

Д.М. Фреїк¹, Г.Д. Матеїк², Я.С. Яворський¹, Г.М. Шімко²

Структура, оптичні та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Sb/(0001) слюда

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,
Івано-Франківськ, 76001, Україна

³Інститут фізики імені Б.І. Степанова НАНБ Білорусі,
220072, Мінськ, проспект Незалежності, 68, Білорусь, E-mail: ivakin@ifanbel.bas-net.by

Проведено дослідження парофазних тонкоплівкових структур PbTe:Sb, отриманих у відкритому вакуумі на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) встановлено, що зародження парофазних конденсатів здійснюється за механізмом Фольмера-Вебера із реалізацією синергетичних процесів пов'язаних із стадіями нуклеації острівців, їх агрегування та коалесценції, а сформовані нанокристаліти являють собою тригональні піраміди із гранями {100} і основою (111), паралельною до поверхні підкладки. Показано, що інфрачервоні (ІЧ) спектри "поглинання-відбивання" конденсатів PbTe:Sb/(0001) слюда товщиною (0,27-2,43) мкм містять відбивання слюди, а також смуги інтенсивної інтерференції, а оптична ширина забороненої зони для вмісту 0,25 ат % Sb складає $E_{g300K}=(0,11-0,13)$ еВ, що у чотири рази менше у порівнянні з нелегованим матеріалом ($E_{g300K}=0,32$ еВ). Стабільний n-тип провідності і високу концентрацію електронів ($10^{19}-10^{20}$) см⁻³ у легованих конденсатах пояснено домінуванням заміщення йонами Sb³⁺ плюмбуму Pb²⁺ у катіонній підгратці основної матриці (Sb³⁺ → Sb¹⁺_{Pb}) які є ефективними донорами.

Ключові слова: тонкі плівки, плюмбум телурид, процеси структуроутворення, оптичні властивості, термоелектрика.

Стаття постуила до редакції 21.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Плюмбум телурид PbTe – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К [1-3]. Отримання тонкоплівкового матеріалу у значній мірі розширює межі практичного застосування. Але ще зараз залишається до кінця нерозв'язаною проблема стабільності в часі термоелектричних параметрів. Так, зокрема, при контакті з киснем на поверхні конденсату швидко утворюється шар р-типу провідності, і як показали попередні роботи [4-6], отримати стабільний в часі матеріал n-типу на основі чистого плюмбум телуриду не вдається. Розв'язання цього питання на нашу думку можливе шляхом легування основної матриці.

У даній роботі досліджено особливості структурних характеристик та електричних властивостей тонких плівок PbTe:Sb, осаджених у відкритому вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт.

I. Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт із наперед синтезованого плюмбум телуриду легованого сурмою. Температура випарника під час осадження складала $T_B=970$ К, а температура підкладок $T_P=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (30-150)с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 (табл. 1).

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (DigitalInstruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NTOMDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, їх висоту та шорсткість поверхні.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Інфрачервоні спектри реєструвалися ІЧ-Фур'є спектрометром Nexus (Thermo Nicolet, США) з приставкою для дзеркального відбивання під кутом 20 градусів в діапазоні $(225-6000)$ см^{-1} , з роздільною здатністю 2 см^{-1} при числі сканувань 128. Оскільки плівки нанесені на підкладки, зумовлюють Френелівську інтерференцію, одержані спектри назвали спектрами "відбивання-поглинання".

II. Результати досліджень та їх обговорення

Технологічні фактори отримання парофазних конденсатів, їх структурні параметри та основні термоелектричні властивості представлені у таблицях 1, 2 та рис. 1-3, а оптичні характеристики на рис 4, 5 відповідно.

2.1. Структура плівок. За результатами АСМ-досліджень крім морфології поверхні та її профілограм (рис. 1, 2) визначено розміри

нанокристалів, шорсткість та інші характеристики отриманих конденсатів (табл. 1).

Важливими факторами, що визначають морфологію наноструктур є температура $T_{\text{П}}$ та час τ осадження. Так, зокрема, із підвищенням температури осадження від $T_{\text{П}}=420$ К до $T_{\text{П}}=520$ К має місце суттєве збільшення латеральних розмірів наноутворень від ~ 50 нм (рис. 1, I - а) до ~ 200 нм (рис. 1, I - б) відповідно. Зауважимо, що якщо у першому випадку чітко формуються окремі наноструктури (рис. 1, I - а), то у другому – має місце їх зрощення і утворення згладжених конгломератів (рис. 1, I - б).

При цьому середня шорсткість поверхні значно зменшується: від 1,56 нм до 0,16 нм відповідно (рис. 3, в – крива 1). Останнє зумовлено зменшенням різниці у висотах наноструктур від ~ 30 нм при $T_{\text{П}}=420$ К до ~ 15 нм при $T_{\text{П}}=520$ К, що помітно із співставлення профілограм (рис 1, II) відповідно. Тобто має місце згладження вершин наноструктур (рис. 1, I – б).

Що стосується часу осадження τ , то він більш динамічно впливає на характер формування як морфології окремих наноутворень, так і самого рельєфу поверхні (рис. 2). У досліджуваному часовому проміжку чітко проявляється три інтервали, що відповідають часу до 15 с (τ_1); $\tau_2 = (15-60)$ с і $\tau_3 = (60-300)$ с. Якщо на початкових етапах осадження (τ_1) формуються окремі наноутворення стовпчастої форми висотою від ~ 24 нм до ~ 53 нм і

Таблиця 1

Основні технологічні фактори та морфологічні параметри наноструктур PbTe:Sb, осаджених на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт

| № зразка | Температура підкладки $T_{\text{П}}$, К | Час осадження τ , с | Розміри нанокристалів в структурі | | | | |
|----------|--|--------------------------|------------------------------------|---|--|---|-------------------------------|
| | | | Середнє значення висоти h_c , нм | Максимальне значення висоти h_{max} , нм | Середнє значення латеральних розмірів D_c , нм | Максимальне значення латеральних розмірів D_{max} , нм | Середня шорсткість R_a , нм |
| 26 | 470 | 15 | 24 | 53 | 65 | 106 | 1,87 |
| 27 | 470 | 30 | 33 | 50 | 48 | 86 | 1,70 |
| 28 | 470 | 40 | 18 | 37 | 39 | 70 | 1,96 |
| 29 | 470 | 50 | 17 | 49 | 37 | 68 | 2,00 |
| 30 | 470 | 60 | 8 | 19 | 23 | 44 | 1,00 |
| 31 | 470 | 90 | 37 | 72 | 78 | 122 | 2,05 |
| 33 | 470 | 180 | 56 | 98 | 68 | 136 | 3,70 |
| 34 | 470 | 240 | 71 | 143 | 102 | 178 | 2,50 |
| 35 | 470 | 300 | 86 | 159 | 139 | 220 | 2,30 |
| 36 | 420 | 15 | 6 | 13 | 24 | 42 | 0,94 |
| 37 | 470 | 15 | 5 | 11 | 20 | 34 | 0,55 |
| 38 | 520 | 15 | 3 | 8 | 23 | 38 | 0,47 |
| 39 | 420 | 60 | 20 | 31 | 24 | 36 | 1,56 |
| 40 | 470 | 60 | 13 | 23 | 39 | 80 | 1,16 |
| 41 | 520 | 60 | 13 | 17 | 180 | 205 | 0,16 |

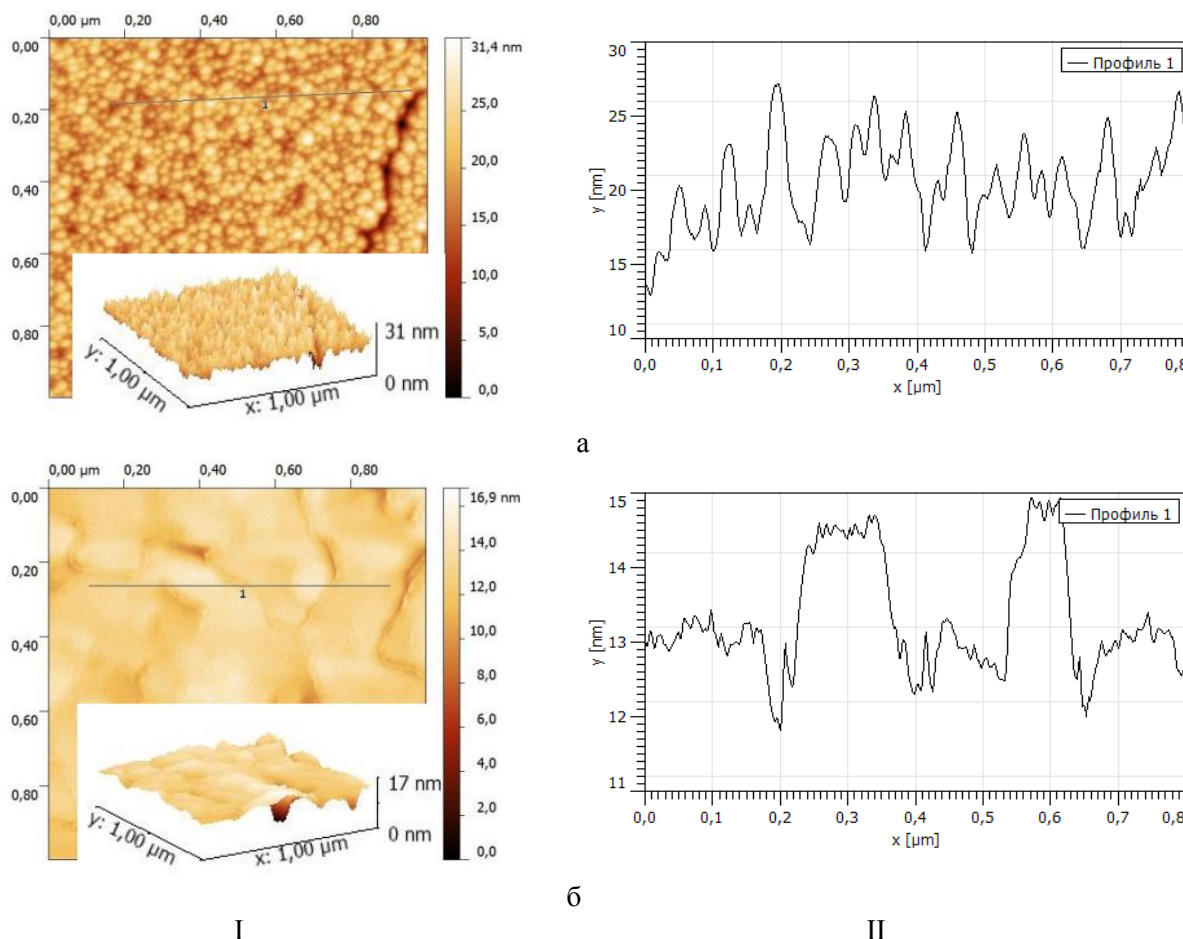


Рис. 1. 3D і 2D АСМ-зображення (I) та профілограми (II) конденсатів PbTe:Sb, отриманих на підкладках із сколів (0001) слюди при температурі осадження T_{II} , К: 420(№39)-а; 450(№41)-б; $\tau = 60$ с, $T_B = 970$ К.

латеральними розмірами (65-106) нм (рис. 2 - а; табл. 1), то при подальшому осадженні пари (τ_2) густина наночасток зростає, а їх розміри зменшуються (рис. 2, I – б). У третьому часовому інтервалі осадження (τ_3) має місце формування окремих обмежених пірамідальних структур значних розмірів: висота до ~ 159 нм; латеральні розміри до ~ 220 нм (рис. 2 – в; табл. 1) наноутворень і знаходиться в межах (1,81-3,70) нм із тенденцією її збільшення при зростанні величини наноструктур (рис. 3 - а; табл. 1).

Тепер відносно інших характеристик отриманих наноструктур: середня шорсткість поверхні конденсату адекватно змінюється із розмірами (табл. 1).

Кінетика і механізм утворення самоорганізованих структур – складний багатостадійний процес [7]. Можна стверджувати, що їх формування є наслідком самочинної адсорбції і випаровування часток адсорбату за контакту парової фази з поверхнею твердотілого субстрату. Важливою є стадія утворення двовимірних кластерів, їх зародження або нуклеація. Вона пов'язана із певною міграцією адатомів (незакріплені атоми) і їх коалесценцією. При реалізації пошарової гомоепітаксії за механізмом Франка-Ван-дер-Мерве утворені двовимірні кластери розростаються і зливаючись між собою утворюють суцільний моношар. Гетероепітаксія за механізмом Фольмера-Вебера пов'язана із утворенням зразу

трьохвимірних окремих зародків наноструктури на поверхні підкладки. Проміжним, між відзначеними вище двома, є механізм зародження Странські-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого, змочуючого шару з подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій [8].

У нашому випадку PbTe:Sb/(0001) слюда-мусковіт за всіх технологічних умов зародження наноструктур реалізується за механізмом Фольмера-Вебера, що підтверджується результатами АСМ-зображень (рис. 1, 2). При цьому, у більшості випадків, формуються стовпчасті пірамідальні структури, розміри і структурні форми яких визначаються температурою і часом осадження (рис. 1, 2). За низьких ступенів покриття (на початкових стадіях осадження пари) має місце зародження (нуклеація) нової фази значних розмірів (рис. 1, I – а). Із збільшенням часу осадження процес нуклеації є головним джерелом збільшення ступеня покриття поверхні субстрату. Тут з'являються нові зародки і ступінь покриття збільшується, що веде до деякого зменшення розмірів окремих наночасток (рис. 2, I – б). У режимі агрегування нуклеація нових острівців припиняється, а адсорбовані на поверхні молекули будуть брати участь у рості вже сформованих структур. У режимі коалесценції (рис. 2, I – в) можна спостерігати злиття і внаслідок цього – зменшення щільності наноутворень: остаточно

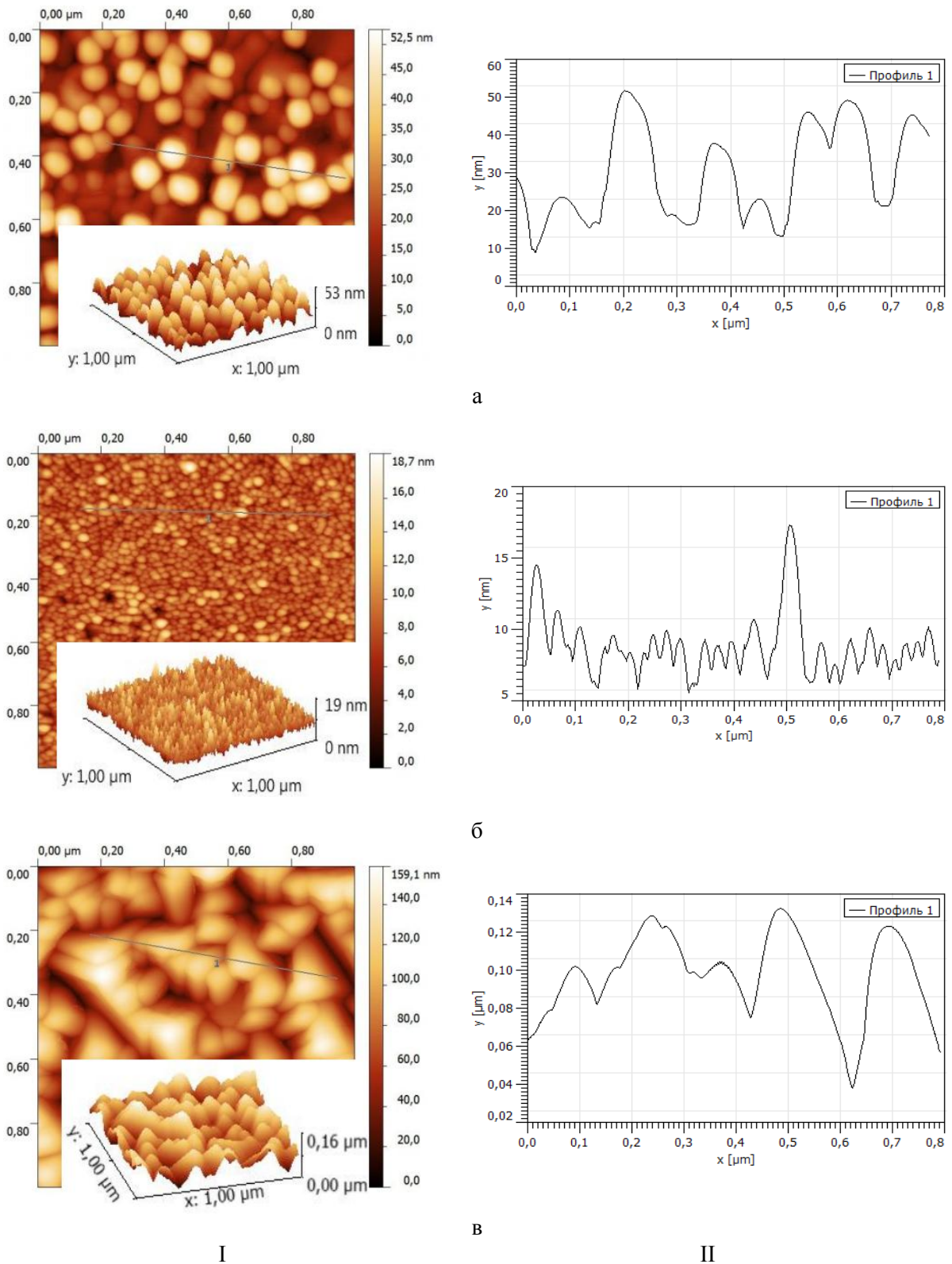


Рис. 2. 3D і 2D АСМ-зображення (I) та профілограми (II) структур PbTe:Sb, отриманих на підкладках із сколів (0001) слюди при різному часі осадження τ , с: 15с (№26)-а; 60с (№30)-б; 300с (№35)-в; $T_{\text{В}}=970\text{ К}$, $T_{\text{П}}=420\text{ К}$.

наноструктури стикаються і утворюється суцільний конденсат. У ряді випадків окремі нанокристали мають класичну пірамідальну форму із бічними гранями $\{100\}$ і основою $\{111\}$ із терасами росту. Відзначений орієнтаційний характер наноструктур PbTe:Sb/(0001) слюда-мусковіт підтверджується

гістограмами розподілу нахилів кутів. Така форма нанокристалів відповідає мінімальній вільній поверхневій енергії, яка є характерною для кристалів із структурою типу NaCl. Зауважимо, що якщо стадії нуклеації зародків структури відповідає мала шорсткість поверхні (1-2,5) нм, то для стадії

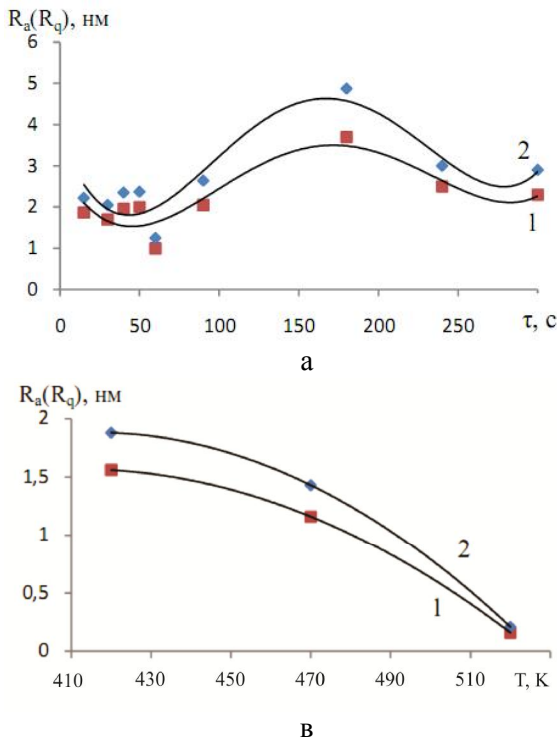


Рис 3. Залежність середньої R_a (1) та середньоквадратичної R_q (2) шорсткості від часу осадження τ (а) та від температури осадження T_{II} при часі осадження $\tau, c: 15$ -(б), 60 с-(в).

агрегування вона зростає (3-4,5) нм і набуває максимальних значень (рис. 3-а). Для сформованого суцільного конденсату, що характерно для пізніх стадій осадження, шорсткість знову зменшується (рис. 3-а). Відзначені особливості характерні для наноструктур при значних часах їх осадження.

2.2 Спектральні оптичні властивості. На рис. 4, а наведено загальний вид спектрів для зразків PbTe, легованого сурмою у всьому досліджуваному діапазоні частот. Як видно з рис. 4, а, аналіз отриманих даних утруднений наявністю в спектрах інтенсивних інтерференційних смуг. Розглянемо докладніше дані спектри в діапазоні $(225-1500) \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4, б). Видно, що для конденсату найменшої товщини $d = 0,27 \text{ мкм}$ крім сигналу безпосередньо від нього у спектрі також спостерігаються інтенсивні лінії дзеркального відбивання слюди з $\nu \approx 1030 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають коливанням зумовленим зв'язком між Si-O. При цьому з ростом товщини плівки, інтенсивність цієї лінії слюди падає і при $d = 0,88 \text{ мкм}$ вона спостерігається у вигляді слабого плеча (рис. 4, в). Таким чином, оцінка оптичних параметрів плівок PbTe:Sb на слюдяних підкладках, товщиною менше $d = 0,88 \text{ мкм}$ утруднена наявністю в ІЧ- спектрах ліній відбивання слюди, а також інтенсивної інтерференції.

Вимірявши спектр поглинання (або в нашому випадку спектр “поглинання – відбивання”) можна визначити ширину забороненої зони E_g напівпровідника, використавши відому методику [9]. Якщо вершина валентної зони і дно зони провідності розташовані в одній і тій же точці k -простору, то електромагнітне випромінювання може викликати прями міжзонного переходи електронів, що

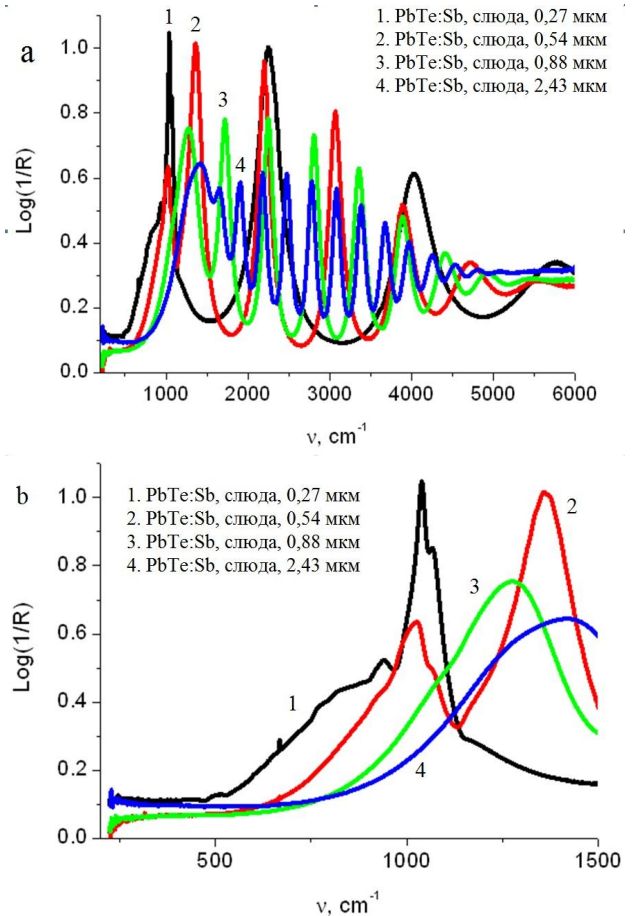


Рис 4. ІЧ спектри “відбивання-поглинання” плівок PbTe: Sb на підкладках із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт у діапазонах $(225-6000) \text{ cm}^{-1}$ (а) і $(225-1500) \text{ cm}^{-1}$ (б) із вмістом 0,25 ат. % Sb.

відбуваються з поглинанням фотона майже без зміни квазіімпульсу електрона. Якщо при цьому матричний елемент оператора імпульсу за хвильовими функціями, які відповідають краям електронної та діркової зон, відмінний від нуля (дозволені переходи), то залежність коефіцієнта поглинання α від енергії кванта поблизу краю зони виражатися формулою:

$$\alpha \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (1)$$

Відкладаючи по осі ординат α^2 і по осі абсцис $\hbar\nu$, отримаємо прямі лінії при значеннях коефіцієнта поглинання вище 3000 cm^{-1} , що відсікають на осі абсцис відрізки, рівні ширині забороненої зони (рис.5).

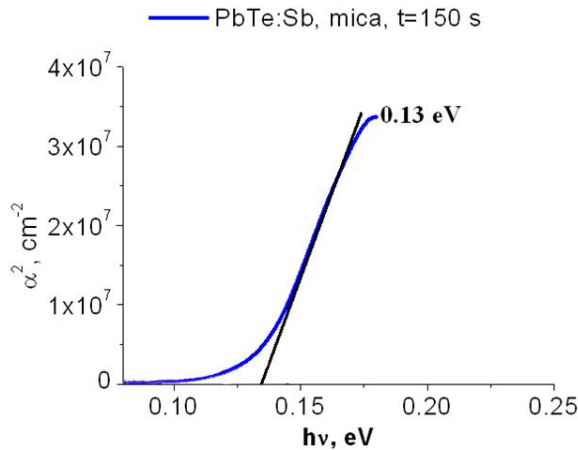


Рис. 5. Залежність квадрата коефіцієнта поглинання α^2 від енергії падаючого випромінювання $\hbar\nu$ для плівок PbTe:Sb/(0001) слюди товщиною $d = 2,43 \text{ мкм}$ із вмістом 0,25 ат. % Sb.

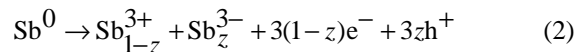
Зауважимо, що отримані значення ширини забороненої зони для конденсатів PbTe:Sb/(0001) слюда у діапазоні товщин $d = (0,7-2,43) \text{ мкм}$

відрізняються мало і знаходяться в діапазоні (0,11-0,13) eV.

Дослідження ІЧ-спектрів “поглинання – відбивання” плівок PbTe:Sb/(0001) слюда мусковіт дозволяє зробити висновок про вплив легування елементами V групи на напівпровідникові властивості плюмбум телуриду. Зауважимо, що отримані значення ширини забороненої зони досліджуваних матеріалів у 2-3 рази менші, ніж значення E_g нелегованого плюмбум телуриду (0,32 eV).

2.3. Термоелектричні властивості. Основні термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Sb на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт, отриманих за різних технологічних факторів (табл. 1) наведено у таблиці 2. Аналіз цих результатів однозначно вказує на донорну легуючу дію атомів стибію, які формують матеріал n-типу провідності із достатньо високою концентрацією носіїв струму ($10^{18}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

Така поведінка концентрації електронів пов’язана із характером дефектної підсистеми кристалічної структури – видом точкових дефектів та їх зарядовим станом [10]. Той факт, що стибій може займати як позиції плюмбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe, можна описати диспропорціонуванням його зарядового стану. Сتيبій, заміщуючи плюмбум у його підґратці, є донором. При цьому реалізується його йонізація із стану $\text{Sb}^0(5s^25p^3)$ в стан $\text{Sb}^{3+}(5s^25p^0) + 3e^-$. Відносно підґратки Pb^{2+} домішка знаходиться у стані $\text{Sb}_{\text{Pb}}^{1+}$. У підґратці телуру стибій йонізується $\text{Sb}^0(5s^25p^3) \rightarrow \text{Sb}^{3-}(5s^25p^6) + 3h^+$ і є акцептором, при цьому відносно підґратки Te^{2-} домішка знаходиться у стані $\text{Sb}_{\text{Te}}^{1-}$. Отже, диспропорціонування домішки запишеться наступним чином:



Таблиця 2

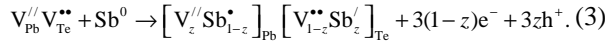
Термоелектричні параметри парофазних конденсатів PbTe:Sb на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт при технологічних факторах згідно таблиці 1.

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

Тут z – величина диспропорціонування зарядового стану Sb, яка визначає долю йонів у стані Sb^{3+} .

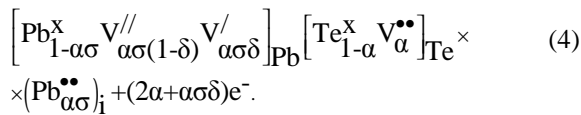
Співвідношення між концентраціями Sb^{3+} та Sb^{3-} і визначатиме донорну чи акцепторну дію легуючої домішки.

Кристалохімічний механізм легування з погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури, легуючий кластер для домішки Sb за умови розміщення йонів стибію як у катіонній, так і аніонній підґратках буде представлено наступним чином:

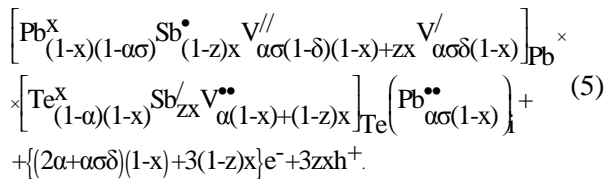


Тут $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe, $V_{Pb}^{//}$, V_{Te}^{**} – вакансії Pb і Te відповідно, e^- – електрон, h^+ – дірка, „/”, „*”, „x” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії плюмбуму V_{Pb}^{\prime} , $V_{Pb}^{//}$), згідно [11], має вигляд:

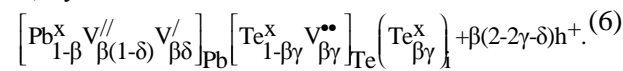


Її суперпозиція з легуючим кластером представить кристалоквазіхімічну формулу n-PbTe:Sb:

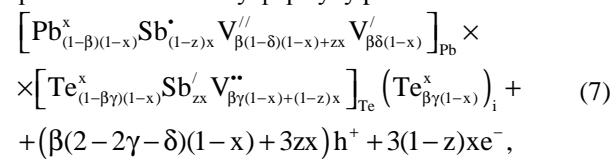


Тут x – атомна частка Sb, α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb, δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій плюмбуму, σ – частка міжвузлових атомів плюмбуму.

Кристалоквазіхімічна формула p-PbTe із врахуванням комплексу точкових дефектів у катіонній підґратці (одно- та двозаряджені вакансії Pb) буде відповідно:



Суперпозиція кристалоквазіхімічної формули p-PbTe (6) і легуючого кластера (3) являє собою кристалоквазіхімічну формулу p-PbTe:Sb:



де x – атомна частка домішки (Sb), β – величина часткового відхилення від стехіометрії на стороні Te, δ – коефіцієнт диспропорції заряджених станів катіонних вакансій, γ – частка між вузлового телуру,

Te_i^x – міжвузловий телур, Pb_{Pb}^x , Te_{Te}^x – атоми винцю та телуру у вузлах ґратки.

Запропонований механізм легування, а також отримані кристалоквазіхімічні формули дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α), значення диспропорціонування зарядового стану атомів стибію (z) та її вмісту (x) (рис. 6).

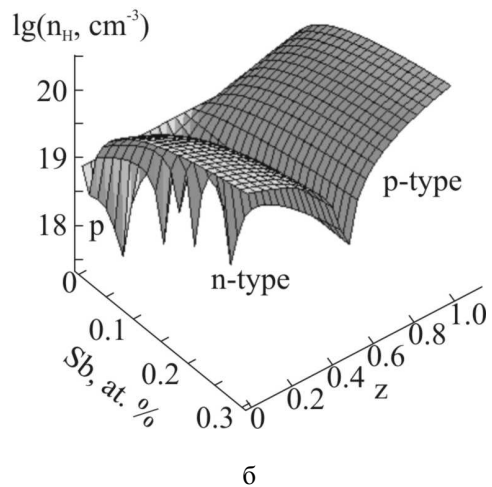
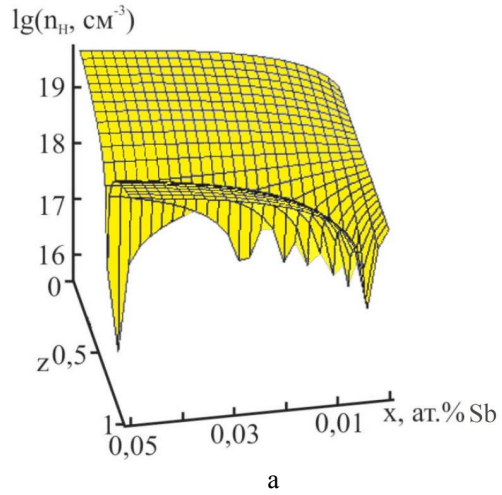


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму nH n-PbTe:Sb (а) та p-PbTe:Sb (б) від вмісту Sb (x) та величини диспропорціонування її зарядового стану (z).

З розрахунку холлівської концентрації видно, що при значенні $z < 0,5$ домішка чинить донорну дію ($[Sb_{Pb}^{+}] > [Sb_{Te}^{-}]$), а при переважанні йонів стибію в позиціях телуру ($z > 0,5$) – акцепторну. У нашому випадку реалізується стан із чітко вираженою донорною дією стибію, який забезпечує стабільний n-тип провідності конденсату PbTe:Sb із високою концентрацією носіїв (10^{19} - 10^{20}) cm^{-3} .

Висновки

1. Встановлено механізми росту та процеси формування парофазних тонко плівкових структур PbTe:Sb на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.

2. Показано, що домінує механізм зародження Фольмера-Вебера за реалізації стадій нуклеації, агрегування та коалесценції нанокристалітів із орієнтацією тригранних пірамід з бічними площинами {100} та основою (111) паралельною до поверхні підкладки.

3. Досліджено інфрачервоні спектри “поглинання - відбивання” у діапазоні частот (250–6000) см⁻¹ та визначено ширину забороненої зони, яка складає $E_g = (0,11-0,13)$ eV, що значно менша ніж чистого PbTe.

4. Встановлено, що стабільний n-тип провідності і високу концентрацію електронів ($10^{19}-10^{20}$) см⁻³ у

конденсатах PbTe:Sb зумовлені заміщенням йонами Sb³⁺ плумбуму Pb²⁺ у катіонній підґратці основної матриці ($Sb^{3+} \rightarrow Sb^{1+}Pb$).

Робота виконана у рамках наукових проектів МОН України (державний реєстраційний номер 01134000185) та та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Яворський Я С – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;

Шімко Г.М. – науковий співробітник.

- [1] K. Kogart, *Materialy, ispol'zuemye v poluprovodnikovyyh priborah* (Mir, Moskva, 1968).
- [2] S. P. Zimin, E. S. Gorbachev, *Nanostrukturirovaniye hal'kogenidy* (JarGU, Jaroslavl', 2011).
- [3] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhirovskaja, *Fizika i tehnologija poluprovodnikovyyh plenok* (Vishha shkola. L'viv, 1988).
- [4] J.N. Zemel, *J. Luminescence*. 7, 524. (1973).
- [5] Ja.S. Javors'kij, *Physics and Chemistry of Solid State* 14(2), 427 (2013).
- [6] D.M. Freik, Ja.S. Javors'kij, I.S. Bilina, P.M. Litvin, I.M. Lishhins'kij, V.B. Marusjak, *Physics and Chemistry of Solid State*. 13(4), 934 (2012).
- [7] R.A. Andrievskij, *Nanostrukturnye materialy* (Moskva, Akademija, 2005).
- [8] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *UFN*. 168(2), 1083 (1998).
- [9] Ju.M. Ravich, B.A. Efimova, N.A. Smirnov, *Metody issledovanija poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbTe, PbSe, PbS* (Moskva, Nauka, 1968).
- [10] D.M. Freik, V.V. Prokopiv, M.O. Galushhak, *Kristalohimija i termodinamika defektiv u spolukah AIVBVI*. (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 1999).
- [11] V.M. Bojchuk, O.V. Tkachik, L.V. Turovs'ka, N.I. Dikun, *Physics and Chemistry of Solid State* 8(2), 366 (2007).

D.M. Freik¹, G.D. Mateik², Ya.S. Yavorskiy¹, G.D. Shimko³

The Structure, Optical and Thermoelectric Properties of Vapor-Phase PbTe:Sb/(0001) Mica Condensates

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine

³Institute of Physics of B.I. Stepanova NAS of Belarus 220072, Minsk, Independence Avenue 70, Belarus, E-mail: iyakin@ifanbel.bas-net.by

There is spending the study of vapor-phase thin film PbTe:Sb structures, which have been obtained in open vacuum on (0001) mica - muscovite brand MTA . Using atomic force microscopy (AFM) there is revealed that the origin of the vapor-phase condensates have been done by Folmera-Weber mechanism of synergistic implementation processes associated with stages of nucleation islands , their aggregation and coalescence, and formed nanocrystals are trigonal pyramids with {100} facets and (111) base, parallel to the substrate surface . It is shown that the infrared (IR) “absorption – reflection” spectra of PbTe:Sb/(0001) mica condensates with thickness (0,27-2,43) micron are containing reflection of mica and intense band interference. Optical bandgap of 0.25 atomic % Sb is $E_{g300K} = (0,11-0,13)$ eV, which is four times less in comparison with the undoped material ($E_{g300K} = 0.32$) eV). Stable n- type conductivity and high concentration of electrons ($10^{19}-10^{20}$) cm⁻³ doped condensates have been explained by the dominance of substitution of lead Sb³⁺ ions of Pb²⁺ in the cationic sublattice of the basic matrix ($Sb^{3+} \rightarrow Sb^{1+}Pb$) that are effective donors.

Keywords: Thin Films, Lead Telluride, the Processes of Structure, Optical Properties, Thermoelectricity.