше 98,57 %. Відносно високі тиски пресування забезпечують отримання однорідного по висоті зразка. Висока щільність та відсутність значної пористості пресованих зразків найімовірніше є причиною того, що відпал на повітрі не призводить до значного окиснення всього об'єму зразка, при якому спостерігалась би деградація термоелектричних властивостей.

Для визначення впливу кисню на параметри пресованого матеріалу проводились додаткові дослідження. Зразки PbTe пресовані з порошку, що відпалювався на повітрі при температурі 200^{o}С впродовж 5 год демонстрували відмінні властивості, що може бути свідченням незавершеності дифузійних процесів за такої температури та часу відпалу. Підвищення температури відпалу порошку до 350^{o}С (час – 2 год, також в процесі нагріву і охолодження порошок знаходився у печі) значно зменшує його питому електропровідність, без зміни якісної залежності σ(Т) у порівнянні з пресованими зразками PbTe отриманого з не відпаленого порошку. Коефіцієнт термо–ЕРС, при цьому, майже не змінився (у порівнянні з зразком із не відпаленого порошку). Рентгенографічно оксидних фаз на відпалених порошках не виявлено, а параметр елементарної комірки після відпалу дещо зменшився: для невідпаленого порошку PbTe – 6,45866(14) Å, а відпаленого на повітрі при 350^{o}С (3год) – 6,45815(15) Å. Отже, відпал порошків для пресування на повітрі, з одного боку, призводить до зменшення їх питомої електропровідності, а з іншого, до збільшення концентрації носіїв. Зменшення провідності є закономірним і зумовлено, найвірогідніше, зменшенням рухливості, через наявність потенціальних бар'єрів на границях кристалітів. Ріст концентрації носіїв добре інтерпретується в рамках моделі дефектної підсистеми кристалів PbTe:O.

Для розглянутих матеріалів максимум ZT досягається при температурах близьких до 800 К і складає: 0,7 для PbTe:Bi (вміст домішки 1 ат. %), 0,9 для PbTe:Sb (вміст домішки 1 ат. %) та $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$, 1,5 для $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$, що на сьогоднішній день є припустимими значеннями.

Тонкі плівки PbTe:Bi(Sb) отримували з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі наперед синтезованої сполуки із вмістом домішки 1 ат.% на підкладки із ситалу та свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. Тонкоплівковіструктури станум телуриду отримували у вакуумі із парової фази на свіжих сколах(0001) слюди-мусковіту. Тонкоплівкові структури отримували за різних технологічних умов, змінюючи температуру випарника і підкладки та час осадження.

Із аналізу АСМ зображень встановлено, що для систем PbTe:Bi(Sb)/слюда зародження наноструктур реалізується за механізмом Фольмера-Вебера, для систем PbTe:Bi(Sb)/ситал зародження наноструктур реалізується за механізмом Странскі-Крастанова, для систем SnTe/слюда механізм росту змінюється від Ван-дер-Мерве до механізму Фольмера-Вебера. Вказано на домінування розсіювання на міжзеренних межах для усіх досліджуваних зразків. Визначено діапазони товщин тонких плівок при яких вплив поверхневого розсіювання є суттєвим. Так, для плівок, осаджених на ситалі, воно буде переважати внески, притаманні об'ємним матеріалам до товщин близько 1 мкм. Вибір у якості матеріалу підкладки слюди-мусковіт дозволяє керувати такими процесами (поверхневим розсіюванням) уже до вдвічі більших товщин ~ 2 мкм.

Ключові слова:плюмбум телурид, станум телурид, легування, тверді розчини, тонкі плівки, механізми розсіювання носіїв заряду, термоелектричні властивості.

SUMMARY

Dzumedzey R.O. Scattering of charge carriers in polycrystalline thin films and pressed materials based on lead and tin tellurides. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of physical and mathematical sciences in specialty 01.04.18 - Physics and chemistry of a surface. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

The technological features for the thin films deposition or for the formation of bulk materials by method of pressing of the powder contribute to the directional formation of numerous grain boundaries and the active surface, which contribute to the effective scattering of charge carriers and phonons, which in turn leads to high values of thermoelectric parameters.

Based on a set of theoretical calculations and experimental studies the analysis of the transport of charge carriers in binary bulk materials (PbTe, SnTe), as well as in the doping of these compounds (PbTe:Bi(Sb)) or at the formation of solid solutions based on them (PbSnTe, PbTeSe) obtained by the method of powder pressing or thin films deposition by vacuum methods for above materials were made. Using the calculation on the base of variational principle, the contributions of separate scattering mechanisms of charge carrier to kinetic phenomena were determined, and the surface effects and grain boundaries influence were highlighted severally.

For bulk materials (PbTe, PbTe: Bi(Sb)) is found the largest contribution in the total scattering made the scattering by impurities and optical phonons. The applicability of the variational principle was tested on the basis of an important energy characteristic – the effective mass. The good agreement of theoretical and experimental values for its temperature and concentration dependences indicates both the correct choice of the model and the correctness of the computational approaches.

The materials obtained by the powder pressing method were characterized by high density and low porosity. For samples pressed under 2 GPa and annealed at 230°C, depending on the process conditions, the value of density ρ determined by the hydrostattic weighing method (Archimedes method) is ρ_A = (8,15-8,20) g / cm^3. The X-ray density for the unit cell parameter a = 6.456 Å show the density $\rho_{X\text{-}ray}$ = 8.268 g / cm^3. Thus, the relative density for the pressed samples is at least 98.57%. The relatively high compression pressures ensure that the sample is uniform in its height. The high density and absence of significant porosity of the extruded specimens is likely to cause that the

annealing in the air not to significantly oxidize in the deep of the bulk of specimen, which would result as degradation of thermoelectric properties.

Additional studies were conducted to determine the effect of oxygen on the pressed material parameters. PbTe specimens pressed after annealed powder in air at 200°C for 5 h demonstrated excellent properties, which may be evidence of incompleteness of diffusion processes at such annealing temperature and time. Increasing the annealing temperature of the powder to 350°C (time – 2 hour, also in the process of heating and cooling the powder was in the furnace) significantly reduces its specific electrical conductivity, without changing the qualitative dependence of σ(T) in comparison with the pressed PbTe samples obtained from non-annealed powder. The coefficient of thermo-EMF, however, remained almost unchanged (compared to the sample of non-annealing powder). The oxide phases were not detected by X-ray analysis on the annealed powders, and the unit cell parameter after annealing decreased slightly: for non-annealing PbTe powder – 6.45866 (14) Å, and for annealed in air at 350°C (3 h) – 6.45815 (15) Å. Thus, the annealing of the powders for pressing in the air, on the one hand, leads to decrease of electrical conductivity and, on the other side, to an increase in the carrier concentration. The decrease in conductivity is clear and is likely to result in decrease in mobility due to the presence of potential barriers at the crystallite boundaries. The increase in carrier concentration is well interpreted within the model of the defective subsystem of the crystal phases PbTe:O.

For the considered materials, the maximum ZT is reached at temperatures close to 800 K and is: 0.7 for PbTe:Bi (impurity content is 1 at.%), 0.9 for both PbTe:Sb (impurity content is 1 at.%) and $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$, and 1.5 for $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$, which are acceptable values today.

PbTe:Bi(Sb) thin films were obtained from the vapor phase by the method of open evaporation in vacuum of pre-synthesized compound with an impurity content of 1 at.% on sital and fresh chipped (0001) mica-muscovite substrates. The thin-film structures of the tin telluride were obtained in vacuum from the vapor phase on fresh chips (0001) of muscovite mica substrate. Thin-film structures were obtained under

various technological conditions, changing the temperature of the evaporator and the substrate and the timeof deposition.

The analysis of AFM images revealed that for PbTe:Bi(Sb) / mica nanostructures, it is realized by the Volmer-Weber mechanism of growth, for PbTe:Bi(Sb) the nanostructure nucleus is realized by the Stransky-Krustanov mechanism, for SnTe / mica systems the growth mechanisms changes from Van der Merwe to the Volmer-Weber. The dominance of scattering at the inter-granular boundaries is indicated for all testedsamples. The thickness ranges of thin films at which the effect of surface scattering is significant are determined. Thus, for films deposited on ceramic substrate, it will outweigh the contributions inherent in bulk materials up to about 1 μm of the thickness. Selection of the mica-muscovite substrate material allows controlling such processes (surface scattering) up to twice the thickness of ~ 2μm.

Keywords: Lead Telluride, Tin Telluride, doping, solid solutions, thin films, charge carrier scattering, thermoelectric properties.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Фреїк Д. М., Никируй Л. І., **Дзумедзей Р. О.**, Зуб. О.Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:Tl. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2010. Т. 11, № 1. С. 62-67.

2. **Дзумедзей Р. О.** Механізми розсіювання у легованих вісмутом кристалах плюмбум телуриду PbTe:Bi. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 1. С. 69-72.

3. **Дзумедзей Р. О.** Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 2. С 311-316.

4. **Дзумедзей Р. О.,** Никируй Л. І., Бандура Ю. В., Гевак Т. П. Теплопровідність легованих кристалів PbTe:Bi(Sb). Теоретичні основи та розрахунок. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 4. С 882-887.

5. **Дзумедзей Р. О.,** Горічок І. В., Никируй Л. І., Галущак М. О. Термоелектричні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 369-373.

6. **Дзумедзей Р. О.**, Никируй Л. І., Возняк О. М., Гевак Т. П. Термоелектричні властивості твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С. 600-603.

7. **Дзумедзей Р. О.,** Никируй Л. І., Борик В. В., Бандура Ю. В., Гевак Т. П. Термоелектрична ефективність твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$ у широкому температурному інтервалі 300-800 К. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. Т. 15, № 1. С. 54-57.

8. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Горічок І. В., **Дзумедзей Р. О.,** Криницький О. С., Люба Т. С. Механізми розсіювання носіїв заряду у термоелектричному PbTe:Sb. *Український фізичний журнал.* 2014. Т. 59, № 7. С. 706-711.

9. **Дзумедзей Р. О.,** Никируй Л. І., Гевак Т. П., Бандура Ю. В. Термоелектричні властивості плюмбуму телуриду легованого сріблом PbTe:Ag. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. Т. 15, № 2. С. 294-296.

10. Фреїк Д. М., Рувінський М. А., Костюк О. Б., **Дзумедзей Р. О.** Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі плюмбум телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 2. С. 284-288.

11. Галущак М. О.,Горічок І. В., Семко Т. О., Мудрий С. І., Оптасюк С. О., **Дзумедзей Р. О.** Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 2. С. 211-214.

12. Горічок І. В., Ліщинський І. М., Мудрий С. І., Оберемок О. С., Семко Т. О., Хацевич І. М., Матківський О. М., Матеїк Г. Д., **Дзумедзей Р. О.** Технологічні аспекти отримання термоелектричного PbTe. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.* 2017. Т. 14, № 3. С. 53-64.

13. Горічок І. В.,Галущак М. О., Семко Т. О., Матківський О. М., **Дзумедзей Р. О.** Електротехнічна модель провідності плюмбум телуриду,

отриманого методом пресування порошку.*Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 2. С. 147-150.

14. Прокопів В. В., Горічок І. В., Семко Т. О., Матківський О. М., **Дзумедзей Р. О.,** Матеїк Г. Д., Коневич О. Механізми теплопровідності у пресованих термоелектричних матеріалах на основі сполук A4B6. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 3. С. 230-233.

15. Nykyruy L. I., Voznyak O. M., Yavorskiy Y. S., Shenderovskiy V. A., **Dzumedzey R. O.**, Kostyuk O. B., Zapukhlyak R. I. Influence of the behavior of charge carriers on the thermoelectric properties of PbTe:Bi thin films. *Journal of Thermoelectricity*. 2018.№ 3. P. 15-29.

16. Прокопів В. В., Горічок І. В., Семко Т. О., **Дзумедзей Р. О.,** Матеїк Г. Д., Хшановська О. І. Термодинамічний аналіз дефектної підсистеми кристалів плюмбум телуриду з домішкою оксисену. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 1. С. 40-45.

17. **Дзумедзей Р. О.** Розсіювання носіїв заряду в тонких плівках PbTe:Bi. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2019. Т. 20, № 2. С. 171-174.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

18. Пат. на винахід 50087 Україна. Спосіб отримання термоелектричного матеріалу p-PbTe. Опубл. 25.05.10.

19. Пат. на винахід 50333. Україна. Спосіб отримання термоелектричного твердого розчину p-PbSnTe. Опубл. 25.02.11.

20. Никируй Л. І., Дзундза Б. С., Кланічка Ю. В., **Дзумедзей Р. О.** Механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах і тонких плівках халькогенідів свинцю. *IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-4:* матеріали конф. (Запоріжжя, 15-19 вересня 2009). Запоріжжя, 2009. С. 192-193.

21. Никируй Л. И., Дзундза Б. С., Кланичка Ю. В., **Дзумедзей Р. О**. Механизмырассеяния носите лей заряда в кристаллах и тонких слояххалькогенидовсвинца. *Актуальне проблемыфизики твердого тела ФТТ-2009 :*материалыконф. (Минск, 20-23 октября 2009). Минск, 2009. С. 147.

22. Никируй Л. І., Чобанюк В. М., Галущак М. О., **Дзумедзей Р. О.** Тверді розчини на основі сполук IV-VI у пристроях ІЧ-техніки. *4-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4):* матеріали конф. (Одеса, 28 червня – 2 липня 2010). Одеса, 2010. С. 156.

23. Никируй Л. І., **Дзумедзей Р. О.**, Гевак Т. П., Котик М. В. Механізми розсіювання у легованих кристалах PbTe:Bi. *Чотирнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська Політехніка" з проблем електроніки*: матеріали конф. (Львів, 5–7 квітня 2011). Львів, 2011. С. 49.

24. Никируй Л. І., **Дзумедзей Р. О.**, Гевак Т. П. Механізми розсіювання носіїв струму у легованих кристалах PbTe:Ga (In, Te). *V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5)*: матеріали конф. (Ужгород, 9–15 жовтня 2011). Ужгород, 2011. С. 164.

25. Freik D. M., Nukuruy L. I., **Dzumedzey R. O.**, Chobanyuk V. M. Scattering mechanisms in PbTe:Bi. *7th International Conference New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation*: materials of conf. (Zakopane, June 28 – July 1 2011). Zakopane, 2011. P. 26.

26. Freik D. M., **Dzumedzey R. O.**, Mazur M. P., Lysyuk Yu. V., Kalytchuk I. V. Semiconductor Materialsfor p-Branches of Thermoelements which is Based on PbTe-SnTe Solid Solutions. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2013). Ivano-Frankivsk, 2013. P. 542.

27. **Dzumedzey R. O.**, Boryk V. V., Pavliuk M. F., Kal'ka O. Yu, Zapuhliak J. R. Calculation of Thermoelectric Parameters PbTe:Ag. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 11-16 May 2015).Ivano-Frankivsk, 2015. P. 317.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень…….. 13

Вступ……... 14

Розділ 1. Фізико-хімічні властивості напівпровідникових матеріалів систем PbTe і SnTe……... 20

1.1. Особливості фазових діаграм рівноваги, відхилення від стехіометрії, хімічний зв'язок і термодинамічні властивості PbTe……. 20

1.2. Вплив домішок Bi, Sb і Ag на властивості PbTe…….. 24

1.3. Особливості фазових діаграм рівноваги, відхилення від стехіометрії, хімічний зв'язок і термодинамічні властивості SnTe……. 29

1.4. Фізико-хімічні властивості твердих розчинів PbSnTe…… 31

1.5. Термоелектричні властивості і механізми розсіювання носіїв…….. 37

1.6. Вплив міжзеренних меж і кисню на властивості полікристалічних матеріалів A_4B_6……... 41

Розділ 2. Методи отримання та вимірювання кінетичнихпараметрів напівпровідникових матеріалів…… 43

2.1. Технологія синтезу матеріалів та пресування зразків……. 43

2.2. Одержання тонких плівок методом відкритого випаровування у вакуумі……. 45

2.3. Дослідження фазового складу……... 47

2.4. Вимірювання термоелектричних параметрів (термо-ЕРС, електропровідність, теплопровідність)…… 48

2.5. Методика вимірювань і розрахунку кінетичних параметрів тонкоплівкових конденсатів……. 51

2.6. Основи варіаційного принципу……. 54

2.7. Метод часу релаксації. Основні положення……. 56

Розділ 3. Кінетичні явища в об'ємних напівпровідниках на основі телуриду свинцю: бінарні та леговані матеріали…….. 58

3.1. Розрахунок механізмів розсіювання у бінарному PbTe…….. 58

3.2. Кінетичні параметри легованого вісмутом PbTe……. 60
3.3. Кінетичні параметри легованого сурмою PbTe…….. 68
3.4. Кінетичні параметри легованого сріблом PbTe……... 76
3.5. Особливості застосування варіаційного методу для розрахунку рухливості носіїв заряду у PbTe……... 78
Розділ 4. Поверхневі ефекти та кінетичні параметри пресованих термоелектричних матеріалів……... 80
4.1. Технологічні умови отримання пресованих зразків…… 80
4.2. Вплив кисню на кінетичні параметри пресованих матеріалів…… 84
4.3. Кінетичні параметри твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$…….. 91
4.4. Кінетичні параметри твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$…….. 95
4.5. Порівняння термоелектричних параметрів легованих матеріалів та твердих розчинів на основі PbTe…….. 100
Розділ 5. Транспорт носіїв заряду у тонких плівках на основі телуриду свинцю 104
5.1. Структура та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Sb…… 104
5.2. Структура та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Bi……. 112
5.3. Структура та властивості тонких плівок SnTe отриманих на свіжих сколах слюди-мусковіт…….. 119
5.4. Методика розрахунку рухливості носіїв заряду в тонких плівках……. 121
5.5. Результати розрахунку рухливості носіїв заряду в тонких плівках PbTe:Sb та PbTe:Bi……..... 123
5.5.1. Тонкі плівки PbTe:Sb……... 123
5.5.2. Тонкі плівки PbTe:Bi……... 127
Основні результати і висновки…… 131
Список використаних джерел……... 133
Додатки……... 146

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДВНЗ - державний вищий навчальний заклад;

ВУП –вакуумний універсальний пост;

ІЧ – інфрачервоний;

ОКР – область когерентного розсіювання;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп.

ВСТУП

Актуальність теми. В останні роки все більше зростає інтерес до пристроїв, які будуть не лише мініатюрними, але й автономними, тобто таких, для яких не потрібно часто замінювати джерела живлення. На перший план тут виходять термоелектричні перетворювачі енергії. Термоелектрика перспективна через врахування ряду важливих факторів. Насамперед, це безпосереднє отримання електричної енергії, використовуючи наявність різниці температур. При цьому не потрібні ніякі рухомі елементи, що робить її надійною та тривалою в експлуатації. З іншого боку, утворення термоелектричної енергії може супроводжуватися утилізацією відпрацьованого тепла, що сприяє покращенню екологічного чинника, зменшуючи викиди, які сприятимуть утворенню парникового ефекту.

Однак, мініатюризація електроніки ставить нові виклики для створення термоелектричних мікромодулів, що сприяє створенню ряду пристроїв: від мініатюрного медичного обладнання до сучасних електронних додатків, таких як сенсори, бездротові передавачі чи системи контролю. Значення виробленої потужності таких мікропристроїв знаходяться у межах від 100 нВт до 10 мВт, що є типовим діапазоном потужності, генерованої з поверхні людського тіла.

Найбільш ефективним матеріалом для такого застосування є телурид свинцю, який характеризується рядом унікальних характеристик: малою шириною забороненої зони, високим значенням діелектричної проникності, складною структурою енергетичних зон, тощо. Телурид свинцю, незважаючи на активні пошуки його альтернативних матеріалів на основі менш токсичних компонентів, залишається одним із кращих напівпровідникових матеріалів для створення ТЕГ, що працюють в області температур (450-800) К. Створення твердих розчинів на його основі сприяє плавному регулюванню ширини забороненої зони, а перехід до плівкових систем дозволяє додатковим регулюванням технологічних факторів осадження створювати тонкі плівки із заданою структурою поверхні. Актуальною науковою задачею є дослідження властивостей, пов’язані із поверхнею, які визначають основні властивості плівкового матеріалу. Для термоелектричного

застосування ставиться ряд особливих вимог: низька теплопровідність та високі значення електричної провідності. Ці властивості можна регулювати впливом на динаміку електронів та фононів. Якщо процеси розсіювання електронів для об'ємних матеріалів є достатньо добре вивченими, то при переході до плівкових вони потребують уточнення. Ще менш вивченими є процеси розсіювання фононів. Тому ефекти, пов'язані із внеском поверхні та розсіюванням на межах зерен чи включень додаткових фаз потребують детального вивчення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою частиною проектів ДФФД «Нові напівпровідникові матеріали на основі плюмбум телуриду для термоелектричних перетворювачів енергії» (держ. реєстраційний номер 0110U007675), МОНУ: «Розробка і оптимізація технології отримання масивних, тонкоплівкових та наноструктурованих матеріалів на основі сполук систем Pb-Bi(Sb)-Te» (держ. реєстраційний номер 0113U000185), «Отримання і властивості термоелектричних матеріалів на основі плюмбум телуриду з нановключеннями» (державний реєстраційний номер 0117U002407), проект молодих вчених МОНУ «Технологія тонкоплівкових термоелектричних мікромодулів на основі багатокомпонентних сполук з квантово-розмірними ефектами» (держ. реєстраційний номер 0119U100062), а також проекту «Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки» наукової програми НАТО «Наука заради миру та безпеки» (NATO SPS 984536, державний реєстраційний номер 0114U007021). Автор дисертаційної роботи брав участь у наведених проектах, як виконавець технологічних завдань, частини розрахунків та експериментальних досліджень термоелектричних параметрів.

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей динаміки носіїв заряду, що пов'язана із впливом поверхні та меж полікристалічних зерен і включень додаткових фаз на термоелектричні властивості тонких плівок і пресованих порошкових матеріалів на основі бінарних напівпровідників PbTe, SnTe, а також їх легуванням чи утворенням твердих розчинів із введенням

елементів V групи для отримання ефективних термоелектричних матеріалів із наперед заданими властивостями.

Для досягнення зазначеної мети були сформульовані та вирішені наступні **завдання:**

– синтез термоелектричних матеріалів на основі телуридів свинцю та олова твердих розчинів і легованих матеріалів на їх основі;

– осадження парофазних структур на основі синтезованих матеріалів методом відкритого випаровування у вакуумі;

– проведення комплексного дослідження фазового складу, структурного стану й залежності термоелектричних параметрів матеріалів від технологічних факторів отримання та хімічного складу;

– виконання теоретичних розрахунків щодо визначення домінуючих механізмів розсіювання носіїв заряду в наближенні часу релаксації та із застосуванням варіаційного принципу;

– визначення на основі теорії Фукса-Зондгеймера внеску поверхні при розрахунку рухливості тонких плівок багатокомпонентних матеріалів на основі сполук IV-VI;

– встановлення впливу розсіювання носіїв на межах зерен та фаз додаткових включень на температурні залежності термоелектричних параметрів досліджуваних матеріалів;

– визначення впливу окислення поверхні на зміну термоелектричних властивостей матеріалів системи PbSnTe.

Об’єкт дослідження: процеси перенесення носіїв заряду у тонких напівпровідникових плівках та пресованих полікристалічних зразках із врахуванням впливу поверхні і меж зерен та їх вплив на термоелектричні параметри.

Предмет дослідження: вплив динаміки носіїв заряду на зміни термоелектричних властивостей тонкоплівкових та пресованих об’ємних термоелектричних матеріалів на основі телуридів свинцю та олова.

Методи дослідження: фазовий склад і параметр елементарної комірки синтезованих злитків визначали Х-дифракційними методами. Структуру плівок

досліджували методами атомно-силової мікроскопії (Nanoscope III a Dimention 3000), розміри зерен визначали на мікротвердомірі NEXUS A412. Зразки для досліджень поверхневих ефектів у пресованих матеріалах отримували методом пресування порошку на програмованому пресі Carver 25 AutoPellet. Тонкі плівки отримували методом осадження з парової фази у відкритому вакуумі. Коефіцієнт термо-ЕРС визначали у постійних магнітних полях. Електропровідність визначали вимірюванням спаду напруги на зразку при проходженні крізь нього змінного струму. Для визначення коефіцієнта теплопровідності пресованих зразків використовували метод радіального теплового потоку. Комп'ютерне моделювання і обробку результатів експериментів проводили в середовищі Maple, Excel, Gwyddion, HardworX.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

1. Вперше виконано розділення внесків окремих механізмів розсіювання носіїв заряду у кінетичні явища об'ємних матеріалів й тонких плівок твердих розчинів та легованих матеріалів на основі телуридів свинцю та олова.

2. Вперше досліджено внесок у транспортні явища механізмів розсіювання носіїв, пов'язаних із поверхнею (теорія Фукса і Зондгеймера) та із межами зерен (теорія Мейядеса та Шацкиса) для серії легованих плівок PbTe:Bi, осаджених на кристалічні підкладки (0001) слюди-мусковіт та керамічні підкладки ситалу. Показано, що для легованих плівок типу PbTe:Bi домінуючими є ефекти, пов'язані із розсіюванням на межах зерен. Поверхневі ж ефекти стають суттєвими лише для достатньо тонких плівок, коли товщина плівки співмірна із довжиною вільного пробігу носіїв заряду.

3. Показано, що легування зумовлює підвищення основних термоелектричних характеристик матеріалу за рахунок зменшення теплопровідності через посилення розсіювання довгохвильових фононів на неоднорідностях структури. Визначено параметр розсіювання r та встановлено температурні межі домінування різних механізмів розсіювання носіїв заряду. Виконано порівняльну характеристику кінетичних параметрів легованого різними домішками PbTe та твердих розчинів на його основі.

4. Встановлено технологічні умови одержання зразків методом холодного пресування, які забезпечують стабілізацію термоелектричних параметрів. Отримані значення безрозмірної термоелектричної добротності 0,7 – 1,5 відповідають вимогам до практичного застосування таких матеріалів у якості термоелектричних генераторів енергії.

5. Встановлено, що при відпалі порошку PbTe на повітрі атоми оксигену активно дифундуючи вглиб матеріалу підвищують концентрацію дірок. Аналіз дефектної підсистеми поверхневого шару PbTe:O свідчить про утворення дефектного комплексу V_{Pb}-O_{Te}, розрахунок енергії утворення якого дає підстави вважати, що концентрації даних дефектів можуть бути співмірними з концентраціями інших домінуючих точкових дефектів. А температурні залежності концентрації носіїв пояснено в рамках моделі, яка враховує локалізацію атомів оксигену у міжвузлових позиціях або у аніонних вузлах.

Практичне значення роботи полягає у встановленні технологічних факторів (температурні режими синтезу, розміри фракцій матеріалів, тиск пресування, а також температура і час відпалу), що забезпечують отримання методом пресування порошку зразків на основі бездомішкових і легованих матеріалів та твердих розчинів на основі PbTe і SnTe із заданими термоелектричними властивостями. Визначено оптимальні умови одержання (температури осадження і нагрівника, тип підкладки, склад вихідного матеріалу, час осадження) парофазних структур методом відкритого випаровування у вакуумі для створення тонкоплівкових термоелектричних мікромодулів. Для легованих сурмою та вісмутом плюмбум телуриду (вміст домішки 1 ат.%), а також твердих розчинів $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$ та $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$ досягнуто значень безрозмірної термоелектричної добротності 0,9, 0,7, 0,9 та 1,5 відповідно, що за вибраних технологічних методів отримання, забезпечує можливість створення на їх основі n- і p-віток термоелектричних модулів з низькою собівартістю.

Особистий внесок здобувача. В усіх наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертант особисто брав участь у виборі об'єктів дослідження,

постановці завдань, виконанні розрахунків, їх обговоренні, а також у кінцевому аналізі та інтерпретації одержаних результатів.

Автором було здійснено синтез термоелектричних матеріалів [112, 113, 130], виготовлення об'ємних та тонкоплівкових дослідних зразків [147, 152, 155, 165, 166], досліджено їх фізико-хімічні властивості [119, 123, 137, 138, 156, 157], проведено теоретичні розрахунки параметрів переносу заряду та термоелектричних параметрів в матеріалах на основі PbTe [111, 112, 113, 127,131, 166].

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційного дослідження доповідалися і обговорювалися на: 4 Міжнародна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемі технології» (Одеса, Україна 2010); XIV, XV International Conference on Physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013, 2015); 7th Int. Conference «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation» (Zakopane, Poland, 2011); IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Запоріжжя, Україна, 2009); Актуальне проблемы физики твердого тела (Минск, Белоруссия, 2009); Чотирнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська Політехніка" з проблем електроніки (Львів, Україна, 2011); V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Ужгород, Україна, 2011.

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 27 публікаціях, у тому числі 17 статтях, опублікованих у фахових наукових журналах (з них три – одноосібні), 7 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus чи Web of Science, 8 матеріалах міжнародних конференцій та двох патентах на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 149 сторінках, містить 77 рисунків, 33 таблиці. Бібліографічний список включає 166 літературних джерел.

РОЗДІЛ 1
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМ PbTe і SnTe

Зроблено огляд робіт, присвячених вивченню особливостей фазових діаграм бінарних систем Pb-Te, Sn-Te та області гомогенності PbTe і SnTe, а також систем типу Pb-Bi-Te, Pb-Sb-Te таPb-Sn-Te. Розглянуто термоелектричні властивості матеріалів на основі сполук IV-VI. Наведено аналіз літературних даних, які стосуються впливу технологічних факторів отримання на структуру і властивості об'ємних матеріалів, отриманих методом пресування порошків, а також тонких плівок на основі плюмбум та станум телуриду.

На основі узагальнення літературних результатів із теоретичних і експериментальних досліджень сформульовано основні завдання дисертаційної роботи.

1.1. Особливості фазових діаграм рівноваги, відхилення від стехіометрії, хімічний зв'язок і термодинамічні властивості PbTe

Плюмбум телурид належить до напівпровідникових матеріалів IV-VI, що характеризуються незначним відхиленням ($\sim 10^{-2}$ ат. %) від стехіометричного складу, яке сприяє наявності електрично активних дефектів [1]. На рис. 1.1. представлена діаграма рівноваги подвійної системи Pb-Te. Із діаграми помітно наявність сполуки PbTe із температурою плавлення 1190 К [2-5]. Слід зауважити, що максимум лінії ліквідуса зміщений вбік надлишку телуру відносно стехіометричного складу і присутній при 50,002 ат. % Te. Евтектика між плюмбум телуридом і телуром утворюється при 85,5 % атомного вмісту Te і має температуру плавлення 678 К. Евтектика з боку плюмбуму утворюється при 0,08-0,16 % атомного вмісту Te.

У роботах [5-8] досліджувались області гомогенності (рис. 1.2) для систем Pb-X (X – Te, Se, S). Область гомогенності характеризується ступенем відхилення від стехіометрії. Склад який підпорядковується закону кратних відношень називають стехіометричним (A_nB_m, де n та m – прості цілі числа).

Відхилення від стехіометрії Δ визначають за допомогою виразу [7]:

$$\Delta = \frac{m+\delta}{n} - \frac{m}{n} = \frac{\delta}{n}.$$

тобто, як різницю між відношеннями кількості неметалічних атомів B до кількості металічних атомів A в реальному $A_nB_{m+\delta}$ і стехіометричному A_nB_m кристалах.

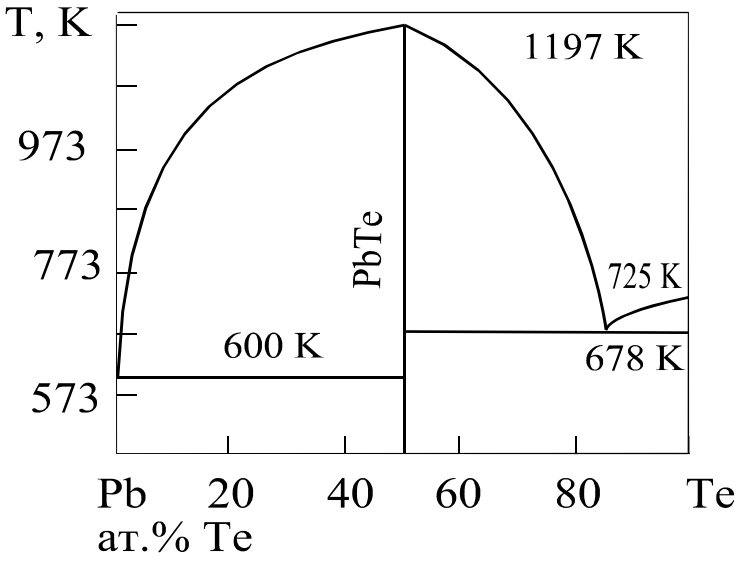


Рис. 1.1. Діаграма рівноваги системи Pb-Te [6].

Згідно [9, 10] лінія солідуса в наслідок неконтрольованих похибок, може відрізнятись при її одержані різними методами. Експериментальні методики по визначенню меж області гомогенності проводяться на зразках охолоджених до кімнатної температури. Під час використання високотемпературних електрофізичних досліджень для більш точного визначення лінії солідусу існує інша проблема, а саме необхідність цілого ряду високотемпературних значень характеристичних параметрів напівпровідників точних значень яких немає. Також використання для досліджень зразків з можливим ступенем відхилення від гомогенності вносять похибки до вивчення цього питання.

В роботі [9] присвяченій вивченню результатів досліджень лінії солідуса плюмубум телуриду автори підсумовують, що ймовірно всі відомі дослідження області гомогенності кристалів IV–VI було виконано на негомогенних кристалах. Автори роботи [11] піднімають питання про саме існування

стабільних гомогенних кристалів, дане питання, як зазначають автори, поки відкрите.

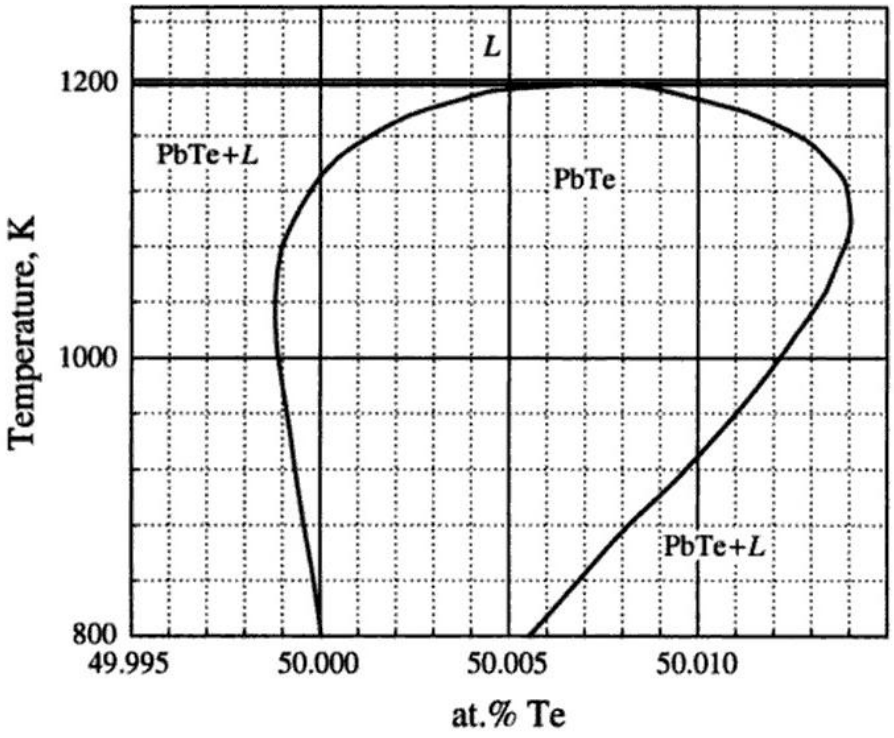


Рис. 1.2. Область гомогенності PbTe [5].

В роботах [11-13] плюмбум телурид характеризують як напівпровідник із змішаним йонно-ковалентним зв'язком. Як відомо [14-21] в PbTe присутні температурні і концентраційні залежності механізмів розсіювання носіїв заряду. В PbTe домінуючими механізмами розсіювання є полярне розсіювання поряд з акустичним за концентрацій носіїв 10^{24}–10^{25} м$^{-3}$ [17], що відповідає кристалам з ковалентним типом зв’язку. Згідно [12-13] в кристалах з йонним типом зв'язку домінуючим механізмом розсіювання є розсіювання на оптичних фононах. З іншого боку такі характеристики, як: відповідність сталої гратки йонним радіусам; структура PbTe типу NaCl; висока статична діелектрична проникність – свідчать на користь йонного типу зв'язку. Слід зауважити, що аналіз явищ переносу не завжди дає однозначну відповідь стосовно типу хімічного зв’язку. В роботі [22] автори припускають, що внесок йонної складової зв’язку складає близько 20%.

Основні фізико-хімічні властивості кристалів плюмбум телуриду

представлені в табл. 1.1, розглянуто у роботах [1,6, 17,21-27].

Таблиця 1.1

Основні фізико-хімічні властивості PbTe [6, 21].

Параметр	Числове значення
Стала гратки a, 10^{-10} м	6,452
Густина ρ, 10^3 кг/м^3	8,16
Коефіцієнт термічного розширення α, 10^{-6} К$^{-1}$	19,8
Температура плавлення $T_{пл}$, К	1196,9±10,5
Питома теплоємність C_{P298}, Дж/моль·К	50,62±0,29
Енергія атомізації D_0, 10^3 Дж/моль·К	439,1
Температура Дебая T_θ, К	125
Теплота утворення $\Delta H^0_{f\,298}$, 10^3 Дж/моль	–68,51±0,59
Вільна енергія утворення ΔG, 10^3 Дж/моль	-67,239
Ентропія утворення ΔS^0_{f298}, 10^3Дж/моль·К	-4,6
Енергія дисоціації D_0(0 K), 10^3 Дж/моль	455,351±7,1
Ширина забороненої зони E_g, еВ	0,32
ΔE/ΔT, 10^{-4} еВ/К (77–300 К)	4
Власна концентрація вільних носіїв заряду n,см$^{-3}$ (300К)	$1{,}6\cdot10^{16}$
Ефективна маса носіїв заряду m^*(0 K), в одиницях m_0	
– поздовжня компонента (p) $m^*_{p\parallel}$	0,022±0,003
– поперечна компонента (p) $m^*_{p\perp}$	0,31±0,05
– поздовжня компонента (n) $m^*_{n\parallel}$	0,24±0,003
– поперечна компонента (n) $m^*_{n\perp}$	0,24±0,05
Діелектрична проникність (статична)ε_0	400
Показник заломлення n	5,35 ($\lambda = 3\cdot10^{-6}$ м)

Холлівська рухливість	μ, $м^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$	25 (p) (4.2 K) 2,16 (p) (77 K) 840 (p) (300 K) 80 (n) (4.2 K) 3,16 (n) (77 K) 0,173 (n) (300 K)

Примітка: * – легкі дірки; ** – важкі дірки.

Плюмбум телурид є прямозонним напівпровідником в якому екстремуми зон розташовані на краю зони Бріллюена в напрямку (111) [1, 21, 28, 29]. Поверхні сталої енергії описуться, як еліпсоїди обертання (чотири для кожної зони) для яких характерна ефективна маса із двома складовими (поздовжня та поперечна). Слід відмітити, що відношення поздовжньої і поперечної складових ефективної маси в кристалах з електронною та дірковою провідністю різні (кількісно відношення більше в кристалах з дірковою провідністю). Валентна зона характеризується наявністю підзони легких та важких дірок. Підзона важких дірок проявляється в кристалах з дірковою провідністю при температурах $T \geq 400\,К$. Явища такі як: концентраційні і температурні залежності термо-ЕРС і холлівської рухливості; явний ріст сталої Холла при вищих температурах; наявну різницю між оптичною та термічною шириною забороненої зони – пояснюють опираючись на модель двох валентних зон.

1.2. Вплив домішок Bi, Sb і Ag на властивості PbTe

Bi, Sb. Домішки V групи періодичної таблиціздатніпроявляти амфотерні властивості, що підтверджено дослідженнями [30, 31], в залежності від технологічних умов одержання зразків (температури відпалу та ступеня відхилення від стехіометрії).

Вісмут у PbTe є вираженим донором (у порівнянні із домішкою сурми), що зумовлює значно більшу кількість проведених досліджень PbTe:Bi [32]. PbTe може бути легований Bi (Sb) напряму створючи системи PbTe-Bi (PbTe-Sb) чи у додатку з халькогеном, тобто створюючи системи PbTe-BiTe (PbTe-

SbTe) чи PbTe-Bi_2Te_3 (PbTe-Sb_2Te_3) [33]. Слід відмітити, що у роботах [34, 35] не виявлено якісних відмінностей властивостей між легованим матеріалом та твердими розчинами.

Фазові діаграми рівноваги легованого PbTe:Bi та PbTe-Sb представлені у роботах [36, 37]. В дослідженнях проведених в роботі [36] встановлено, що максимум розчинності вісмуту в фазі PbTe відбувається при 583 ^oC (рис. 1.3.).

В дослідженнях представлених в роботі [37] показано, що при різному вмісті Sb_2Te_3 можливі утворення відмінних сполук, зокрема $Pb_2Sb_6Te_{11}$ (рис. 1.4. a) і $PbSb_4Te_7$ та $PbSb_2Te_4$ (рис. 1.4. b).

Ще однією важливою характеристикою є розчинність легуючого матеріалу. Ізотерми розчинності легуючих домішок Bi і Sb у PbTe представлено на рис. 1.5. Найвищі значення розчинності Sb(Bi) у PbTe фіксуються в напрямку сполуки $Sb(Bi)_2Te_3$. В роботі [49] зазначено можливість наявності електрично неактивних комплексів Sb_2Te_3 при вмісті сурми у PbTe > 2 ат.%, що підтверджується аналізом Холлівських даних. За значень концентрацій легуючої домішки нижче 2 ат.% спостерігається розчинення домішки у атомарному вигляді.

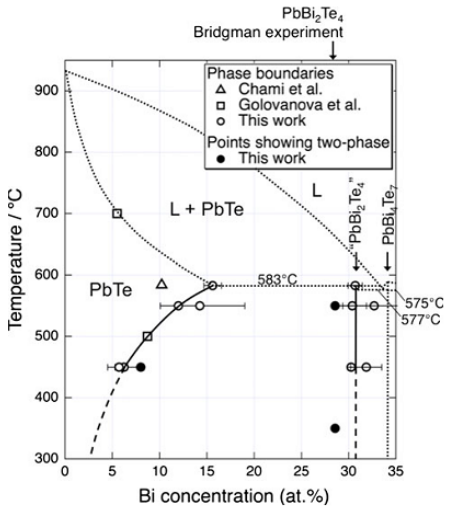


Рис. 1.3. Фазова діаграма рівноваги системи PbTe-Bi_2Te_3 [36]

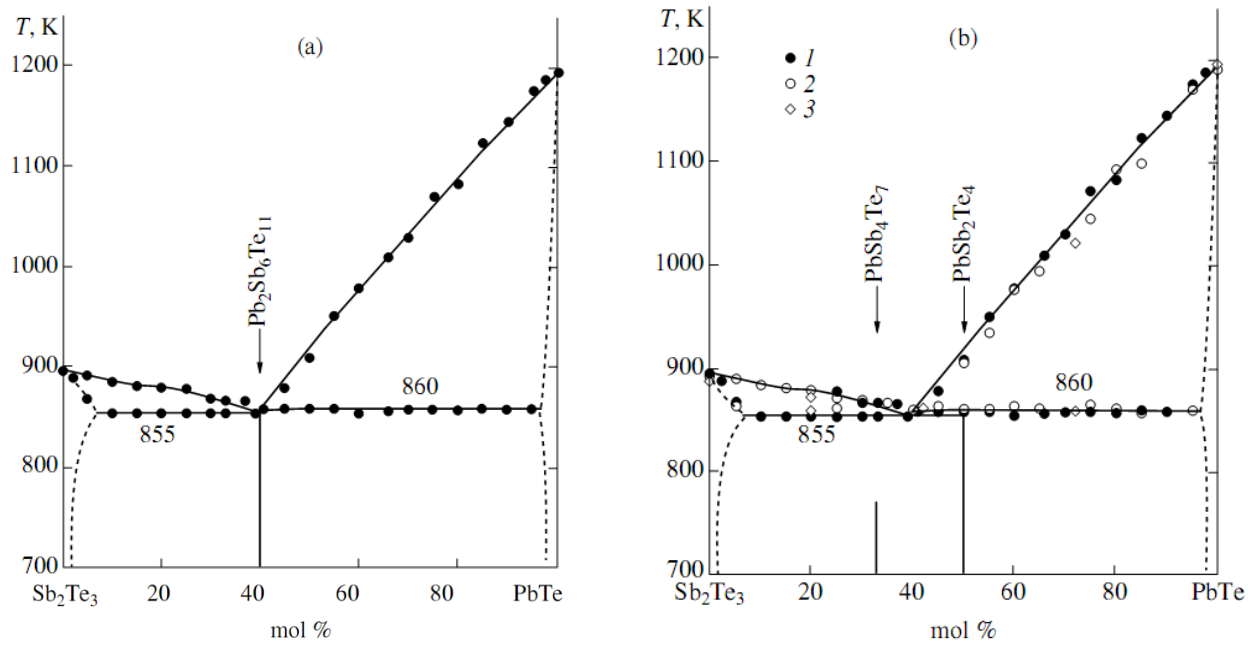


Рис. 1.4. Фазова діаграма рівноваги системи PbTe-Sb_2Te_3 [37].

Слід зауважити, що відбувається зміна межі області гомогенності базового матералу із збільшенням вмісту домішки. Таку поведінку можна аргументувати процесами самокомпенсації донорної дії домішок власними точковими дефектами [38].

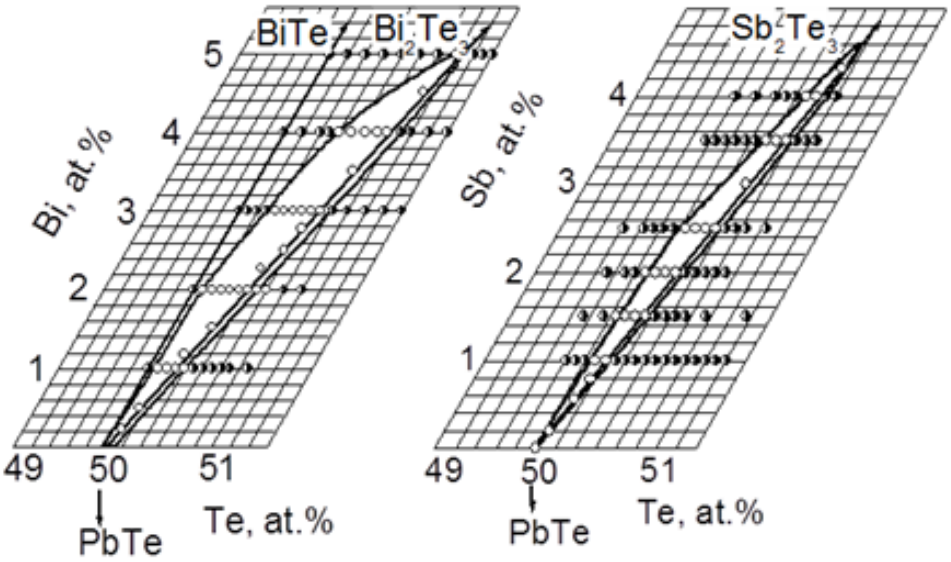


Рис. 1.5. Ізотерми розчинності в системах Pb-Bi-Te та Pb-Sb-Te [39].

У роботі [33] досліджувався вплив легування PbTe вісмутом на концентрацію вільних носіїв заряду та їхню рухливість. Встановлено, що введення домішки збільшує концентрацію носіїв (в межах порядку) в порівнянні із бездомішковим PbTe та має монотонну залежність із ростом

температури (рис. 1.6. a). Рухливість з ростом температури втрачає монотонність, що притаманно виродженим напівпровідникам (рис. 1.6. b).

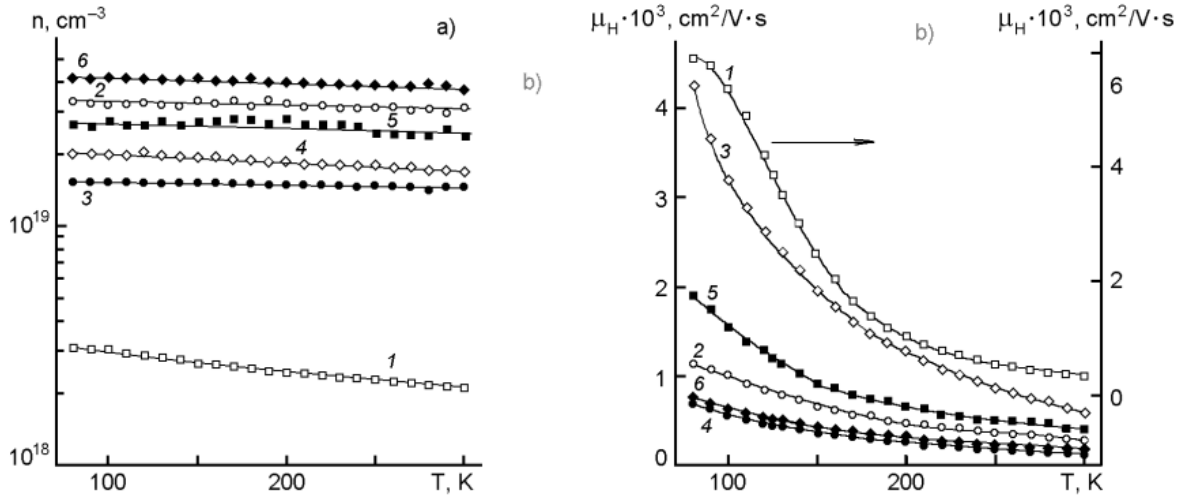


Рис. 1.6. Температурні залежності концентрації носіїв (a) і рухливості носіїв (b) кристалів $(PbTe)_{100-x}Bi_x$ при x=0 (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 1 (6) [33].

Зараз також активно досліджуться термоелектричні властивості композитного PbTe. Так зокрема у роботі [40] досліджено температурні залежності термоелектричних параметрів композитного PbTe:Bi в залежності від розмірів композиту та вмісту легучої домішки. Для цього було досліджено зразки синтезовані із композитів в діапазоні 30-50 нм (рис.1.7.) та 50-100 нм. (рис.1.8.). Встановлено, що електроопір зразків із збільшенням розміру композита спадає (рис.1.7. a та рис.1.8. a), коефіцієнт термо-ЕРС із збільшенням розміру композита спадає (рис.1.7. b та рис.1.8. b), коефіцієнт теплопровідності із збільшенням розміру композита практично не змінює своє значення (рис.1.7. c та рис.1.8. c) – при фіксованому вмісті домішки 25 ат. %. Поведінка термоелектричних параметрів із ростом вмісту домішки однакова в обох випадках (для зразків із композитів 30-50 нм та 50-100 нм): електроопір – спадає, коефіцієнт термо-ЕРС – спадає, коефіцієнт теплопровідності – спадає.

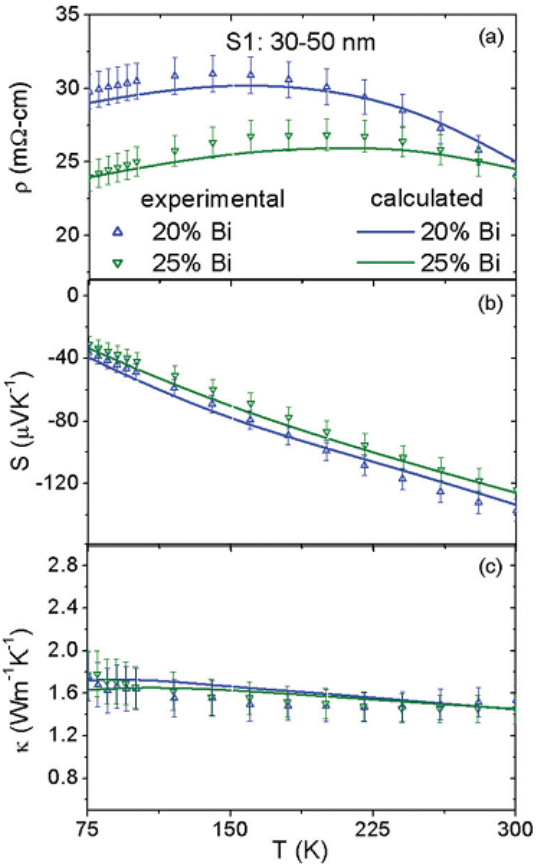


Рис. 1.7. Температурні залежності електроопору (a), коефіцієнта термо-ЕРС (b), коефіцієнта теплопровідності (c) для композитних зразків (30-50 нм) [40].

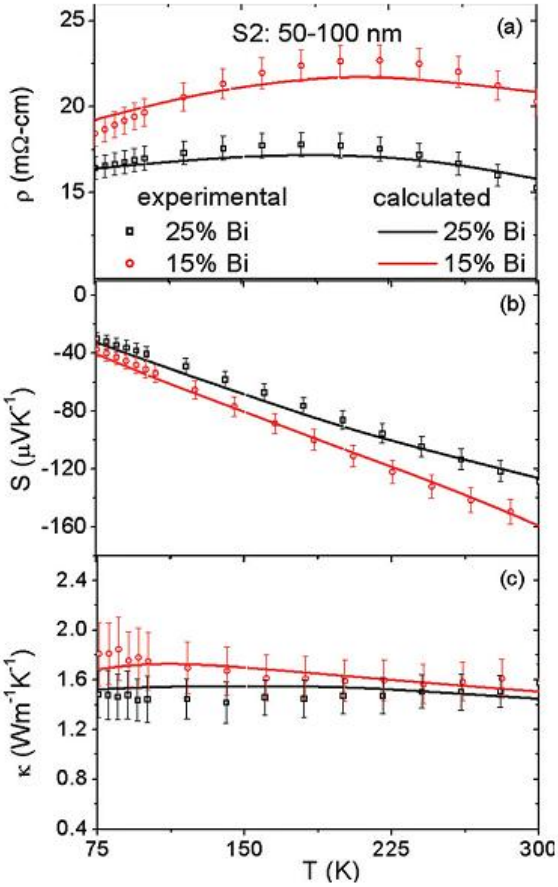


Рис. 1.8. Температурні залежності електроопору (a), коефіцієнта термо-ЕРС (b), коефіцієнта теплопровідності (c) для композитних зразків (50-100 нм) [40].

Ag. Домішка срібла, як домішки вісмуту і сурми проявляє амфотерні властивості у PbTe. Акцепторна дія проявляється при локалізації атомів домішки срібла у вузлах катіонної підгратки, а донорна дія при розміщенні атомів домішки срібла у міжвузлових позиціях [32, 41]. На підставі аналізу параметра елементарної комірки в роботі [42] зроблено висновок, що $Pb_{1-x}Ag_xTe$ є твердим розчином заміщення (рис. 1.9.).

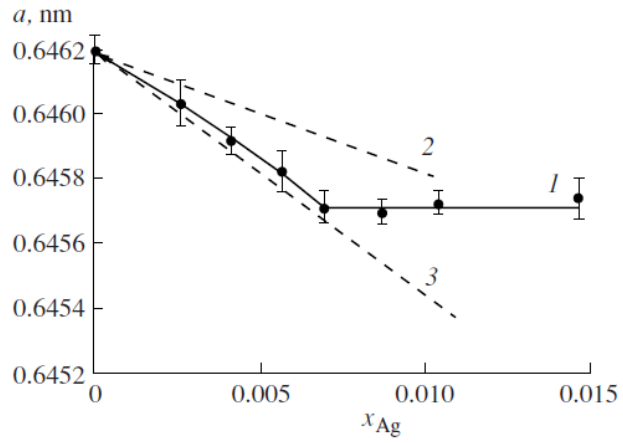


Рис. 1.9.Залежність параметра елементарної комірки твердого розчину $Pb_{1-x}Ag_xTe$ від вмісту домішки [42]. (1 – експериментальні дані, 2 – розрахунок на основі даних про іонні радіуси компонентів, 3 – розрахунок на основі даних про міжатомні відстані молекул Pb-Te та Ag-Te).

Електрофізичні властивості зразків суттєво залежіть від технологічних умов їх отримання, дане твердження випливає із аналізу результатів досліджень робіт [32, 43, 44], така залежність пояснюється амфотерністю домішки. Зокрема, у роботах [44] та [32] концентрація носіїв відрізняється на порядок ($2\cdot10^{18}$ $см^{-3}$[44], 10^{19} $см^{-3}$ [32]) і це при однаковій концентрації введеної домішки (0.5 ат.%).

1.3. Особливості фазових діаграм рівноваги, відхилення від стехіометрії, хімічний зв’язок і термодинамічні властивості SnTe

В статтях [45, 46] проводилось детальне дослідження фазових діаграм рівноваги бінарної системи Sn-Te. На рис. 1.9 представлено фазову діаграму системи Sn-Te, як видно, присутня сполука – монотелурид олова, що плавиться конгруентно при 1063 К. Телурид олова утворює з телуром евтектику із температурою плавлення 678 К при вмісті телуру 85 ат. %. Наявна вироджена евтектика з боку олова. Розчинність телуру в олові біля 0,11% атомного вмісту телуру при 503 К.

Протяжність області гомогенності телуриду олова від 50,1±0,1 до 50,9±0,1 % атомного вмісту телуру при 673 К і повністю розміщена на стороні надлишку телуру відносно стехіометричного складу. Згідно [45] складу 50,4 % атомного вмісту телуру і температурі 1079,05±0,3 К відповідає максимум на кривій ліквідусу, що було встановлено прецизійним термічним аналізом.

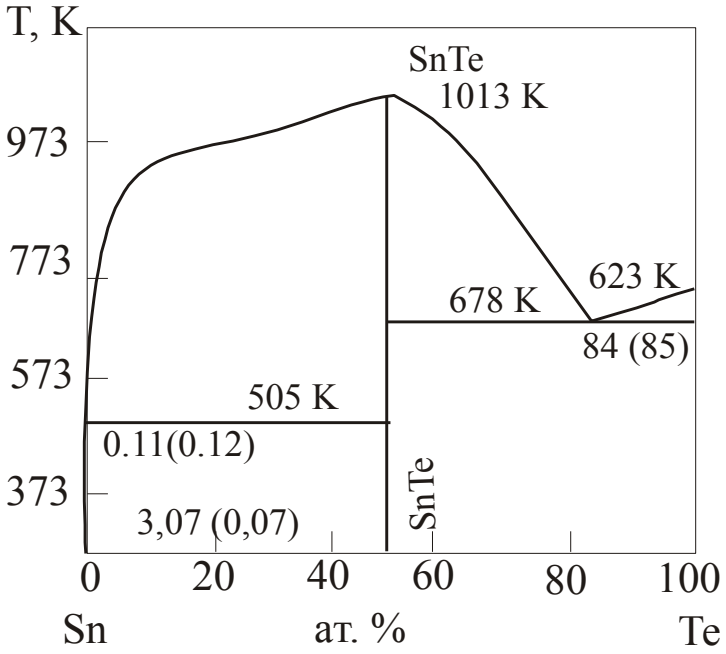


Рис. 1.10. Фазова діаграма системи Sn-Te [46].

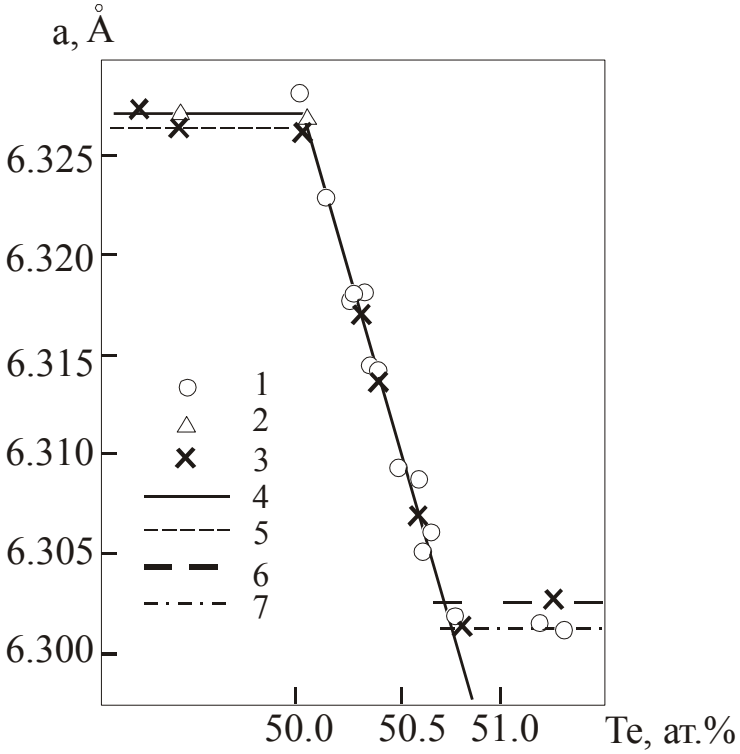


Рис. 1.11. Залежність періоду ґратки телуриду олова від вмісту телуру:
1 – [48]; 2 – [49]; 3 – [47];
температура відпалу, К: 4 – 673,
5 – 823, 6 – 629,
7 – 673.

Кристалічна структура SnTe типу NaCl (пр. гр. Fm3m). Із збільшенням вмісту телуру період ґратки SnTe в області гомогенності зменшується (рис. 1.11) [47]. В межах області гомогенності зміна періоду ґратки описується виразом: $a = (6.3278 - 3.54(x - 1/2))$, де x – вміст телуру. Період ґратки, визначений різними методами [47-49], має добре узгодження. Для зразків, відпалених при 673 К значення періоду гратки змінюється від $(6{,}3272 \pm 2 \cdot 10^{4})$ Å з боку олова до $(6{,}3017 \pm 2 \cdot 10^{-4})$ Å з боку телуру (рис. 1.11).

Таблиця 1.2.

Основні характеристики і властивості SnTe [50].

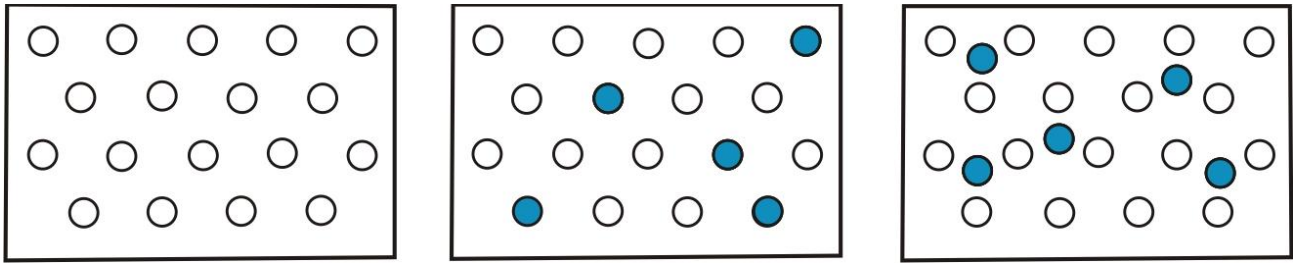
Найменування параметра	Символ, розмірність	Значення
1	2	3
Питома теплоємність	C_{P298}, Дж/моль·К	45,42
Енергія атомізації	D_0, 10^3 Дж/моль·К	556,4
Температура Дебая	T_θ, К	140
Теплопровідність	χ, 10^{-2}(Вт/м·К)	669,9–837,4
Теплота утворення	$\Delta H^0_{f\,298}$, 10^3 Дж/моль	–60,6±0,8 –61,0±1,3
Ентропія	S^0_{298}, Дж/моль·К	101,2±4,2
Теплота плавлення	L, 10^3Дж/моль	45,1
Ширина забороненої зони	E_g, еВ	0,18
Температурний коефіцієнт ширини забороненої зони	dE/dT, 10^{-4}еВ/К (77 – 300 К)	–4
Власна концентрація вільних носіїв	n, $см^{-3}$ (300 К)	10^{20}…10^{21}
Ефективна маса носіїв заряду	m^*(0 К) в одиницях m_0	

1.4. Фізико-хімічні властивості твердих розчинів PbSnTe

Однорідні кристалічні або аморфні фази, які складаються з двох і більше компонентів, і які при зміні співвідношення компонентів зберігають свою гомогенність називають твердими розчинами. Твердим розчинам притаманно збереження початкової кристалічної структури та однорідності при зміні складу, у межах області гомогенності. Поза межами області гомогенності може відбуватися розпад твердого розчину.

На основі розчинника – хімічного елемента – можливі два види твердих

розчинів (рис. 1.12).



а) б) в)

Рис.1.12. Види твердих розчинів: а - розчинник; б - розчин заміщення; в - розчин вкорінення; ○ - атоми *A*; ● - атоми *B* [51].

У твердих розчинах заміщення атоми розчиненого елемента займають позиції атомів розчинника в вузлах решітки, тобто заміняють їх. Тверді розчини заміщення з необмеженою розчинністю можуть утворюватися при дотриманні наступних умов:

- у компонент твердого розчину повинні бути кристалічні решітки однакового типу. Лише за цих умов при зміні концентрації твердого розчину буде реалізовано безперервний перехід від кристалічної решітки одного компоненту до кристалічної решітки іншого компоненту;

- різниця в атомних розмірах компонентів має бути незначною і не перевищувати 8 - 15%. Компоненти повинні належати до однієї і тієї ж групи періодичної системи елементів або до суміжних споріднених груп і у зв'язку з цим мати схожу будову валентної оболонки електронів в атомі.

- тверді розчини заміщення можуть утворювати ізоморфні з'єднання. Тверді розчини заміщення утворюються, коли один сорт атомів або іонів заміщається на другий незакономірно розміщуючись в одній і тій же атомній позиції у кристалічній структурі. Необмежена розчинність можлива тільки в розчинах заміщення. У ряді ізоморфних твердих розчинів фізичні властивості змінюються безперервно залежно від концентрації кожного компонента. Це дає можливість підбирати і кристалізувати матеріал з перевагами кожного з вихідних компонентів, створюючи речовини із заданими властивостями.

Правила Юм – Розарі для твердих розчинів заміщення:

1) Розчинність можлива, якщо кристалічні решітки розчиненого елемента і розчинника однакові.

2) Утворення твердого розчину можливе, якщо атомні радіуси розчиненого елемента (r_{solute}) і розчинника ($r_{solvent}$) відрізняються на більше, ніж на 15%:

$$\%difference = (\frac{(r_{solute} - r_{solvent})}{r_{solvent}}) * 100 \leq 15\%$$

3) Максимальна розчинність досягається, якщо розчинений елемент і розчинник мають однакову валентність, причому метали з меншою валентністю прагнуть розчинитися в металах з більшою валентністю.

4) Розчинений елемент і розчинник мають мати близьку електронегативність (відмінність не має перевищувати 0.2 – 0.4), в іншому випадку розглядувані елементи замість твердих розчинів схильні до утворення інтерметалічних з'єднань [52].

У *твердих розчинах вкорінення* атоми розчиненого елемента займають міжвузлові позиції в решітці розчинника, проникаючи між атомами останнього. Тверді розчини вкорінення утворюються тільки в тих умовах, коли діаметр атома розчиненого елемента невеликий.

Правила Юм – Розарі для твердих розчинів вкорінення:

1) Атом розчиненого елемента повинен мати атомний радіус менший, ніж розмір пустот в кристалічній решітці розчинника, але бути більшим за розмір найменшої із можливих пор – тетраедричної пори, тобто має виконуватися правило Хегга:

$$0.25 * r_{solvent} \leq r_{solute} \leq 0.59 * r_{solvent}$$

2) Розчинений елемент і розчинник мають мати близьку електронегативність [52].

У напівпровідниках часто зустрічаються випадки, коли розчинений елемент займає частково позиції заміщення і позиції вкорінення, тобто має місце суперпозиція двох типів твердих розчинів. Якщо твердий розчин

утворюється на основі сполучення, то можливий ще один тип твердих розчинів - розчини віднімання. У твердих розчинах віднімання один з елементів, що утворюють сполуку, присутній у кількості, що перевищує формульну, але при цьому займає в решітці сполуки властиві йому позиції, а відповідна частина позицій іншого елемента залишається незайнятою (вакантною).

Згідно [53, 54] для твердих розчинів PbSnTe характерна широка область гомогенності, яка при збільшенні вмісту олова зміщується в бік надлишку телуру. Зазвичай виначення області гомогенності проводять на основі дослідження ефекту Холла, проте внаслідок сильної залежності фактора холла від хімічного складу розчину та неоднозначності моделей електричної активності точкових дефектів інтерпретація цих даних ускладнена [55]. У праці [56] проведені детальні дослідження P-T діаграм.

Відповідно [57] сталу гратки твердого розчину за кімнатної температури описують виразом $a(Pb_xSn_{1-x}Te) = 0.133x-1.7\cdot10-23p+6.327$ [A], де p – концентрація дірок ($см^{-3}$), а відповідно [58]: $a(Pb_{1-x}Sn_xTe) = 6.458-0{,}149x$ [A].

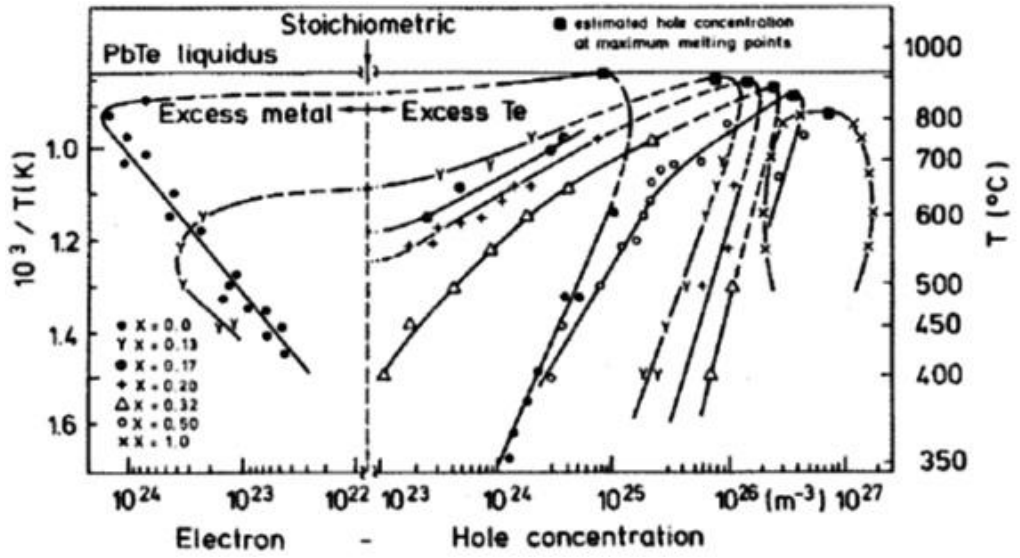


Рис.1.13. Область гомогенності твердого розчину PbSnTe [54].

Згідно [59-61] аналітичне представлення ширини забороненої зони в залежності від температури та складу, можна описати рівняннями відповідно:

$$E_g(x,T) = 171.5 - 535x + \sqrt{12.8^2 + 0.19(T+20)^2}[meV]$$

$$E_g(x,T) = 171.5 - 520x + \sqrt{163.8 + 0.215(T+20)^2}[meV]$$

$$E_g(x,T) = 189.7 - 543x + 0.45T^2/(T+50)[meV]$$

Ширина забороненої зони з ростом температури збільшується для низьких концентрацій олова та зменшується для високих концентрацій олова.

Варто зазначити, що при домінуванні важких дірок (у області концентрації дірок) слід очікувати зростання коефіцієнта Зеебека [62] для SnTe і PbSnTe.

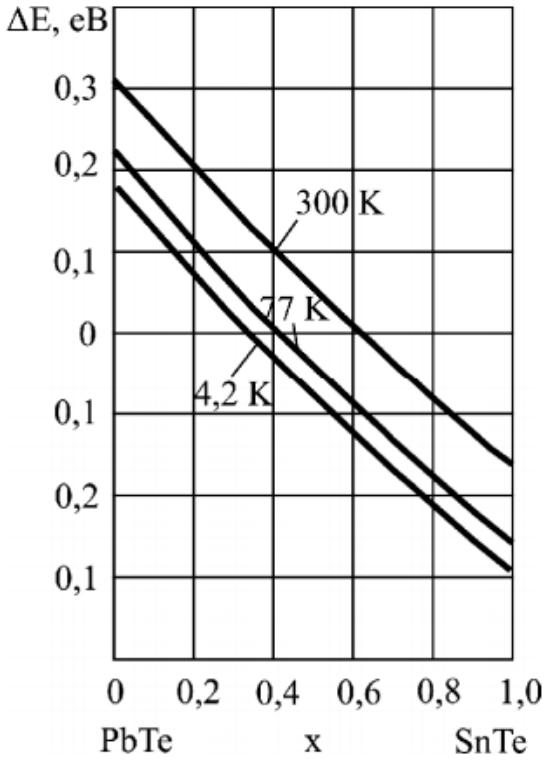


Рис.1.14. Вплив складу на ширину забороненої зони твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$

Система PbTe-SnTe характеризується повною взаємною розчинністю, завдяки аналогічній кристалічній структурі PbTe та SnTe. Унікальність характеру зміни ширини забороненої зони від складу твердого розчину характеризується наявністю нульового значення ширина забороненої зони (при різних складах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для різних температур) (рис. 1.14) [54]. Тверді розчини з надлишком PbTe мають властивості, близькі до властивостей телуриду свинцю, в тому числі і зростання ширини забороненої зони із ростом температури.

Рівноважний стан SnTe характеризується наявністю надлишку Te і електропровідністю p-типу із концентрацією дірок порядку 10^{25} м$^{-3}$. Аналогічну

поведінку демонструють і збагачені SnTe тверді розчини. Завдяки цьому здійснювати інверсію типу електропровідності й одержувати p-n-переходи можну лише для обмеженого діапазону складів $Pb_{1-x}Sn_xTe$. $Pb_{1-x}Sn_xTe$ легше, , Зменшення відхилення від стехіометрії лекше реалізується у твердих розчинах ніж у вихідних бінарних сполуках, завдяки чому можна одержувати матеріал із відносно невисокою концентрацією носіїв заряду (менше $10^{22}м^{-3}$).

Таблиця 1.3

Електричні властивості кристалів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ вирощених з нестехіометричного розплаву при 77 К [64].

Te in melt, %	x	p, 1018 $см^{-3}$	μ, $см^2/(В\ с)$
50	0,00	9,1	8000
45	0,00	5,7	11000
42	0,00	1,1	26000
41,5	0,00	0,4	25000
40	0,00	0,04*	-
39,0	0,00	0,38*	12000
38,6	0,00	1,5*	22000
50	0,10	48	710
45	0,10	22	1400
41	0,10	11	4400
35	0,10	3,7	5500
30	0,10	1,5	9000
50	0,17	92	470
40	0,17	21	500
30	0,17	7,7	4500

* – n-тип.

Зі зменшенням ширини забороненої зони, а відповідно і ефективної маси дірок, пов'язаний характер зміни кінетичних параметрів PbSnTe. Завдяки цьому, незважаючи на домінування розсіювання на домішках [55-67], про що свідчить більш пологий хід залежності σ(T) [55], значення електропровідності є дуже високими навіть при концентраціях носіїв близьких до p-PbTe.

Окремі кристали PbSnTe отримані з негомогенного розплаву володіли високою рухливістю та були двофазними [64], що викликає цікавість з точки

зору практичного застосування у термоелектриці. Варто відмітити, що концентрації носіїв виміряні при кімнатній температурі мали нижчі значення ніж при азотній температурі.

1.5. Термоелектричні властивості і механізми розсіювання носіїв

В дослідженнях [12, 21, 23, 25, 26, 65-76] PbTe визначається, як ефективний термоелектричний матеріал для середньої області температур (500–850) К.

Механізми розсіювання носіїв заряду значною мірою визначають термоелектричні параметри напівпровідникових матеріалів. У роботах [16,21, 77-80] вказано, що для кристалів PbTe при високих температурах домінує розсіювання на теплових коливаннях кристалічної ґратки, а при низьких – на вакансіях. На підставі теоретичних розрахунків в роботі [80] встановлено концентраційні та температурні межі домінування основних механізмів розсіювання носіїв заряду:

1) розсіювання на кулонівському потенціалі вакансій при 4,2 К проявляється в області концентрацій носіїв $(1\cdot10^{17}\text{-}2\cdot10^{17})$ см$^{-3}$;

2) розсіювання на деформаційному потенціалі оптичних фононів дає суттєвий внесок при 300 К для всіх кристалів n-PbTe: $(8\cdot10^{18}\text{-}1\cdot10^{20})$ см$^{-3}$;

3) розсіювання носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів проявляється у всіх досліджуваних кристалах при Т = (4,2–300) К та n = $(1\cdot10^{16}–1\cdot10^{20})$ см$^{-3}$: 4,2 К – $(1\cdot10^{16}–1\cdot10^{20})$ см$^{-3}$, 77 К – $(8\cdot10^{17}–1\cdot10^{20})$ см$^{-3}$. Даний механізм розсіювання завжди слід враховувати у комбінації з одним чи кількома іншими видами розсіювання;

4) розсіювання носіїв на поляризаційному потенціалі оптичних фононів реалізується в інтервалах: 77 К – $(1\cdot10^{16}–8{,}5\cdot10^{17})$ см$^{-3}$, 300 К –$(1\cdot10^{16}–7\cdot10^{18})$ см$^{-3}$; встановлено концентраційні області екранування носіїв оптичними фононами;

5) розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій домінує при високих значеннях концентрацій: 4,2 К – $(1\cdot10^{19}–1\cdot10^{20})$ см$^{-3}$, 77 К – $(8{,}5\cdot10^{19}$—

$1 \cdot 10^{20}$) $см^{-3}$, 300 К – $>1 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$.

У таблиці 1.4. наведено розраховані значення питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності.

Таблиця 1.4.

Значення основних термоелектричних параметрів кристалів плюмбум телуриду n-типу із врахуванням домінуючих механізмів розсіювання [80].

Термоелектричний параметр	Концентрація, $см^{-3}$ / Температура, К	10^{17}	10^{18}	10^{19}
S, мкВ/К	4,2	40	15,5	8,4
	77	330	117	28
	300	1482	367	127
σ, $Ом^{-1}см^{-1}$	4,2	115690	480033	879265
	77	1088	5965	17537
	300	28	312	2750
χ, $Вт\ К^{-1}см$	4,2	0,02286	0,09487	0,17376
	77	0,00587	0,03216	0,09456
	300	0,0004	0,00436	0,03845

Плюмбум телурид в якості термоелектричного матеріалу досліджується уже більше п’ятдесяти років. За цей час досліджень значення безрозмірної термоелектричної добротності суттєво зросли, особливо для матеріалів p-типу провідності (рис. 1.15) [81].

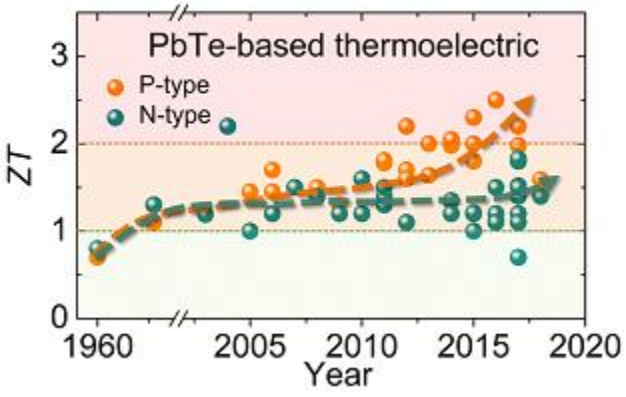
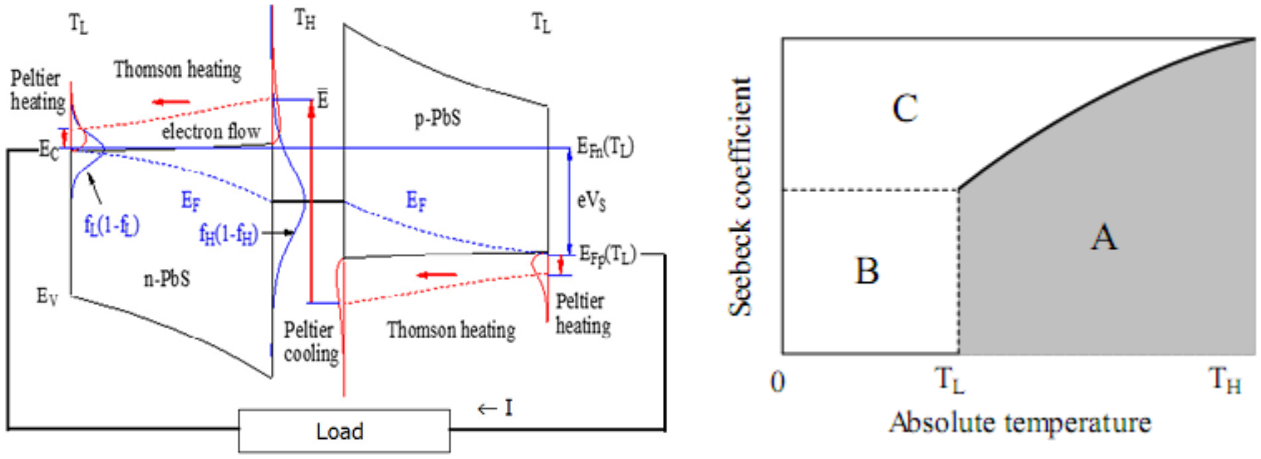


Рис. 1.15. Зміна значень ZT з роками для матеріалів на основі PbTe. Оанжеві круги – матеріали p-типу провідності, зелені круги – матеріали n-типу провідності.

Відомо, що робота термоелектричних перетворювачів енергії грунтується на трьох термоелектричних ефектах, а саме Пельтьє, Зеебека та Томпсона (рис. 1.16, а). В роботі [82] наведено температурну залежність коефіцієнта термо-ЕРС із енергетичним співвідношенням між ефектами Пельтьє, Зеебека та Томпсона (рис. 1.16, б).

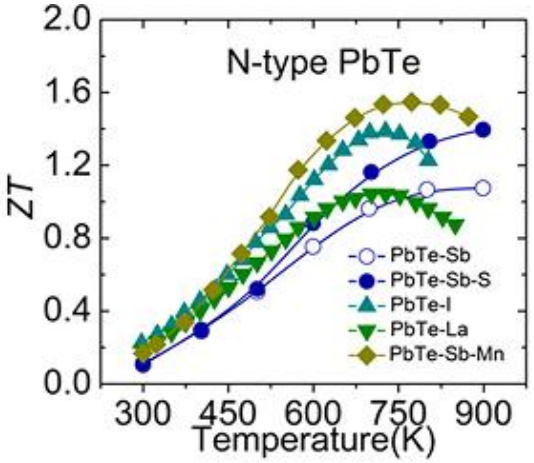


а) б)

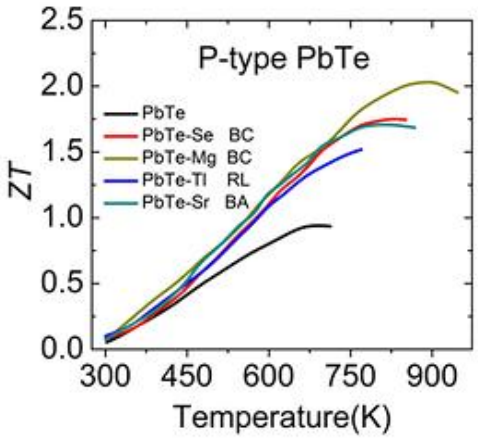
Рис. 1.16. Енергетична структура термоелектричного перетворювача і принцип генерації (а) та температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС із енергетичним співвідношенням між ефектами Пельтьє, Зеебека та Томпсона (б).

Оскільки коефіцієнт Пельтьє рівний добутку коефіцієнту термо-ЕРС на абсолютну температуру він буде визначати області (А, В, С). Область В відповідає нагріванню на холодній стороні, область С відповідає нагріванню матеріалу та область А відповідає можливій генерації енергії включаючи джоулівське нагрівання в середині матеріалу (рис. 1.16, б).

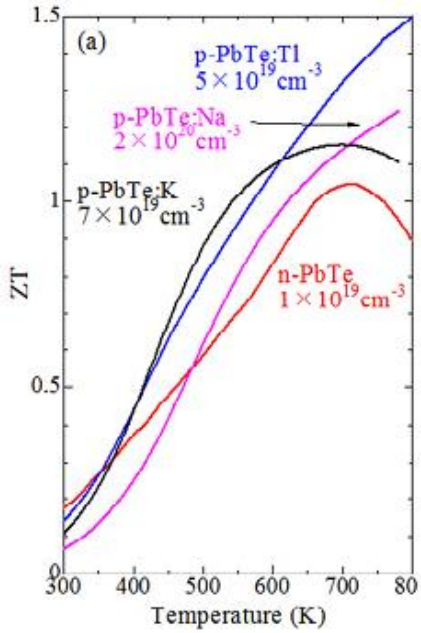
З метою одержання матеріалів на основі PbTe із високими значеннями ZT досліджуються як різні легуючі домішки (із різним вмістом) так і тверді розчини. На рис. 1.17 наведено температурні залежності ZT для матеріалів на основі PbTe.



а)



б)



в)

Рис. 1.17. Температурна залежність ZT матеріалів на основі PbTe: а) - n-тип провідності [81], б) - p-тип провідності [81], в) - n- та p-тип провідності [82].

1.6. Вплив міжзеренних меж і кисню на властивості полікристалічних матеріалів A_4B_6

Наявність домішки кисню негативно впливає на термоелектричні властивості матеріалів A_4B_6, суттєво погіршує їх. Питома електропровідність зразків погіршується через утворення на поверхні зерен оксидних плівок. Зміна дефектної підсистеми об’єму зерна, що впливає на концентрацію носіїв, відбувається внаслідок дифузії оксигену з поверхні в об’єм. У роботі [83] встановлено, що при реалізації гарячого пресування на повітрі температура не повинна перевищувати 700 К. Проте у роботі [84] встановлено, що може

зростати коефіцієнт термо-ЕРС і зменшуватись коефіцієнт теплопровідності внаслідок збільшення потенціального бар’єру для електронів і фононів завдяки поверхневому шару кисню.

Згідно [85] вплив на динаміку електронів та дірок бар'єрів на границях зерен може бути різним і залежить від типу провідності матеріалу (n- чи p-тип). Згідно [86] рухливість при розсіюванні на границях зерен, визначається виразом:

$$\mu = Lq\left(\frac{1}{2\pi m^* kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \qquad (1.1)$$

де q – заряд електрона, m* – ефективна маса носіїв, L– розмір кристаліта, E_B – енергія потенціального бар’єру, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура. У роботі [86] параметри складали E_B=60 меВ, L=20-50 нм. Зразки компактували методом SPS. Роль розсіювання на границях зерен повинна зменшуватись із збільшенням розміру зерен.

При витримці на повітрі PbTe при 300 K протягом однієї години утворюється від одного до кількох шарів кисню [87, 88]. Кількість поверхневих атомів матриці [87] $9{,}45\cdot10^{14}$ ат/см^2, отже і поверхнева концентрація кисню буде величиною того ж порядку. Швидкість зв’язування оксигену на повітрі значно зменшується із збільшенням часу витримки (більше однієї години) [87]. При вакуумуванні зразків зменшення їх маси не відбувається, тобто даний процес є незворотний. Згідно [89] для пресованих зразків можна досягти практично повного витіснення кисню з пор за умови реалізації дуже повільного пресування. Проте, оксидні плівки залишаться на поверхні зерен, навіть якщо досягти повного витіснення кисню з пор. Отож, варто мінімізувати вплив кисню шляхом проведення всього технологічного процесу у захисній атмосфері, або проводити контрольовану модифікацію властивостей пресованих зразків шляхом використання процесів окиснення.

Кисень розміщується у вакансіях халькогену і проявляє акцепторні властивості, створюючи резонансний рівень у валентній зоні [90, 91]. Донорними вакансіями халькогену відбувається компенсація електричної дії

кисню.

У першому розділі зроблено аналіз літературних даних щодо основних фізико-хімічних властивостей термоелектричних матеріалів на основі телуриду свинцю та олова. Наведено сучасні підходи щодо покращення термоелектричних властивостей матеріалів через корекцію складу (формуванн багатокомпонентних сполук) чи зміни технологічних режимів (утворення дефектів структури, які посилюють розсіювання електронної чи фононної підсистем). Встановлено, вплив міжзеренних меж і кисню на основні термоелектричні параметри полікристалічних матеріалів.

Література до розділу

1-91

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ВИМІРЮВАННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Наведенотехнологічні особливості використовуваних у роботі методів синтезу напівпровідникових матеріалів на основі сполук IV-VI, особливості їх термічної обробки. Описано технологію формування зразків методом пресування порошку, технологію осадження тонкоплівкових матеріалів халькогенідів плюмбуму та стануму методом відкритого випаровування у вакуумі, дослідження кристалічної структури за допомогою Х-променевої дифрактометрії, фазового складу, морфології поверхні та мікротвердості. Розглянуто процедуру вимірювання термоелектричних параметрів (питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС, коефіцієнта теплопровідності). Висвітлено основі теоретичні підходи розрахунку рухливості носіїв заряду у наближенні часу релаксації та із застосуванням варіаційного принципу.

2.1. Технологія синтезу матеріалів та пресування зразків

Синтез досліджуваних матеріалів проводили методом сплавлювання компонентів [92-95]у вакуумованих ампулах з кварцового скла марки Pirex. Для виготовлення ампул використовували кварцові труби (зовнішній діаметр - 20мм, товщина стінки - 2 мм). Перед синтезом ампули оброблялись сумішшю HNO_3:H_2SO_4:H_2Oз подальшим промиванням дистильованою водою та осушкою (420-470 К). В якості вихідного матеріалу застосовувались речовини виробництва AlfaAesar чистотою 99,999 %. Наступним етапом було завантаження вихідного матеріалу в ампулу, яке здійснювалось за допомогою аналітичних терезівAD50R (точність вимірювання 0,0005г). За допомогою вакуумного поста HiCubeEco(рис. 2.1. а) ампули відкачували до залишкового тиску 10^{-4} Па.

Синтез здійснювали у муфельній печі Naberzem (рис. 2.1. б), яка надає можливість здійснювати операції синтезу в автоматичному режимі. Режим синтезу: нагріваннядо 500 ^{o}C із подальшою витримкою протягом 1 год,

нагрівання до 700 ^{o}C із подальшою витримкою протягом 3 год, нагрівання до 1020 ^{o}C із подальшою витримкою протягом 1 год, охолодження до 900 ^{o}C із подальшим вилученням ампули з печі.



а) б)

Рис. 2.1. Вакуумний пост HiCubeEco (а) та муфельна піч Naberzem (б).

Для подальших досліджень електрофізичних параметрів формувались зразки (діаметром 5, 8 та 10 мм в залежності від необхідних вимірювань, співвідношення висоти до діаметру – ≈ 1:1) (рис. 2.2. б) шляхом використання методу пресування порошку. Для цього синтезовані злитки (рис. 2.2. а) подрібнювали в автоматичному млині Pulverisette 6 (рис. 2.3. а). Пресування зразків проводилось із відібраної фракції (50-500) мкм. Відбір необхідної фракції здійснювався на автоматичній просіюючій машині AS200 (рис. 2.3. б).



а) б)

Рис. 2.2. Синтезований злиток (а) та пресовані зразки PbTe (б).



а) б) в)

Рис. 2.3. Автоматичний млин Pulverisette 6 (а), автоматична просіююча машина AS200 (б) та автоматичний гідравлічний прес CARVER (в).

Пресування зразків здійснювалось на автоматичному гідравлічному пресі CARVER (рис. 2.3. в). Тиск пресування зразків варіювався в межах 0,5 -2,5 ГПа в залежності від хімічного складу порошку (холодне пресування) та 0,05-0,1 ГПа (гаряче пресування). Холодне пресування здійснювали на повітрі та в атмосфері аргону, гаряче пресування виключно в атмосфері аргону.

Далі зразки піддавались відпалу на повітрі протягом 5 год за температури 500 К.

2.2. Одержання тонких плівок методом відкритого випаровування у вакуумі

Згідно робіт [96-101] термічні вакуумні методи одержання тонкоплівкових сполук IV-VI набули широкого поширення в першу чергу за рахунок низької температури плавлення та незначної дисоціації під час випаровування.

Згідно [102] для отримання тонких плівок також використовують інші методи, зокрема: молекулярно-променеву епітаксію (molecular-beam epitaxy – MBE); метод магнетронного розпилення, газофазного осадженння плівок з допомогою плазми (Plasma-enhanced chemical vapor deposition - PECVD). Суттєвою причиною не масового застосування даних методів є дороговизна

обладнання для їх реалізації, оскільки дані способи вимагають дорогої прецезійної апаратури, складної системи керування та спеціальних матеріалів.

Для отримання плівок на основі PbTe, що використовуються в даному дослідженні, був застосований простий в реалізації метод відкритого випаровування у вакуумі. В якості наважки використовувались наперед синтезовані сполуки на основі PbTe одержані за методикою описаною в пункті 2.1. Режим випаровування сполуки визначали із аналізу діаграм стану систем, а також Р-Т-х-діаграм [6, 27].

Завдяки удосконаленій конструкції отримувались серії плівок у одному циклі за різних технологічних умов: варіювання товщини плівки в межах 10–10000 нм при сталій температурі підкладки $T_П$ = (300–600) К; отримання однакової товщини плівок при різних температурах осадження [103].

Використання вакуумного нагрівника, що має п’ять мікропічок (рис. 2.4) дозволяє одержувати тонкі плівки однакової товщини при заданій температурі підкладки. Мікропічки виготовлені з брусків вакуумної міді (40×20×8 мм). З метою зниження теплових втрат встановлені танталові екрани. Шляхом підбору опору ніхрому здійснено градуювання усіх мікропічок під однакову температуру. Вимірювання температури пічок здійснювалось термопарами ”хромель-копель”.

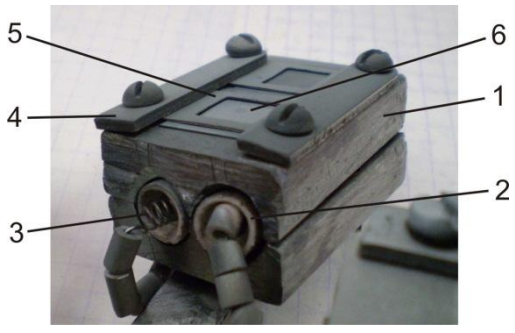


Рис.2.4. Вакуумна мікропічка: 1 – корпус, 2 – керамічна трубка, 3 – спіраль нагрівника, 4 – тримачі підкладок, 5 – танталові екрани, 6 – підкладка.

Система для одержування тонкоплівкових конденсатів зображена на рис. 2.5. Процес отримання тонкоплівкових структур: шихту досліджуваного матеріалу завантажують у випарник 7; далі заготовлені підкладки 4 закладають у мікропічки 1; далі відбувається нагрівання до заданої температури

мікропічки 1, підкладок 4 та випарника 7 із наважкою шихти при перекритій заслінці 5; наступним кроком є підвід однієї із мікропічок 1 під отвір у заслінці над випарником і проводять осадження пари матеріалу на підкладку 6 протягом фіксованого часу; далі потік пари із випарника перекривають заслінкою 5 та підводять наступну із мікропічок 1. Даний процес повторюють для кожної мікропічки із підкладкою.



Рис. 2.5. Система для отримання плівок: 1– система мікропічок, 2 – нагрівники, 3 – радіальні кронштейни, 4 – підкладки для осадження пари, 5 – заслінка, 6 – асиметрично розміщений отвір, 7 – випарник, 8 – механічна система для повороту мікропічок.

Дана система дозволяє отримати під час одного циклу плівки різної товщини при сталих температурах підкладки ($T_П$ = const) і випаровування ($T_В$ = const), а також однакової товщини конденсату при різних значеннях $T_П$. Запропоновану модифікацію можна ефективно використовувати для вакуумних постах типу ВУП з метою вирішення завдань тонкоплівкового матеріалознавства.

2.3. Дослідження фазового складу

Для Х-променевих досліджень використовувався метод порошку. Порошок наносився на аморфну плівку за допомогою аморфного клею та фіксувався іншоюплівкою у кюветі на дифрактометрі STOE STADI P (рис. 2.6.) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження. При цьому використано Cu$K\alpha_1$ джерело (напруга U = 40 кВ, струм J = 35 мА) та увігнутим Ge-монохроматором (111)

типу Іоганна. Інтервал кутів сканування – 10,000° ≤2θ≤125,185° з кроком 0,015°, час сканування в кроці 100-230 с. Температура при зйомці T = 24,5±0,3 °C [83].

Ідентифікацю фаз та визначення параметрів елементарних комірок проводили з використанням пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4) [83].



Рис. 2.6.Х-дифракційна установка STOE STADI P

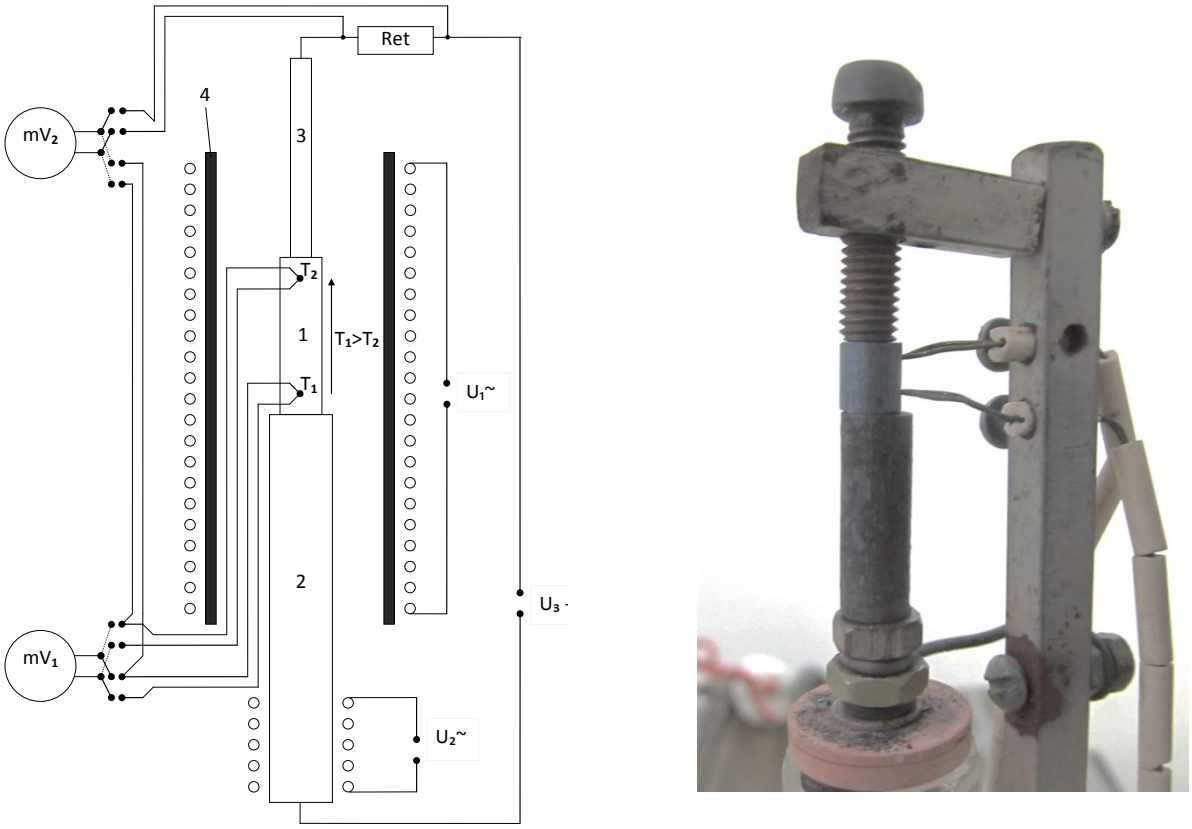
2.4. Вимірювання термоелектричних параметрів (термо-ЕРС, електропровідність, теплопровідність)

Вимірювання коефіцієнту термо-ЕРС та (α) і питомої електропровідності (σ) проводилось з використанням типової методики [104]. Схема приладу наведена на рис. 2.7. а.

Зразок розміщується у пічці U_1, завдяки затисканню між двома мідними стержнями (рис. 2.7. б), яка нагріває зразок до заданої температури вимірювання. Завдяки печі U_2,що з'єднана ізодним із мідних стержнів, створювався градієнт температури на зразку ≈10 K. Контроль температури здійснювався двома ХА-термопарами, які кріпились в отворах висвердлених у зразку.

Шляхом вимірювання, генерованої джерелом постійної напруги U_3, спаду напруги на зразку визначали електропровідність. В якості струмоводу

використовувалась одна із віток термопар.



а) б)

Рис. 2.7. Схема вимірювання питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС (а) (1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка) та світлина закріпленого зразка (б).

Визначення питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС проводилось із використанням виразів:

$$\alpha = \frac{U_{epc}}{(T_2 - T_1)}, \sigma = \frac{U_{ет} \cdot l}{U_{зр} \cdot R_{ет} \cdot S}.$$

де $U_{зр}$ – спад напруги на зразку, $R_{ет}$ – опір еталонного резистора, S – площа поперечного перерізу зразка, *l* – відстань між термопарами, U_{epc} –термо-ЕРС, T_1, T_2 – температури кінців зразка.

Відносна похибка для даного методу становить ≈ 10 %.

Вимірювання коефіцієнта провідності проводилось з використанням методу радіального теплового потоку. Даний метод характеризується високо надійністю серед наявних стаціонарних методів, яка досягається завдяки

мінімізації втрат тепла [105].

Процес вимірювання відбувається за алгоритмом: градієнт температури в радіальному напрямку, що створюється розміщеним уздовж осі зразка нагрівачем Q, який вимірюється шляхом фіксації температур T_1 та T_2 двома термопарами, які розташовані на відстані r_1 та r_2 від центру зразка (рис. 2.8).

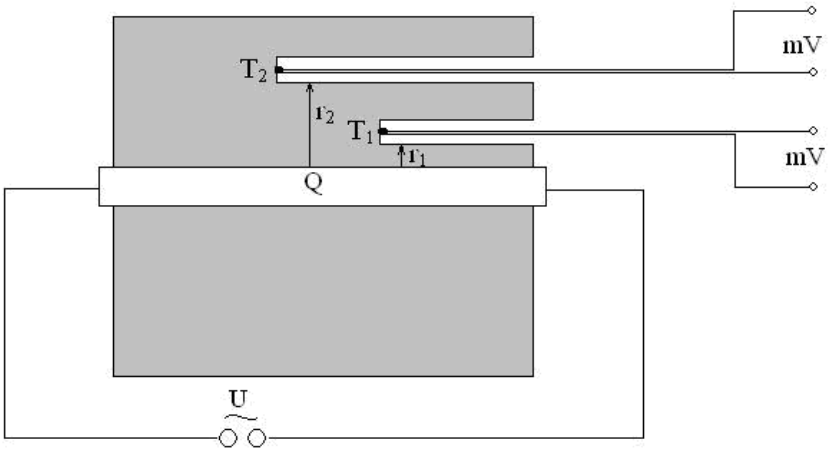


Рис. 2.8. Схема вимірювання коефіцієнта теплопровідності методом радіального теплового потоку

Розрахунок коефіцієнта теплопровідності здійснювався згідно виразу:

$$\chi = qln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\frac{1}{2\pi(T_1 - T_2)}$$

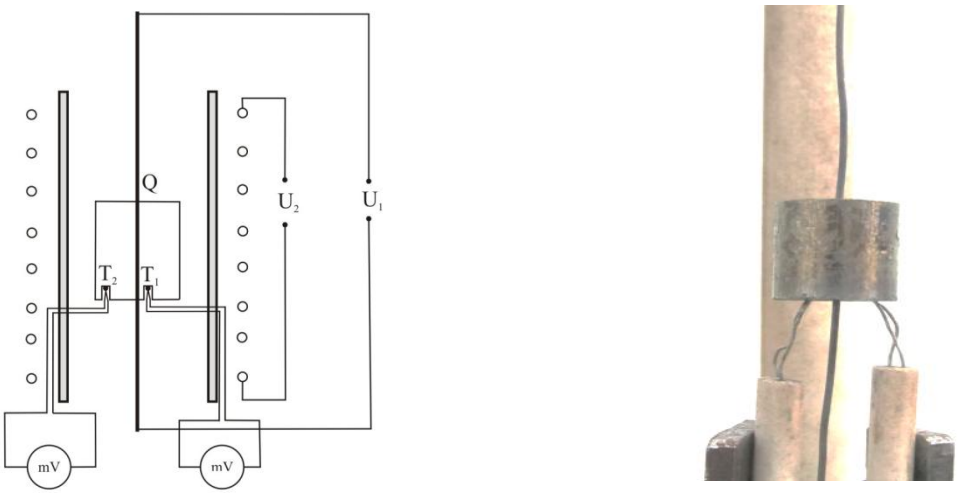
деT_i – температуривиміряні термопарами; r_i – відстанівідрозміщення термопар до центразразка; q – електричнапотужністьнаодиницюдовжининагрівача.

При використанні даного методу слід звертати увагу особливості, що впливають на похибку вимірів:

- необхідне відповідне співвідношення між діаметром і довжиною зразка щоб збурення температурного поля, яке вноситься кінцями зразка, не перевищувало 2-3%;
- надійність фіксації нагрівача та термопар у зразку, щоб уникнути можливих зміщення нагрівача, що змінить симетрію температурного поля, а також зміщення термопар, що вплине на значення вимірів температури.
- точність визначення r_1 та r_2 завжди буде впливати на похибку вимірювання коефіцієнта теплопровідності.

У роботі [105] запропоновано шляхи усунення даних особливостей, зокрема шляхом розрізання зразка по осі на дві частини, що явно спростить процес встановлення нагрівача та термопар.

На рис. 2.9. а наведено схему приладу для вимірювання коефіцієнту теплопровідності та на рис. 2.9. б закріплений зразок. Відносна похибка данного методу ≈ (10-20) %.



а) б)

Рис. 2.9.Схема вимірювання теплопровідності методом радіального теплового потоку (а) та закріплений зразок (б).

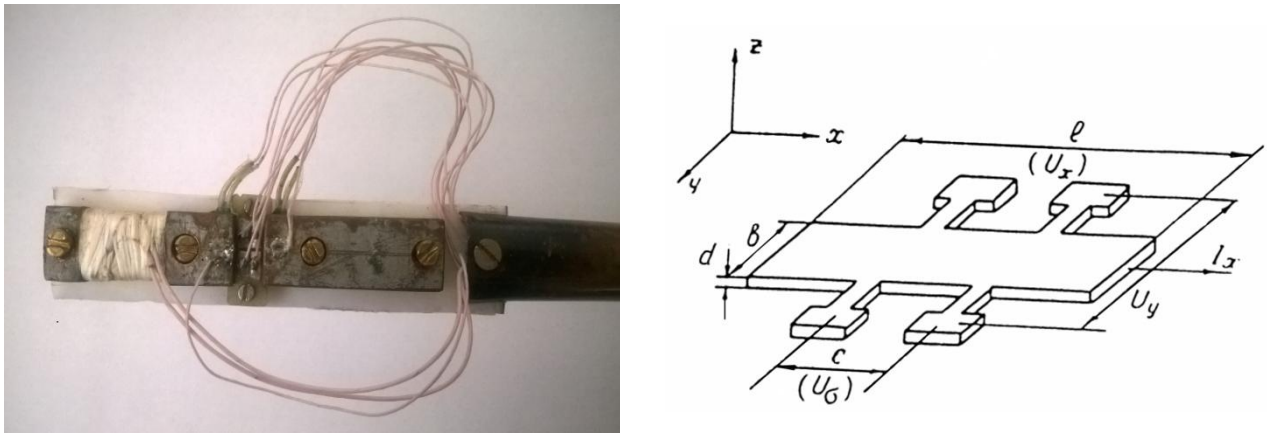
2.5. Методика вимірювань і розрахунку кінетичних параметрів тонкоплівкових конденсатів

Процес вимірювання питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС, концентрації та рухливості носіїв заряду здійснювали у постійному магнітному полі з використанням електромагніту, який дозволяє створювати магнітне поле індукцією в діапазоні 0-2 Тл.

Вимірювання здійснювалось шестизондовим методом (2 струмових і 4 холлівських) із використанням тримача типової конструкції (рис. 2.10. а) [106].

Вздовж осі плівки створювався стабільний градієнт температури величиною (0,3-1,5) К/мм. Точність вимірювання температури становила 0,3 К, а магнітного поля ±3 %.

В якості омічних контактів використовували напилені плівки срібла на досліджуваний зразок з якими контактували позолочені притискні контакти. Дане рішення забезпечує виконання всіх вимог до контактів з точки зору роботи виходу, температурних і механічних властивостей, а також дане рішення не руйнує досліджуваний тонкоплівковий зразок. В якості з'єднувальних елементів використовувались мідні і срібні провідники діаметром (0,01-0,05) мм. За знаком сталої Холла та термо-ЕРС робили висновок про тип провідності досліджуваних тонкоплівкових зразків [106]. З метою підвищення точності вимірів результати усереднювали по двох напрямках струму та магнітного поля по двох парах контактів плівки (рис. 2.10. б).



а) б)

Рис. 2.10. Вимірювальна комірка (а) та конфігурація тонкоплівкового зразка (б).

Розрахунок параметрів проводили із використанням виразів [107]:

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

де σ – питома електропровідність; R_H, – коефіцієнт Холла, α – термо-ЕРС; $\mu_н$ – холлівська рухливість.

На рисунку 2.11. представлено вигляд установки для автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових тонкоплівкових конденсатів. Слід зауважити, що керування усім процесом вимірювання відбувається в повному автоматичному режимі. Від оператора вимагається

лише закласти досліджуваний зразок та ввімкнути вимірювання. Керування алгоритмом вимірювання відбувається згідно функціональної блок-схеми установки (рис. 2.12.).



Рис. 2.11. Установка для автоматизованих вимірювань.

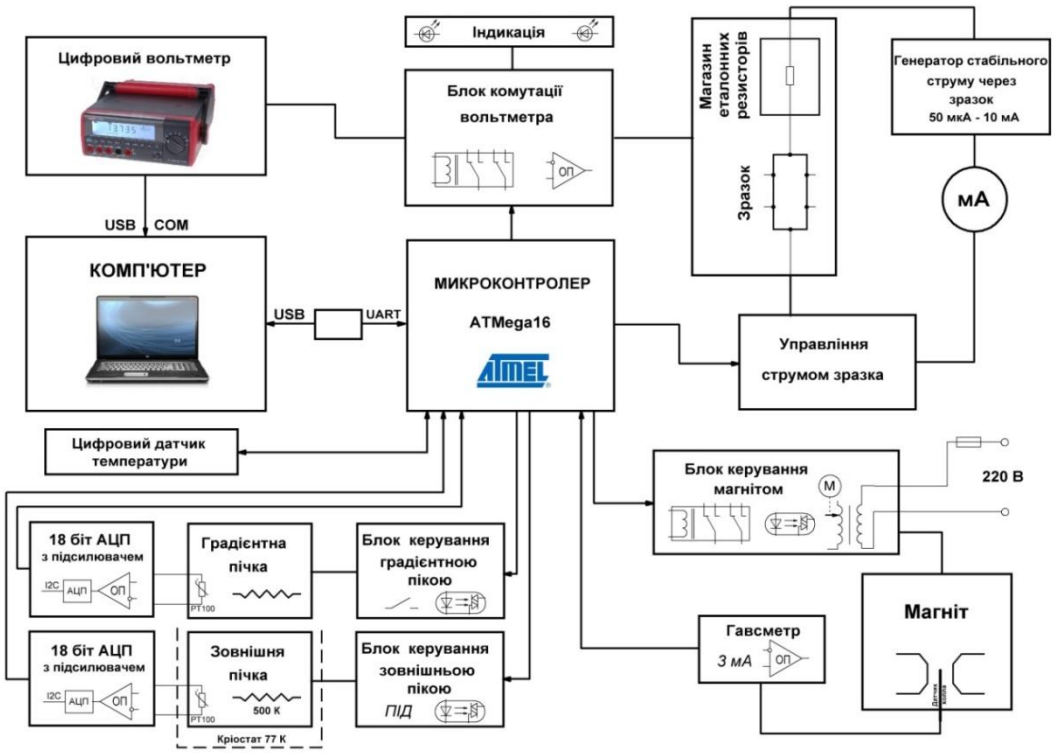


Рис. 2.12. Функціональна блок-схема установки для автоматизованих вимірювань електричних параметрів напівпровідникових плівок.

Інтерфейс програмного забезпечення (рис.2.13.) для керування процесом вимірювання та записом виміряних даних виконано в програмному середовищі Delphi.

Інтерфейс має можливість у реальному часі під час процесу вимірювання слідкувати за часовими чи температурними залежностями вимірюваних параметрів. Усі виміряні параметри зберігаються в окремому файлі, що дає можливість подальшої обробки результатів експерименту. Також передбачена можливість автоматичного фільтрування виміряних результатів за необхідним параметром, що спрощує аналіз даних.

Відносна похибка данного методу дляσ - 3 %, R_H – 5 % та α – 3 %.

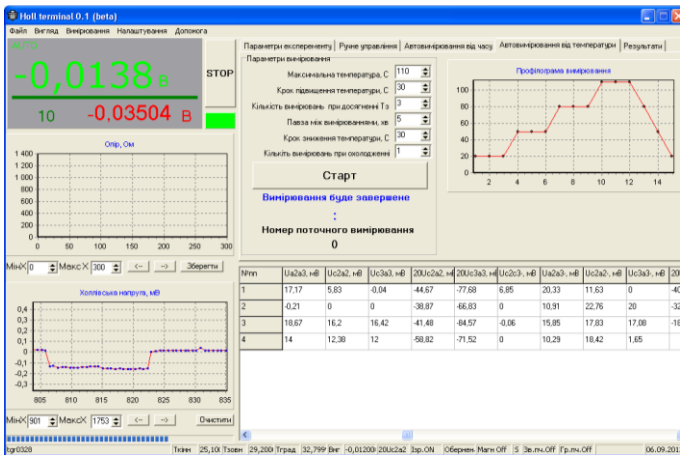


Рис. 2.13. Інтерфейс програмного забезпечення для автоматизованих вимірювань.

2.6. Основи варіаційного принципу

Варіаційний метод - найбільш потужний і зручний для розв'язання задач із явищ переносу [108-110]. Користуючись цим методом потрібно правильно вибрати пробну функцію, що містить параметри, які в подальшому повинні задаватися у відповідності з варіаційним принципом. Найчастіше пробну функцію обирають у вигляді ряду по степенях енергії, коефіцієнти, якого служать підгоночними параметрами.

Зазначимо, що є два різних підходи щодо застосування варіаційного методу. В першому з них записується функціонал I від деякої функції $\eta(x)$, екстремальне значення якого співпадає з істинним функціоналом, коли $\eta(x)$ є точним розв`язком кінетичного рівняння Больцмана. Варіюючи функціонал I при вибраній функції $\eta(x)$, можна визначити деякий розподіл $\eta^n(x)$,

відмінний від істинного значення $\eta^{i}(x)$. Враховуючи, що достатньо знати не саму функцію щоб визначити кінетичні коефіцієнти $\eta(x)$, а лише означені інтеграли від неї, відповідно наближені значення інтегралів знаходять із функції $\eta^{n}(x)$, а за різницею між I^{n} та точним значенням I^{i} визначають ефективність методу.

Варіаційним методом почали користуватися недавно, для вивчення явищ переносу у вузькозонних напівпровідниках із просторово-залежною діелектричною функцією, припускаючи, що носії розсіюються в основному на іонах домішок.

Загальний вигляд виразу для розрахунку рухливості носіїв заряду, енергетичний спектр яких описується законом Кейна, має вигляд:

$$\mu = -\frac{en\theta}{L_{00}}, \tag{2.1}$$

де n – концентрація носіїв струму; L_{00} – матричні елементи оператора розсіювання носіїв. При одночасній дії декількох механізмів розсіювання матричні елементи додаються, як і обернені часи релаксації згідно правилу Маттісена: $L_{00} = \sum_i L_0^i$, де i – нумерує механізм розсіювання. Слід зауважити, що на практиці для сполук $A^{IV}B^{VI}$ для розрахунку рухливості носіїв зручно використовувати вираз [108, 111-113]: $\mu = A(\varepsilon_F, n, T)\sum_i (B_i F_i)^{-1}$, де величина $A(\varepsilon_F, n, T) = \frac{\chi_0}{e}\frac{\hbar^3 k_F}{k_0 T}\left[m^*(\varepsilon_F)\right]^{-2}$ – має розмірність рухливості, а безрозмірні коефіцієнти B_i і F_i залежать від виду механізму розсіювання:

1. розсіювання на на домішкових іонах: $B_I = \frac{2\pi}{\chi_0}\frac{N_I}{k_0 T}\left(\frac{e}{k_F}\right)$,

$$F_I = \ln(\xi_0 + 1) - \xi_0(1+\xi_0)^{-1} - 4L[1 + (1+\xi_0)^{-1} - 2\xi_0^{-1} - 2\xi_0^{-1}\ln(\xi_0 +$$
$$1 + 32L21 - 4\xi 0 - 1 + 6\xi 0 - 2\ln\xi 0 + 1 - 2\xi 0 - 1(\xi 0 + 1) - 1,$$

де $\xi_0 = (2k_F\lambda_0)^2$; $L = \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_g + 2\varepsilon_F}$;

2. розсіювання носіїв на акустичних коливаннях ґратки:

$$B_{ak} = \frac{\chi_0}{\pi\rho}(k_F D/e\upsilon_{II}^2)^2, F_{ak} \approx 1 - 1{,}2L + \left[0{,}36 + \frac{1}{8}\left(\frac{\upsilon_\parallel}{\upsilon_\perp}\right)^2\right]L^2,$$

де ρ– густина; D– константа деформаційного потенціалу; а υ_{II} і $\upsilon_\perp$ – поздовжня і поперечна компоненти швидкості звуку у кристалі;

3. розсіювання носіїв на оптичних фононах:

$$B_{opt} = 2(\chi_0/\chi_\infty - 1); F_{opt} = 1 - 2L + \frac{3}{2}L^2;$$

4. розсіювання на короткодіючій частині потенціалу вакансій:

$$B_{\text{коротк.}} = \frac{\chi_0 N_D (3\pi^2 n)^{2/3}\left(U_c^{(i)}\right)^2}{e^2\pi k_0 T},$$

де $N_D = N_{\text{в}}$ – концентрація вакансій; $U_c^{(i)}$ – розсіюючий потенціал. Вираз для $F_{\text{коротк.}}$ співпадає із аналогічним для випадку розсіювання носіїв на деформаційному потенціалі акустичних фононів [111].

2.7. Метод часу релаксації. Основні положення

Вирішення кінетичного рівняння навіть для стаціонарного випадку є вельми складним. Але воно значно спрощується для тих випадків, коли можна ввести час релаксації [25, 114-116]. Як виявляється, опис процесів розсіяння за допомогою часу релаксації можливий, якщо зіткнення частинок пружні, тобто такі, при яких енергія носія заряду мало змінюється, і якщо процеси розсіяння приводять до випадкового розподілу носіїв заряду за швидкостями, тобто має місце рівноімовірне розсіяння носіїв заряду по всіх напрямах. Загальний вигляд виразу для розрахунку рухливості носіїв заряду має вигляд:

$$\mu = \frac{e}{m}\langle\tau\rangle \qquad (2.2)$$

Вираз для $\langle\tau\rangle$ залежить від виду механізму розсіювання:

1. кулонівський потенціал вакансій:

$$\tau_C(x) = \frac{\varepsilon_0^2(2m^*)^{1/2}(k_0T)^{3/2}}{\pi(Ze^2)^2 N_v\left[\text{Ln}(1+\xi) - \xi/(1+\xi)\right]} \times \frac{(x+\beta x^2)^{3/2}}{(1+2\beta x)},$$

де $\xi = (2kr_v)^2$, k – хвильовий вектор носія, r_v – радіус екранування потенціалу вакансії;

2. короткодіючий потенціал вакансій:

$$\tau_v(x) = \frac{\tau_{0,v}(x+\beta x^2)^{-1/2}}{(1+2\beta x)\left[(1-A)^2 - B\right]},$$

де $\tau_{0,v} = \pi \cdot \hbar^4/m^*(2m^*k_0T)^{1/2}U_{VC}^2N_v$, $A = \beta x(1-K)/(1+2\beta x)$, $B = 8\beta x(1+\beta x)K/3(1+2\beta x)^2$;

3. деформаційний потенціал акустичних фононів:

$$\tau_{0,a} = 2\pi\hbar^4 C_l / E_{oc}^2 (2m^* k_0 T)^{3/2};$$

4. деформаційний потенціал оптичних фононів:

$$\tau_Д = \frac{\tau_{0,Д}(x+\beta x^2)^{-0.5}}{(1+2\beta x)\left[(1-A)^2 - B\right]},$$

де $\tau_{0,Д} = 2\hbar^2 a^2 \rho(\hbar\omega_0)^2 / \pi(2m_n k_0 T)^{3/2} E_{0C}^2$;

5. розсіювання на поляризаційному потенціалі оптичних фононів:

$$\tau_{po} = \frac{\hbar^2(x+\beta x^2)^{1/2}F^{-1}}{e^2(2m_n k_0 T)^{1/2}(\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1})(1+2\beta x)},$$

де $F = 1 - \delta\ln(1+\delta^{-1}) - \frac{2\beta x(1+\beta x)}{(1+2\beta x)^2}[1 - 2\delta + 2\delta^2\ln(1+\delta^{-1})]$, $\delta = (2kr_0)^{-2}$, r_0 – радіус екранування оптичних фононів [80].

У другому розділі описано методику синтезу матеріалу з використанням методу Бріджмена та наступне отримання дослідних масивнихполікристалічних та пресованих зразків, а також осадження тонких плівок з парової фази у відкритому вакуумі. Виконано опис використаних методів дослідження структурних параметрів, морфології поверхні та вимірювання термоелектричних параметрів (коефіцієнт термо-ЕРС, питома електропровідність, коефіцієнт теплопровідності). Наведено основи теоретичних підходів до розрахунку рухливості носіїв заряду при використанні варіаційного принципу та при розв'язанні рівняння Больцмана у наближенні методу часу релаксації.

Література до розділу

6, 25, 27, 83, 92-116

РОЗДІЛ 3.

КІНЕТИЧНІ ЯВИЩА В ОБ'ЄМНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ: БІНАРНІ ТА ЛЕГОВАНІ МАТЕРІАЛИ

Наведено результати дослідження динаміки носіїв заряду у кристалічному бінарному плюмбум телуриді та легованих матеріалах на його основі PbTe:Bi(Sb) з урахуванням різних механізмів розсіювання: на кулонівському та короткодіючому потенціалах вакансій, деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів, поляризаційному потенціалі оптичних фононів, на потенціалі домішки. Досліджено температурні та концентраційні залежності рухливості з урахуванням цих механізмів розсіювання, визначено інтервали домінування окремих механізмів, розраховано значення термоелектричних параметрів: коефіцієнта термо-ЕРС, питомої електропровідності, коефіцієнта теплопровідності, термоелектричної потужності та безрозмірної термоелектричної добротності ZT.

3.1. Розрахунок механізмів розсіювання у бінарному PbTe

Кристали телуриду свинцю отримували прямим сплавленням вихідних компонентів (свинець чистоти 99,999 та телур 99,99) у графітизованих кварцових ампулах, відкачаних до залишкового тиску ~10^{-2} Па. Синтез здійснювали із застосуванням вібраційного перемішування при температурі ~827 К протягом 6 годин.

Аналіз досліджень вказує (розділ І), що носії заряду розсіюються на різних неоднорідностях матеріалу, але для бінарних систем типу напівпровідників IV-VI, домінуючими можна вважати наступні: розсіювання на екранованому кулонівському та короткодіючому потенціалах вакансій, на коливаннях кристалічної гратки, зокрема, на деформаційному потенціалі обох мод (акустичні та оптичні), на поляризаційному потенціалі оптичної моди, а також суттєвим може бути електрон-електронне розсіювання. На основі

описаних у пункті 2.5. теоретичних підходів, було проведено розрахунок механізмів розсіювання у чистому PbTe (рис. 3.1.).

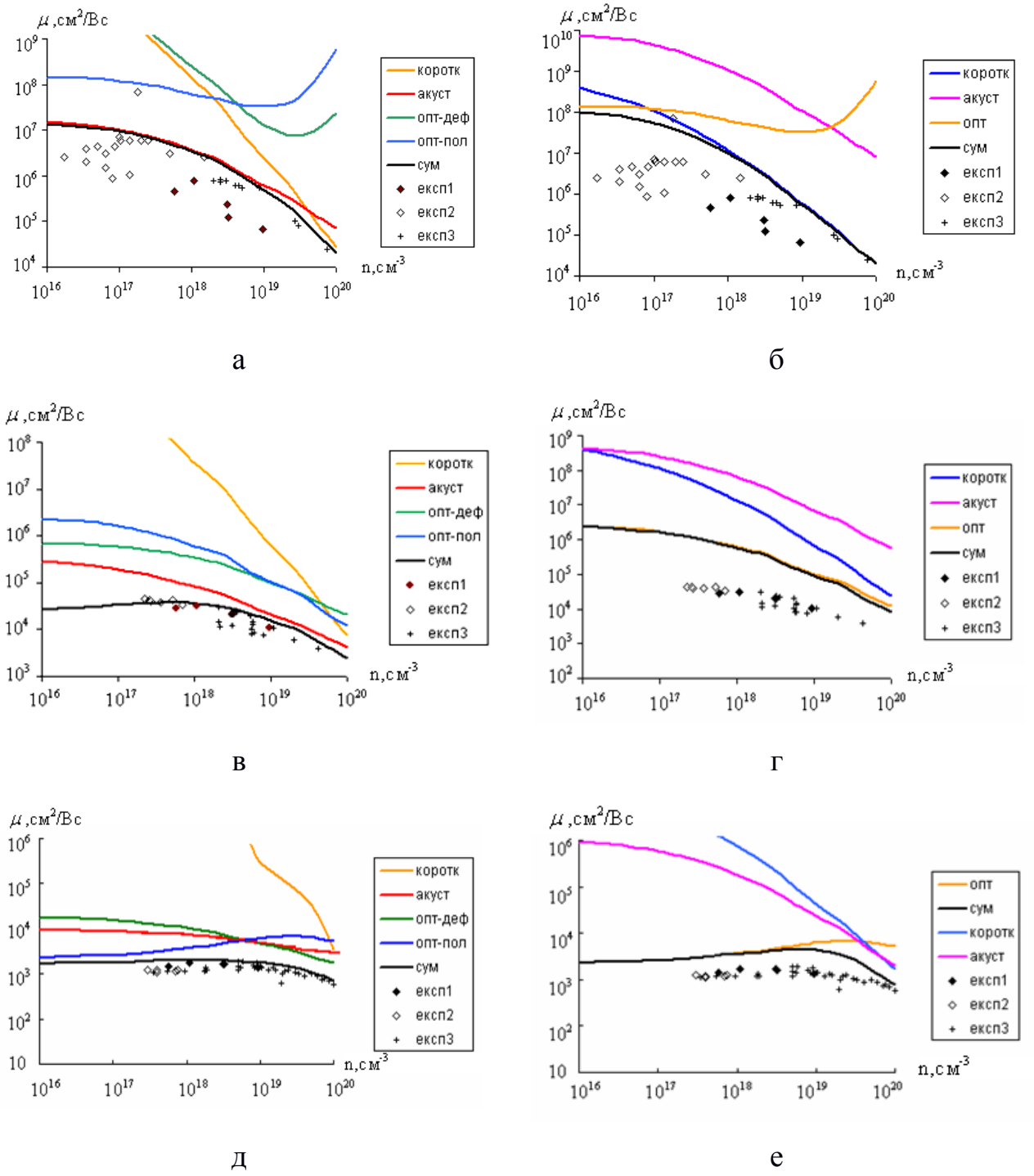


Рис. 3.1. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду розраховані методом часу релаксації (а, в, д) та варіаційним методом (б, г, е) для температур 4,2 К (а, б), 77 К (в, г) та 300 К (д, е).

Результати таких досліджень зручно демонструвати на концентраційних та температурних залежностях рухливості, як величини, яка є чутливою до

окремих видів розсіювання. Причому, сумарна дія всіх механізмів розсіювання, які не інтерферують між собою, добре узгоджується із правилом Матісена:

$$\mu^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1}, \tag{3.1}$$

де μ_i^{-1} – значення рухливості, яке враховує i-ий механізм розсіювання.

Як видно із рис. 3.1, хід концентраційних залежностей кривих для рухливості при врахуванні сумарного розсіювання, яке отримане із врахуванням виразу (3.1), одержаних з використанням обох підходів (метод часу релаксації – п. 2.7 та варіаційний принцип – п. 2.6), однаковий для усіх розглянутих температур. Також на всьому досліджуваному діапазоні концентрацій спостерігається добра кореляція із експериментальними даними [19, 21].

Слід зазначити, що значення сумарної рухливості, отримані методом часу релаксації, дещо нижчі за значенням (особливо для температури 77 К). Даний факт може бути пояснений тим, що при застосуванні варіаційного методу відсутнє розділення впливу розсіювання носіїв на оптичних фононах на дві складові: деформаційну та поляризаційну (важливість даного розділення наведено в [16]).

Домінування механізмів розсівання з зміною температури та концентрації носіїв також змінюється, зокрема: із ростом температури знижується вплив розсіювання на короткодіючому потенціалі та зростає сумарний вплив розсіювання на оптичних фононах; із збільшенням концентрації носіїв вплив кожного із механізмів розсіювання зростає.

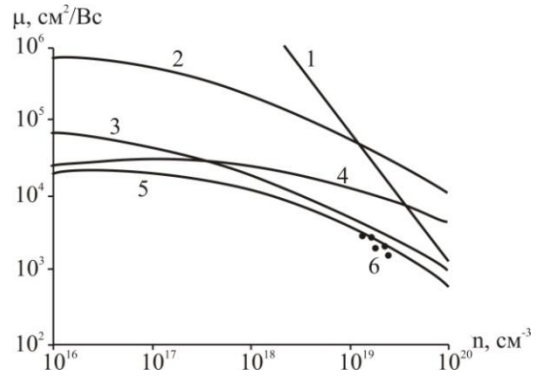
Відповідно, для подальших розрахунків рухливості носіїв заряду використовувався варіаційний підхід.

3.2. Кінетичні параметри легованого вісмутом PbTe

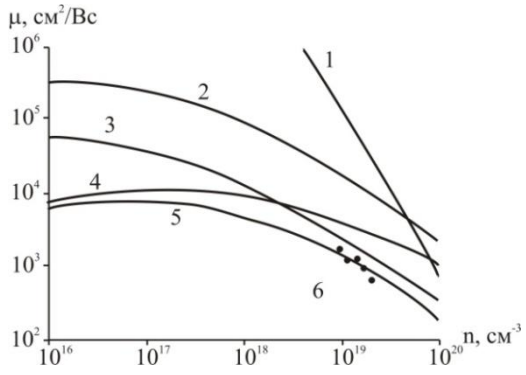
Завдяки легуванню можна впливати на властивості халькогенідів свинцю. Із робіт [117, 118] відомо, що домішки Sb, Bi (V групи Періодичної таблиці) мають різний вплив на енергетичний спектр електронів у PbX (X=S, Se, Te), що в першу чергу пов’язують із їх амфотерними властивостями. Вісмут проявляє

виражену донорну дію, що визначає його важливе значення для досліджень плюмбум телуриду. Введення домішки вісмуту дає можливість контролювати концентрації електронів як в кристалах PbTe так і у тонкоплівкових структурах на його основі, що використовується для оптимізації параметрів n-p переходів для лазерних діодів чи перетворювачів термоелектричної енергії тощо [33].

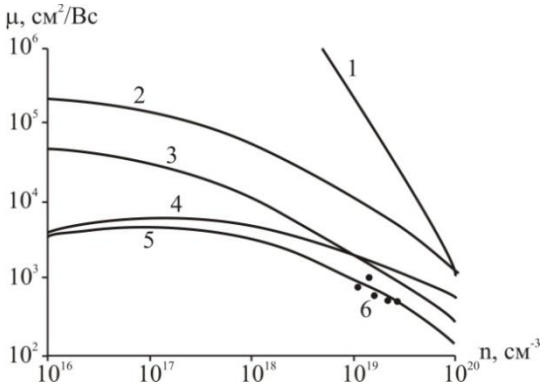
Розсіювання носіїв заряду. Для розрахунків рухливості носіїв електричного заряду використано варіаційний метод. Концентрація легуючої домішки вісмуту становила 0.25, 0.5 та 1 ат.%. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 3.2.) вказують на те, що із збільшенням температури відбувається зміна домінуючого механізму розсіювання (чого не спостерігалося при нижчих температурах), зокрема при кімнатній температурі розсіювання на оптичних фононах має співмірний вклад із розсіюванням на домішці в загальну рухливість носіїв. Дану поведінку можна пояснити іонізацією більшість атомів домішки, що приводить до стабілізації положення рівня Фермі [112].



а)



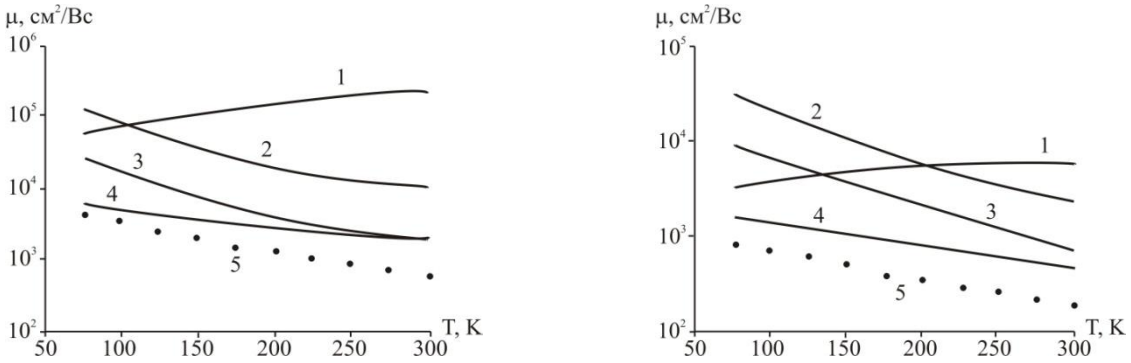
б)



в)

Рис. 3.2. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для PbTe:Bi (0.25 ат.% Bi): 1 - короткодіючий потенціал вакансій , 2- акустичні фонони, 3 - домішка, 4 - оптичні фонони, 5 – сумарне розсіювання та 6 – експериментальні дані [33]. Температури Т, К: 77 (а), 200 (б) та 300 (в).

Також розглянуто температурні залежності рухливості носіїв заряду з метою детальнішого аналізу її поведінки (рис. 3). Із рис. 3.3. помітно, що з збільшенням вмісту домішки вплив домішкового розсіювання домінує при вищих температурах (рис. 3.3.,а,б – криві 4). При вмісті домішки 0.25 ат.% Bi спостерігається зміна домінуючого механізму розсіювання відбувається при температурі близькій до кімнатної (домінуючим стає розсіювання на оптичних фононах) (рис. 3.3.,а – крива 3). А при вмісті домішки 1 ат.% Bi при кімнатній температурі домінує розсіювання на йонізованій домішці (рис. 3.3.,б – крива 4). Можна зробити висновок, що домішка вісмуту йонізується при температурах вищих за кімнатну.



а) б)

Рис. 3.3. Температурна залежність рухливості носіїв заряду для PbTe:Bi із врахуванням розсіювання носіїв на: короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фононах (2), оптичних фононах (3), домішці (4).
5 – експеримент [44]. Вміст домішки Bi, ат.%: 0,25 (а) та 1 (б).

Таблиця 3.1.

Рухливість носіїв заряду (см^2/Вс) PbTe:Bi.

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
	Bi					
0,25	4345	753	495	288	153	95
0,5	1882	742	476	273	141	79
1	902	468	233	246	125	68

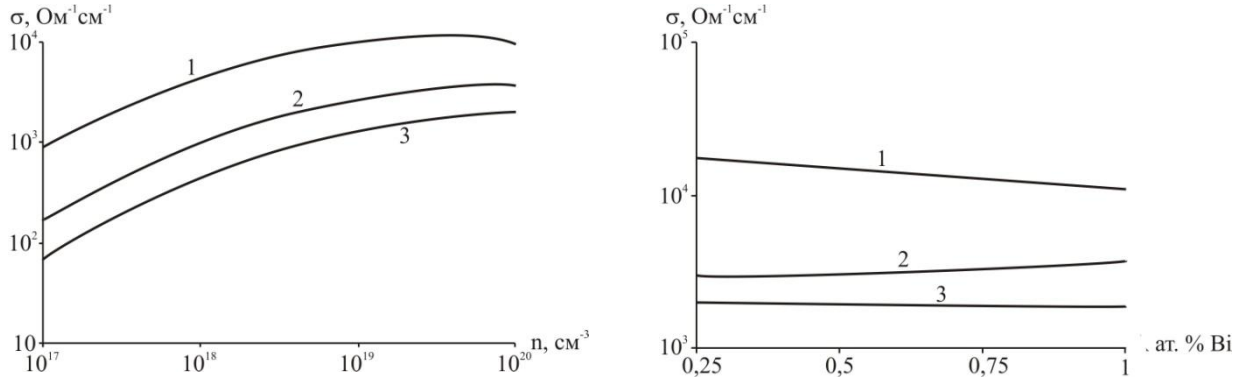
Для досліджуваного PbTe легованого вісмутом із вмістом домішки 0.25, 0.5 та 1 ат.% було проведено розрахунки рухливості носіїв у широкому температурному діапазоні 77-800 К [113]. Результати розрахунку (сумарне значення всіх механізмів розсіювання) наведені у таблиці 3.1.

Електропровідність. Розрахунки електропровідності σ проводилися згідно виразу σ=μen, де μ– рухливість, e – заряд і n – концентраціяносіїв струму відповідно [119]. Для досліджуваного PbTe:Bi із вмістом домішки 0.25, 0.5 та 1 ат.% було проведено розрахунки електропровідності у широкому температурному діапазоні 77-800 К [113]. Результати розрахунку електропровідності наведені у таблиці 3.2.

Таблиця3.2.

Електропровідність ($Ом^{-1}см^{-1}$) PbTe:Bi.

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
	Bi					
0,25	17383	3012	1981	1152	615	380
0,5	15063	2970	1907	1092	565	319
1	10833	3746	1871	986	502	272



а) б)

Рис. 3.4. Залежність питомої електропровідності σ легованого PbTe:Bi від концентрації носіїв (а) (1 ат.% Bi) та вмісту Bi (б) при температурі Т, К: 77 (1), 200 (2), 300 (3).

Як видно із табл. 3.2., підвищення температури обумовлює зменшення величини електропровідності. Поведінка електропровідності при різних

температурах із збільшенням вмісту легуючої домішки має різний характер (рис. 3.4.,б), що в першу чергу пов'язане із зміною процесів розсіювання (внеску кожного із механізмів). Концентраційна залежність електропровідності (рис. 3.4.,а) такожпідтверджуєзменшення величини електропровідності із ростом температуридля зразків PbTe:Bi.

Коефіцієнт термо-ЕРС. Для розрахунку термо-ЕРС α використовувався вираз, що дозволяє визначити складові термо-ЕРС для конкретного механізму розсіювання:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T\left(r+\frac{3}{2}-\frac{\frac{2F}{E_g}}{1+\frac{2F}{E_g}}+\frac{3}{2}\frac{\frac{F}{E_g}}{1+\frac{F}{E_g}}\right)}{3eF}, \qquad (3.2)$$

де k – стала Больцмана, r – параметр розсіювання, F – енергія Фермі, E_g – ширина забороненої зони [80].

Визначення сумарного значення термо-ЕРС здійснювали шляхом сумування кожної складової $\alpha = \sum_i \alpha_i$ (рис. 3.5.).

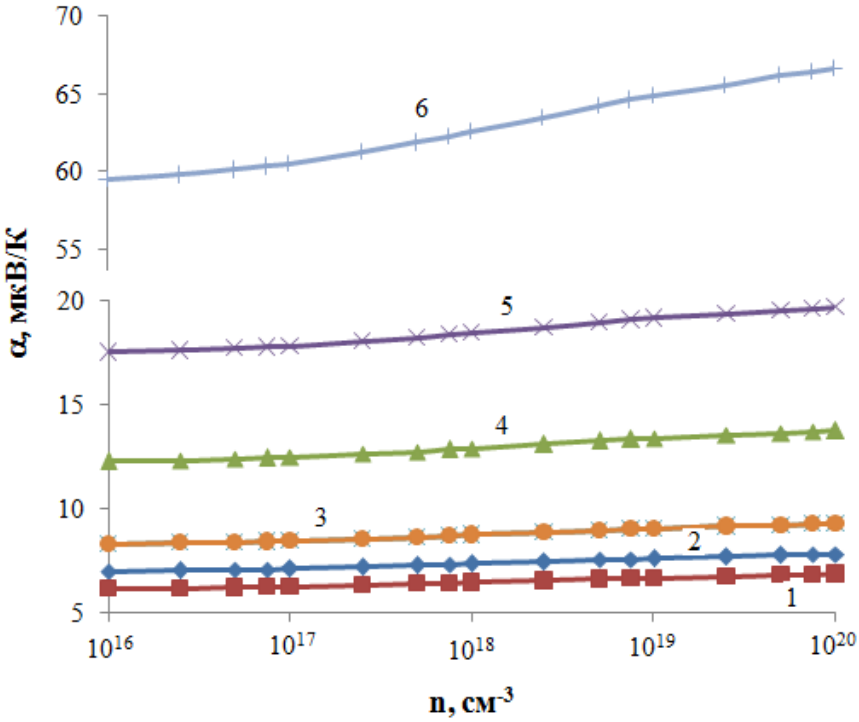


Рис. 3.5. Концентраційна залежність коефіцієнту термо-ЕРС для PbTe:Bi (вміст домішки 1 ат.%) при температурі 300 К. 1 – опт.-деф., 2 - кулонівський потенціал, 3 – домішка, 4 – опт.-пол., 5 – короткодіючий потенціал, 6 - сумарне

Надалі будемо оперувати сумарними значеннями коефіцієнтатермо-ЕРС.

Параметр розсіювання для кожного із механізмів розсіювання вибирався згідно таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Параметр розсіювання для різних механізмів розсіювання [113]

Механізм розсіювання	**r**	**Механізм розсіювання**	**r**
Оптичні фонони (полярне розсіювання)	0.5	Оптичні фонони (деформаційне розсіювання)	-0.66
Акустичні фонони	-0.5	Короткодіючий потенціал	-0.25
Кулонівський потенціал	1.5	Іонізована домішка	0.25

Результати розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС в широкому температурному діапазоні 77-800 К [113] наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

Коефіцієнттермо-ЕРС (мкВ/К)PbTe:Bi.

ат. %	77 К	200 К	300 К	450 К	600 К	800 К
	Bi					
0,25	32	56	65	83	92	101
0,5	33	55	66	82	91	100
1	33	55	66	81	90	99

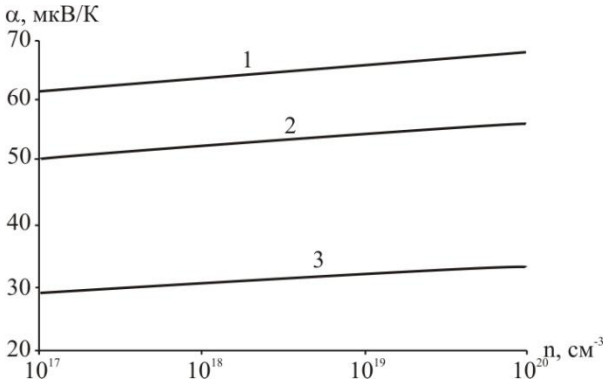


Рис. 3.6. Концентраційна залежність термо-ЕРС α PbTe:Bi (вміст домішки 1 ат. %) при температурах Т, К: 300 (1), 200 (2), 77 (3).

Значення коефіцієнта термо-ЕРС із підвищенням температури зростає (табл. 3.4.). Цей факт підтверджують і концентраційні залежності термо-ЕРС

для зразків легованих вісмутом (рис. 3.6.). У концентраційному діапазоні (10^{17}-10^{20}) $см^{-3}$ ріст коефіцієнту термо-ЕРС із ростом концентрації дуже слабкий (7-12) мкВ/К. Зміни величини термо-ЕРС, із зміною вмісту легуючої домішки, практично не спостерігається (табл. 3.4.). Таку поведінку α із зміною концентрації можна пояснити тим, що відношення F/E_g (у виразі 3.2 для розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС) має величину порядка одиниці, тобто термо-ЕРС залежить, у першу чергу, від температури [112].

Коефіцієнт теплопровідності. Теплопровідність у напівпровідниках здійснюється різними механізмами переносу тепла. Аналітично вираз для коефіцієнту теплопровідності можна записати як суперпозицію складових - $\chi = \chi_{\text{ел}} + \chi_{\text{гр}} + \chi_{\text{фт}} + \chi_{\text{б}}$, де $\chi_{\text{ел}}$ – електронна, $\chi_{\text{гр}}$– ґраткова, $\chi_{\text{фт}}$– фотонна і $\chi_{\text{б}}$ – біполярна складові. Біполярною і фотонною складовими можна знехтувати за рахунок малого значення ширини забороненої зони PbTe. Відповідно, вираз прийме вигляд $\chi = \chi_{ел} + \chi_{\text{гр}}$ [120].

Розрахунок електронної складової проводився згідно закону Відемана-Франца $\chi_{ел} = L\ \sigma\ T$, де L – число Лоренца, яке для невироджених напівпровідників визначається із виразу $L = (r + 2)(k_0/e)^2$, r – параметр розсіювання – показник степеня у залежності довжини вільного пробігу від енергії, k_0– стала Больцмана, е – заряд електрона, σ– коефіцієнт електропровідності, Т – абсолютна температура [21, 121-123].

Теоретичний розрахунок ґраткової складової теплопровідності в точному вигляді реалізується, проте необхідним добре узгодження з рівнянням Больцмана і детального вивчення енергетичної структури кристалів, а відповідно наявності громіздких математичних розрахунків [120, 124, 125].

Саме тому є велика кількість емпіричних чи напівемпіричних виразів для теоретичного розрахунку ґраткової складової теплопровідності. В багатьох дослідників, зокрема, ще в роботах Аскерова [126] були запропоновані альтернативні вирази для розрахунку ґраткової складової теплопровідності. Для сполук IV-VI на практиці зручно використовувати вираз [127]:

$$\chi_{\text{гр}} = \frac{2k_0\chi_{ел}}{\alpha e - 2k_0}. \qquad (3.3)$$

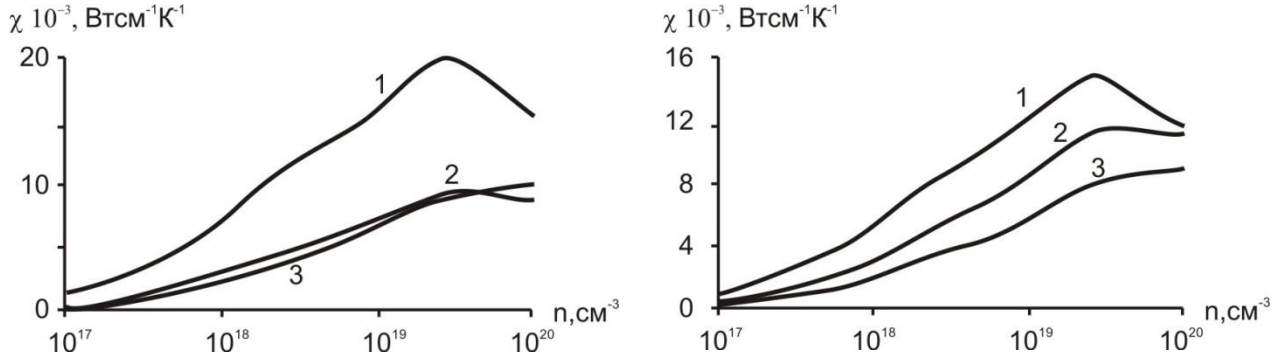
Результати розрахунку коефіцієнта теплопровідності в широкому температурному діапазоні 77-800 К [127] наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5.

Значення коефіцієнта теплопровідності (χ, мВт·см$^{-1}$К$^{-1}$) легованого PbTe:Bi

ат. %	77 К	200 К	300 К	450 К	600 К	800 К
	Bi					
0,25	20	9	9	8	5	4
0,5	17	8	8	7	5	4
1	12	11	8	7	4	3

Як видно із таблиці 3.5., відбувається зменшення величини теплопровідності, що обумовлено підвищенням температури. Така поведінка характерна для всіх досліджуваних зразків. Даний висновок підтверджується концентраційною залежністю теплопровідності (рис. 3.7.) для зразків PbTe:Bi. Не спостерігається закономірностей у зміні значень теплопровідності при збільшенні вмісту легуючої домішки за різних температур.



а) б)

Рис. 3.7. Концентраційні залежності теплопровідності χ для зразків PbTe:Bi вміст домішки 0,25 ат. % (а) та 1 ат. % (б): 1 – 77 К, 2 – 200 К та 3 – 300 К.

Привертає увагу той факт, що спостерігається вирівнювання концентраційних залежностей за різних температур із збільшенням вмісту домішки. Дану поведінку можна аргументувати характером зміни густини станів, що прямим чином залежить від концентрації носіїв заряду [128].

Наведені на рис. 3.8. температурні залежності теплопровідності вказують на їх вирівнювання із збільшенням вмісту домішки (крива 3, рис. 3.8.) та підтверджують вище зроблені висновки.

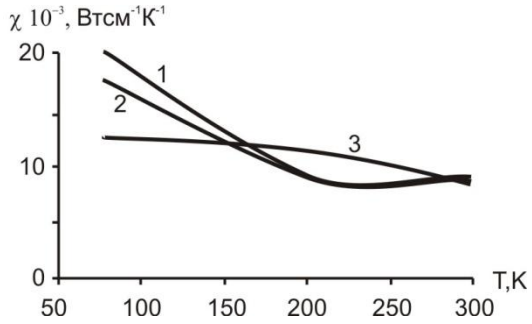


Рис. 3.8. Температурні залежності теплопровідності χ для зразків PbTe:Bi із вмістом домішки: 1 – 0,25, 2 – 0,5 та 3 – 1 ат. %

Із залежностей теплопровідності від вмісту домішки (рис 3.9.) помітно, що характер залежностей сильно відрізняється за різних температур. Така поведінка підтверджує зміну густини станів із зміною концентрації носіїв заряду.

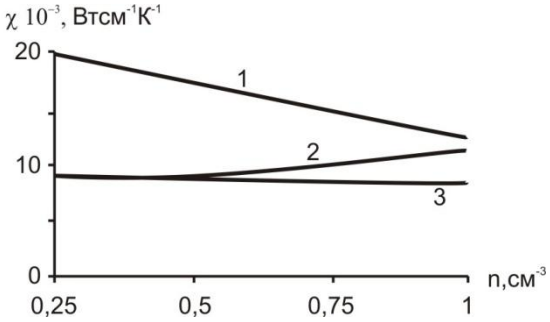
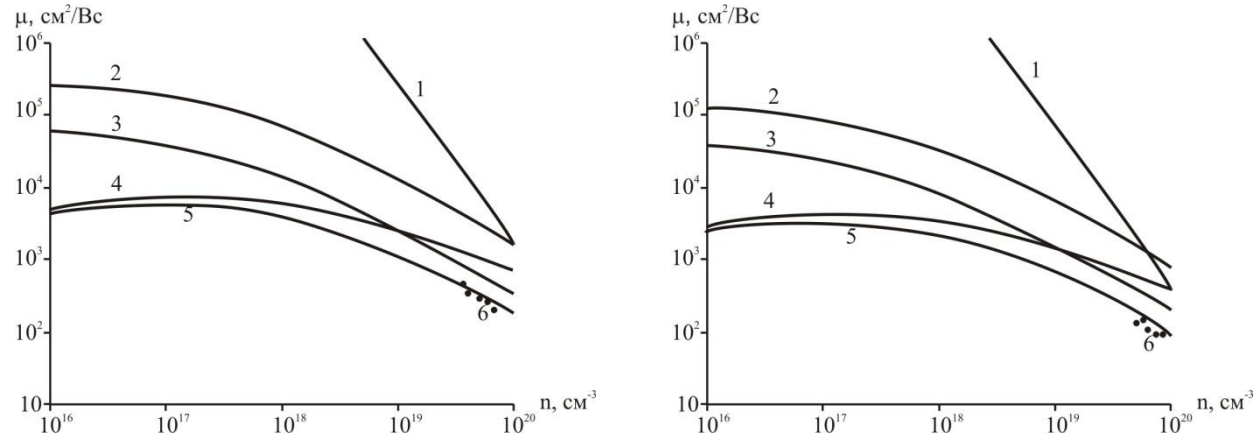


Рис. 3.9. Залежність теплопровідності χ від вмісту домішки для зразків PbTe:Bi: 1 – 77, 2 – 200 та 3 – 300 К

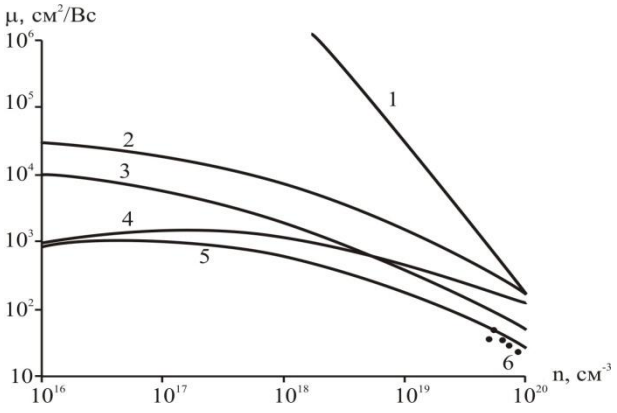
3.3. Кінетичні параметри легованого сурмою PbTe

Сурма як і вісмут є елементом V групи Періодичної таблиці елементів. Сурма, як і вісмут дає можливість контролювати концентрації електронів як в кристалах PbTe так і у тонкоплівкових структурах на його основі, що використовується для оптимізації параметрів n-p переходів для лазерних діодів чи перетворювачів термоелектричної енергії тощо [33]. Також, введення домішки сурми дає можливість отримати аномально низьку граткову складову теплопровідності у кристалічному плюмбум телуриді, що безперечно стимулює вивчення її легуючої дії у першу чергу в галузі термоелектричного матеріалознавства [129, 130].

Розсіюванняносіїв заряду. Для розрахунків рухливості носіїв електричного заряду використано варіаційний метод. Концентрація легуючої домішки сурми становила 1, 1.5 та 2 ат.%.



а) б)



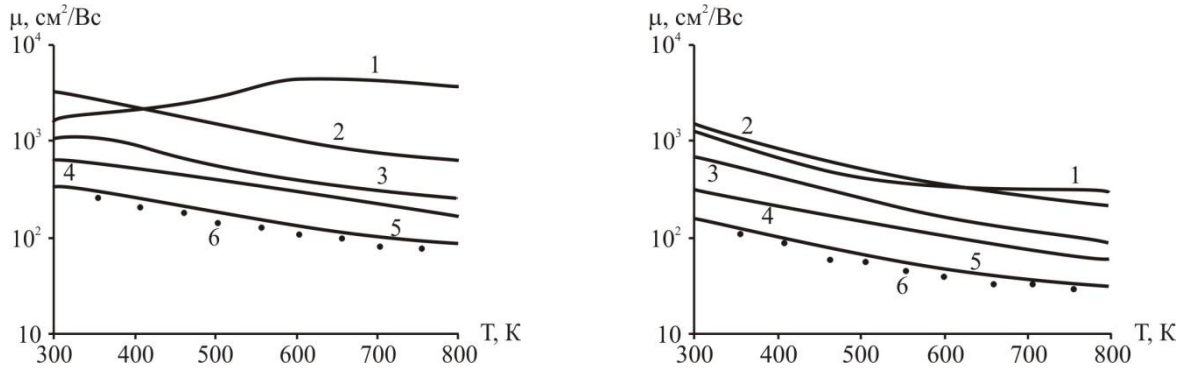
в)

Рис. 3.10. Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду для PbTe:Sb при врахуванні розсіювання носіїв на короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фононах (2), домішці (3), оптичних фононах (4), 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4) та 6 – експериментальні дані[118]. (а) – температура 300 К, концентрація домішки 1 ат.%; (б) – 450 К, 1.5 ат.%; (в) – 800 К, 2 ат.%.

Концентраційні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 3.10.) вказують на те, що із збільшенням температури в інтервалі 300-800 К не відбувається зміни домінуючого механізму розсіювання носіїв заряду. Збільшення вмісту легуючої домішки від 1 до 2 ат.% також не призводить до зміни домінуючого механізму розсіювання. Таку поведінку можна пояснити тим, що значення рухливості носіїв та її зміна достатньо мала (20-300 $см^2/Вс$) в досліджуваному температурному інтервалі і досліджуваному вмісті домішки [113].

Температурні залежності рухливості носіїв заряду (рис. 3.11.) також

відображають відсутність зміни домінуючого механізму розсіювання. А також спостерігається вирівнювання внеску всіх механізмів розсіювання із збільшенням вмісту легуючої домішки (рис. 3.11.,б).



а) б)

Рис. 3.11. Температурні залежності рухливості носіїв заряду для PbTe:Sb із врахуванням розсіювання носіїв на: короткодіючому потенціалі вакансій (1), акустичних фононах (2), оптичних фононах (3), домішці (4), 5 – сумарне розсіювання із врахуванням (1)-(4) та 6 – експериментальні дані. (а) – концентрація домішки 1 ат.%; (б) – 2 ат.%.

Для досліджуваного PbTe легованого сурмою із вмістом домішки 1, 1.5 та 2 ат.% було проведено розрахунки рухливості носіїв у широкому температурному діапазоні 77-800 К [113]. Результати розрахунку (сумарне значення всіх механізмів розсіювання) наведені у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6.

Рухливість носіїв заряду ($см^2$/Вс) PbTe:Sb.

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
	Sb					
1	585	395	335	226	131	85
1,5	376	290	242	119	65	58
2	304	201	162	86	49	32

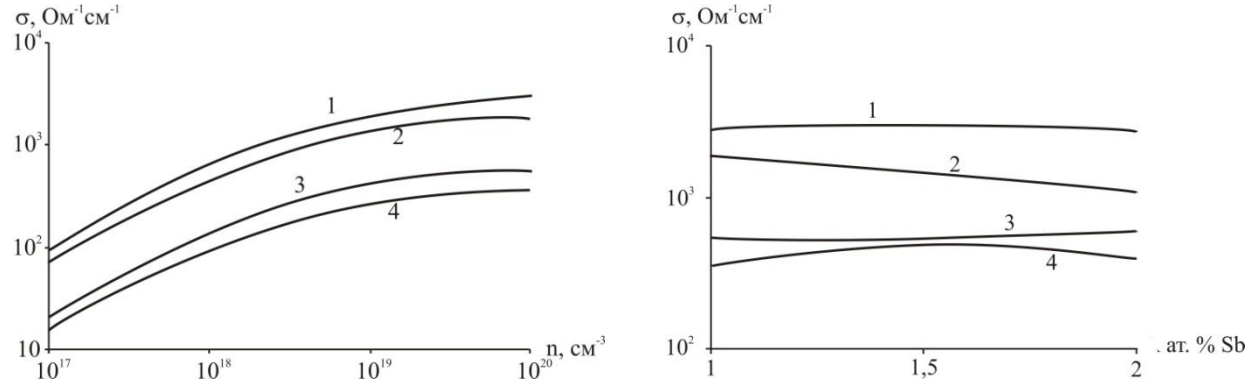
Електропровідність. Розрахунки електропровідності σ проводилися згідно виразу σ=μen, де μ– рухливість, e – заряд і n – концентрація носіїв

струму відповідно [119]. Для досліджуваного PbTe:Sb із вмістом домішки 1, 1.5 та 2 ат.% було проведено розрахунки електропровідності у широкому температурному діапазоні 77-800 К [113]. Результати розрахунку електропровідності наведені у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7.

Електропровідність ($Ом^{-1}см^{-1}$) PbTe:Sb.

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
	Sb					
1	7023	3164	2680	1808	526	343
1,5	4521	3486	2908	1428	521	468
2	4864	3221	2607	1042	589	389



а) б)

Рис. 3.12. Залежність питомої електропровідності σ легованого PbTe:Sb від концентрації носіїв (а) (1 ат.% Sb) та вмісту Sb (б) при температурі Т, К: 300 (1), 450 (2), 600 (3), 800 (4).

Із таблиці 3.7.та рис. 3.12 помітно, що поведінка електропровідності аналогічна як і у випадку із домішкою вісмуту. Зменшення величини значень електропровідності обумовлене ростом температури. Поведінка електропровідності при різних температурах із збільшенням вмісту легуючої домішки має різний характер (рис. 3.12.,б), що в першу чергу пов'язане із зміною процесів розсіювання (внеску кожного із механізмів). Концентраційна залежність електропровідності (рис. 3.12.,а) також підтверджує зменшення величини електропровідності із ростом температури для зразків PbTe:Sb. Тобто,

на досліджуваному температурному діапазоні (300-800) К спостерігається зменшення величини електропровідності із ростом температури.

Коефіцієнт термо-ЕРС Розрахунок термо-ЕРС, як і у випадку домішки вісмутупроводився із використанням виразу 3.2, що дозволяє визначити складові термо-ЕРС для конкретного механізму розсіювання.

Результати розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС в широкому температурному діапазоні 77-800 К [113] наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.8.

Коефіцієнттермо-ЕРС (мкВ/К)PbTe:Sb.

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
	Sb					
1	33	57	71	107	111	117
1,5	33	57	71	107	112	117
2	33	57	71	106	112	117

Значення коефіцієнта термо-ЕРС із підвищенням температури зростає (табл. 3.8.). Цей факт підтверджують і концентраційні залежності термо-ЕРС для зразків легованих сурмою (рис. 3.13.). Із зміною вмісту легуючої домішки зміни величини термо-ЕРС практично немає (табл. 3.8.). Таку поведінку α (як і у випадку із домішкою вісмуту) із зміною концентрації можна пояснити тим, що відношення F/E_g (у виразі 3.2 для розрахунку коефіцієнта термо-ЕРС) має величину порядка одиниці, тобто термо-ЕРС залежить, у першу чергу, від температури.

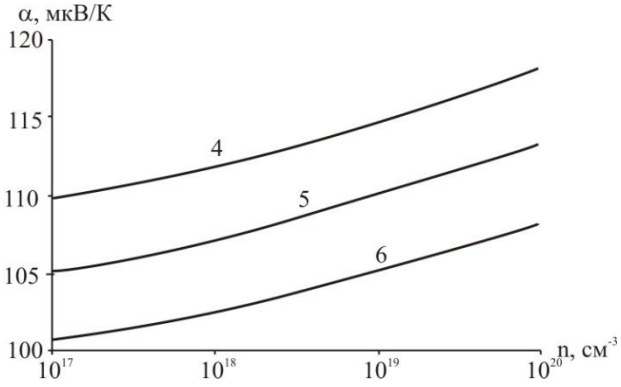


Рис. 3.13. Концентраційна залежність термо-ЕРС PbTe:Sb при температурах Т, К: 800 (4), 600 (5), 450 (6). Вміст домішки: 1 ат. %.

Коефіцієнт теплопровідності. Розрахунок проводився з використанням виразів описаних у попередньому пункті. Результати розрахунку коефіцієнта теплопровідності в широкому температурному діапазоні 77-800 К [127] наведені в таблиці 3.5.

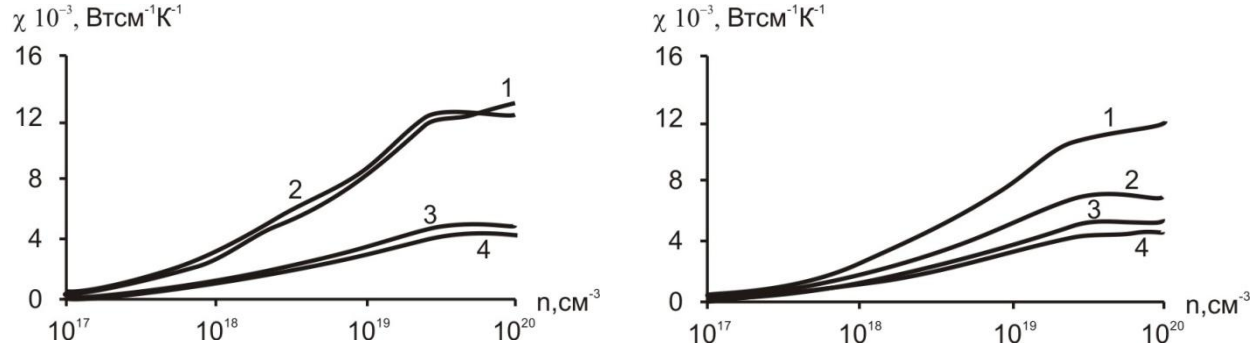
Таблиця 3.9.

Значення коефіцієнта теплопровідності (χ, мВт·см$^{-1}$К$^{-1}$) легованого PbTe:Sb

ат. %	77 К	200 К	300 К	450 К	600 К	800 К
	Sb					
1	8	9	12	12	5	4
1,5	5	10	13	10	5	6
2	6	10	12	7	5	5

Як видно із таблиці 3.9, спостерігається зменшення величини теплопровідності для усіх досліджуваних зразків із ростом температури. Даний висновок підтверджується концентраційною залежністю теплопровідності (рис. 3.14.) для зразків PbTe:Sb. Не спостерігається закономірностей у зміні значень теплопровідності при збільшенні вмісту легуючої домішки за різних температур.

Наведені на рис. 3.15. температурні залежності теплопровідності вказують на їх вирівнювання із збільшенням вмісту домішки (крива 3, рис. 3.15.) та підтверджують вище зроблені висновки.



а) б)

Рис. 3.14. Концентраційні залежності теплопровідності χ для зразків PbTe:Sb вміст домішки 1 ат. % (а) та 2 ат. % (б): 1 – 300 К, 2 – 450 К, 3 – 600 К та 4 – 800 К.

Із залежностей теплопровідності від вмісту домішки (рис. 3.16.) помітно,

що характер залежностей сильно відрізняється за різних температур. Не спостерігається зміни значення теплопровідності від вмісту домішки на температурному інтервалі 600-800 К (криві 3,4, рис. 3.16.). Така поведінка можлива при повній іонізації домішки на даному температурному інтервалі.

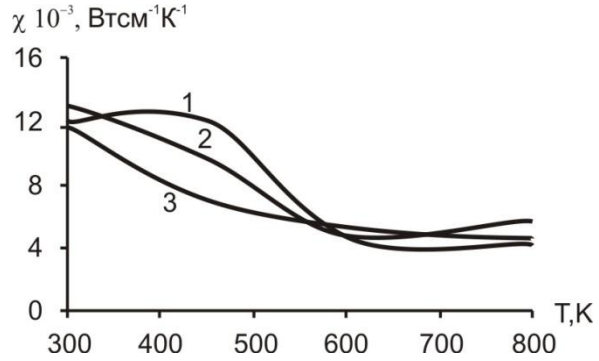


Рис. 3.15. Температурні залежності теплопровідності χ для зразків PbTe:Sb: 1 – 1, 2 – 1,5 та 3 – 2 ат. %.

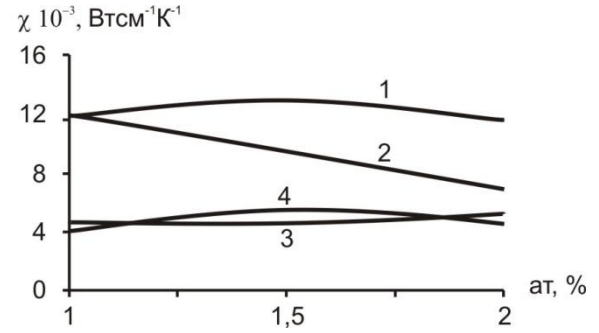


Рис. 3.16. Залежність теплопровідності χ від вмісту домішки для зразків PbTe:Sb: 1 – 300, 2 – 450, 3 – 600 та 4 – 800 К.

Порівняння термоелектричних параметрів легованого вісмутом та сурмою PbTe. За отриманими значеннями в пунктах 3.2. та 3.3. електропровідності та термо-ЕРС розраховувалась термоелектрична потужність $\alpha^2\sigma$, значення якої наведено в таблиці 3.10.

Незважаючи на чіткі закономірності у зміні електропровідності та термо-ЕРС (рис. 3.4., 3.6., 3.12., 3.13.), у термоелектричної потужності не має однозначних залежностей ні від температури (рис. 3.17.) ні від вмісту легуючої домішки (табл. 3.10.).

Наявність піку термоелектричної потужності в околі температури 450 К для PbTe:Sb (рис. 3.17 - 2) в першу чергу пов’язано із малою швидкістю спадання значень електропровідності та швидкістю зростання значень коефіцієнта термо-ЕРС (в околі температури 450 К) із ростом температури.

Таблиця 3.10.

Термоелектричнапотужність (мкВт/смК^2) PbTe:Bi(Sb).

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
	Bi					
0,25	19	9	9	8	5	4
0,5	16	9	8	7	5	3
1	12	11	8	6	4	3
Sb						
1	8	10	14	21	7	5
1,5	5	12	15	16	6	6
2	6	11	13	12	7	5

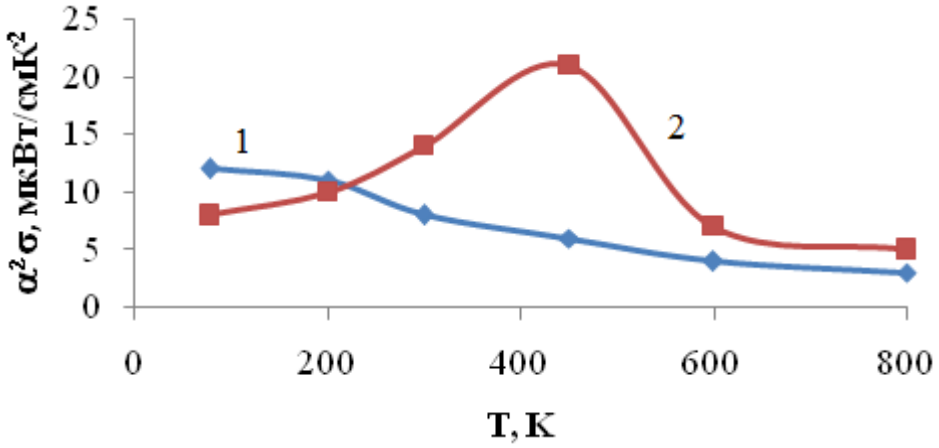


Рис. 3.17.Температурна залежність термоелектричної потужності PbTe:Bi - 1 та PbTe:Sb - 2. Вміст легуючої домішки 1 ат.%.

Скориставшись виразом Йоффе $ZT = \frac{\alpha^2\sigma}{\chi}T$ [17, 18] було розраховано термоелектричну безрозмірну добротність ZT. Проаналізувавши отримані результати ZT робимо висновок, що для PbTe:Bi найвищі значення – 0,7 досягаються при вмісті домішки 1 ат. % за температур близьких до 800 К. Для PbTe:Sb найвищі значення – 0,9 досягаються при вмісті домішки 1 ат. % за температур близьких до 800 К.

3.4. Кінетичні параметри легованого сріблом PbTe

Серед акцепторних домішок, які активно досліджуються, можна відмітити талій та лужні метали. Але попри їх позитивні сторони є ряд недоліків, зокрема лужні метали створюють багато технологічних проблем внаслідок високої хімічної активності, а талій дуже токсичний, що суттєво ускладнює процес синтезу матеріалу із цими домішками [44]. Домішка срібла не має вище згаданих недоліків і проявляє акцепторну дію в плюмбум телуриді.

За описаними в пунктах 3.1.-3.3. методиками та виразами були розраховані термоелектричні параметри PbTe:Ag при кімнатній температурі 300 К із різним вмістом домішки срібла 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 та 0,3 ат. % [131]. Концентрація носіїв складала (3,1–3,9) 10^{18} $см^{-3}$. Результати проведених обчислень наведені у таблиці 3.11. та на рисунку 3.18.

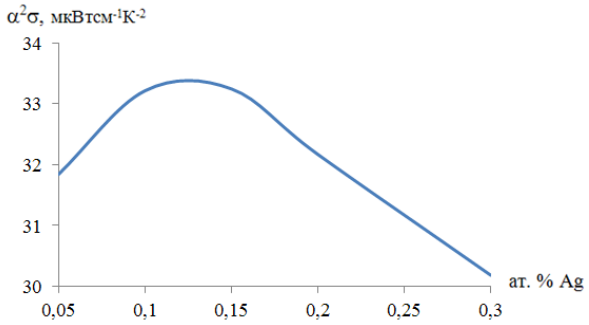
Таблиця 3.11.

Розрахуknові значення кінетичних параметрів PbTe:Agвід вмісту срібла

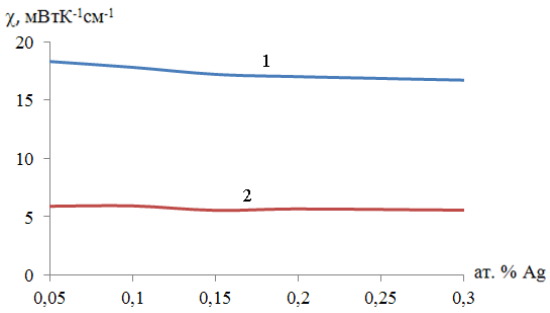
ат. % Ag	μ, $см^2/Вс$	σ, $Ом^{-1}м^{-1}$	α, мкВ/К
0,05	201	392	285
0,1	230	436	276
0,15	265	488	261
0,2	293	523	248
0,3	400	641	217

Аналізуючи табличні значення помітно, що із збільшенням вмісту домішки срібла значення рухливості зростає. Така поведінка рухливості носіїв заряду аргументується зниженням впливу розсіювання на йонізованих дефектах, що підтверджується рентгеноструктурним аналізом - срібло заміщує метал, тобто частково заліковує дефекти. Із таблиці 3.11. із ростом вмісту домішки срібла помітний ріст значень електропровідності в насідок росту рухливості та концентрації дірок [32]. В свою чергу ріст значень електропровідності призводить до зниження значень коефіцієнту термо-ЕРС (таблиця 3.11.). Варто зауважити, що ріст електропровідності швидший, аніж

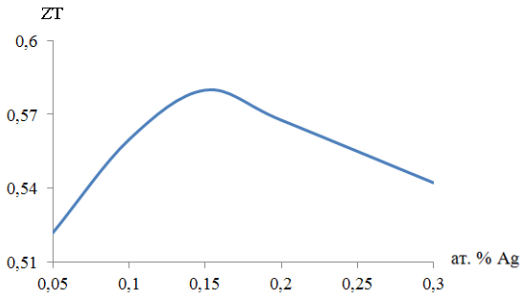
спад коефіцієнту термо-ЕРС. З точки зору термоелектричної ефективності дана поведінка цих параметрів передбачає наявність оптимального складу. Для встановлення даного оптимального складу було підраховано термоелектричну потужність (рис. 3.18. а). Найбільш ефективний діапазон легування PbTe домішкою срібла в околі 0,15 ат. %, що відповідає максимуму (рис. 3.18. а). Як видно із рис.3.18. б крива 1 теплопровідність практично не залежить від вмісту домішки срібла та має лінійний характер. Лінійний характер залежності від вмісту домішки срібла носить і граткова складова теплопровідності (рис. 3.18. б крива 2). Слід зауважити, що її абсолютне значення становить ~ 1/3 від сумарного значення коефіцієнту теплопровідності, яке характерне для всіх напівпровідникових матеріалів на основі плюмбум телуриду [131].



а)



б)



в)

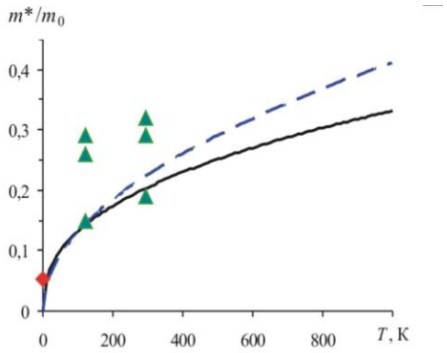
Рис. 3.18. Залежності термоелектричних параметрів PbTe:Ag від вмісту срібла: а) – термоелектрична потужність, б) – коефіцієнт теплопровідності (1 – сумарне значення, 2 – граткова складова), в) – термоелектрична безрозмірна добротність.

Із рис.3.18. в помітно, що максимум термоелектричної безрозмірної добротності зсунутий правіше від максимуму термоелектричної потужності (рис.3.18. а) і відповідає вмісту домішки срібла 0,15 ат. %. Наявне зміщення максимуму в першу чергу пов’язане із слабкою залежністю теплопровідності від вмісту домішки срібла. Отримане максимальне значення термоелектричної

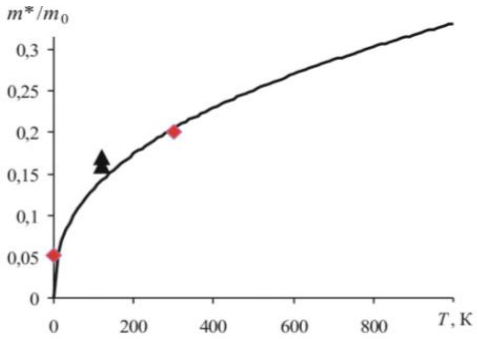
безрозмірної добротності ZT складає 0,6 не є високим, але зважаючи, що воно отримане для кімнатної температури, то його можна вважати задовільним [131].

3.5. Особливості застосування варіаційного методу для розрахунку рухливості носіїв заряду у PbTe

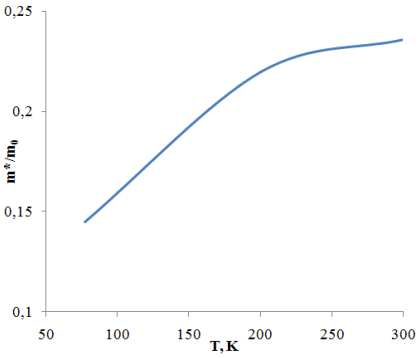
У матеріалах на основі PbTe ріст електропровідності σ супроводжується зниженням коефіцієнта термо-ЕРС α і збільшенням електронної складової теплопровідності $\chi_{ел}$, а ріст термо-ЕРС α – зниженням електропровідності відповідно [132, 133].



а)



б)



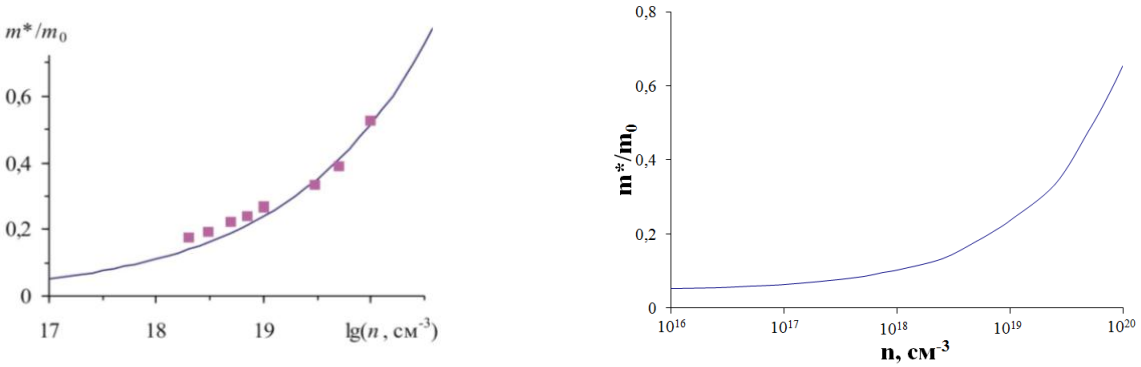
в)

Рис. 3.19.Температурні залежності ефективної маси: а) і б) літературні дані [134, 135], в дані отримані під час розрахунку PbTe:Bi вміст домішки 0,25 ат.%

Така поведінка приводить до скадних аналітичних взаємозалежностей між концентрацією, рухливістю, ефективною масою та енергією Фермі, які необхідні для проведення розрахунків варіаційним методом. Даний факт призводить до необхідності (при застосуванні варіаційного методу) фіксувати більшість параметрів, а один варіювати.

В наведених вище пунктах 3.1.-3.4. при розрахунках варіювалась ефективна маса. Відповідно потрібно розглянути коректність її зміни. Для

цього порівняємо температурні (рис. 3.19.) та концентраційні (рис. 3.20.) зміни ефективної маси отримані під час розрахунків із літературними даними.



а) б)

Рис. 3.20.Концентраційні залежності ефективної маси: а) літературні дані[136], б) дані отримані під час розрахунку PbTe:Bi вміст домішки 0,25 ат.%

Із наведених залежностей очевидним є добре узгодження із літературними даними, що свідчить про правильність використання варіаційного методу для розрахунків розсіювання носіїв.

Слід зауважити, що аналогічні залежності присутні для всіх досліджуваних зразків.

У розділі представлено результати розрахунків кінетичних параметрів бінарних та легованих напівпровідникових матеріалів на основі PbTe. Досліджено особливості динаміки розсіювання носіїв заряду на різних неоднорідностях матеріалу. Встановлено, що найбільший внесок у сумарне розсіювання вносять розсіювання на домішці та оптичних фононах. Найвищі значення безрозмірної термоелектричної добротності ($ZT \sim 0,9$) досягаються при вмісті домішки 1 ат. % для PbTe:Sb за температур близьких до 800 К. Коректність застосування варіаційного принципу перевірено на розрахунку важливої енергетичної характеристики – ефективної маси. Добре узгодження теоретичних та експериментальних значень для її температурних і концентраційних залежностей вказує як на правильність вибору моделі, так і на достовірністькінцевих результатів.

Література до розділу

16-19, 21, 32, 33, 44, 80, 117-136

РОЗДІЛ 4.

ПОВЕРХНЕВІ ЕФЕКТИ ТА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРЕСОВАНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей матеріалів на основі бінарного PbTe та твердих розчинів PbSnTe, PbTeSe, отриманих методом пресування порошку. Визначено вплив меж зерен на динаміку носіїв заряду, та встановлено межі домінування окремих видів розсіювання носіїв заряду. Встановлено кореляцію між технологічними факторами отримання матеріалу (час пресування, навантаження, температури, відбір розмірів фракцій порошку) та значеннями термоелектричних параметрів. Визначено вплив кисню на електрофізичні властивості матеріалів.

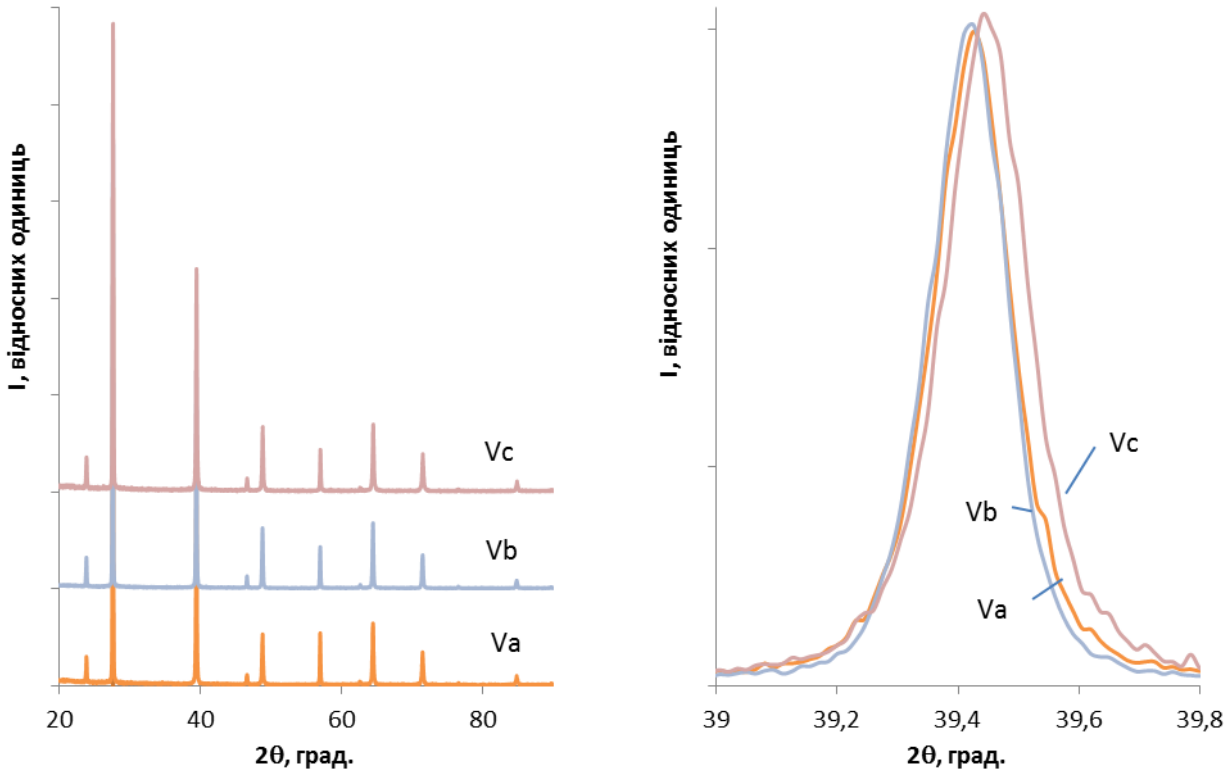
4.1. Технологічні умови отримання пресованих зразків

З метою дослідження впливу технологічних умов отримання пресованих зразків на основні термоелектричні параметри було синтезовано PbTe стехіометричного складу. Синтез матеріалу здійснювали за методикою описаною у пункті 2.1.

Синтезовані злитки візуально не мали видимих макродефектів та володіли однорідною поверхнею. З метою визначення впливу на фазовий склад і структурний стан досліджуваних матеріалів технологічних факторів синтезу проводились рентгенівські дифрактометричні дослідження окремо для синтезованих злитків (які подрібнювались безпосередньо перед дослідженнями), пресованих зразків, які подрібнювали безпосередньо перед дослідженнями та порошку розмеленого за 10 днів до початку досліджень. На рис. 4.1.а представлено дифрактограми проведеного аналізу [137].

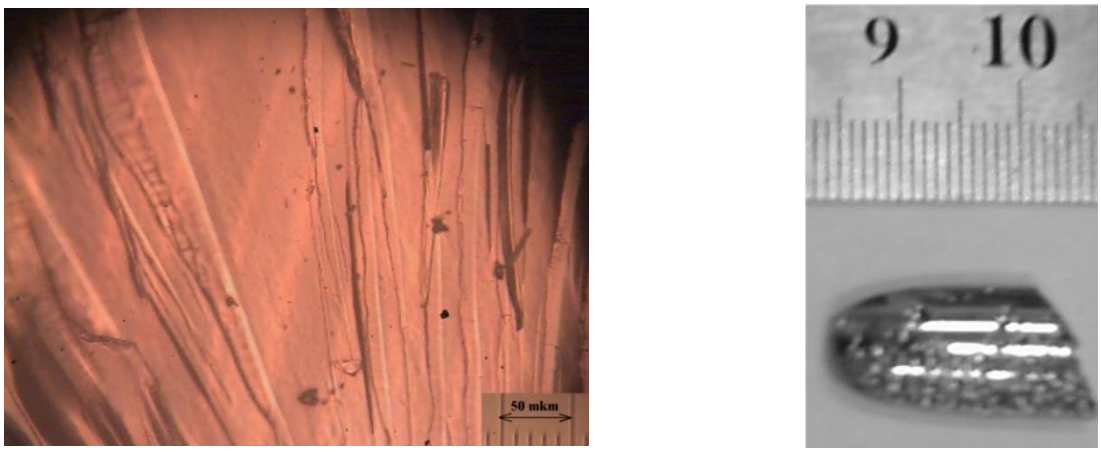
Усі досліджувані матеріали характеризувались структурним типом NaCl та однофазністю. При співставленні теоретичної дифрактограми із отриманими помітне відносне посилення інтенсивностей лінії дифракційного відбивання у напрямку (100), що підтверджує наявність текстури зразків. Наявність текстури

пояснюється напрямленим ростом кристалітів (рис. 4.2.) при вибраних технологічних умовах синтезу матеріалу.



а) б)

Рис. 4.1. Дифрактограми стехіометричних зразків PbTe (V_a – злиток, V_b – порошок, V_c – пресований зразок) (а) та співставлення структури рефлексів (220)для них (б) (тиск пресування 2 ГПа).



а) б)

Рис. 4.2. Мікроструктура сколу синтезованого злитка (перпендикулярно до повздовжньої осі) (а) та частина злитку телуриду свинцю (б).

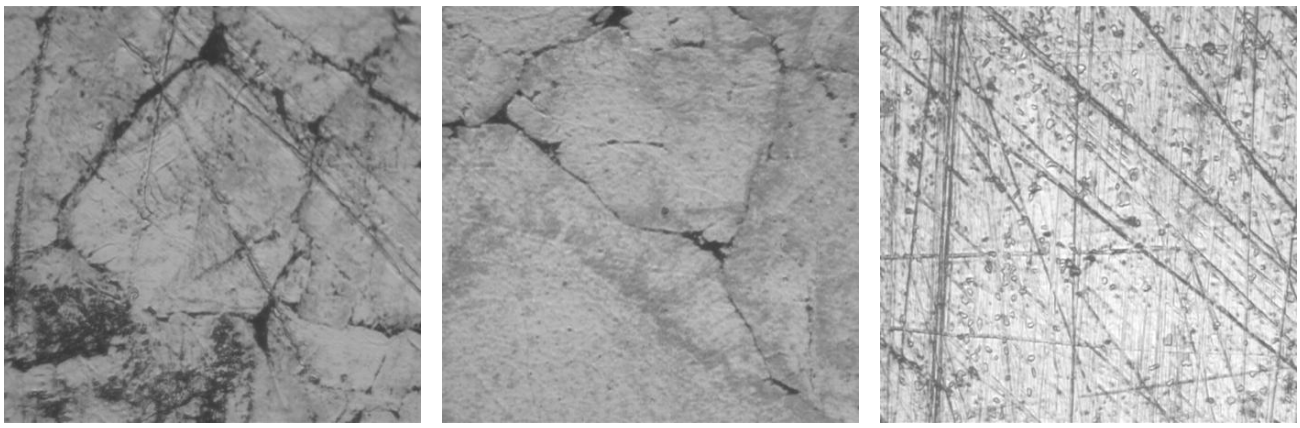
Для витриманого порошку і злитків (свіжо розмелений матеріал) параметри елементарних комірок (в межах похибки) однакові ($a_{зл}$=6,4577±0,0010 Å, $a_{пор.}$ = 6,4580±0,0010 Å). Зменшення параметра елементарної комірки та деяка зміна структури рефлексів (рис. 4.1.б) спостерігається для пресованого і відпаленого зразка ($a_{зр}$=6,4564±0,0010 Å) у порівнянні із порошком. Даний зсув рефлексів вбік більших кутів може бути наслідком наведення напруг при пресуванні, що виглядає закономірним зважаючи на великі тиски пресування. Наявністю мікронапруг і зменшенням розмірів областей когерентного розсіювання аргументується розширення піків. Оцінка за формулою Дебая-Шерера даних розмірів визначена на основі рефлексу (200) становить 158 нм (К = 0,9) для зразка V_a та 128нм (К = 0,9) для зразка V_c [137]. Припускаємо, що під час пресування відбувається часткове руйнування орієнтаційної напрямленості зерен шляхом сколювання, що і призводить до зменшення ОКР. Дане припущення частково підтверджується і зміною у співвідношеннях інтенсивностей дифракційних піків I(200)/I(220). Так для зразка V_a ця величина становить ≈ 2,5, зразка V_c – ≈2,1, а для теоретичної дифрактограми «ідеального кристалу» – ≈1,5. Тобто пресування призводить до зменшення текстури [137].

Варто зазначити, що напруги, які наводяться при розмелюванні, в процесі витримки не знімаються, що підтверджується практичною рівністю параметрів елементарних комірок свіжо розмеленого злитку та витриманого порошку.

Досліджувані зразки характеризуються низькою пористістю і відповідно високою густиною (рис. 4.3.). Для зразків пресованих під тиском 2 ГПа та відпалених при 230 °С, в залежності від інших технологічних умов, величина ρ, визначена методом гідростатичного зважування (методом Архімеда), становить ρ_A = (8,15-8,20) г/см^3. При параметрі елементарної комірки а = 6,456 А рентгенівська густина становитиме ρ_P = 8,268 г/см^3. Таким чином, відносна густина пресованих зразків становить не менше 98,57 % [137].

Отримання однорідного по висоті зразка навіть при несприятливих відношеннях радіусу зразка до його висоти, забезпечується завдяки високим

тискам пресування. В роботі [89] вказано на можливість нерівномірності розподілу тисків до 50 % по зразку (відношення параметрів зразка h/r≈1), при реалізації пресування під невисокими тисками (десятки МПа), що в свою чергу приведе до аналогічних неоднорідностей як властивостей так і густини зразка. Так при тиску пресування 0,6 ГПа мікротвердість невідпаленого зразка $Pb_{1-x}Sb_xTe_{0.5}$ (фракції (0-0,5) мм) з боку пуансона на 20 відсотків вища ніж з протилежного. При тиску 1,5 ГПа відповідні значення становлять 505.6 МПа та 514.4 МПа, що не перевищує похибки вимірювання [137].



а) б) в)

Рис. 4.3.Структура поверхні зразків (збільшення 400х)отриманих при тиску пресування 2,0 ГПа: не відпалених (а) і відпалених при температурі 230 ^oC (б) та 500 ^oC (в).

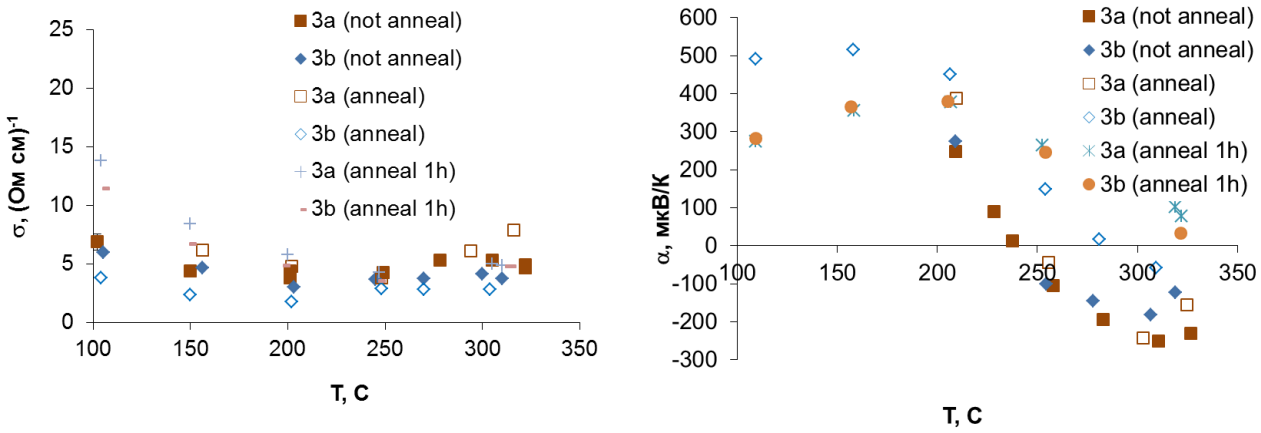
Варто зазначити, що відпалені при 230 °С зразки бездомішкового PbTe характеризуються нижчою твердістю (H_V≈350 МПа) у порівнянні з невідпаленими (H_V≈510 МПа). Подальше збільшення температури відпалу до 500°С не змінює величини мікротвердості [137].

Відсутність деградації термоелектричних властивостей, які б могли мати місце при відпалі на повітрі, а й відповідно окиснення об’єму зразка, аргументується високою щільністю та відсутністю пористості пресованих зразків. Більше того, досліджувані зразки без застосування додаткового захисту демонстрували часову стабільність (в умовах проведення експерименту, тобто

періодичних нагрівань-охолоджень) термоелектричних властивостей на повітрі на протязі не менше трьох тижнів.

4.2. Вплив кисню на кінетичні параметри пресованих матеріалів

З метою вивчення впливу окиснення поверхні на основні термоелектричні параметри було проведено додаткові дослідження PbTe стехіометричного складу. Синтез матеріалу здійснювали за методикою описаною у пункті 2.1. Тиск пресування зразків становив 1.5 ГПа Діаметр пресованих зразків становив 5 або 8 мм (в залежності від необхідних вимірювань), а співвідношення висоти до діаметру – ≈ 1:1. Отримані зразки відпалювались в аргоні при температурі 500 °С [138].



а) б)

Рис. 4.4.Температурні залежності питомої електропровідності σ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) зразків пресованих з порошку відпаленого на повітрі при 350 °С 2 год. Тиск пресування 1.5 ГПа (notanneal – невідпалені зразки, anneal – зразки відпалені при 500 °С 15 хв, anneal 1h–зразки відпалені при 500 °С 1 год)

Перед пресуванням порошок відпалювався на повітрі впродовж 5 год при температурі 200 С. Отримані із нього зразки характеризувались відмінними властивостями, із чого можна припустити, що за такого часу відпалу і температури, можливість незавершеності дифузійних процесів. Із підняттям температури відпалу до 350 °С (час відпалу 2 год) спостерігалось зменшення питомої електропровідності (при стабільному характері залежності σ(T) у

порівнянні з пресованими зразками PbTe із невідпаленого порошку) [140]. У порівнянні з зразком із невідпаленого порошку значення коефіцієнту термо–ЕРС фактично не зазнало змін (рис. 4.4.).

Значення електропровідності та коефіцієнту термо-ЕРС, двох зразків отриманих за однакових умов та підданих відпалу протягом 15 хв при температурі 500 ^{o}C, дещо відрізнялися між собою. В наслідок збільшення часу відпалу до 1 год відмінності зникли. Слід зауважити, що вже після відпалу 15 хв концентрація носіїв у зразках була однакова.

З аналізу рис. 4.5. помітно, якщо сам зразок не відпалювати то відпал порошку не впливає на значення концентрації носіїв у зразку. Температурна залежність концентрації кількісно і якісно є аналогічною до зразків отриманих з невідпаленого порошку [139]. Коли відпалити сам зразок то температурна залежність концентрації носіїв стає схожою до залежності концентрації носіїв для відпалених зразків отриманих з невідпаленого порошку, проте з вищими значеннями n_H. Даний приріст холлівської концентрації (що спостерігається для двох температур відпалу порошку) вказує на підвищення дефектності внаслідок взаємодії з киснем [138].

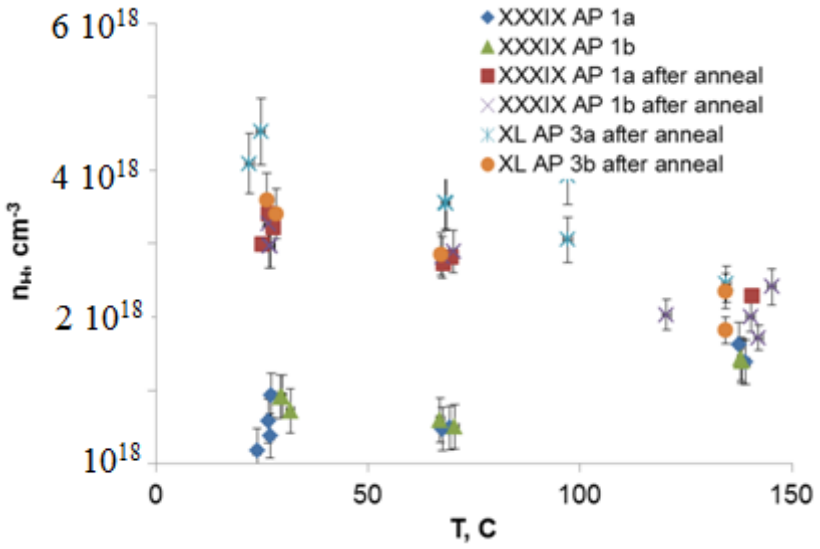


Рис. 4.5. Залежність холлівської концентрації носіїв від температури для зразків пресованих з порошку відпаленого на повітрі при 200 ^{o}C 5 год (зразки XXXIX AP: 1a,1b – зразки не відпалені, 1a afteranneal,1b afteranneal – зразки відпалені

при 500 ^{o}C 15 хв) та 350 ^{o}C 3 год (зразки XL AP: 3a afteranneal, 3b afteranneal – зразки відпалені при 500 ^{o}C 15 хв). Тиск пресування 1,5 ГПа.

Оксидних фаз на відпалених порошках при рентгенографічних дослідженнях не встановлено. Параметр елементарної комірки після відпалу на повітрі при 350^{o}C (3год) дещо зменшився 6.45815(15) Å у порівнянні із невідпаленим порошком 6.45866(14) Å. Отже, відпал порошків для пресування на повітрі, з одного боку, призводить до збільшення концентрації носіїв у них, а з іншого до зменшення їх питомої електропровідності. Зменшення провідності зразків з огляду на зменшення рухливості, через потенціальні бар'єри на границях кристалітів, виглядає закономірним. В рамках моделі дефектної підсистеми кристалів PbTe:O можна пояснити ріст концентрації носіїв.

З умови мінімуму вільної енергії кристала можна визначити концентрації точкових дефектів у кристалі p-типу провідності при заданій температурі T згідно виразу [140]:

$$F = F_0 + \left(E_{O_{Te}^0} + F_{vib,\,O_{Te}^0}\right)[O_{Te}^0] + \left(E_{O_i^-} + F_{vib,\,O_i^-}\right)[O_i^-] + \left(E_{V_{Pb}^{2-}} + F_{vib,V_{Pb}^{2-}}\right)[V_{Pb}^{2-}] - TS_k - \mu p \qquad (4.1)$$

де F_0 – вільна енергія, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, F_{vib} – вільна коливна енергія дефекту, [D] – концентрації дефекту D, p – концентрації дірок, S_k – конфігураційна ентропія, μ – хімічний потенціал.

Зважаючи на відсутність літературних даних щодо енергії утворення дефектів заміщення O_{Te}, то для їх оцінки було використано формулу

$$E(O_{Te}) = 6(E_Z^{PbTe} - E_Z^{PbO}), \qquad (4.2)$$

де E_Z^{PbTe} та E_Z^{PbO} – енергії одного зв'язку у плюмбум телуриді та плюмбум оксигені. Множник перед дужками це кількість зв'язків атома у структурі NaCl з найближчими сусідами. Скориставшись даними [141], було визначено енергію утворення дефектів заміщення O_{Te} $E(O_{Te}) = 4,84 - 5,02 = -0,18$ (еВ).

Вираз для вільної коливної енергії дефекту заміщення згідно [140]

$$F_{vib} = x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \qquad (4.3)$$

де x – кількість атомів, що змінили частоту власних коливань з ω_0 на ω. Згідно [142] зміну частот коливань атомів в околі дефекту заміщення O_{Te} можна розрахувати за формулою:

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{T_O \theta_{PbTe}}{T_{PbTe} \theta_O} = \frac{54.5 \cdot 125}{1190 \cdot 155} \approx 0.04. \quad (4.4)$$

Тут T_O, T_{PbTe} – температури плавлення, θ_{PbTe}, θ_O – температури Дебая для кристалів плюмбум та оксиген телуриду. Враховуючи, що $\omega_0 / \omega << 1$, то F_{vib} менше нуля (при T = 1000 К $F_{vib} \approx$ -5 еВ), відповідно утворення цих дефектів є енергетично вигідним для кристалу.

Енергія утворення дефекту для міжвузлового атома оксигену і ω/ω_0 вважалась варіаційними параметрами. Для визначення вільної коливної енергії міжвузлового атома справа від знаку рівності (вираз 4.1) повинен бути врахований доданок $3kT\ln\left(\frac{T_\theta}{T}\right) - kT$, де T_θ – температура Дебая PbTe [138].

Мінімізацію функції (4.1) необхідно проводити з урахуванням умови

$$[O_{Te}^0] + [O_i^-] = O_{tot}$$

Конфігураційна ентропія кристалу, при наявності дефектів у катіонній та аніонній підгратках, а також у міжвузлових порожнинах, визначатиметься:

$$S_k = S_{k,c} + S_{k,a} + S_{k,i}$$

де

$$S_{k,c} = k\ln(N_c \ln N_c - [V_{Pb}^{-2}]\ln[V_{Pb}^{-2}] - (N_c - [V_{Pb}^{-2}])\ln(N_c - [V_{Pb}^{-2}]))$$

$$S_{k,a} = k\ln(N_a \ln N_a - [O_{Te}^0]\ln[O_{Te}^0] - (N_a - [O_{Te}^0])\ln(N_a - [O_{Te}^0]))$$

$$S_{k,i} = k\ln(N_i \ln N_i - [O_i^{-2}]\ln[O_i^{-2}] - (N_a - [O_i^{-2}])\ln(N_a - [O_i^{-2}]))$$

Хімічний потенціал вільних носіїв заряду можна визначити з рівняння електронейтральності, представленому у вигляді [138]:

$$-2[V_{Pb}^{-2}] - 2[O_i^{-2}] = -N_h a e^{-b\frac{E_g + \mu}{kT}}$$

Звідки

$$\mu = -E_g - kT\ln\frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_i^{-2}]}{N_h}$$

Тоді:

$$\mu p = \left(-E_g - kT \ln \frac{2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_i^{-2}]}{N_h} \right) \left(2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_i^{-2}] \right)$$

Для проведення процедури мінімізації вільної енергії необхідно знайти похідні від (4.1) по кожному з дефектів, прирівняти їх до нуля та розв'язати отриману систему рівнянь. Остаточні вирази для розрахунку концентрацій точкових дефектів мають вигляд [138]:

$$[O_{Te}^0] = N_a \exp\left(-\frac{E_{O_{Te}^0} + F_{vib,\, O_{Te}^0}}{kT} \right) \cdot \quad (4.5)$$

$$([V_{Pb}^{-2}])\left(2[V_{Pb}^{-2}] + 2[O_i^{-2}]\right)^2 = N_c N_h^2 \exp\left(-\frac{E_{V_{Pb}^{-2}} + F_{vib,\, V_{Pb}^{-2}} - 2kT - 2E_g}{kT} \right) \cdot \quad (4.6)$$

$$[O_i^-] = O_{tot} - [O_{Te}^0] \quad (4.7)$$

Отож, з виразу (4.5) маємо концентрацію атомів оксигену у вузлах телуру; знаючи її, а також O_{tot}, з рівняння (4.6) визначаємо концентрацію міжвузлових атомів оксигену; при відомому $[O_i]$ з (4.6) визначаємо концентрацію вакансій плюмбуму. Рівняння (4.6), розв'язували чисельно, у середовищі MAPLE 14. З трьох можливих коренів – один дійсний (фізичний) і два комплексно спряжені [138]. Термодинамічні параметри вакансії плюмбуму визначено у роботі [143].

Результати розрахунку температурних залежностей концентрацій точкових дефектів та дірок для PbTe:O представлено на рис. 4.6. Експериментальні точки відповідають виміряним даним зразку XXXIX 1b отриманого пресуванням із порошку відпаленого на повітрі. Для досягнення найкращого узгодження розрахункової кривої з експериментальними даними p(T) значення O_{tot} варіювалось (найкраще узгодження досягається при O_{tot}=1.6 10^{18} $см^{-3}$).

Зважаючи, що домінуючим точковим дефектом, у діапазоні температур (30-150) ^oC є міжвузлові атоми оксигену, який визначає температурну залежність вимірюваної холлівської концентрації, на рис. 4.6. концентрації вакансій плюмбуму (значення яких на рівні 10^{12} $см^{-3}$) не приведені. Концентрація міжвузлових атомів оксигену змешується, а концентрація дефектів заміщення O_{Te} зростає із ростом температури. Концентрація дефектів

заміщення починає переважати концентрацію міжвузлових атомів при температурі 150 °С. В досліджуваному температурному діапазоні варто врахувати активну генерацію власних носіїв заряду для більш коректного визначення типу домінуючого дефекту та його концентрації.

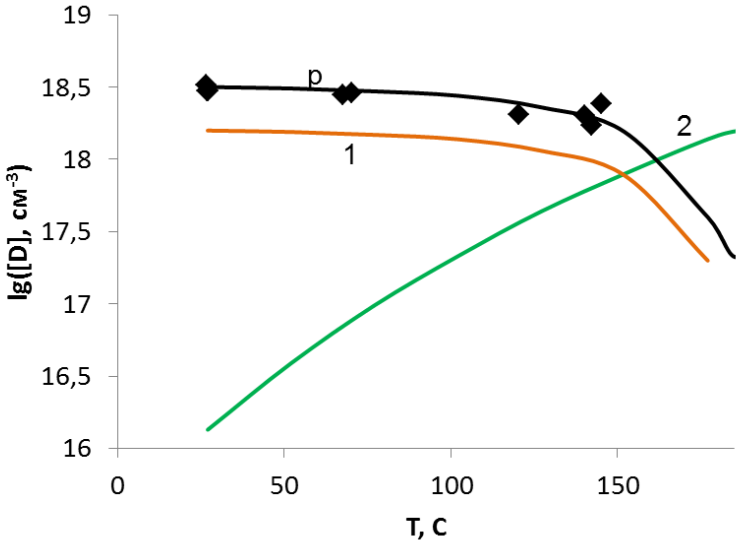


Рис 4.6. Залежність концентрації дірок p і точкових дефектів ($1 - O_i^{-2}$, $2 - O_{Te}^{0}$) від температури у кристалах плюмбум телуриду з домішкою оксигену (O_{tot}=1.6 10^{18} см$^{-3}$).

Опираючись на отримані розрахункові залежності можна припустити, що дифузія атомів оксисену здійснюється по міжвузлових позиціях вглиб приповерхневого шару (в місця локалізації рівноважних дефектів O_i^{-2}). Незважаючи на значно меншу енергію утворення дефекти заміщення O_{Te} не утворюються в досліджуваному температурному діапазоні оскільки для цього необхідним є щоб атом телуру вийшов із свого вузла, а енергія цього процесу є досить високою і складає близько 3 еВ [143]. Даний висновок, знаходить підтвердження за рахунок низької концентрації вакансій плюмбуму (енергія утворення яких ≈ 3 еВ) [143]. Спостерігається ріст концентрації дефектів заміщення O_{Te} із підвищенням температури, за рахунок підвищення ймовірності виходу атомів телуру зі свого вузла, така поведінка є закономірною оскільки, згідно вище проведеного розрахунку, утворення дефектів заміщення енергетично є більш вигідним для кристала.

Але факт зменшення параметра елементарної комірки для зразків отриманих з відпаленого на повітрі порошку, дана модель не може пояснити. Відмінність радіусів оксигену та телуру сприяють виникненню дефектного комплексу O_{Te}-V_{Pb}. Наявність даного дефектного комплексу могло б пояснити спостережувану поведінку параметра елементарної комірки.

У роботі [144] запропонована теорія для визначення енергії утворення комплексу «домішковий атом – вакансія плюмбуму. Виникнення локальних деформацій навколо дефекту через неоднаковість радіусів основного атома і атома заміщення відбувається внаслідок вкорінення домішки у вузол ґратки. Дані деформації впливають на енергію утворення вакансії в околі дефекту, і цю зміну кількісно можна визначити за формулою [144]:

$$\Delta E \approx \frac{6\pi(r_{Te} - r_O)^2 r_O}{z(1-\alpha)x_{Te}},\ \alpha = \frac{(1+\eta)x_{Te}r_O}{2(1-\eta)x_O r_{Te}}.$$

r_{Te}, r_O – ковалентні радіуси домішкового атома та атома що заміщується, x_O і x_{Te} – стискуваності домішкового атома та атома що заміщується, η – коефіцієнт Пуассона основної речовини (η_{PbTe} = 0,67 [145]).

У випадку коли дефекти, що утворюють комплекс йонізовані, тоді потрібно враховувати електростатичну енергію їх взаємодії:

$$\Delta E_K = \frac{z_{V_{Te}} z_{Ln_{Pb}} \cdot e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r},$$

де z_i – заряди дефектів, r – відстань між ними. Враховуючи, що найімовірніше кисень у вузлі телуру знаходиться у електронейтральному стані, то цим доданком можна знехтувати.

З іншого боку, у випадку моделі чисто іонного зв’язку відносно кристалічної гратки оксисен у аніонній підгратці повинен мати заряд -2, а отже між даним атомом та двократно негативно йонізованою вакансією свинцю може виникати електростатичне відштовхування [138]. Зважаючи на високу статичну діелектричну проникність $\varepsilon(PbTe) = 400$ [21] (а для розрахунку необхідно використовувати саме статичну діелектричну проникність [144]) ΔE_K = 0,02 еВ, що практично не впливатиме на результат розрахунку. Відстань

між дефектами приймалась рівною міжатомній відстані у ідеальному кристалі PbTe ($r(V_{Pb}\text{-}O_{Te}) \approx 3{,}23$ Å) [138].

Відповідно до отриманих розрахункових даних (табл. 4.1) енергія утворення комплексу (енергетичний виграш при його утворенні) складає 0,55 еВ при використанні для розрахунку іонного радіусу та 0,26 еВ при використанні ковалентного радіусу. Такі значення енергій утворення комплексів свідчать про те, що їх концентрації можуть бути високими [138].

Таблиця 4.1

Параметри елементів [141] та розраховані деформаційні вклади в енергію утворення комплексів

Елемент	x, $ГПа^{-1}$	r_{cov}, A	r_{ion}(2-), A	ΔE*, еВ
Pb	0,025	1,47	1,12 (2+)	0,26 0,55
Te	0,048	1,40	1,92 (2-)	
O	0,455	0,73	1,16 (2-)	

* – два значення відповідають розрахунку з використанням ковалентного та йонного радіусів, відповідно.

4.3. Кінетичні параметритвердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$

В якості віток р-типу провідності термоелектричного генератора доцільно застосовувати твердий розчин PbSnTe, який має широку область гомогенності при високому вмісті олова, зміщену в сторону халькогену, що і зумовлює діркову провідність матеріалу [146].

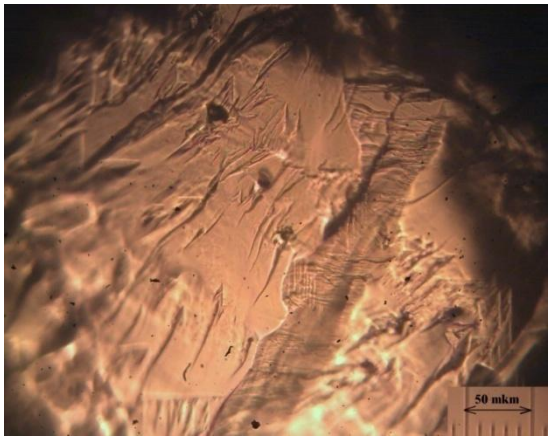


Рис. 4.7. Мікрофотографія сколу синтезованого злитку $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (x=0,5).

За описаною в пункті 2.1. методикою були отримані зразки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ із різним складом x=0,4; 0,5 та 0,6 на яких були досліджені кінетичні параметри у широкому температурному діапазоні (300-800) К. При кімнатній температурі в досліджуваних зразках концентрація носіїв (дірок) складала (1,6–3,5) 10^{20} $см^{-3}$.

На рис. 4.7 представлено мікрофотографіяю сколу синтезованого і охолодженого злитку $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (x=0,5) на якій спостерігається напрямлений дендритний ріст мікрокристалів. Найбільш ймовірно, що ріст дендритів починається при охолодженні ампули від її стінок до центру [147].

Розрахунок рухливості носіїв заряду проводився із урахуванням внеску розсіювання на границях зерен, необхідність якого випливає із аналізу здійсненого у пункті 4.2. Розрахунок внеску розсіювання на границях зерен у сумарне розсіювання проводився із застосуванням виразу 1.1 (пункт 1.6).

На рис. 4.8. наведено концентраційну залежність рухливості носіїв заряду. Помітно, що із збільшенням концентрації носіїв, внесок кожного із механізмів вирівнюється, а внесок розсіювання на границях зерен практично не залежить від концентрації носіїв[147].

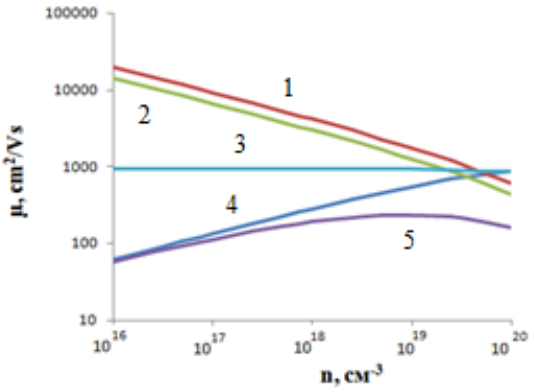


Рис. 4.8. Концентраційна залежність рухливості носіїв заряду твердого розчину $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$ при T=300 К. Розсіювання на акустичних фононах – 1, короткодіючому потенціалі вакансій - 2, розсіювання на межах зерен – 3, оптичних фононах – 4, сумарне розсіювання.

Використовуючи вирази наведені в пункті 3.2 було розраховано значення питомої електропровідності, коефіцієнта термо-ЕРС та коефіцієнта теплопровідності. Отримані значення наведені в таблиці 4.2. Із зменшенням

ширини забороненої зони, а відповідно і зменшенням ефективної маси дірок пов'язаний характер зміни кінетичних параметрів PbTe при введенні олова.

Електропровідность має відносно високі величини (завдяки зменшенню ефективної маси дірок і високій електроактивності вакансій металу) та плавну залежність від температури (за рахунок домішкового розсіювання) (Табл. 4.2).

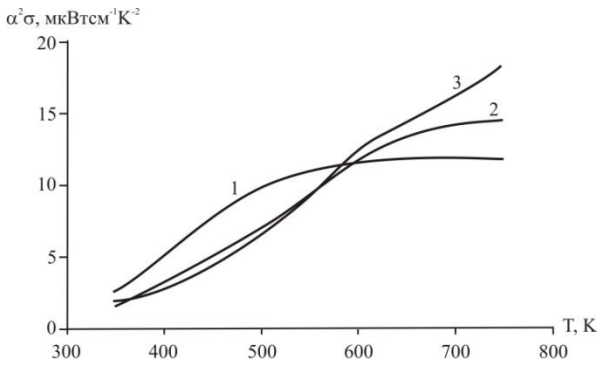
Таблиця 4.2

Кінетичні параметри твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$

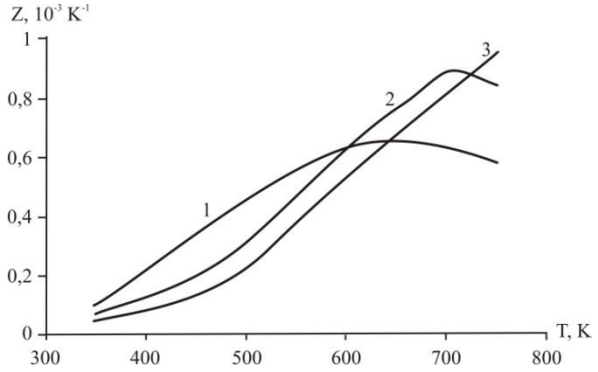
T, K	σ, $Ом^{-1}см^{-1}$			α , мкВ/К			χ , $мВтсм^{-1}К^{-1}$		
	x=0,4	x=0,5	x=0,6	x=0,4	x=0,5	x=0,6	x=0,4	x=0,5	x=0,6
350	1564	1814	2742	39	31	26	25	28	37
400	1208	1529	2357	63	44	33	24	25	33
450	871	1283	2031	88	61	48	22	23	30
500	706	1032	1684	119	81	62	21	22	28
550	492	809	1395	147	104	80	19	20	25
600	371	711	1182	175	128	102	18	18	22
650	298	552	994	197	153	126	18	17	21
700	271	498	802	209	169	142	19	16	20
750	254	443	756	215	180	155	20	17	19

Коефіцієнт термо-ЕРС також характеризується плавною залежністю від температури. А при температурах близьких до 800 К його значення сягає ~200 мкВ/К, що вважається оптимальною величиною для однозонного напівпровідника.

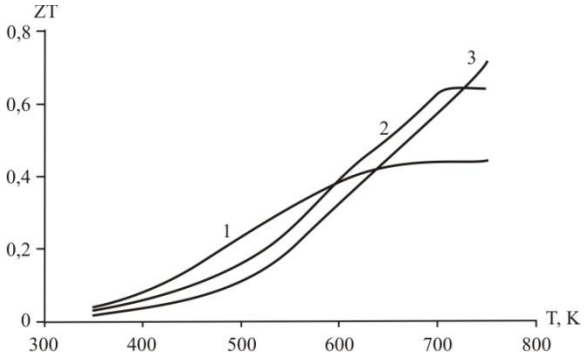
Для зразків $Pb_{1-x}Sn_xTe$ складу x=0,4 та 0,5 при температурах 300–450 К спостерігається зниження коефіцієнту теплопровідності за рахунок переважання граткової складової. Дана поведінка аргументується наявністю домішкової компоненти розсіювання фононів і як наслідок слабка залежність теплопровідності від температури. Для зразків $Pb_{1-x}Sn_xTe$ складу x=0,6 не спостерігається зниження теплопровідності, оскільки електронна складова теплопровідності має значно вищі значення за рахунок високих значеннь концентрації носіїв [147].



а)



б)



в)

Рис. 4.9. Температурні залежності термоелектричної потужності (а), термоелектричної добротності (б) та термоелектричної безрозмірної добротності (в) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для складів: x=0,4 (1), x=0,5 (2) та x=0,6 (3).

На основі отриманих кінетичних параметрів були підраховані термоелектрична потужність, термоелектрична добротність та термоелектрична безрозмірна добротність (рис. 4.9.). Для зразків $Pb_{1-x}Sn_xTe$ складу x=0,4 та 0,5 спостерігається вихід на насичення значень $\alpha^2\sigma$, Z та ZT (рис. 4.9., криві 1 та 2 відповідно). Слід зауважити, що насичення наступає при вищих температурах із збільшенням вмісту телуриду олова. Максимального значення даних величин досягається при температурах близьких до 800 К для зразків $Pb_{1-x}Sn_xTe$ складу x=0,6 (рис. 4.9., криві 3). Така поведінка в першу чергу пов'язана із зменшенням ширини забороненої зони, що сприяє зниженню ефективної маси, а відповідно росту значень електропровідності [147].

4.4. Кінетичні параметри твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

Тверді розчини $PbTe_{1-x}Se_x$ викликають великий інтерес, у першу чергу для практичного застосування в галузі ІЧ-оптоелектроніки у якості матеріалу для створення гетероструктурних приладів, збалансованих за параметром кристалічної гратки [148, 149]. Проте дослідження [150, 151] показали, що

$PbTe_{1-x}Se_x$ проєвляє гарні термоелектричні властивості, а саме можливості підвищення термоелектричної добробності на (35-40) % відносно чистого PbTe. Даний ефект полягає у зменшенні теплопровідності без погіршення електричних властивостей у сплавах [151]. $PbTe_{1-x}Se_x$ згідно правилам Юм – Розарі є твердим розчином заміщення (різниця атомних радіусів Te і Se складає 14 %) [52].

Зразки твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ отримувались шляхом сплавлення бінарних сполук PbTe і PbSe стехіометричного складу за методикою описаною у пункті 2.1. Було отримано зразки $PbTe_{1-x}Se_x$ із різним складом x = 0,15; 0,25; 0,75; 0,85 та 0,95, на яких досліджувались у широкому температурному діапазоні (300-800) К кінетичні параметри [152]. Концентрація носіїв при кімнатній температурі в досліджуваних зразках складала (0,7–1,8) 10^{18} $см^{-3}$.

Для даних зразків було проведено аналогічні дослідження, як і для твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Слід звернути увагу, що як і у випадку $Pb_{1-x}Sn_xTe$, спостерігається вирівнювання внеску механізмів розсіювання із ростом концентрації носіїв заряду.

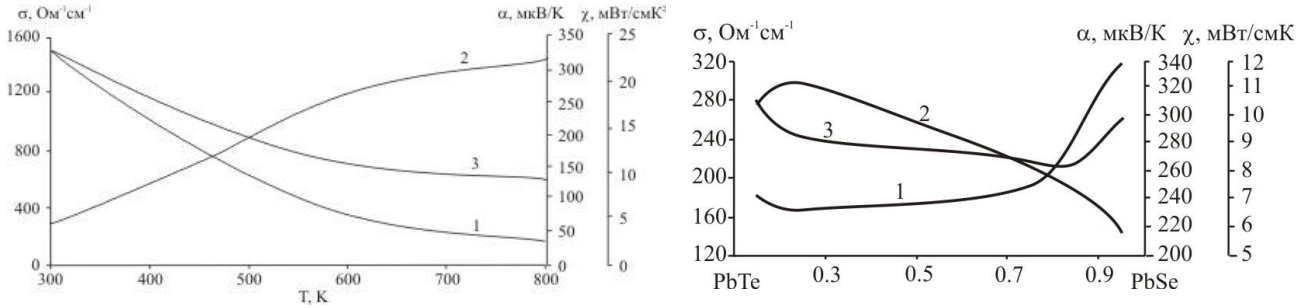
У таблицях 4.3.-4.5. наведені розрахункові значення питомої електропровідності, коефіцієнтів термо-ЕРС та теплопровідності для різного складу при різних температурах відповідно.

Проаналізувавши табличні значення електропровідності (табл. 4.3.), помітно, що при кімнатній температурі вона має високі значення. Із ростом температури її значення різко зменшується (рис. 4.10, а – крива 1), що зумовлено інтенсифікацією процесів розсіювання на йонізованих дефектах та оптичних фононах. Наявний мінімум значень електропровідності (рис. 4.10, б – крива 1) при складі x=0,25 для всіх досліджуваних температур, можна аргументувати переходом від розчинених до концентрованих твердих розчинів зарахунок збільшення вмісту атомів заміщення, що може розглядатися у межах перколяційної теорії [153].

Таблиця 4.3.

Питома електропровідність твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

Т, К	σ, $Ом^{-1}см^{-1}$				
	x=0,15	x=0,25	x=0,75	x=0,85	x=0,95
300	1522	1490	1068	1181	1658
450	840	795	849	977	1363
600	363	340	431	568	795
800	181	168	190	249	318



а) б)

Рис. 4.10. Температурна залежність кінетичних параметрів в твердих розчинахPbTe$_{1-x}$Se$_x$ складу x=0,25 (а) та залежність від складу при температурі 800 К (б): 1 – питома електропровідність, 2 – коефіцієнт термо-ЕРС, 3 – коефіцієнт теплопровідності.

Таблиця 4.4.

Коефіцієнт термо-ЕРС твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

Т, К	α, мкВ/К				
	x=0,15	x=0,25	x=0,75	x=0,85	x=0,95
300	59	61	27	26	24
450	149	156	83	68	56
600	245	268	176	145	122
800	306	322	260	245	214

Із ростом температури значення коефіцієнта термо-ЕРС різко збільшується (рис. 4.10, а крива 2) і вже при температурах близьких до 600 К його значення складає ~200 мкВ/К, що вважається оптимальною величиною для

однозонного напівпровідника. З табл. 4.4.видно, що при складі x=0,25 для всіх досліджуваних температур присутній максимум (рис. 4.10, б – крива 2).

З аналізу значень теплопровідності (табл. 4.5.), видно, що має місце її зменшення із ростом температури (рис. 4.10, а – крива 3). Очевидним є той факт, що швидкість спадання значень теплопровідності є меншою від спадання значень електропровідності (рис. 4.10, а – крива 1), оскільки визначальна електронна складова теплопровідності пропорційна добутку σT [154]. При цьому ріст температури перекриває падіння значень електропровідності. Теплопровідність також характеризується наявністю мінімуму при складі x=0,25 (рис. 4.10, б – крива 3) [152].

Таблиця 4.5.

Коефіцієнт теплопровідності твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

T, K	χ, мВтсм$^{-1}$К$^{-1}$				
	x=0,15	x=0,25	x=0,75	x=0,85	x=0,95
300	28	23	25	27	35
450	18	16	18	20	25
600	12	11	13	14	17
800	10	9	8	8	10

Відзначена поведінка кінетичних параметрів є закономірною, оскільки вони між собою пов’язані фізичною природою матеріалу: зростання α зумовлює зменшення σ і ріст χ через спад концентрації носіїв [26].

Отримані результати свідчать про термоелектричну ефективність сполуки при низькому вмісті селену, тому додатково було розглянуто термоелектричні параметри твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ із x = 0; 0,5; 0,15 та 0,25 [155].

У таблиці 4.6 наведені розрахункові значення рухливості носіїв заряду для різного складу при різних температурах. Проаналізувавши табличні значення рухливості (табл. 4.6), помітно, що вона має відносно високі величини при кімнатній температурі. При збільшенні температури її значення різко зменшується внаслідок інтенсифікації процесів розсіювання на йонізованих дефектах та оптичних фононах. Також спостерігається зниження рухливості із

збільшенням вмісту селену. Проведені розрахунки рухливості із застосуванням варіаційного принципу вказують на домінування розсіювання на оптичних фононах на всьому досліджуваному діапазоні температур [155].

Таблиця 4.6.

Рухливість носіїв заряду (μ, $см^2/Вс$) твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

T, K	Склад $PbTe_{1-x}Se_x$			
	x=0	x=0,05	x=0,15	x=0,25
300	776	906	679	526
450	279	304	268	248
600	114	131	118	119
800	51	57	55	56

Стрімке зменшення значень електропровідності із ростом температури обумовлене різким зменшенням значень рухливості (рис. 4.11., а). Проте навіть при 800 К значення електропровідності є високими 500 $Ом^{-1}см^{-1}$, що має місце за рахунок великої концентрації носіїв заряду.

Із ростом температури спостерігається ріст коефіцієнту термо-ЕРС (рис. 4.11., б), що досягає високих значень 230 мкВ/К при 800 К. Така поведінка термо-ЕРС в першу чергу пов'язана із природою класичних матеріалів в яких ріст σ супроводжується зниженням коефіцієнта термо-ЕРС α і збільшенням електронної теплопровідності $\chi_{ел}$, а ріст термо-ЕРС α – зниженням електропровідності відповідно [26]. Даний факт також підтверджується поведінкою коефіцієнта теплопровідності (рис. 4.11., в), який зменшується із ростом температури, саме за рахунок зменшення електронної складової теплопровідності.

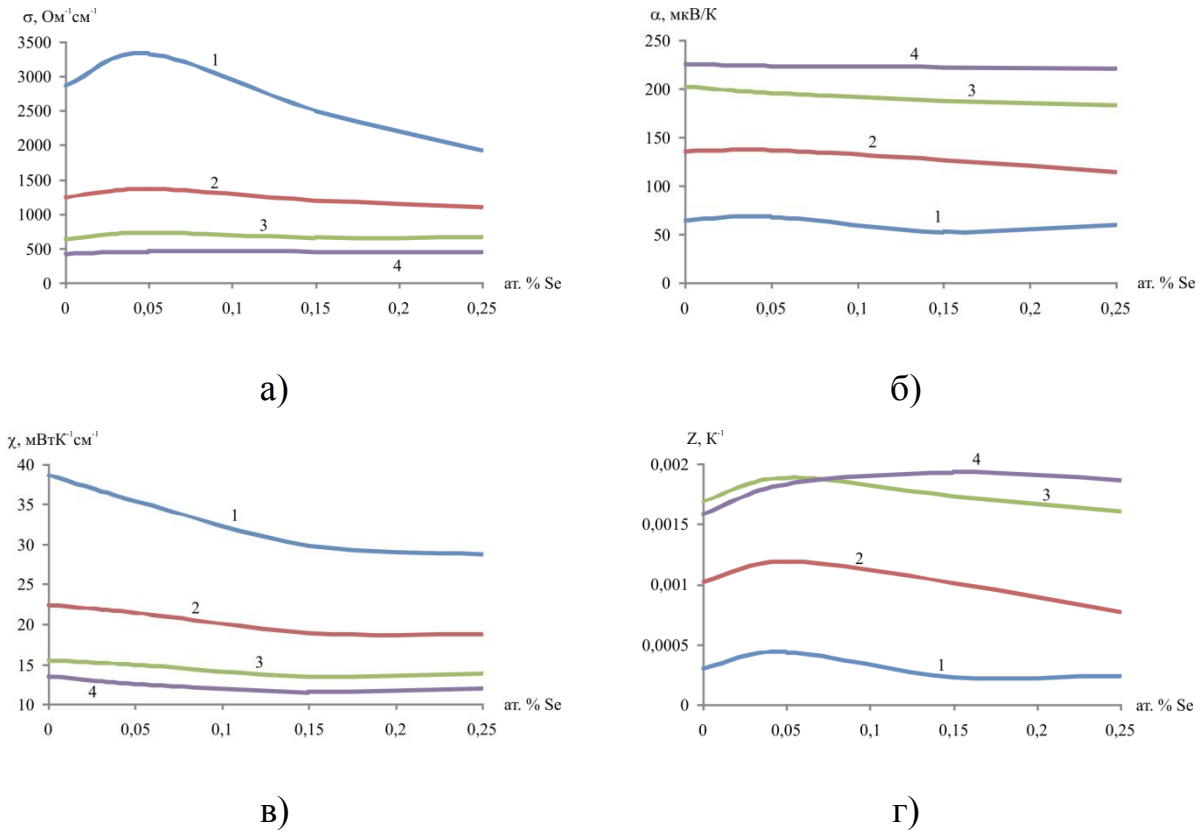


Рис. 4.11. Залежності термоелектричних параметрів твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ від вмісту селену:

а) – коефіцієнт електропровідності, б) – коефіцієнт термо-ЕРС, в) – теплопровідність, г) – термоелектрична добротність; при різних температурах: 1 – 300 К, 2 – 450 К, 3 – 600 К, 4 – 800 К.

Варто зауважити, що залежності усіх термоелектричних коефіцієнтів стають лінійними та практично не залежать від вмісту селену із ростом температури (рис. 4.11., а, б, в). Така поведінка аргументується повною іонізацією домішки.

На основі розрахованих значень кінетичних параметрів було підраховано термоелектричну потужність $\alpha^2\sigma$ та термоелектричну добротність Z. Як видно із табл. 4.7. спостерігається максимум при температурі ~600 К для всіх складів окрім x=0,25 для величини $\alpha^2\sigma$. Дана поведінка пояснюється різною швидкістю спадання та зростання електропровідності і коефіцієнту термо-ЕРС відповідно із ростом температури [155]. Значення Z зменшується із збільшенням вмісту селену для всіх температур окрім T=800 К (рис. 4.11., г). Характер залежності

термоелектричної добротності Z від вмісту селену при T=800 К (рис. 4.11., б, крива 4) аргументується незалежністю коефіцієнта термо-ЕРС від вмісту селену при цій температурі. Із вище зробленого аналізу випливає висновок, що найкращими термоелектричними параметрами володіють зразки складу x=0,25 при температурах близьких до 800 К.

Таблиця 4.7.

Термоелектрична потужність ($\alpha^2\sigma$, мкВтсм$^{-1}$К$^{-2}$) твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

T, K	Склад $PbTe_{1-x}Se_x$			
	x=0	x=0,05	x=0,15	x=0,25
300	12	16	7	7
450	23	25	19	15
600	26	28	23	22
800	21	23	22	23

4.5. Порівняння термоелектричних параметрів легованих матеріалів та твердих розчинів на основі PbTe

Як було зазначено вище найкращими термоелектричними параметрами серед легованих матеріалів володіють зразки PbTe:Biіз вмістом домішки 1 ат. % (пункт 3.2.) та зразки PbTe:Sbіз вмістом домішки 1 ат. % (пункт 3.3.). Серед твердих розчинів $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$(пункт 4.3.) та $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$(пункт 4.4.).

На рис. 4.12 наведені температурні залежності основних термоелектричних параметрів. Характерно, що для легованих зразків, спостерігається стрімкіше зменшення значень питомої електропровідності (рис. 4.12, а) та повільніший ріст значень коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 4.12, б) із ростом температури на відміну від твердих розчинів. Значення коефіцієнту теплопровідності у легованих зразках мають значно нижчі значення, а ніж у твердих розчинах (рис. 4.12, в). Також слід зауважити, що всі залежності термоелектричних параметрів для твердих розчинів мають практично однаковий хід на всьому температурному інтервалі.

Також було підраховано термоелектричну потужність, розмірну і

безрозмірну термоелектричну добротність (рис. 4.13).

Важливою характеристикою термоелектричного матеріалу є термоелектрична потужність, яка дає інформацію про те скільки потужності можна отримати з нього. Як видно (рис. 4.13, а) тверді розчини володіють вищими значеннями $\alpha^2\sigma$ при вищих температурах. У легованих матеріалах спостерігається зменшення значень $\alpha^2\sigma$ із ростом температури.

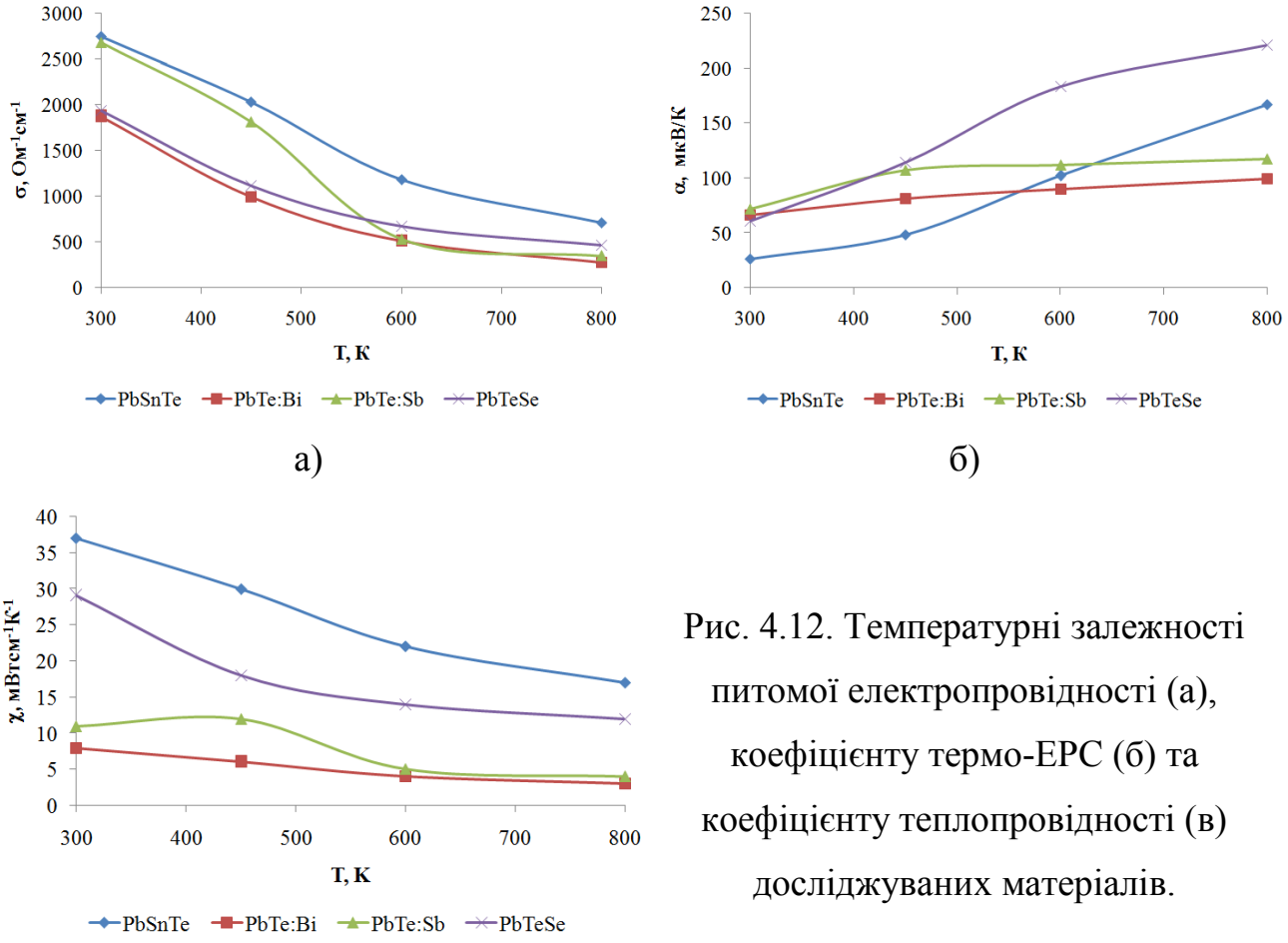


Рис. 4.12. Температурні залежності питомої електропровідності (а), коефіцієнту термо-ЕРС (б) та коефіцієнту теплопровідності (в) досліджуваних матеріалів.

Із залежності розмірної термоелектричної добротності (рис. 4.13, б) помітно, що для легованих матеріалів (особливо для PbTe:Bi), не зважаючи на зменшення значень $\alpha^2\sigma$, значення Zпрактично не змінюється із ростом температури, що пояснюється низькими значеннями коефіцієнту теплопровідності. У твердих розчинах Z характеризується стрімким ростом значень із ростом температури.

Із температурних залежностей безрозмірної термоелектричної

добротності (рис. 4.13, в) помітно, що для всіх розглянутих матеріалів спостерігається її ріст із збільшенням температури. Максимум ZT досягається при температурах близьких до 800 К і складає: 0,7 для PbTe:Bi(вміст домішки 1 ат. %), 0,9 для PbTe:Sb(вміст домішки 1 ат. %) та $Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te$, 1,5для $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$,що на сьогоднішній день є припустимими значеннями[113, 155, 156].

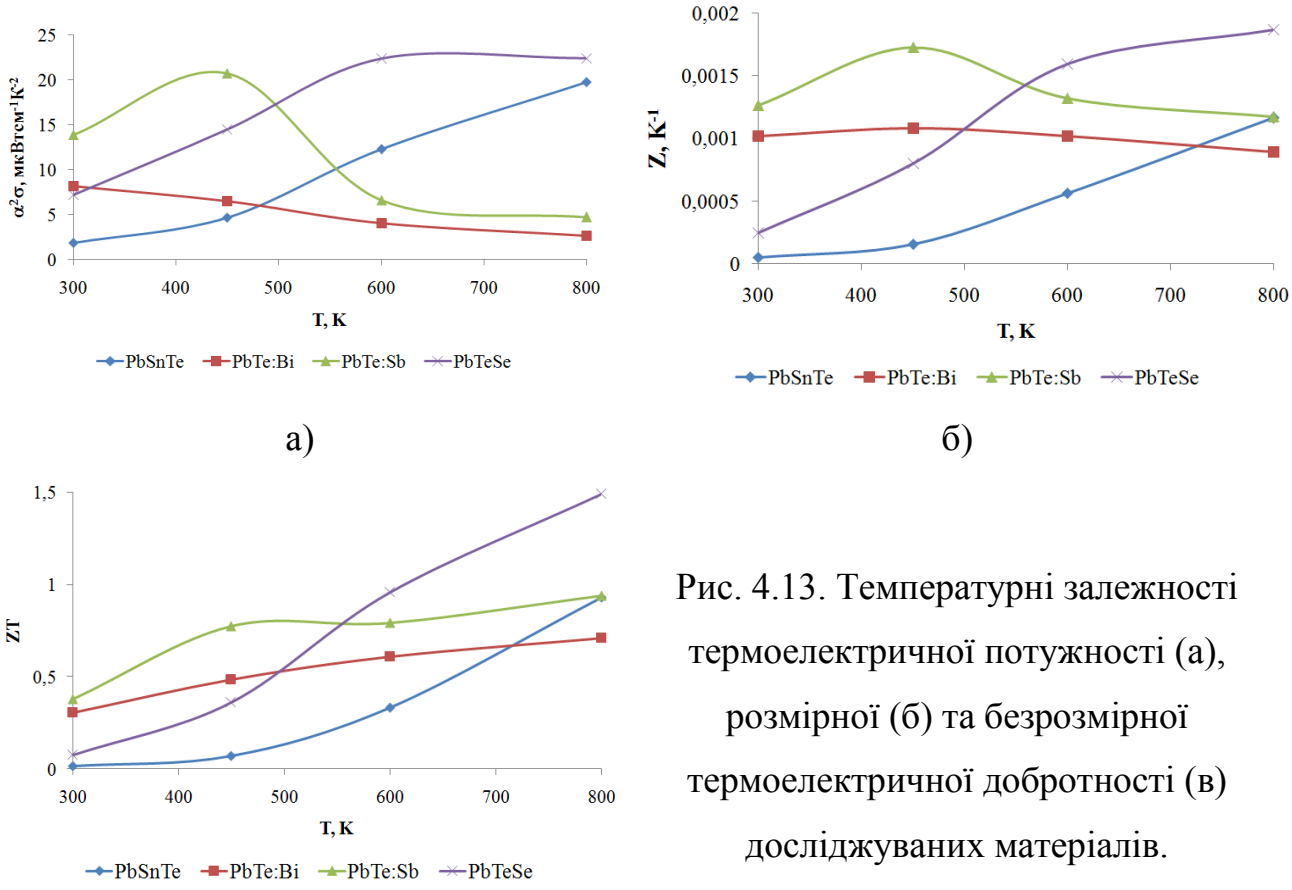


Рис. 4.13. Температурні залежності термоелектричної потужності (а), розмірної (б) та безрозмірної термоелектричної добротності (в) досліджуваних матеріалів.

У цьому розділі проведено дослідженння термоелектричних властивостей серії матеріалів, отриманих методом пресування порошку: бінарного PbTe та твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $PbTe_{1-x}Se_x$. Досліджено можливості оптимізації термоелектричних параметрів цих матеріалів на основі регулювання технологічних факторів експерименту. Виконано порівняння їх властивостей із властивостями легованих матералів типу PbTe:Bi, PbTe:Sb.

Показано, що відпал порошків для пресування на повітрі призводить до зменшення їх питомої електропровідності та до збільшення концентрації носіїв. Відповідне зменшення рухливості електронів поясненовпливом на систему

потенціальних бар’єрів на границях кристалітів. Показано, що дифузія атомів оксисену вглиб при поверхневого шару здійснюється по міжвузлових позиціях де й локалізовуються термодинамічно рівноважні дефекти O_i^{-2}.Визначено енергію утворення комплексу «домішковий атом – вакансія плюмбуму» (тобто, енергетичний виграш при його утворенні), яка становить 0,26 еВ при використанні для розрахунку ковалентного радіусу, чи 0,55 еВ при використанні іонного радіусу, що вказуєна їх високі концентрації.

Максимальні значення безрозмірної термоелектричної добротності отримано для складу $Pb_{0.4}Sn_{0.6}Te$при температурах близьких до 800 К та дляпресованого твердого розчину $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$. Встановлено, що такі значення досягаються завдяки низьким значенням теплопровідності через переважаючий вплив електронної складової. При високих температурах термоелектричні коефіцієнти практично не залежать від вмісту селену.

Література до розділу

21, 26, 52, 89, 137-156

РОЗДІЛ 5.

ТРАНСПОРТ НОСІЇВ ЗАРЯДУ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ

Досліджено залежності кінетичних параметрів легованих вісмутом та сурмоютонких плівок PbTe від технологічних факторів (вибір матеріалу підкладки, температурних режимів, товщини). Встановлено закономірності транспорту носіїв заряду при їх розсіюванні на поверхні та межах зерен. Показно, що домінуюча роль розсіювання на поверхні чи міжзеренних межах визначається технологічними факторами, які формують зерна відповідних розмірів чи задають товщину плівок. Встановлено механізми зародження і росту плівок, які визначають їх структуру та впливають на значення термоелектричних параметрів. Виконано аналіз кореляції механізмів розсіювання носіїв заряду, притаманних об'ємним матеріалам та тонких плівок.

5.1. Структура та термоелектричні властивості парофазних конденсатівPbTe:Sb

Тонкі плівки PbTe:Sb отримували методом відкритого випаровування у вакуумі із наперед синтезованої сполуки із вмістом сурми 1 ат.% на підкладки із ситалу та свіжих сколів (0001)слюди-мусковіт.

Для системи PbTe:Sb/ситал, температура випарника складала T_B=970 К, а температура осадження T_O =(420-520) К. При осадженні на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт температура випарника складала T_B = 970 К, а осадження T_O = (420-520) К. Товщину конденсату задавали часом осадження для системи PbTe:Sb/ситал від 15 с до 240 с та від 15 до 300 с для системи PbTe:Sb/слюда.

Значення технологічних факторів осадження наведені у таблиці 5.1.

Важливими факторами, що визначають морфологію наноструктур є температура осадження T_O та час осадження τ [157].

У випадку системи PbTe:Sb/ситал із підвищенням температури осадження від T_O = 420 К до T_O = 520 К спостерігається збільшення середніх латеральних

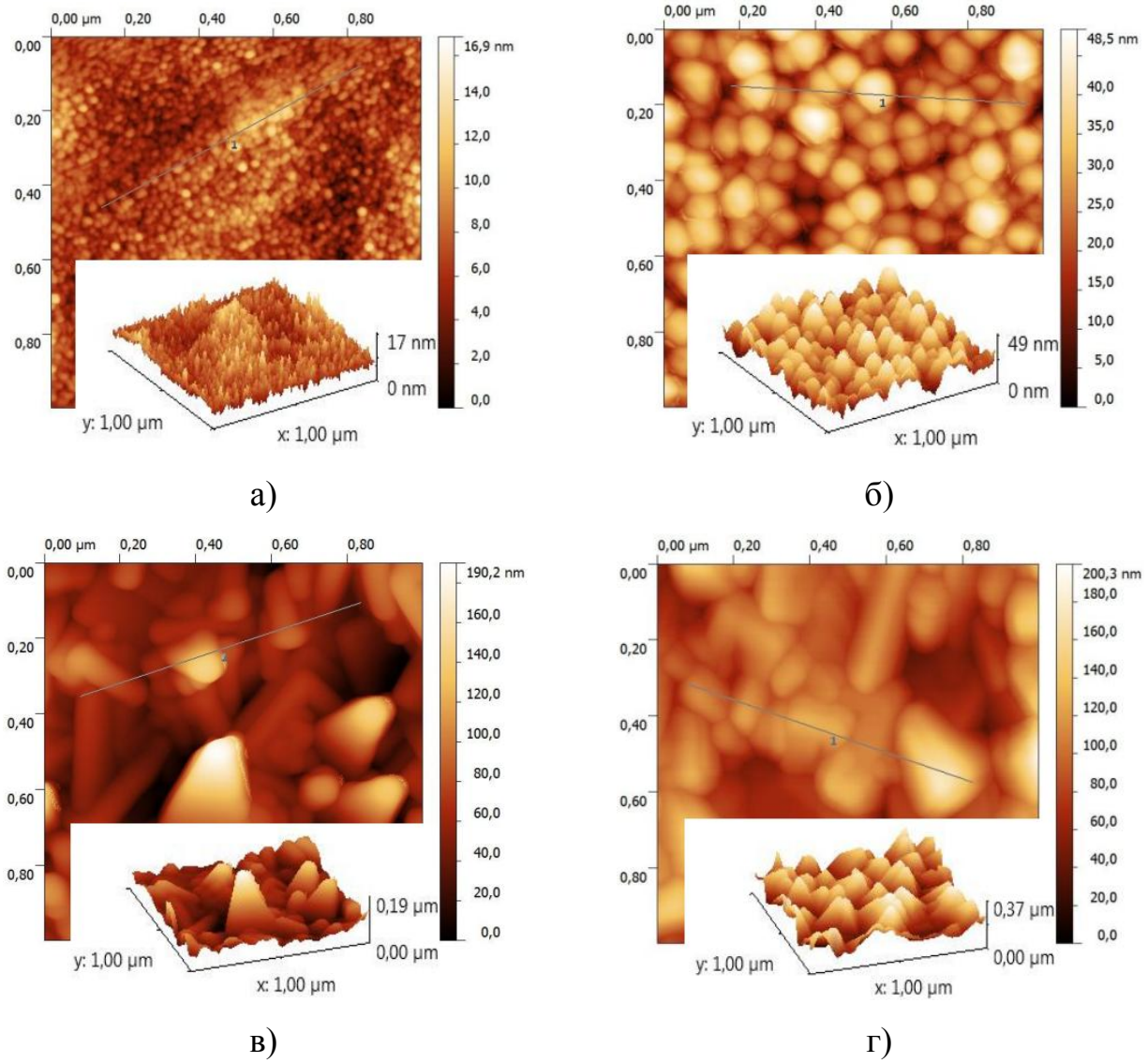
розмірів наноутворень від ~20 нм до ~ 60 нм при часі осадження $\tau = 60$ с (рис. 5.1, а, б - відповідно). При збільшенні часу осадження $\tau = 240$ с ці зміни більш суттєві, зокрема розміри нанокристалітів збільшуються від 100 нм до 300 нм (рис. 5.1, в, г - відповідно).

Таблиця 5.1.

Технологічні фактори отримання тонко плівкових структур PbTe:Sb у відкритому вакуумі на ситалові підкладки та свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт. Температура випаровування $T_B = 970$ К.

Ситал			Слюда-мусковіт		
№ зразка	Температура підкладки, T_O, К	Час осадження τ, с	№ зразка	Температура підкладки T_O, К	Час осадження τ, с
8c	470	15	26m	470	15
9c	470	30	27m	470	30
10c	470	40	28m	470	40
11c	470	50	29m	470	50
12c	470	60	30m	470	60
13c	470	90	31m	470	90
14c	470	120	33m	470	180
15c	470	150	34m	470	240
16c	470	210	35m	470	300
17c	470	240	36m	420	15
18c	520	15	37m	470	15
19c	420	15	38m	520	15
20c	520	60	39m	420	60
21c	420	60	40m	470	60
22c	520	240	41m	520	60
23c	420	240			
24c	520	120			
25c	420	120			

У випадку системи PbTe:Sb/слюда із підвищенням температури осадження від T_O=420 К до T_O=520 К також спостерігається ріст латеральних розмірів нанооб'єктів від ~50 нм до ~ 200 нм (рис. 5.2, а, б - відповідно). Слід зауважити, що у першому випадку формуються окремі наноструктури (рис. 5.2, а), то у другому формуються згладжені конгломерати внаслідок зрощення окремих наноструктур (рис. 5.2, б).



а) б)

в) г)

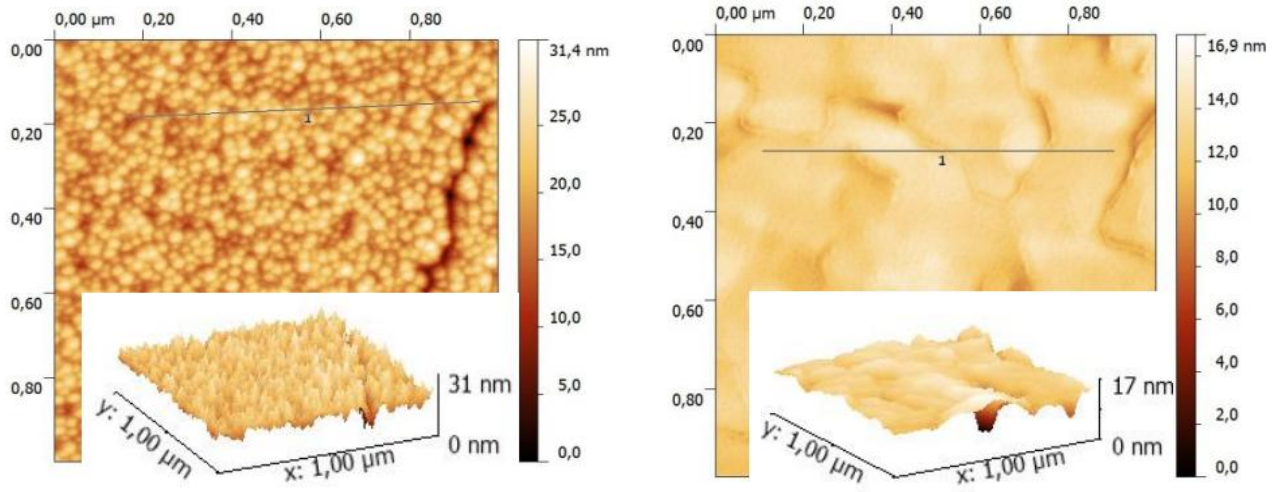
Рис. 5.1. 2D і 3D АСМ-зображення системи PbTe:Sb/ситал: а) τ = 60 с, T_O=420 К (№ 21с); б) τ = 60 с, T_O=520 К (№ 20с); в) τ = 240 с, T_O=420 К (№ 23с); τ = 240 с, T_O=520 К (№ 22с).

Якщо розглядати час осадження τ, то помітно, що його вплив більш суттєвий стосовно формування, як самого рельєфу поверхні так і морфології

окремих наноутворень і проявляється у обох досліджуваних системах PbTe:Sb/ситал та PbTe:Sb/слюда.

У випадку системи PbTe:Sb/ситал чітко проявляється чотири часових інтервали: τ_1 - час осадження до 15 с; τ_2 - час осадження в інтервалі 15-60 с, τ_3 - час осадження в інтервалі 60-90 с і τ_4 -час осадження в інтервалі 90-240 с.

Під час етапу τ_1 відбувається формування стовпчастих однорідних наноутворень (латеральні розміри (20-30) нм, висота (5-20) нм) (рис. 5.3, а). На другому етапі τ_2 відбувається зменшення поверхневої густини наночасток із одночасним збільшенням їх розмірів (рис. 5.3, б). Під час третього етапу τ_3 формуються окремі виражені тригональних структури, що характеризуються значними розмірами (латеральні розміри біля 100 нм, висота до 50 нм) (рис. 5.3, в). Четвертий етап τ_4 характеризується повторним зростанням окремих наноутворень значних розмірів (латеральні розміри біля 140 нм, висота до 180 нм) (рис. 5.3, г).



а) б)

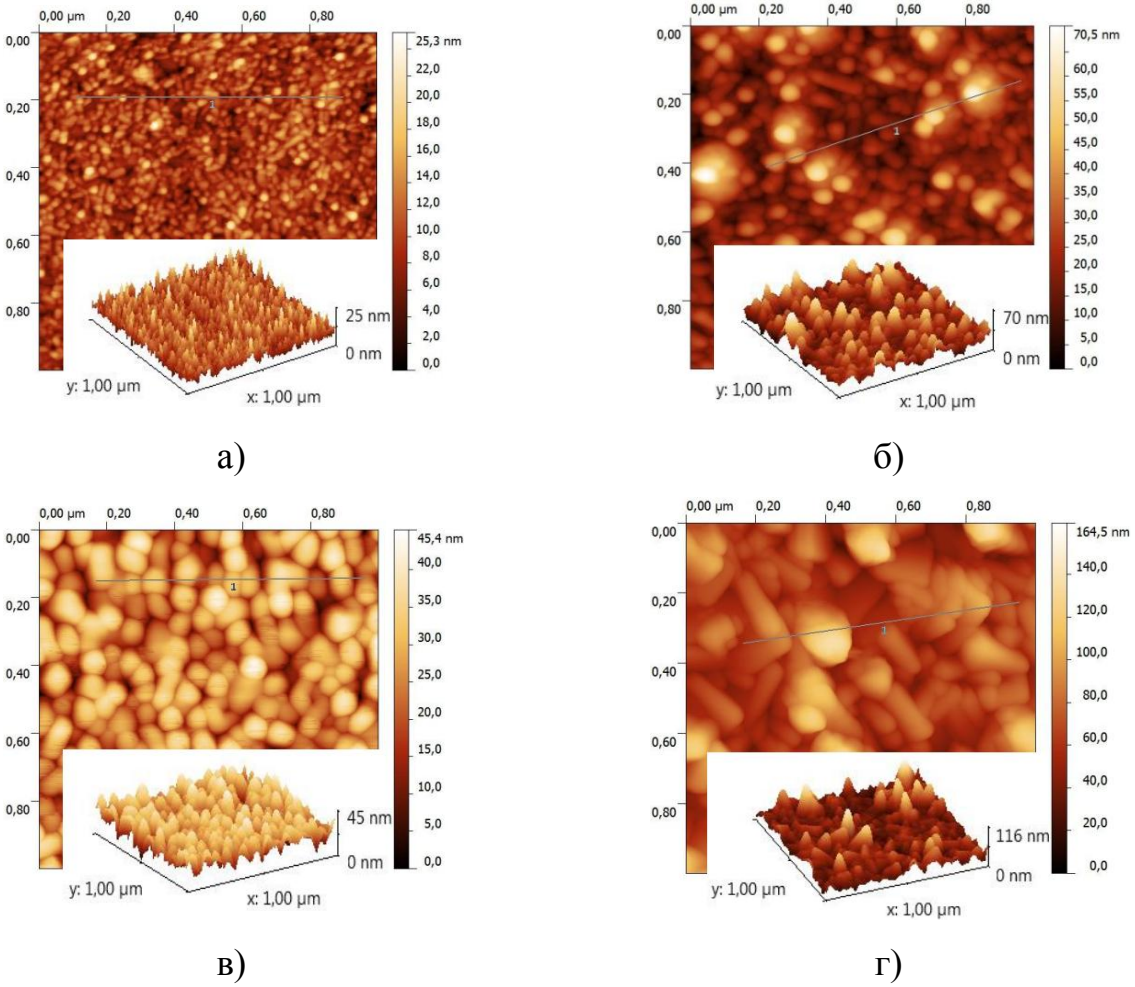
Рис. 5.2.2D і 3D АСМ-зображення системи PbTe:Sb/слюда:

а) τ = 60 с, T_O=420 К (№ 39m); б) τ = 60 с, T_O=520 К (№ 41m).

Пошаровий ріст наноструктур (з одночасними процесами нуклеації, агрегування та подальшого росту наноутворень) визначає наявність поетапного часового формування структури.

У випадку системи PbTe:Sb/слюда проявляється три часових інтервали: τ_1 - час осадження до 15 с; τ_2 - час осадження в інтервалі 15-60 с і τ_3 - час осадження в інтервалі 60-300 с.

Під час етапу τ_1 відбувається формування стовпчастих однорідних наноутворень (латеральні розміри (65-106) нм, висота (24-53) нм) (рис. 5.4, а). На другому етапі τ_2 відбувається зростання густини наночасток із одночасним збільшенням їх розмірів (рис. 5.4, б). Під час третього етапу τ_3 формуються окремі виражені пірамідальні структури, що характеризуються значними розмірами (латеральні розміри біля 220 нм, висота до 160 нм) (рис. 5.4, в).

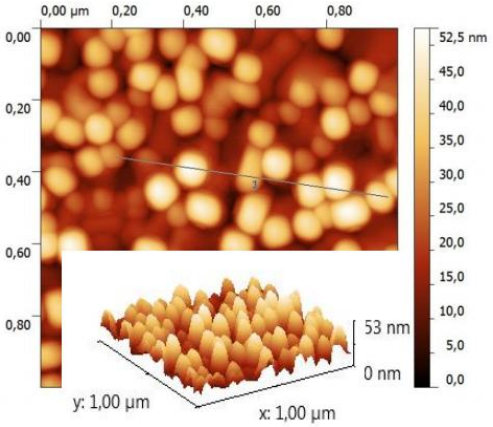


а) б)

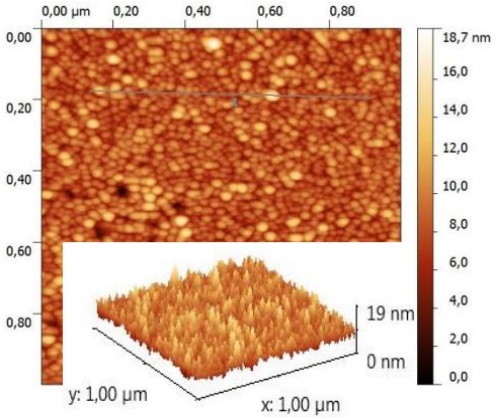
в) г)

Рис. 5.3. 2D і 3D АСМ-зображення системи PbTe:Sb/ситал отриманих при T_O = 470 К та різному часі осадження τ, с: а) 15 с (№ 8с), б) 40 с (№10с), в) 90 с (№ 13с), г) 210 с (№16с).

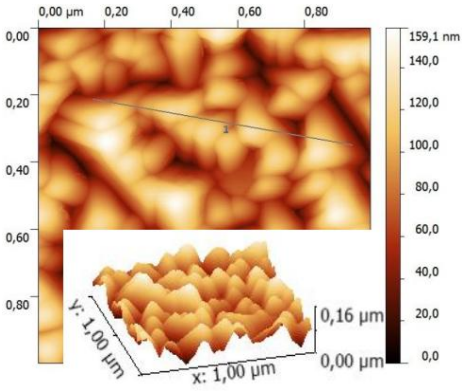
Згідно [158] утворення самоорганізованих структур, являє собою складний процес із багатьох стадій. Іншими словами формування самоорганізованих структур здійснюється в наслідок контакту парової фази матеріалу з поверхнею підкладки та самочинної адсорбції. Особлива увага приділяється етапу зародження (нуклеації) двовимірних кластерів. Даний етап визначається міграцією незакріплених атомів (адатомів) і їх коалесценцією. Розрізняють три механізми: механізм Франка-Ван-дер-Мерве характеризується розростанням утворених двовимірних кластерів із подальшим їх зливанням та утворенням суцільного моношару; механізм Фольмера-Вебера характеризується утворенням на поверхні підкладки одразу трьохвимірних зародків наноструктури; механізм Странскі-Крастанова є проміжним між механізмами Франка-Ван-дер-Мерве та Фольмера-Вебера та характеризується утворенням на початкових етапах осадження змочуючого шару із подальшим ростом пірамідальних наноструктур на ньому за рахунок зняття пружніх деформацій [99].



а)



б)



в)

Рис. 5.4.2D і 3D АСМ-зображення системи PbTe:Sb/слюда отриманих при T_O = 420 К та різному часі осадження τ, с: а) 15 с (№ 26m), б) 60 с (№ 30m), в) 300 с (№ 35m).

Для системи PbTe:Sb/слюда зародження наноструктур відбувається згідно механізму Фольмера-Вебера для всіх технологічних умов отримання тонкоплівкових структур, що підтверджується АСМ-зображеннями. У випадку системи PbTe:Sb/ситал зародження наноструктур реалізується за механізмом Странскі-Крастанова.

Основні термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Sb на ситалових підкладках і свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт отриманих за різних технологічних умов (табл. 5.1) представлено у таблицях 5.2 і 5.3 відповідно.

Таблиця 5.2.

Термоелектричні параметри системи PbTe:Sb/ситал

№ зразка	σ, $Ом^{-1}см^{-1}$	R_H, $см^3/Кл$	n, $см^{-3}$	μ, $см^2/Вс$	S, мкВ/К	$S^2\sigma$, $мкВт/К^2см$
8с	15,3	0,03	$1,9\cdot10^{20}$	0,5	386	2,29
9с	2,2	0,58	$1,1\cdot10^{19}$	1,3	366	0,29
10с	7,8	0,37	$1,7\cdot10^{19}$	2,9	262	0,53
11с	7,9	0,58	$1,1\cdot10^{19}$	4,5	282	0,63
12с	3,6	0,12	$5,3\cdot10^{19}$	0,4	237	0,20
13с	3,1	0,23	$2,7\cdot10^{19}$	0,7	262	0,21
14с	11,6	0,14	$4,5\cdot10^{19}$	1,6	195	0,44
15с	5,1	0,46	$1,4\cdot10^{19}$	2,3	253	0,33
16с	11,4	0,28	$2,2\cdot10^{19}$	3,2	216	0,53
17с	7,5	0,60	$1,0\cdot10^{19}$	4,5	224	0,38
18с	59,3	0,11	$5,5\cdot10^{19}$	6,7	212	2,67
19с	2,1	2,01	$3,1\cdot10^{18}$	4,2	87	0,02
20с	7,6	0,74	$8,4\cdot10^{18}$	5,6	270	0,56
21с	185	0,31	$2,0\cdot10^{19}$	51	166	5,14
22с	7,2	0,26	$2,4\cdot10^{19}$	7,6	99	0,07
23с	1,0	103	$6,0\cdot10^{19}$	104	407	0,17
25с	0,7	0,44	$1,4\cdot10^{19}$	0,3	166	0,02

Таблиця 5.3.

Термоелектричні параметри системи PbTe:Sb/слюда

№ зразка	σ, $Ом^{-1}см^{-1}$	R_H, $см^3/Кл$	n, $см^{-3}$	μ, $см^2/Вс$	S, мкВ/К	$S^2\sigma$, $мкВт/К^2см$
26m	244,5	0,03	$1,93\cdot10^{20}$	7,92	66,6	1,08
27m	19	0,77	$8,07\cdot10^{18}$	14,7	195	0,73
28m	187,6	0,33	$1,92\cdot10^{19}$	61,0	154	4,44
29m	895,4	0,04	$1,48\cdot10^{20}$	37,9	154	21,22
30m	70,9	0,25	$2,55\cdot10^{19}$	17,4	195	2,71
31m	10	5,33	$1,17\cdot10^{18}$	53,3	158	0,25
33m	21	0,18	$3,44\cdot10^{19}$	3,83	99,8	0,21
34m	20	0,13	$4,85\cdot10^{19}$	2,61	125	0,32
35m	15,7	0,41	$1,54\cdot10^{19}$	6,37	183	0,53
36m	0,9	5,02	$1,25\cdot10^{18}$	4,72	279	0,07
37m	0,7	40	$1,56\cdot10^{17}$	30,7	258	0,05
38m	231,4	0,09	$7,02\cdot10^{19}$	20,6	87,4	1,77
39m	0,8	77,9	$8,02\cdot10^{16}$	61,4	162	0,02
41m	1,8	0,04	$1,48\cdot10^{20}$	0,07	49,9	0,01

Проаналізувавши табличні значення можна стверджувати, що домішка сурми проявляє донорну дію на системи PbTe:Sb/ситал та PbTe:Sb/слюда за рахунок чого формується матеріал n-типу провідності із високою концентрацією носіїв заряду (10^{18}-10^{20}) $см^{-3}$.

Дана поведінка концентрації носіїв заряду пов’язана в першу чергу із типом точкових дефектів та їх зарядовим станом, тобто дефектною підсистемою кристалічної структури [6]. Диспропорціонуванням зарядового стану атомів сурми описується можливість сурмою займати позиції як телуру, так і позиції плюмбуму в кристалічній структурі PbTe. Заміщуючи плюмбум у його підгратці сурма проявляє донорну дію.

5.2. Структура та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Bi

Ситал. Тонкі плівки PbTe:Bi отримували методом відкритого випаровування у вакуумі із наперед синтезованої сполуки із вмістом вісмуту 1 ат.%. на підкладки із ситалу, які піддавалися попередній хімічній очистці. Технологічні умови одержання тонких плівок варювалися, зокрема температура випарника T_B = (920 – 1020) К, температура осадження T_O = (420 –520) К, час осадження τ = (3 – 120) с (табл. 5.4).

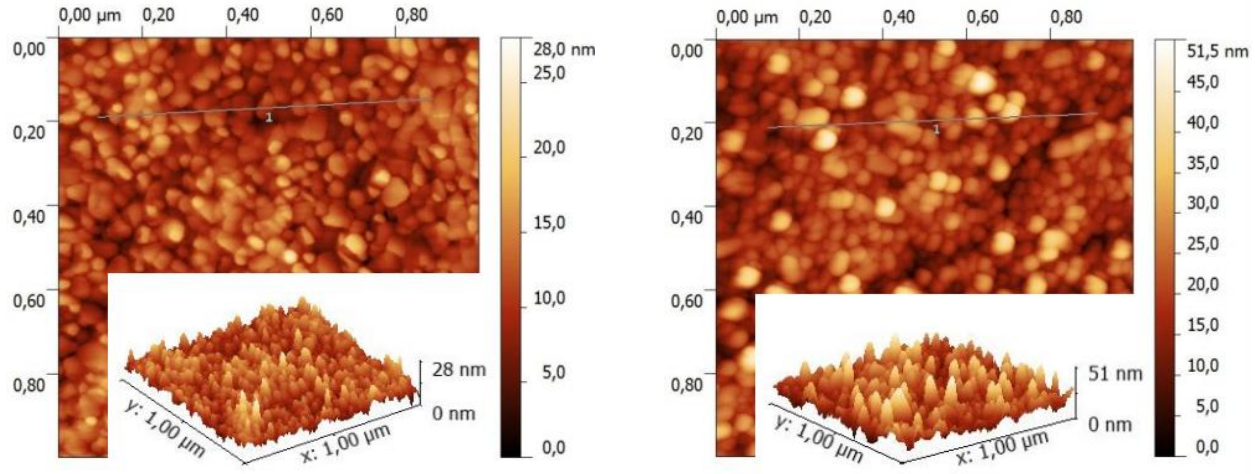
Підвищення температури випаровування сприяє збільшенню розмірів окремих наноутворень, зокрема зміна T_B від 920 К до 1020 К при сталій температурі осадження T_O = 470 К і часі осадження τ = 15 с, змінює висоту від h_c = (8-10) нм до h_c = 200 нм і латеральні розміри від D_c = (20-80) нм до D_c = 150 нм (рис. 5.5 – а,в) відповідно. Слід відмітити, що наноструктури отримані при нижчих температурах випаровування T_B = (920-970) К характеризуються вищою ступінню однорідності (рис. 5.5 – а,б) ніж при вищих температурах випаровування T_B = 1020 К (спостерігається ріст пірамідальних наноутворень значних розмірів на окремих ділянках конденсату) (рис. 5.5 – в).

Досліджуючи вплив температури підкладок спостерігаємо зміну характеру формування морфології наноутворень за різних часів осадження τ і температур випаровування T_B. Із підвищенням температури осадження спостерігаються поетапний, пошаровий ріст наноутворень, тобто присутні синергетичні зміни у процесах формування наноструктур. За фіксованої температури випаровування T_B = 970 К та часу осадження τ = 15 с спостерігається два температурні інтервали осадження T_O = (420 –445) К і T_O = (470 – 520) К. Під час першого етапу відбувається формування однотипних наноутворень по всій поверхні підкладки (рис. 5.6 – а), далі формуються окремі пірамідальні утворенння (рис. 5.6 – б), ще далі формуться структури, що рівномірно наповнюють поверхню підкладки наноутвореннями (даний етап формування чітко спостерігається на пізніх етапах росту, тобто при збільшенні часу осадження до τ = 60 с) (рис.5.6 – в).

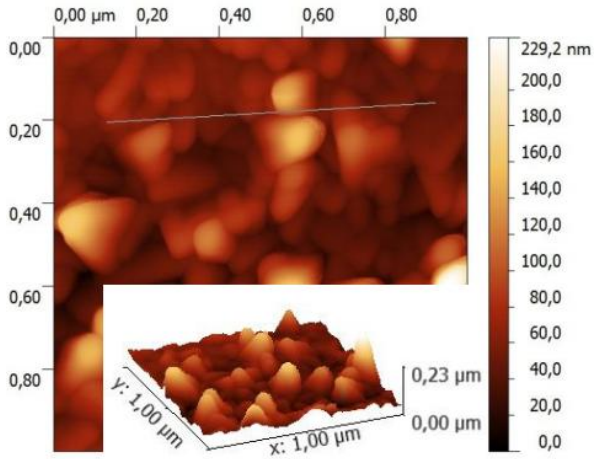
Таблиця 5.4.

Технологічні фактори осадження конденсатів PbTe:Bi у відкритому вакуумі на підкладки із ситалу.

№	Температура випарування T_B, K	Температура осадження T_O, K	Час осадження τ, с
1с	920	470	15
2с	920	470	30
3с	920	470	120
4с	970	420	15
5с	970	420	60
6с	970	420	120
7с	970	445	5
8с	970	445	15
9с	970	445	60
10с	970	470	3
11с	970	470	5
12с	970	470	7
13с	970	470	15
14с	970	470	60
15с	970	470	120
16с	970	495	5
17с	970	495	15
18с	970	495	60
19с	970	520	15
20с	970	520	60
21с	970	520	120
22с	1020	470	10
23с	1020	470	15
24с	1020	470	30



а) б)

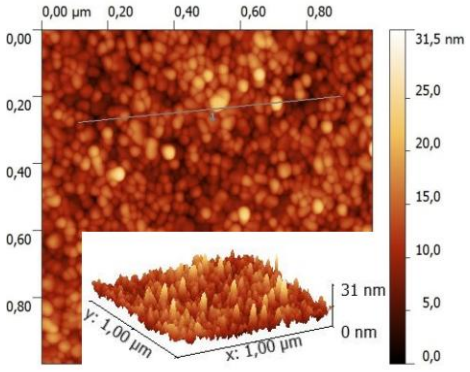


в)

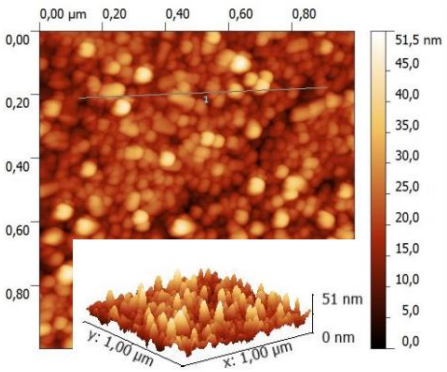
Рис. 5.5. 2D і 3D АСМ-зображення системи PbTe:Bi/ситал отриманих при T_O = 470 К; τ = 15 с та різній температурі випарування T_B, К: 920 (№1с)-а, 970(№13с)-б, 1020(№23с)-в.

Дослідження впливу часу осадження на процеси формування наноструктур системи PbTe:Bi/ситал. За всіх досліджених температурних технологічних умов одержання структур (температура осадження T_O = (420 – 520) К та випаровування T_B = (920-1020) К) присутній процес зародження (нуклеації) нової фази у вигляді окремих стовпчастих пірамідальних наноутворень діаметром (20-50) нм і висотою (5-10) нм (рис. 5.7 – а). Процес зародження (нуклеації) стає головним джерелом росту ступеня покриття субструктур із збільшенням часу осадження. При переході до процесу агрегування зародження (нуклеація) нових утворень припиняється, а адсорбовані на поверхні молекули приймають участь у подальшому формуванні наявних структур (рис. 5.7 –б). При значних часах осадження τ = 120 с (режим коалесценції) присутнє зменшення щільності окремих

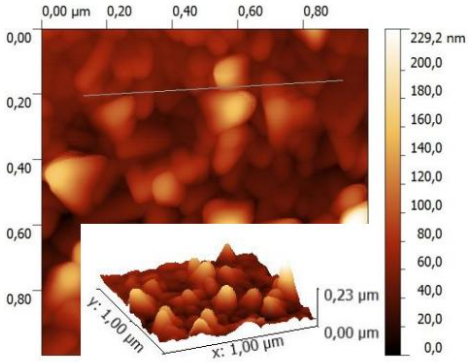
наноутворень (відбувається їх злиття) із одночасним формуванням структурних «гігантів», що приводить до значного збільшення шорсткості поверхні (рис. 5.7, в).



а)

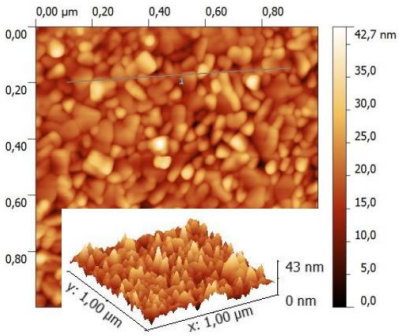


б)

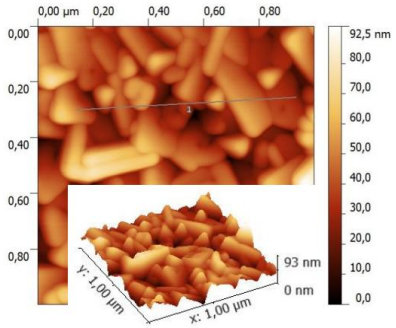


в)

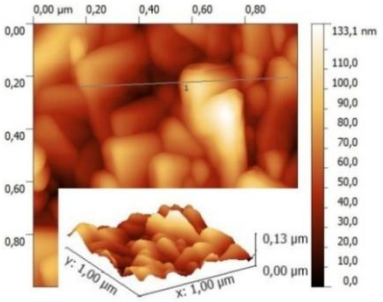
Рис.5.6.2D і 3D АСМ-зображення системи PbTe:Bi/ситал отриманих при T_B = 970; τ = 15 с та різній температурі осадження T_O, К: 445(№8с)-а, 470(№13с)-б, 520(№19с)-в.



а)



б)



в)

Рис. 5.7.2D і 3D АСМ-зображення системи PbTe:Bi/ситал отриманих при T_B = 970 К, T_O = 520 К і різному часі осадження τ, с: 15(№19с)-а, 60(№20с)-б, 120 (№21с)-в.

Результати впливу тенологічних умов на основні термоелектричні параметри парофазних конденсатів PbTe:Bi, осаджених на ситалі наведено у таблиці 5.5. Слід відмітити, що за досліджуваних технологічних умов отримання тонкі плівки характеризується стабільною елетронною провідністю із значною концентрацією носіїв заряду (10^{19}-10^{20}) $см^{-3}$.

Таблиця 5.5.

Термоелектричні параметри тонких плівок PbTe:Bi на підкладках із ситалу при технологічних умовах відповідно таблиці 5.4.

№ зразка	σ, $Ом^{-1}см^{-1}$	R_H, $см^3/Кл$	n, $см^{-3}$	μ, $см^2/Вс$	S, мкВ/К	$S^2\sigma$, $мкВт/К^2см$
1с	899	0,08	$8,3\cdot10^{19}$	67	226	46
2с	585	0,10	$8,3\cdot10^{19}$	56	169	17
3с	441	0,20	$8,3\cdot10^{19}$	86	281	35
4с	6,60	3,49	$8,3\cdot10^{19}$	23	132	0,1
5с	74,5	0,27	$8,3\cdot10^{19}$	20	140	1,5
6с	167	0,21	$8,3\cdot10^{19}$	35	118	2,3
10с	20,5	0,60	$8,3\cdot10^{19}$	12	331	2,2
11с	110	0,41	$8,3\cdot10^{19}$	45	296	9,6
12с	387	0,20	$8,3\cdot10^{19}$	77	279	30
13с	219	0,23	$8,3\cdot10^{19}$	50	192	8,1
14с	384	0,13	$8,3\cdot10^{19}$	51	119	5,4
15с	304	0,25	$8,3\cdot10^{19}$	75	117	4,1
19с	690	0,16	$8,3\cdot10^{19}$	109	123	10
20с	700	0,18	$8,3\cdot10^{19}$	126	156	17
21с	975	0,11	$8,3\cdot10^{19}$	108	173	29
22с	29,8	0,83	$8,3\cdot10^{19}$	25	452	6,1
23с	561	0,19	$8,3\cdot10^{19}$	105	253	36
24с	4164	0,03	$8,3\cdot10^{19}$	107	191	152

Слюда. Тонкі плівки PbTe:Bi отримували методом відкритого випаровування у вакуумі із наперед синтезованої сполуки із вмістом вісмуту 1 ат.%. на свіжі сколи слюди-мусковіт. Температура випарування складала T_B = 970 К, температура підкладок варіювалась – T_O = (420 –470) К, а час осадження τ складав від 300 с до1200 с (табл. 5.6).

Таблиця 5.6.

Технологічні фактори осадження парофазних конденсатів PbTe:Bi на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт.

№ зразка	Температура випарника при напиленні Тв, К	Температура підкладки при напиленні T_O, К	Час напилення τ, с
1m	970	470	240
2m	970	470	300
3m	970	470	420
4m	970	470	900
5m	970	470	1200
6m	970	420	300
7m	970	420	900

Як видно із рис. 5.8. досліджувані структури із меншим часом осадження τ = 300 с сформовані із нанорозмірних утворень пірамідальної форми (висота ~80 нм, латеральні розміри ~15 нм) (рис. 5.8, в) є значно меншими ніж для структур із більшим часом осадження τ = 900 с (висота ~300 нм, латеральні розміри ~80 нм) (рис. 5.8, а, б). Структури із більшим часом осадження характеризуються більш пологими вершинами.

Результати впливу технологічних факторів на комплекс термоелектричних параметрів парофазних конденсатів PbTe:Bi, осаджених на слюді наведено у таблиці 5.7.

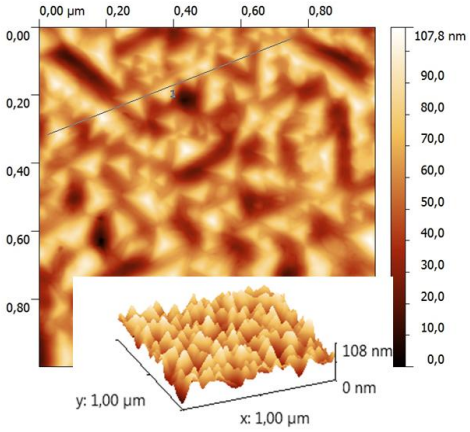
Щодо механізмів росту тонкоплівкових конденсатів можна зробити аналогічні висновки, як у випадку із тонкими плівками PbTe:Sb. У випадку системи PbTe:Bi/слюда за всіх розглянутих технологічних умов осадження формування наноструктур реалізується за механізмом Фольмера-Вебера, а у

випадку системи PbTe:Bi/ситал формування наноструктур реалізується за механізмом Странскі-Крастанова, що підтверджується результатами АСМ-зображень.

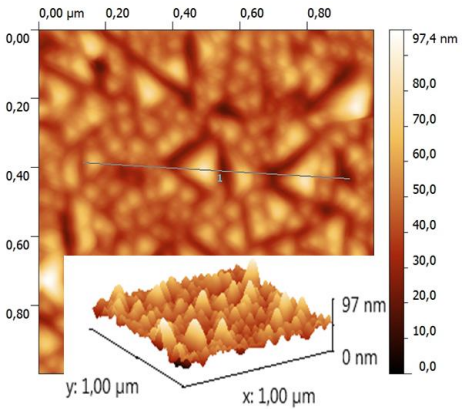
Таблиця 5.7.

Термоелектричні параметри парофазних конденсатів PbTe:Bi на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт

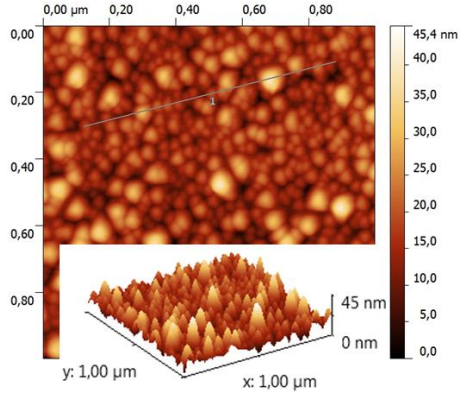
№ зразка	σ, $Ом^{-1}см^{-1}$	R_H, $см^3/Кл$	n, 10^{20} $см^{-3}$	μ, $см^2/Вс$
2m	627	0,039	1,6	24,2
4m	480	0,030	2,1	14,4
5m	11,4	0,479	1,3	5,4
6m	325	0,024	2,6·	7,9
7m	44,0	0,101	6,2	4,4



а)



б)



в)

Рис. 5.8. 2D і 3D АСМ-зображення системи PbTe:Bi/слюда отриманих за різних технологічних факторів:

T_O = 420 К, τ = 900 с (а) (зразок № 7m);

T_O = 470 К, τ = 900 с (б) (зразок № 4m);

T_O = 470 К, τ = 300 с (в) (зразок № 2m)

5.3. Структура та властивості тонких плівок SnTe отриманих на свіжих сколах слюди-мусковіт

Тонкоплівкові структури SnTe отримували відкритим випаруванням у вакуумі із наперед синтезованої сполуки на свіжих сколах слюди-мусковіту. Температура випаровування T_B= 970 К, температура осадження T_O= (420-570) К часі осадження τ = (30-1800) с (табл. 5.8).

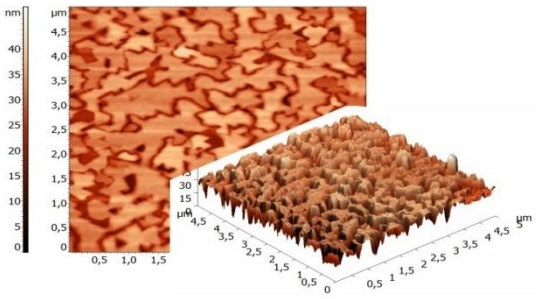
Таблиця 5.8.

Технологічні фактори осадження парофазних конденсатів SnTe на свіжі сколи слюди-мусковіт та їх електричні параметри.

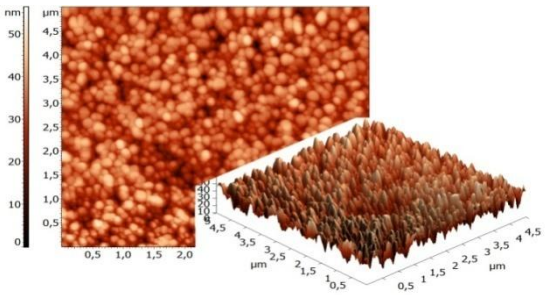
№	T_O,К	τ,с	σ 10^3,(Ом·см)$^{-1}$	n 10^{20}, см$^{-3}$	μ, см^2/Вс	α, мкВ/К
1m	420	30				
2m	420	120	3	1,8	37,9	27
3m	420	300	2,1	2,9	38,6	43
4m	420	600	2,2	2,8	47,6	
5m	420	900	3,0	2,1	72,7	43
6m	420	1800	2,4	2,5	42,0	27
7m	420	1800	1,4	4,5	10,9	
8m	470	30	1,3	4,7	37	49
9m	470	120	2,0	3,1	63	33
10m	470	300	1,8	3,5	54	33
11m	470	600	18,4	0,3	316	33
12m	470	900	4,9	1,4	94	33
13m	470	1800	3,7	1,7	24	
14m	520	30	1,6	4,0	55	54
15m	520	120	1,6	3,4	32	27
16m	520	300	2,3	2,7	0,04	43
17m	520	600	4,7	1,3	72	33
18m	520	900	0,2	3,3	27	25
19m	520	1800	2,2	2,9	9,5	27

Аналіз результатів АСМ досліджень вказує на те, що як і у випадку систем PbTe:Sb/ситал, PbTe:Sb/слюда, PbTe:Bi/ситал, PbTe:Bi/слюда важливими технологічними факторами, що визначають механізми формування наноструктур є температура випарника, температура осадження і час осадження.

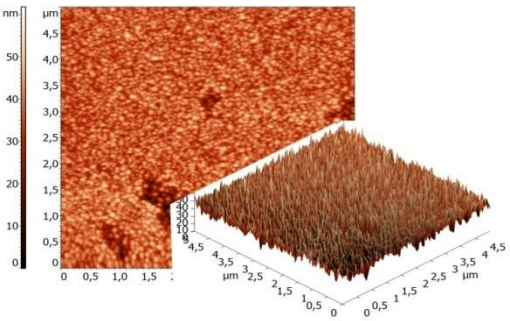
Так, при сталих $T_в$ = 970 К і τ = 300 с із ростом температури осадження T_O= (420-520) К, згідно результатів АСМ досліджень, механізм формування структур змінюється від Ван-дер-Мерве (рис. 5.9,а) до механізму Фольмера-Вебера (рис. 5.9,б), тобто спочатку конденсат покриває підкладку суцільним шаром, а пізніше відбувається ріст окремих наноутворень. Збільшення часу осадження (товщини) при постійних температурах осадження (T_O = 520 К) і випаровування ($T_в$ = 970 К) призводить до збільшення розмірів наноутворень (рис. 5.9, в, г). Зокрема, при τ = 120 с латеральні розміри (90-100) нм (рис. 5.9, в), а при τ = 1800 с латеральні розміри ~ 500 нм (рис. 5.9, г).



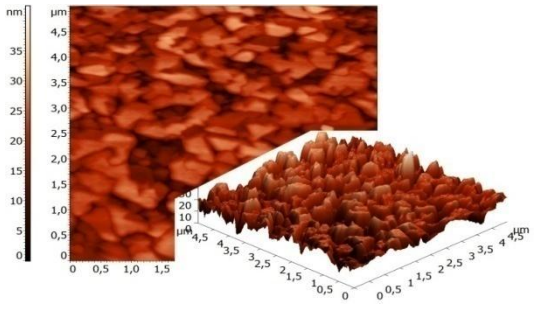
а)



б)



в)



г)

Рис. 5.9. 2D і 3D АСМ-зображення системи SnTe/слюда при $T_в$ = 970 К, τ = 5 хв і різних температурах осадження T_O, К: а – 420, б – 520.

2D і 3D АСМ-зображення системи SnTe/слюда при $T_в$ = 970 К, T_O = 520 К і різному часі осадження τ, хв: в – 2, г – 30.

5.4. Методика розрахунку рухливості носіїв заряду в тонких плівках

Коректний опис динаміки електронної та фононної підсистем матеріалу необхідний для оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу. Для об'ємних матеріалів дані питання досліджені в достатній мірі. В доволі багатьох випадках з достатньо високою точністю можна обмежитися врахуванням домінуючого механізму розсіювання. Інколи потрібно враховувати роль інших механізмів, зокрема можуть відігравати роль взаємодія носіїв заряду із оптичними фононами чи вакансіями, особливо, коли суттєвими є непружні ефекти електрон-фононної взаємодії чи розглядається сильно вироджений матеріал.

Якщо досліджувати тонкі плівки, то для них потрібно розглядати інші додаткові механізми, що впливають на розсіювання носіїв заряду - вплив меж зерен та поверхні.

На кінцеві властивості тонкоплівкового матеріалу суттєву роль відіграють ефекти, пов'язані із розмірами зерен та наявність поверхневого розсіювання [159]. Перші дослідження цих ефектів були проведені у роботах Фукса і Зондгеймера [160, 161] на прикладі металевих плівок. Автори відзначили, що відповідними непружними розсіюваннями носіїв можна описати вплив поверхні та інтерфейсів. Оскільки довжина вільного пробігу носіїв по об'ємі матеріалу розподілена статистично рівномірно, то можна допустити, що саме поверхня відіграє основну роль у такому розподілі значень довжини вільного пробігу. Згідно даної моделі, для визначення питомого опору можна записати співвідношення:

$$\frac{\rho_0}{\rho_{FS}} = \frac{k}{\Phi_p(k)},$$

де

$$\frac{k}{\Phi_p(k)} = \frac{1}{k}\frac{3}{2k^2}(1-p)\int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right)\frac{1-e^{-kt}}{1-pe^{-kt}}\,dt.$$

де ρ_{FS} – питомий опір, обумовлений впливом поверхні плівки, ρ_0 – значення опору для об'ємного матеріалу, $k = t/\lambda_0$ – це співвідношення, у якому λ_0 є

довжиною вільного пробігу в об'ємному матеріалі, p – частка пружно розсіяних електронів поверхнею плівки. Максимальне значення опору p_0 отримуємо коли p = 0, що повністю відповідає розсіюванню на поверхні. Коли значення p = 1, то маємо випадок домінування розсіювання об'ємом та нехтуванням впливом поверхні, тобто присутні дзеркальні поверхні.

Аналітично внесок цих механізмів у сумарну рухливість можна виразити у вигляді співвідношення:

$$\frac{\mu}{\mu_{bulk}} = 1 - \frac{3\lambda}{8D}(1-p) \tag{5.1}$$

де λ – довжина вільного пробігу, D – товщина плівки, p – коефіцієнт відбивання від поверхні.

Пізніше теорія Фуксі і Зондгеймера була розвинута Мейядесом та Шацкисом для випадку врахування розсіювання носіїв на межах зерен [162]. Основним параметром при цьому вважався розмір зерна D:

$$\frac{\rho_0}{\rho_{MS}} = \left[1 - \frac{2}{3}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\right]^{-1}.$$

Тут $\alpha = \frac{\lambda}{D}\left(\frac{R}{1-R}\right)$, λ – довжина вільного пробігу R – коефіцієнт відбивання від меж зерен, який приймає значення від 0 до 1.

Тоді врахування впливу меж зерен на рухливість носіїв заряду визначається співвідношенням [162]:

$$\frac{\mu}{\mu_{bulk}} = \frac{1}{1+1.34\left(\frac{R}{R-1}\right)\frac{\lambda}{d_{grain}}}, \tag{5.2}$$

де d_{grain} – середній розмір зерен.

У [163] для тонких плівок запропоновано певну комбіновану модель. Значення коефіцієнтів p і R при цьому бралися із експериментальних результатів. Відповідно, сумарний опір визначався:

$$\rho_{sum} = \rho_{FS} + \rho_{MS} - \rho_0.$$

Для найкращого узгодження із експериментальними даними вибиралися відповідні комбінації значень p та R [164].

5.5. Результати розрахунку рухливості носіїв заряду в тонких плівках PbTe:Sb та PbTe:Bi

Необхідні дані для проведення розрахунків одержувались із проведених експериментальних досліджень.

Холлівські вимірювання електричних параметрів проводили у постійних електричному та магнітному полях.Для цього на вимірювальному зразку було нанесено чотири холлівські і два струмові контакти. Магнітне поле напрямлене перпендикулярно до поверхні плівки при індукції 1,4 Тл. В якості омічних контактів використовували плівки срібла. Струм через зразок складав ~ 3 мА [165]. Структуру плівок досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою Nanoscope 3a Dimention 3000 (DigitalInstruments USA). Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11. Обробку результатів АСМ-досліджень здійснено у програмі Gwyddion (топологія поверхні, розміри нанокристалів, тощо). Розміри зерен на поверхні кристалітів визначали через обробку зображень, отриманих на мікроскопі-твердоміра Nexus 412 A за допомогою спеціалізованого програмного пакету HardworX компанії INNOVATEST. Товщину плівок визначали за допомогою мікроінтерферометра МИИ-4 та профілографа Dektak XT з використанням цифрової обробки зображень [165].

5.5.1. Тонкі плівки PbTe:Sb

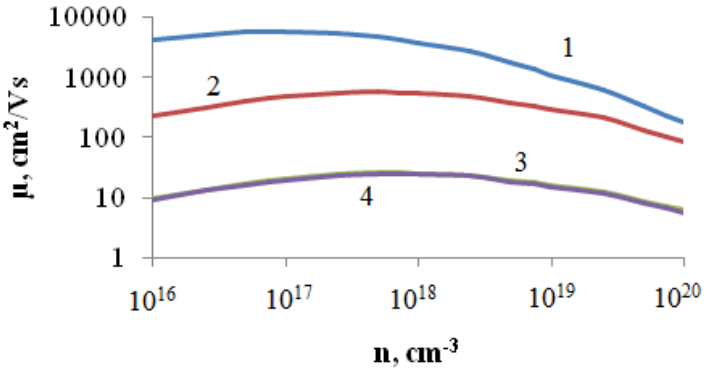
Ситал. Для розрахунку вибирались зразки одержані за однакових технологічних умов (температура випаровування та температура осадження) із різною товщиною (час осадження).

Так зокрема для системи PbTe:Sb/ситал вибрано зразки 8с, 10с, 13с, 17с отримані при температурі випарника 970 К та температурі осадження 470 К згідно таблиці 5.1.

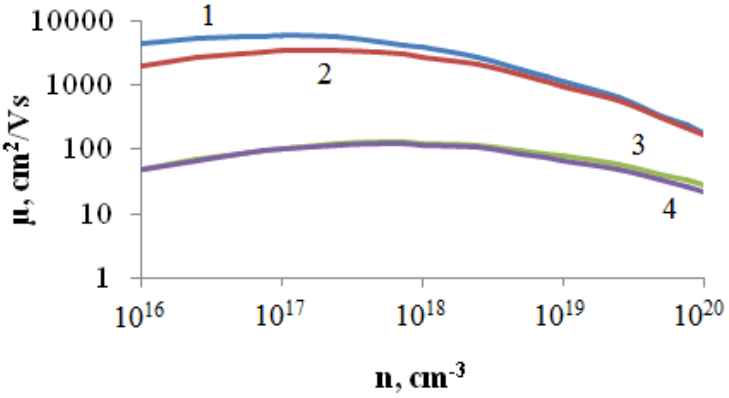
Розрахунок здійснювався із врахуванням результатів отриманих в розділі 3 для об’ємних матеріалів та виразів 5.1 та 5.2.

На рис. 5.10 представлено результати проведеного розрахунку для зразків PbTe:Sbна підкладках із ситалу 8с та 17с, які володіють найнижчим та найвищим значенням товщини відповідно (табл. 5.9).

Помітно, що розсіювання на межах зерен для обох зразків є домінуючим механізмом (рис. 5.10, криві 3), а відповідно його внесок у сумарне розсіювання найбільший. Коли розглядати внесок поверхневого розсіювання (рис. 5.10, криві 2), можна зробити висновок, що його роль зменшується із ростом товщини плівки. Зокрема для зразка 17с товщиною 2257 нм (табл. 5.9) внесок поверхневого розсіювання співмірний із внесками механізмів розсівання притаманним об'ємним матеріалам (рис. 5.10, б).



а)



б)

Рис. 5.10. Концентраційна залежність рухливості носіїв заряду для тонких плівок PbTe:Sbна підкладках із ситалу: 1 – розсіювання об'ємного матеріалу, 2 – поверхневе розсіювання, 3 – розсіювання на межах зерен, 4 – сумарне розсіювання. а) – зразок 8с, б) – зразок 17 с.

Слід зауважити, що для зразків 10с та 13с (не представлених на рисунку) домінуючим механізмом так само є розсіювання на межах зерен, а розрахункова крива поверхневого розсіювання плавно зміщується до кривої внеску об'ємного матеріалу із ростом товщини плівки.

Таблиця 5.9.

Технологічні фактори отримання плівок PbTe:Sb на підкладках із ситалута їх параметри для зразків вибраних для розрахунку

№ зразка	Температура підкладки, T_O, К	Час осадження τ, с	Концентрація носіїв n, $см^{-3}$	Товщина плівки d, нм	Рухливість μ,$см^2$/Вс
8с	470	15	$1,9 \cdot 10^{20}$	146	0,5
10с	470	40	$1,7 \cdot 10^{19}$	483	2,9
13с	470	90	$2,7 \cdot 10^{19}$	1324	0,7
17с	470	240	$1,0 \cdot 10^{19}$	2257	4,5

Слюда. Для системи PbTe:Sb/слюда вибрано зразки 26m, 27m, 30m, 35m отримані при температурі випарника 970 К та температурі осадження 470 К згідно таблиці 5.1.

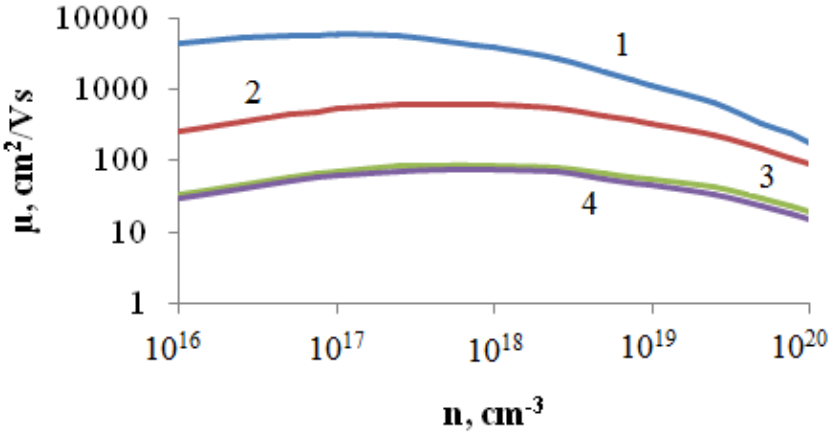
Таблиця 5.10.

Технологічні фактори отримання плівок PbTe:Sb на свіжих сколах слюди-мусковіт та їх параметри для зразків вибраних для розрахунку

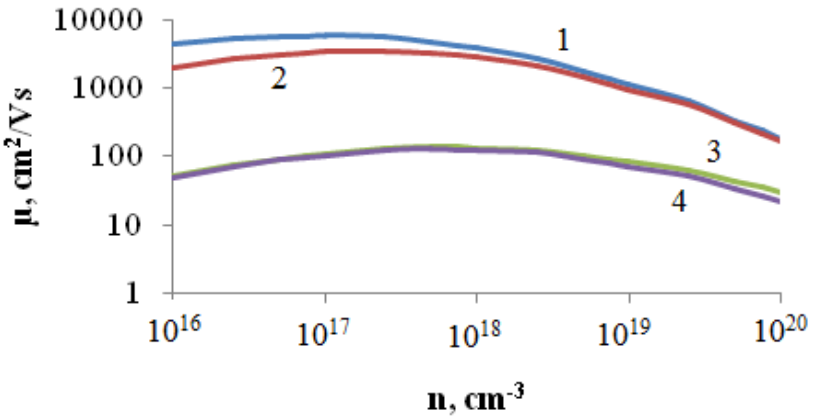
№ зразка	Температура підкладки T_O, К	Час осадження τ, с	Концентрація носіїв n, $см^{-3}$	Товщина плівки d, нм	Рухливість μ,$см^2$/Вс
26m	470	15	$1,93 \cdot 10^{20}$	162	7,92
27m	470	30	$8,07 \cdot 10^{18}$	508	14,7
30m	470	60	$2,55 \cdot 10^{19}$	1384	17,4
35m	470	300	$1,54 \cdot 10^{19}$	2306	6,37

Розрахунок здійснювався із врахуванням результатів отриманих в розділі 3 для об'ємних матеріалів та виразів 5.1 та 5.2.

На рис. 5.11 представлено результати проведеного розрахунку для зразків PbTe:Sb осаджених на свіжі сколи слюди-мусковіт 26m та 35m, які володіють найнижчим та найвищим значенням товщини відповідно (табл. 5.10).



а)



б)

Рис. 5.11. Концентраційна залежність рухливості носіїв заряду для тонких плівок PbTe:Sb на свіжих сколах слюди-мусковіт:1 – розсіювання об'ємного матеріалу, 2 – поверхневе розсіювання, 3 – розсіювання на межах зерен, 4 – сумарне розсіювання.
а) – зразок 26m, б) – зразок 35m.

Помітно, що розсіювання на межах зерен для обох зразків є домінуючим механізмом (рис. 5.11, криві 3), а відповідно його внесок у сумарне розсіювання найбільший. Коли розглядати внесок поверхневого розсіювання (рис. 5.11, криві 2), можна зробити висновок, що його роль зменшується із ростом

товщини плівки. Зокрема для зразка 35m товщиною 2306 нм (табл. 5.10) внесок поверхневого розсіювання співмірний із внесками механізмів розсівання притаманним об'ємним матеріалам (рис. 5.11, б).

Слід зауважити, що для зразків 27m та 30m (не представлених на рисунку) домінуючим механізмом так само є розсіювання на межах зерен, а розрахункова крива поверхневого розсіювання плавно зміщується до кривої внеску об'ємного матеріалу із ростом товщини плівки.

5.5.2. Тонкі плівки PbTe:Bi

Для розрахунків рухливості носіїв заряду тонких плівок PbTe:Bi на підкладках із слюди вибрано зразки отримані при наступних технологічних режимах: температура випарника під час осадження складала $T_В$ = 970 К, а температуру підкладок варіювали $T_П$ = (420-470) К, час осадження в інтервалі (300-900) с. (табл. 5.4).Длядосліджень тонких плівок PbTe:Bi на підкладках із ситалу вибрано зразки отримані при наступних технологічних режимах: температура випарника 970 К, а температуру підкладок варіювали $T_П$ = (420-470) К, час осадження в інтервалі (15-60) с. (табл. 5.5).

Розрахунок здійснювався із врахуванням результатів отриманих в розділі 3 для об'ємних матеріалів та виразів 5.1 та 5.2.

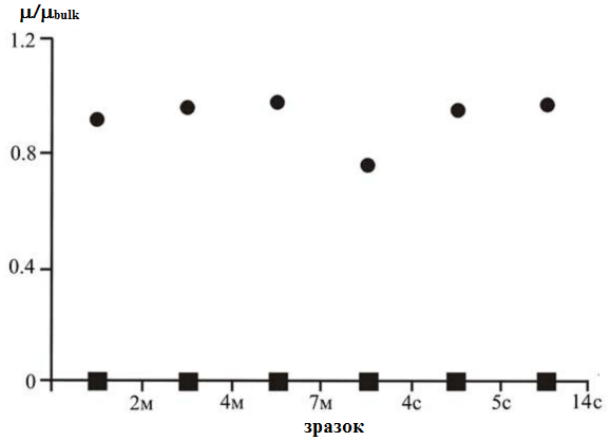


Рис. 5.12. Відношення μ/μ_{bulk}, отримане при врахуванні впливу поверхні (круги) та міжзеренних меж (квадрати).

Як і в випадку PbTe:Sb розсіювання на межах зерен є домінуючим механізмом, а внесок поверхневого розсіювання зменшується із ростом товщини плівки. Така поведінка спостерігається як для системи PbTe:Bi/слюда так і для PbTe:Bi/ситал.

Оцінку впливу розсіювання носіїв заряду на поверхні та міжзеренних межах можна провести дослідивши співвідношення μ/μ_{bulk} (рис. 5.12).

Близькість співвідношення до одиниці свідчить, що сумарна рухливість, яка отримується із врахуванням правила Маттісена, визначається, в основному, механізмами розсіювання, притаманними об'ємним матеріалам (розсіювання на фононах чи вакансіях). Чим більше відхилення від одиниці, тим більший вплив поверхневих ефектів. Як видно із рис. 5.12, врахування саме впливу поверхні (теорія Мейядеса та Шацкиса) є суттєвим для зразка 4с. Це добре пояснюється, якщо проаналізувати товщини всіх досліджуваних плівок. Саме для цього зразка товщина є найменшою і складає 108 нм (табл. 5.11).

Якщо ж розглянути вплив міжзеренних меж, то для всіх плівок співвідношення μ/μ_{bulk} близьке до 0, тобто цей механізм буде домінуючим (рис. 5.11, квадрати) [165].

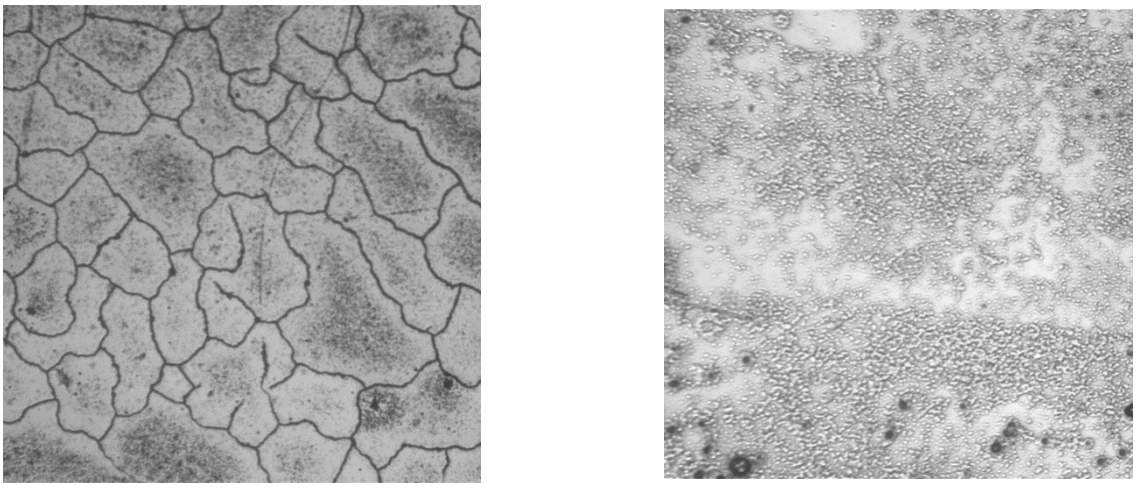
Таблиця 5.11.

Технологічні фактори отримання плівок PbTe:Bіосаджених на свіжих сколах слюди-мусковіт та підкладках ситалу та їх параметри для зразків вибраних для розрахунку

№ зразка	Температура підкладки T_O, К	Час осадження τ, с	Концентрація носіїв n, $см^{-3}$	Товщина плівки d, нм	Рухливість μ, $см^2/Вс$
2m	470	300	$1,6\cdot10^{20}$	320	24,2
4m	470	900	$2,1\cdot10^{20}$	670	14,4
7m	420	900	$6,2\cdot10^{20}$	1080	4,4
4c	420	15	$8,3\cdot10^{19}$	108	23
5c	420	60	$8,3\cdot10^{19}$	540	20
14c	470	60	$8,3\cdot10^{19}$	890	51

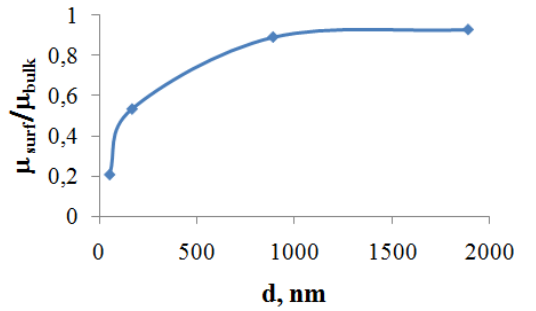
Домінування розсіювання на міжзеренних межах проявляється для всіх досліджуваних зразків не зважаючи на суттєву різницю середніх розмірів зерен,

зокрема для зразків 4m та 14c вони становлять 80 мкм та 1 мкм відповідно (рис. 5.13) [165].

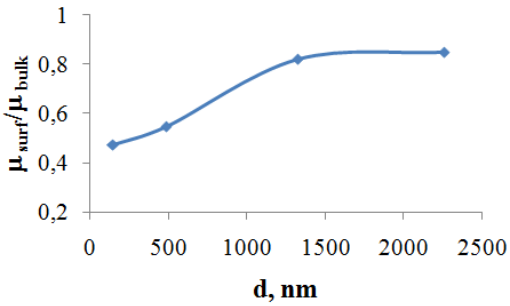


а) б)

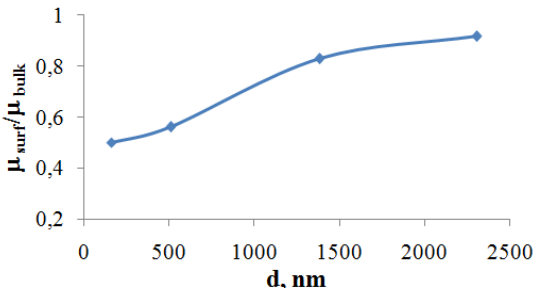
Рис. 5.13. Зображення поверхні плівок PbTe:Bi, осаджених на підкладки із слюди (а, зразок 4m, табл. 5.11) та ситалу (б, зразок 14c, табл. 5.11). Збільшення 400X.



а)



б)



в)

Рис. 5.14. Відношення поверхневого розсіювання до об'ємного: PbTe:Bi – ситал (а), PbTe:Sb – ситал (б), PbTe:Sb – слюда (в).

Також виконано аналіз внеску розсіювання носіїв, зумовленого впливом поверхні тонких плівок у сумарне розсіювання (рис. 5.14) [166]. Проведені дослідження чітко вказують, що поверхневе розсіювання суттєве лише для

відносно тонких плівок. Так, для плівок, осаджених на ситалі, воно буде переважати внески, притаманні об’ємним матеріалам до товщин близько 1 мкм (рис. 5.14, а, б) [166]. Вибір у якості матеріалу підкладки слюди-мусковіт дозволяє керувати такими процесами (поверхневим розсіюванням) уже до вдвічі більших товщин ~ 2 мкм (рис. 5.14, в).

У цьому розділі представлено результати досліджень тонкоплівкових конденсатів систем PbTe:Bi/ситал, PbTe:Bi/слюда, PbTe:Sb/ситал, PbTe:Sb/слюда та SnTe/слюда. Встановлено, що для систем PbTe:Bi(Sb)/слюда зародження наноструктур реалізується за механізмом Фольмера-Вебера, для систем PbTe:Bi(Sb)/ситал зародження наноструктур реалізується за механізмом Странскі-Крастанова, для систем SnTe/слюда механізм росту змінюється від механізму Ван-дер-Мерве до механізму Фольмера-Вебера. Вказано на домінування розсіювання на міжзеренних межах для усіх досліджуваних зразків. Визначено діапазони товщин тонких плівок при яких вплив поверхневого розсіювання є суттєвим.

Література до розділу

6, 99, 157-166

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Вперше показано доцільність застосування варіаційного методу для аналізу процесів розсіювання носіїв заряду для твердих розчинів і легованих матеріалів, отриманих методом пресування порошків та для їх тонких плівок, осаджених термічними методами. Достовірність результатів підтверджена добрим узгодженням теоретичних розрахунків та експериментальних температурних і концентраційних залежностей ефективної маси.

2. Для легованих матеріалів PbTe:Bi та PbTe:Sb встановлено зростання внеску розсіювання носіїв на вакансіях при збільшенні вмісту домішки у сумарне, що пояснено поведінкою рівня Фермі. При рості температури показано домінування домішкового розсіювання та розсіювання на оптичних фононах.

3. Кореляцією технологічних факторів (час і температура відпалу, а також відпал порошку до початку пресування) розроблено режими формування пресованого матеріалу із оптимальними термоелектричними характеристиками. Для PbTe, отриманого методом пресування показано, що утворення границь кристалітів сприяє росту внеску розсіювання носіїв заряду на потенціальних бар'єрах. Встановлено стабілізацію термоелектричних параметрів зразків, отриманих методом холодного пресування та додатково відпалених на повітрі.

4. Показано, що відпал порошків для пресування на повітрі призводить до зменшення їх питомої електропровідності та до збільшення концентрації носіїв. Відповідне зменшення рухливості електронів поясненовпливом на систему потенціальних бар'єрів на границях кристалітів.

5. Отримано оптимальний склад із високими термоелектричними параметрамипресованого твердого розчину $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$. Показано, що такі значення досягаються завдяки низьким значенням теплопровідності через переважаючий вплив електронної складової. При високих температурах термоелектричні коефіцієнти практично не залежать від вмісту селену.

6. Вперше показано, що для тонких плівок PbTe:Bi(Sb) визначальний внесок у загальне розсіювання носіїв заряду дають межі зерен. Показано, що на аморфних підкладках із ситалу поверхневе розсіювання має суттєвий вплив на величини термоелектричних коефіцієнтів до товщин, порядку 1 мкм і незалежить від складу матеріалу. При осадження плівок на кристалічні підкладки із слюди, можна отримати вдвічі товстіші плівки (до 2 мкм), для яких поверхневі ефекти є суттєвими.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гаськов А. М., Матвеев О. В., Зломанов В. П. и др. Исследовани етеллурида свинца. *Неорган. материалы.* 1969. Т. 4, № 11. С. 1889–1894.

2. Hinkel V., Haak H., Mariani C. Investigation of the bulk band structure of IV-VI compound semiconductors: PbSe and PbTe. *Physical ReviewB: Condensedmatter*. 1989. V. 40, № 8. P. 5549.

3. Гаськов А. М., Зломанов А. М., Новоселова А. В. Область гомогенности теллурида свинца. *Неорган. материалы.* 1979. Т. 15, № 8. С. 1476–1478.

4. Новожилов А. Ф., идр. Спектрометрическое исследование системы свинец-теллур. *Вестник МГУ. Химия.* 1975. С 3471–3475.

5. Sealy B. J., Crocker A. J. The P-T-x phase diagram of PbTe and PbSe. *J. Mat. Sci.* 1973. V. 8, № 12. P. 1737–1743.

6. Фреїк Д. М. та ін. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AIVBVI. Івано-Франківськ: Плай, 1999. 164 с.

7. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. Москва: Наука, 1987. 207 с.

8. Brebrick R. F., Allgaier K. S. Composition stability limits ofPbTe. J. *Chem. Phys.* 1960. V. 32. P. 1826–1831.

9. Elliott R.P. Constitution of Binary Alloys. First Supplement. New-York : McGraw-Hill Book Co. 1965.

10. Бойкин Н. Н., Кутолин С. А. Физико-химические свойства соединений $A^{IV}B^{IV}$, сегнетоелектрикков и основы изготовления ИК-приемников. *Обзоры по электронной технике. Микроэлектроника.* 1979. № 1. С. 3-67.

11. Заячук Д. М., Шендеровський В. А. Власні дефекти та електронні процеси. *Укр. фіз. журн.* 1991. Т. 36, № 11. С.1692-1713.

12. Dughaish Z. H. Leadtellurideas a thermoelectric material for thermoelectric power generation. *Physica B.* V. 322. 2002. C. 205–223.

13. Панкратов О. А., Поваров П. П. Многоэлектронные эффекты и зарядове состояния вакансий в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$. *ФТТ*. 1988. Т. 30, № 3. С. 880–882.

14. Szymanska W. Deformation Potential Theory for Optical and Acoustic Phonons in PbSe-Like Semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b).*1976. V. 77, № 2. P. 347–351.

15. Волков В. Л. Электрон-фононное взаимодействие в узкощелевых полупроводниках. *ФТП*. 1978. Т. 12, № 2. С. 396–398.

16. Заячук Д. М. К вопросу о доминирующих механізмах рассеяния в теллуриде свинца. *ФТП*. 1997. Т. 31, № 2. С. 217–220.

17. Сизов Ф. Ф. та ін. Особенности рассеяния носите лей тока в узкощелевых полупроводниках. *ФТП*. 1976. Т. 10, В. 6. С. 1801–1808.

18. Shimanska W., Dietl T. Electron scattering and transport phenomena in small-gap zinc-blend semiconductors. *J. Phys. and Chem. Solids*. 1978. V. 39, N 10. P. 1025–1040.

19. Заячук Д. М. Дефекты структуры и электронные процессы в халькогенидах свинца и олова: дис. … д-ра физ.-мат. наук : 01.04.10. Черновцы, 1992. 285 с.

20. Бондаренко В. В. Вплив особливостей зонної структури та механізмів розсіяння на кінетичні процеси в об'ємних та шарових структурах халькогенідів свинцю : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.10. Київ, 1993. 159с.

21. Равич Ю.Р., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенам свинца PbTe, PbSe, PbS. Москва: Наука. 1968. 384 с.

22. Фальковский Л. А., Бродовой А. В., Лашкарев Г. В. Магнитная восприимчевость узкощелевых полупроводников. *ЖЭТФ*. 1981. Т. 80, 1. С. 334–348.

23. Dresselhaus M. S. and other. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater*. 2007. V. 19. P. 1043–1053.

24. Yajun L., Lijun Z., Di Y. Thermodynamic Descriptions for the Cd-Te, Pb-Te, Cd-Pb and Cd-Pb-Te Systems. *Journal of electronic materials*. 2009. V. 38, No.10, P. 2033–2045.

25. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы наоснове соединений AIVBVI. Москва: Наука, 1975. 196 с.

26. Шперун В. М., Фреїк Д. М., Запухляк Р. І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Івано-Франківськ : Плай, 2000. 250 с.

27. Фреик Д. М., Галущак М. А., Межиловская Л. И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов : Изд-во Львовского университета, 1988. 152 с.

28. Когарт К. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. Москва: Мир, 1968. 349 с.

29. Раренко И.М., Фреик Д.М. Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной

техники. Черновцы: Черновецкий институт, 1980. 94 с.

30. Мастеров В. Ф., Насрединов Ф. С., Немов С. А., Серегин П. П., Троицкая Н. Н., Бондаревский С. И. Положение применых атомов сурьмы в решетке PbTe, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопи. *ФТП*. 1997. Т. 34, № 8. С. 1321-1322.

31. Бордовский Г. А., Немов С. А., Марченко А. В., Зайцева А. В., и др. Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца. *ФТП*. 2011. Т. 45, № 4. С. 437–440.

32. Borisova L. D. Thermoelectric Properties of Impurity Doped PbTe. *Phys. stat. sol. (a)*. 1979. V. 53. P. K19–K22.

33. Rogacheva E. I., Lyubchenko S. G., Vodorez O. S. Temperature dependences and isotherms or galoanomagnetic properties of Bi doped PbTe crystals and thin films. *Functional materials*. V. 13. № 4, P. 571-576 (2006).

34. Tavrina T. V., Rogacheva E. I., Pinegin V. I. Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of PbTe-BiTe semiconductor solid solutions. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2005. V. 4, № 4. P. 430-434.

35. Christakudi T. A., Christakudis G. Ch., Borisova L. D. Influence of Bismuth on the Kinetic Parameters of Lead Telluride. *Bulgarian Journal of Physics*. 1989. V. 16, № 1. P. 63-69.

36. Ikeda T., Toussaint M. B., Bergum K., Iwanaga S., Snyder G. J. Solubility and formation of ternary Widmanstatten precipitatesin PbTein the pseudo-binary PbTe–Bi_2Te_3 system. *J MaterSci*.2011. V. 46. P. 3846–3854.

37. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Svechnikova T. E., Avilov E. S., Kretova M. A., Zemskov V. S. Synthesis and Structure of Layered Compounds in the PbTe–Bi_2Te_3 and PbTe–Sb_2Te_3 Systems. *Inorganic Materials*. 2004. V. 40, № 12. P. 1264–1270.

38. Рогачева Е. И., Лаптев С. А. Область гомогенности монотеллурида свинца в системе Pb – Sb – Te. *НМ*. 1984. Т 20, № 8. С. 1347-1349.

39. .Rogacheva E. I. Non-stoichiometry and properties of ternary semiconductor phases of variable composition based on IV–VI compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005. V. 66, P. 2104–2111.

40. Popescu A., Datta A., Nolas G. S., Woodsa L. M. Thermoelectric properties of Bi-doped PbTe composites. *Journal of applied physics*. 2011. V. 109, P. 103709.

41. Волков Б. А., Рябова Л. И., ХохловД. Р. Примеси с переменной вантностью в твердых

растворах на основе теллурида свинца. *УФН*. 2002. Т. 178. № 8. С. 875-906.

42. Sharov M K. Crystal Structure of Solid Solutions of Silver in PbTe. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009. V. 54. № 1. P. 33-35.

43. Dow H. S., Oh M. W., Kim B. S., Park S. D., Min B. K., Lee H. W., Wee D. M. Effect of Ag or Sb addition on the thermoelectric properties of PbTe. *Journal of Applied Physics*. 2010. V. 108. P. 1137709.

44. Шаров М. К.. Электрофизические свойства твердых растворов серебра в PbTe. *ФТП*. 2012. Т. 46. № 5. С. 613-615.

45. Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х Система Sn-Te в области соединения SnTe. *Журн. неорган. химии*. 1964. Т. 9. № 8. С. 1879-1882.

46. Абрикосов В. Ф., Банкина Н. Х., Порецкая Л. В. Полупроводниковые соединения их получение и свойства. Москва: Наука, 1967. 219 с.

47. Фреїк Д. М., Шпак А. П., Чав'як І. І., Куницький Ю. А. Парофазні методи отримання наноструктур IV-VI. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2009. Т. 7. № 4.С. 1089-1111.

48. Brebrick R. F. Partial pressured in equilibrium with group N tellurides. 3: Germaniumtelluride. *J. Chem. Phys*. 1964. V. 41. № 4. P. 1140–1146.

49. Семенкович С. А., Мелех Б. Т.,Степанова Н. Б., Серегин П. П. Термодинамические свойства соединений в системах олово-селен и олово-теллур. Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах. Минск: Наука и техника. 1972. С. 339-344.

50. Brebrick R. F. Composition Stability Limits for the Roscalt-Structure Phase $(Pb_{1-y}Sn_y)_{1-x}Te_x$ from Lattice Parameter Measurements. *J. Phys.Chem. Solids*. 1971. V. 32. № 2. P. 551-562.

51. Блатт Р. Д. Теория подвижности электронов в твердых телах. Москва : Наука, 1966.

52. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. Т. 1. Москва :Металлургия, 1970. 460 с.

53. Gresslehner K. H., Palmetshofer L., Heinrich H., Sharma N. C. Ion-implantation-induced defect levels in $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *4th International Conference on Physics of Narrow Gap Semiconductors:* materials of conf. (Linz, 14–17 September 1981). Linz, 1981. P. 444-448.

54. Alchalabi K. Eigenschaften und Anwendungepitaktischer IV-VI Schichten: Abhandlung zur Erlangung des titels doktor der natur wissenschaften. Zurich, 2001.

55. Алексеева Г. Т., Ведерников М. В., Гуриева Е. А., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И.

Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe<Te>$. *ФТП*. 2000. Т. 34. № 8. С. 935-939.

56. Huang Yu., Brebrick R. F. Partial pressures and thermodynamic properties of PbTe-SnTe solid and liquid solutions with 13, 20 and 100 mole percent SnTe. *J. Electrochem. Soc*. 1988. V. 135. № 6. P. 1547-1559.

57. Bis R. F., Dixon J. R. Applicability of Vegard's law to the $Pb_xSn_{1-x}Te$ alloy systems. *Journal of applied physics*. 1989. V. 40.№ 4. P. 1918-1921.

58. Miotkowska S., Dynowska E, Miotkowski I, Szczerbakow A, Witkowska B, Kachniarz J, Paszkowich W. The lattice constant of ternary and quaternary alloys in the PbTe-SnTe-MnTe systems. *Journal of crystal Growth*. 1999. V. 200. P. 483-489.

59. Беженарь И. М. Низкоразмерные электронные состояния и эффекты в квантовых структурах на основе полупроводников A4B6 и висмута: Дис. на соиск., ученой степ. д.ф.-м.н. Кишинев, 2006.

60. Sha Yi Gao, Brebrick R. Explicit in corporation of the energy-band structure into an analisis of the defect chemistry of PbTe and SnTe. *Journal of electronic materials*. 1989. V. 18. № 3. P. 421-443.

61. Kaszuba W., Rogalski A. The intrinsic carrier concentration in $pB_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ and $PbS_{1-x}Se_x$. *Acta physica polonica*. 1981. V. 59. № 3. P. 397-402.

62. Гуриева Е. А., Прокофьева Л. В., Стильбанс Л. С., Тамарченко В. И. О термоєлектрический єффективности сплавов PbTe-SnTe. *ФТП*. 1975. Т. 9. № 6. С. 1213-1216.

63. Wagner J. W., Willardson R. K. Growth of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystals from nonstoichiometric melts. *Transactions of the metallurgical society of AIME*. 1969. V. 245. P. 461-464.

64. Dreselhaus M. S., Koga T., Cronin S. B., Rabin O., Black M. R., Dresselhaus G. Low dimensional thermoelectricity. *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*. 2001. P. 1–121.

65. Harman T. C., Taylor P. J., Walsh M. P Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science*. 2002. V. 297. P. 2229-2232.

66. Heremans J. P., Jovovic V., Toberer E. S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G. J. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*. 2008. V. 321. P. 554 – 557.

67. Weishu L., Xiao Y., Gang C., Zhifeng R. Recent advances in thermoelectric nanocomposites.

Nano Energy. 2012. V. 1. P. 42–56.

68. Rogacheva E. I. Self-organization processes in impurity subsystem of solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1579–1583.

69. Rogacheva E. I., Vodorez O. S., Pinegin V. I., Nashchekina O. Evidence for self-organization processes in PbTe-Bi_2Te_3 semiconductor solid solutions. *J. Mater. Res*. 2011. V. 26. № 13. P. 1627–1633.

70. Yim J.-H., Jung K., Kim H.-J., Park H.-H., Park C., Kim J. S. Effect of Composition on Thermoelectric Properties in PbTe-Bi_2Te_3 Composites. *J. Electron. Mater*. 2011. V. 40. № 5. P. 1010–1014.

71. Heremans J. P. Low-Dimensional Thermoelectricity. *Acta Physica Polonica A*. 2005. V. 108. № 4. P. 609-634.

72. Harman T. C., Walsh M. P., LaForge B. E., Turner G. W Nanostructured thermoelectric materials. *J. of Electronic Mater*. 2005. V. 34. № 5. P. L19L22.

73. Булат Л. П., Іорданішвілі Є. К., Пустовалов А. А., Федоров М. І. Термоелектрика в Росії: сучасний стан і перспективи. *Термоелектрика*. 2009. № 4. С. 7-30.

74. Дмитриев А. В., Звягин И. П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов. *УФН*. 2010. № 180(8). С. 821-838.

75. Фреїк Д. М., Лоп'янко М. А. Наноструктуровані термоелектричні матеріали: проблеми, технології, властивості (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 2. С. 280-299.

76. Фреїк Д. М., Галущак М. О., Криницький О. С., Матківський О. М. Нові термоелектричні нанокомпозитні матеріали (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 2. С. 300-316.

77. Khokhlov D. Lead Chalcogenides: Physics and Applications (Optoelectronic Properities of Semiconductors and Superlattices). Taylor & Francis, 2002. 720 p.

78. Ravich Yu. I., Efimova B. A., Tamarchenko V. I. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalkogenides. I. Theory.*Phys. Stat. Sol. (b)*. 1971. V. 43. № 1. P. 11-33.

79. Ravich Yu. I., Efimova B. A., Tamarchenko V. I. Scattering of current carriers and transport phenomena in lead chalkogenides. II. Experiment. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1971. V. 43. № 2. P. 453-469.

80. Никируй Л.І. Оптимізація термоелектричних параметрів у електронних кристалах PbTe, PbSe, PbS: дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.10. Луцьк, 2004. 172 с.

81. Xiao Yu, Zhao Li-Dong Charge and phonon transport in PbTe-based thermoelectric materials.

Quantum Materials. 2018. V. 3. № 55.

82. Ishida Akihiro, Thaoa Hoang Thi Xuan, Nakashima Seisuke, Yamamotob Hidenaria, Ishikiriyama Mamoru. Thermoelectric properties of PbTe films and PbTe-based superlattices. *Materials Today*. 2018. Proceedings 5. P. 10187–10194.

83. Горічок І. В. Дефектна підсистема гетерофазних термоелектричних матеріалів на основі сполук A^4B^6 та їх властивості: дис. ... докторафіз.-мат. наук : 02.04.07. Чернівці., 2019. 382 с.

84. Poul B., Banerji P. Enhancement in thermoelectric power in lead telluridenanocomposite: role of oxygen vis-à-vis nanostruct. *J. Nano- Electron. Phys*. 2011. V. 3. № 1. P. 691-697.

85. Погребняк В. А., Раренко И. М., Халамейда Д. Д., Яковенко В. М. Двумерние и трехмерние канали проводимости на границах блоков в мозаїчних кристалах (CdHg)Te. *ФТП*. 1998. Т. 32. № 3. С. 319-325.

86. Martin J., Wang Li, Chen L., Nolas G. S. Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites. *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 115311.

87. Green M., Lee M. J. The interaction of oxygen with clean lead telluride surfaces. *J.Phys. Chem. Solids*. 1966. V. 27. P. 797-804.

88. Плаксина Ю. Б., Кобяков В. Б., Челнокова Л. И. Окислениев атмосферних условиях порошкообразных теллуридов германия, олова и свинца. *Порошковая металлургия*. 1973. Т. 3. № 125. С. 51-56.

89. Попильский Р. Я., Пивинский Ю. Е. Прессование порошковых керамических мас. Москва: Металлургия, 1983. 176 с.

90. Вейс А. Н., Суворова Н. А. Энергетический спектр селенида свинца, имплантированного кислородом. *ФТП*. 1999. Т. 33. № 10. С. 1179-1182.

91. Вейс А. Н. Энергетический спектр теллурда свинца, имплантированного кислородом, по даним оптического поглощения. *ФТП*. 1997. Т. 31. № 12. С. 1419-1421.

92. Anatychuk L. I. Thermoelectricity.V.2. Physics of Thermoelectricity. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 1998. 376 p.

93. Анатычук Л.И., Семенюк В.А. Оптимальнеє управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. Черновцы: Прут, 1992. 263 с.

94. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1960. 346 с.

95. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: справочник. Киев: Наук.думка, 1979. 385 с.

96. Кондратов А. В. и др. Исследование пленок теллурида свинца, полученных методом замкнутого объема. *Физика и техника полупроводников*. 1973. Т. 7. № 2. С. 178–180.

97. Фреик Д. М. и др. Синтез и рост пленок PbTe и PbSe. *Кристаллография*. 1979. Т. 24. № 3. С. 636–640.

98. Прокопів В. В. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами. *Вісник Прикарпатського ун-ту. Математика. Фізика. Хімія*. 1999. Вип. 2. С. 41–49.

99. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Процессы конденсации тонких пленок. *УФН*. 1998. Т. 168. № 2. С. 1083–1116.

100. Ракова Е. В., Семилетов С. А. О структуре тонких пленок PbTe. *Кристаллография*. 1973. Т. 18. № 6. С. 1272–1274.

101. Ivanchenko I. V. and other. Semiconductor solid solutions $Hg_{1-X}Mn_XTe$–based Schottky diodes for them in infrared radiation. *Proceedings of the Mediterranean Electrotechnical Conference*. 2010. P. 917–922.

102. Nieminen J. A., Kaski K. Rate-equation study of nucleation and growth of thin films. II. Multilayer growth. *Phys. Rev. A*. 1989. V. 40 № 4. P. 2096–2104.

103. Фреїк Д. М.,Яворський Я. С., Потяк В. Ю., Яворський Р. С. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13. № 2. С. 509–512.

104. Ashcroft N. W. Mermin N.D. Solid State Physics. Philadelphia : W.B. Saunders Company, 1976. P.800.

105. Pei Y.-L., Liu Y. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V. 514.P. 40-44.

106. Кучис Е. В. Методы исследования эффекта Холла. Москва : Советское радио, 1974. 328 с.

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

108. Горлей П. Н., Шендеровский В. А. Вариационный метод в кинетической теории. Киев : Наукова думка,1992. 296 с.

109. Гавалешко Н. П., Горлей П. Н., Шендеровський В. А. Узькозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Киев: Наукова думка, 1984. 286 с.

110. Горлей П. Н., Шендеровский В. А. Явления переноса в узкощелевых полупроводниках PbTe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, PbSe. Киев : АН УССР, Ин-т физики, 1979. 39 с.

111. Фреїк Д. М., Никируй Л. І., Дзумедзей Р. О., Зуб. О. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:Tl. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2010. Т. 11, № 1. С. 62-67.

112. Дзумедзей Р. О. Механізми розсіювання у легованих вісмутом кристалах плюмбум телуриду PbTe:Bi. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 1. С. 69-72.

113. Дзумедзей Р. О. Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 2. С 311-316.

114. Шалимова К. В. Физика полупроводников. Москва: Энергия, 1971. 312 с.

115. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. Москва : Наука. 1978. 525 с.

116. Бонч–Бруевич В. А., Калашников С. Г. Физика полупроводников. Москва : Наука, 1977. 672 с.

117. Бытенський Л. Н., Кайданов В. И., Максенко В. П., Мельник Р. Б., Пемов С. А. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца // *Физика и техника полупроводников.* 1984. Т. 18. № 3. С. 489-492.

118. Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа AIVBVI. *Физика и техника полупроводников.* 1994. Т. 28. № 3. С. 369-392.

119. Горічок І. В., Галущак М. О., Семко Т. О., Матківський О. М., Дзумедзей Р. О. Електротехнічна модель провідності плюмбум телуриду, отриманого методом пресування порошку. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 2. С. 147-150.

120. Bhattacharya Pallab, Fornari Roberto, Kamimura Hiroshi. Comprehensive semiconductor science and technology. Oxford : Elsevier, 2011. P. 426.

121. Фистуль В. И. Введение в физику полупроводников.Москва :Высш. шк., 1984. С. 352.

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

123. Прокопів В. В., Горічок І. В., Семко Т. О., Матківський О. М., Дзумедзей Р. О., Матеїк Г. Д., Коневич О. Механізми теплопровідності у пресованих термоелектричних матеріалах на основі сполук A4B6. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 3. С. 230-233.

124. Stackhouse Stephen, Stixrude Lars. Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2010. V. 71. P. 253-269.

125. Callaway Joseph. Model for Lattice Termal Conductivity at Low Temperatures. *Phys.Rev*. 1959. V. 113. № 4. P. 1045-1051.

126. Аскеров Б. М. *Электронные явления переноса в полупроводниках*.. Москва: Наука, 1985. С. 320.

127. Дзумедзей Р. О., Никируй Л. І., Бандура Ю. В., Гевак Т. П. Теплопровідність легованих кристалів PbTe:Bi(Sb). Теоретичні основи та розрахунок. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 4. С 882-887.

128. Hoang K., Mahanti S. D. Electronic structure of Ga-, In-, and Tl-doped PbTe: A super cell study of the impurity bands. *Phys.Rev.B*.2008. V. 78**.** P. 085111-1–085111-8.

129. He Jiaqin., Sootsman Joseph R., Girard Steven N., Zheng Jin-Cheng, Wen Jianguo, Zhu Yimei, Kanatzidis Mercouri G., Dravid Vinayak P. On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured PbTe Based Thermoelectric Materials. *J. Am. Chem. Soc*.2010. V. 132.P. 8669–8675.

130. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Горічок І. В., Дзумедзей Р. О., Криницький О. С., Люба Т. С. Механізми розсіювання носіїв заряду у термоелектричному PbTe:Sb. *Український фізичний журнал.* 2014. Т. 59, № 7. С. 706-711.

131. Дзумедзей Р. О., Никируй Л. І., Гевак Т. П., Бандура Ю. В. Термоелектричні властивості плюмбуму телуриду легованого сріблом PbTe:Ag. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. Т. 15, № 2. С. 294-296.

132. Водорез О. С., Месечко А. А., Щуркова Н. В., Рогачева Е. И. Влияние прессования и старения на микротвердость и коэффициент зеебека твердых растворов PbTe-Bi_2Te_3. *Нові технології*. 2010. Т. 28. № 2. С. 84.

133. Дущак В. Термоелектричні можливості квазіодномірних органічних напівпровідників. *Термоелектрика*. 2004. Т. 1. С. 5-18.

134. Атакулов Ш. Б., Отажонов С. М., Расулов Р. Т., Розиохунова Н., Илхомхужаева Х. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы. *ФИП*. 2009. Т. 7. № 1-2. С. 119-122.

135. Вейс А. Н.,Кайданов В. И., Крупицкая Р.Ю., Мельник Р. Б., Немов С. А. Особенности эффекта Холла и спектров коэффициента поглощения в сильно компенсированных образцах халькогенидов свинца. *ФТП*. 1980. Т. 14. № 12. С. 2349-2356.

136. Дубровская И. Н., Равич Ю. И. Исследование непараболичности зоны проводимости PbTe методом измерения термоэдс в сильном магнитном поле. *ФТТ*. 1966. Т. 8. № 5. С. 1455-1460.

137. Горічок І. В., Ліщинський І. М., Мудрий С. І., Оберемок О. С., Семко Т. О., Хацевич І. М., Матківський О. М., Матеїк Г. Д., Дзумедзей Р. О. Технологічні аспекти отримання термоелектричного PbTe. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2017. Т. 14, № 3. С. 53-64.

138. Прокопів В. В., Горічок І. В., Семко Т. О., Дзумедзей Р. О., Матеїк Г. Д., Хшановська О. І. Термодинамічний аналіз дефектної підсистеми кристалів плюмбум телуриду з домішкою оксисену. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 1. С. 40-45.

139. Horichok I. V., Prokopiv V. V., Zapukhlyak R. I., Matkivskyj O. M., Semko T.O., Savelikhina I. O., Parashchuk T. O. Effects of Oxygen Interaction with PbTe Surface and Their Influence on Thermoelectric Material Properties. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10. № 5. P. 05006.

140. Горічок І. В. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у бездомішкових та легованих галогенами (Cl, Br, I) кристаллах кадмій телуриду.: дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 02.00.21. Івано-Франківськ, 2010.

141. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. Москва : Диалог-МГУ, 2000. 292 с.

142. Светухин В. В., Булярский С. В., Санчищин Д. В. Термодинаміка взаимодействия примесных атомов с системой квантовых точек. *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. № 6. С. 9-15.

143. Фреїк Д. М., Горічок І. В., Шевчук М. В.,Туровська Л. В. Власні точкові дефекти у плюмбум телуриді на межі області гомогенності. *ФХТТ*. 2011. Т. 12. № 2.С. 378-388.

144. Сакалас А., Янушкевичюс З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. Москва : Наука, 1988. 153 с.

145. Сергеєва Л. А. Упругие свойства и дефекты полупроводниковых пленок A^2B^6.*НМ*. 1980. Т 16. № 8. С. 1346–1351.

146. Кузнецов В. Л., Зломанов В. П. Фазовая диаграмма системы свинец-олово-телур. *Неорган. Материалы*. 1999. Т. 35. № 3.С. 263-276.

147. Дзумедзей Р. О., Горічок І. В., Никируй Л. І., Галущак М. О. Термоелектричні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 369-373.

148. Гуриева Е. А., Константинов П. П, Прокофьева Л. В., Равич Ю. И., Федоров М. И. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянием фононов на нецентральных примесях. *ФТП*. 2003. Т. 37. № 3.С. 292-298.

149. Лебедев А. И., Случинская И. А., Демин В. Н., Манро И. Исследования локального окружения атомов свинца и селена в твердом растворе $PbTe_{1-x}Se_x$ методом EXAFS. *ФТТ*. 1999. Т. 41. № 8.С. 1394-1402.

150. Kudman I. Thermoelectric properties of p-type PbTe-PbSe alloys. *Chapman and Hall*. 1972. P. 10271029.

151. Zhang Q., Cao F.,Liu W., Lukas K., Yu B., Chen S., Opeil C., Broido D., Chen G., Ren Z. Heavy doping and band engineering by potassium to improve the thermoelectric figure of merit in p-type PbTe, PbSe and $PbTe_{1-y}Se_y$. *Journal of the American chemical society*. 2012. V. 134.P. 10031-10038.

152. Дзумедзей Р. О., Никируй Л. І., Возняк О. М., Гевак Т. П. Термоелектричні властивості твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С. 600-603.

153. Водоріз О., Рогачова О. Механічні властивості твердих розчинів PbTe-PbSe. *Вісник Львівського університету*. 2008. Т. 42. С. 64-67.

154. Гуриева Е. А., Константынов П. П., Прокофьева Л. В., Пшенай-Северин Д. А., Федоров М. И., Равич Ю. И. Теплопроводность легированных твердых растворов на основе PbTe с нецентральными примесями. *ФТП*.2006. Т. 40. № 7.С. 783-787.

155. Дзумедзей Р. О., Никируй Л. І., Борик В. В., Бандура Ю. В., Гевак Т. П. Термоелектрична ефективність твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$ у широкому температурному інтервалі 300-800 К. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. Т. 15, № 1. С. 54-57.

156. Галущак М. О., Горічок І. В., Семко Т. О., Мудрий С. І., Оптасюк С. О., Дзумедзей Р. О. Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 2. С. 211-214.

157. Фреїк Д. М., Рувінський М. А., Костюк О. Б., Дзумедзей Р. О. Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі плюмбум телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 2. С. 284-288.

158. Андриевский Р. А.,Рогул А. В.Наноструктурные материалы. Москва: Академия, 2005. 1952 с.

159. Панченко О. А., Сологуб С. В. Розмірніявища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2003. Т. 4. № 1. С. 7-42.

160. Fuchs K. Proc.Electrical Resistance in Thin Metal Films.*Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Mathematical and Physical Sciences.*1938. V. 34.№. 1. P. 100-193.

161. Sondheimer E. H.The mean free path of electrons in metals. *Adv. Phys*. 1952. V. 1.№ 1. P. 1-42.

162. Mayadasand M. A., Shatzkes F. Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces. *Phys. Rev*. 1970. V. 1.P. 1382.

163. Durkan C., Welland M. E. Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires. *Phys. Rev*. 2000. V. 61.P. 14215.

164. Camacho J. M., Oliva A. I. Surface and grain boundary contributions in the electrical resistivity of metallic nanofilms. *Thin Solid Films*. 2006.T. 515. № 4.P. 1881-1885.

165. Nykyruy L. I., Voznyak O. M., Yavorskiy Y. S., Shenderovskiy V. A., Dzumedzey R. O., Kostyuk O. B., Zapukhlyak R. I. Influence of the behavior of charge carriers on the thermoelectric properties of PbTe:Bi thin films. *Journal of Thermoelectricity*. 2018.№ 3. P. 15-29.

166. Дзумедзей Р. О.Розсіювання носіїв заряду в тонких плівках PbTe:Bi. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2019. Т. 20, № 2. С. 171-174.

ДОДАТКИ

Список публікацій за темою дисертації

1. Фреїк Д. М., Никируй Л. І., **Дзумедзей Р. О.**, Зуб. О. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:Tl. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2010. Т. 11, № 1. С. 62-67.

2. **Дзумедзей Р. О.** Механізми розсіювання у легованих вісмутом кристалах плюмбум телуриду PbTe:Bi. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 1. С. 69-72.

3. **Дзумедзей Р. О.** Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 2. С 311-316.

4. **Дзумедзей Р. О.,** Никируй Л. І., Бандура Ю. В., Гевак Т. П. Теплопровідність легованих кристалів PbTe:Bi(Sb). Теоретичні основи та розрахунок. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2011. Т. 12, № 4. С 882-887.

5. **Дзумедзей Р. О.,** Горічок І. В., Никируй Л. І., Галущак М. О. Термоелектричні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 369-373.

6. **Дзумедзей Р. О.**, Никируй Л. І., Возняк О. М., Гевак Т. П. Термоелектричні властивості твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С. 600-603.

7. **Дзумедзей Р. О.,** Никируй Л. І., Борик В. В., Бандура Ю. В., Гевак Т. П. Термоелектрична ефективність твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$ у широкому температурному інтервалі 300-800 К. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. Т. 15, № 1. С. 54-57.

8. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Горічок І. В., **Дзумедзей Р. О.,** Криницький О. С., Люба Т. С. Механізми розсіювання носіїв заряду у термоелектричному PbTe:Sb. *Український фізичний журнал.* 2014. Т. 59, № 7. С. 706-711.

9. **Дзумедзей Р. О.,** Никируй Л. І., Гевак Т. П., Бандура Ю. В. Термоелектричні властивості плюмбуму телуриду легованого сріблом PbTe:Ag. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. Т. 15, № 2. С. 294-296.

10. Фреїк Д. М., Рувінський М. А., Костюк О. Б., **Дзумедзей Р. О.** Квантово-розмірні ефекти в тонких напівпровідникових плівках на основі плюмбум телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 2. С. 284-288.

11. Галущак М. О., Горічок І. В., Семко Т. О., Мудрий С. І., Оптасюк С. О., **Дзумедзей Р. О.** Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2017. Т. 18, № 2. С. 211-214.

12. Горічок І. В., Ліщинський І. М., Мудрий С. І., Оберемок О. С., Семко Т. О., Хацевич І. М., Матківський О. М., Матеїк Г. Д., **Дзумедзей Р. О.** Технологічні аспекти отримання термоелектричного PbTe. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2017. Т. 14, № 3. С. 53-64.

13. Горічок І. В., Галущак М. О., Семко Т. О., Матківський О. М., **Дзумедзей Р. О.** Електротехнічна модель провідності плюмбум телуриду, отриманого методом пресування порошку. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 2. С. 147-150.

14. Прокопів В. В., Горічок І. В., Семко Т. О., Матківський О. М., **Дзумедзей Р. О.,** Матеїк Г. Д., Коневич О. Механізми теплопровідності у пресованих термоелектричних матеріалах на основі сполук A4B6. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 3. С. 230-233.

15. Nykyruy L. I., Voznyak O. M., Yavorskiy Y. S., Shenderovskiy V. A., **Dzumedzey R. O.**, Kostyuk O. B., Zapukhlyak R. I. Influence of the behavior of charge carriers on the thermoelectric properties of PbTe:Bi thin films. *Journal of Thermoelectricity*. 2018.№ 3. P. 15-29.

16. Прокопів В. В., Горічок І. В., Семко Т. О., **Дзумедзей Р. О.,** Матеїк Г. Д., Хшановська О. І. Термодинамічний аналіз дефектної підсистеми кристалів плюмбум телуриду з домішкою оксисену. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2019. Т. 20, № 1. С. 40-45.

17. **Дзумедзей Р. О.** Розсіювання носіїв заряду в тонких плівках PbTe:Bi. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2019. Т. 20, № 2. С. 171-174.

18. Пат. на винахід 50087 Україна. Спосіб отримання термоелектричного матеріалу p-PbTe. Опубл. 25.05.10.

19. Пат. на винахід 50333. Україна. Спосіб отримання термоелектричного твердого розчину p-PbSnTe. Опубл. 25.02.11.

20. Никируй Л. І., Дзундза Б. С., Кланічка Ю. В., **Дзумедзей Р. О.** Механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах і тонких плівках халькогенідів свинцю. *IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-4:* матеріали конф. (Запоріжжя, 15-19 вересня 2009). Запоріжжя, 2009. С. 192-193.

21. Никируй Л. И., Дзундза Б. С., Кланичка Ю. В., **Дзумедзей Р. О**. Механизмырассеяния носите лей заряда в кристаллах и тонких слояххалькогенидовсвинца. *Актуальне проблемыфизики твердого тела ФТТ-2009 :*материалыконф. (Минск, 20-23 октября 2009). Минск, 2009. С. 147.

22. Никируй Л. І., Чобанюк В. М., Галущак М. О., **Дзумедзей Р. О.** Тверді розчини на основі сполук IV-VI у пристроях ІЧ-техніки. *4-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-4):* матеріали конф. (Одеса, 28 червня – 2 липня 2010). Одеса, 2010. С. 156.

23. Никируй Л. І., **Дзумедзей Р. О.**, Гевак Т. П., Котик М. В. Механізми розсіювання у легованих кристалах PbTe:Bi. *Чотирнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська Політехніка" з проблем електроніки*: матеріали конф. (Львів, 5–7 квітня 2011). Львів, 2011. С. 49.

24. Никируй Л. І., **Дзумедзей Р. О.**, Гевак Т. П. Механізми розсіювання носіїв струму у легованих кристалах PbTe:Ga (In, Te). *V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5)*: матеріали конф. (Ужгород, 9–15 жовтня 2011). Ужгород, 2011. С. 164.

25. Freik D. M., Nukuruy L. I., **Dzumedzey R. O.**, Chobanyuk V. M. Scattering mechanisms in PbTe:Bi. *7th International Conference New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation*: materials of conf. (Zakopane, June 28 – July 1 2011). Zakopane, 2011. P. 26.

26. Freik D. M., **Dzumedzey R. O.**, Mazur M. P., Lysyuk Yu. V., Kalytchuk I. V. Semiconductor Materials for p-Branches of Thermoelements which is Based on PbTe-SnTe Solid Solutions. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2013). Ivano-Frankivsk, 2013. P. 542.

27. **Dzumedzey R. O.**, Boryk V. V., Pavliuk M. F., Kal'ka O. Yu, Zapuhliak J. R. Calculation of Thermoelectric Parameters PbTe:Ag. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 11-16 May 2015).Ivano-Frankivsk, 2015. P. 317.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ

- 4-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемі технології» (Одеса, Україна 2010);
- International Conference on Physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013, 2015);
- 7th InternationalConference «NewElectricalandElectronic Technologies and their Industrial Implementation» (Zakopane, Poland, 2011);
- IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Запоріжжя, Україна, 2009); Актуальне проблемыфизики твердого тела (Минск, Белоруссия, 2009);
- Чотирнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська Політехніка" з проблем електроніки (Львів, Україна, 2011);
- V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Ужгород, Україна, 2011).