

І.С. Биліна

## Механізми структуроутворення та термоелектричні властивості парофазних конденсатів твердого розчину $\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ на ситалі

*Кафедра фізики і хімії твердого тіла*

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, Email: [vanjabylina@gmail.com](mailto:vanjabylina@gmail.com)*

На основі аналізу АСМ-зображень, представлені результати комплексних досліджень механізмів зародження і процесів росту, топології поверхні та термоелектричних властивостей у парофазних конденсатах  $\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , вирощених на полікристалічному ситалі за сталих температур випарування  $T_B = 970$  К та осадження  $T_P = 470$  К. Час осадження змінювався в межах  $\tau = (15-75)$  с, а вміст  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  складав 1-5 мол.%. Визначено залежності структурних характеристик (середні розміри нанокристалітів, швидкості їх зміни у латеральному ( $D_c$ ,  $D_c/\tau$ ) та нормальному ( $h_c$ ,  $h_c/\tau$ ) напрямках до поверхні підкладки) та термоелектричних параметрів (питома електропровідність ( $\sigma$ ), холлівська концентрація ( $n$ ) та рухливість ( $\mu$ ) носіїв, термо-ЕРС ( $S$ ) та питома термоелектрична потужність ( $S_2\sigma$ )) конденсатів  $\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  від умов їх отримання.

**Ключові слова:** наноструктури, парофазний конденсат, плюмбум телурид, твердий розчин, кінетика росту, термоелектрика.

*Стаття постуила до редакції 25.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.*

### Вступ

Прогрес сучасної науки і техніки нерозривно пов'язаний із успіхами як у розвитку і вдосконаленні технології отримання традиційних напівпровідникових матеріалів, так і в розробці та дослідженні нових напівпровідникових структур.

Плюмбум телурид і тверді розчини на його основі, зарекомендували себе ефективними промисловими матеріалами для застосування в термоелектриці [1-3]. Зокрема  $\text{PbTe}$  – ефективний термоелектричний матеріал для середньотемпературної області (500-750) К [1,4]. Тверді розчини на основі  $\text{PbTe}$  і телуридів елементів V групи Періодичної системи, зокрема  $\text{Bi}$ , дозволяють отримати матеріал із покращеними параметрами, необхідними для створення термоелектричних модулів.

Застосування характерних особливостей речовини, що проявляються на відстанях декілька нанометрів, створює цілком нові можливості для їх застосування в різних областях техніки і напрямках науки [5].

В процесі дослідження було виявлено нові цікаві фізичні явища, наприклад квантовий ефект Холла

[6,7], і деякі інші квантово-розмірні ефекти [8]. Всі ці результати могли бути отримані тільки при детальному дослідженні механізмів епітаксійного росту, і саме на цьому зосереджена основна увага сучасних досліджень самоорганізованого росту у наноутвореннях.

Тонкоплівковий і нанорозмірний конденсат  $\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  відкриває нові можливості його практичного використання, зумовлені особливостями формування окремих наноструктур і проявом квантових осциляційних ефектів у товщинних залежностях термоелектричних параметрів [9].

Для отримання тонкоплівкових конденсатів широко використовуються парофазні вакуумні технології [1,10]. При їх реалізації, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні нарощуваних шарів за рахунок механічних напружень, які зумовлені невідповідностями у сталих ґраток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться.

В даній роботі представлено результати комплексного дослідження механізмів зародження і процесів росту, топології поверхні та термоелектричних властивостей у парофазних конденсатах  $\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , вирощених на полікристалічному ситалі.

## I. Методика експерименту

Парофазні конденсати PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> отримували за допомогою методу відкритого випарування у вакуумі на підкладки із ситалу. В якості наважки використовувався наперед синтезований твердий розчин PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Вміст Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> варіювався в межах (1-5) мол.%. Температура випарування складала T<sub>B</sub> = 970 К, а температура осадження (підкладок) – T<sub>П</sub> = 470 К відповідно. Товщину отриманого конденсату задавали часом осадження в межах τ = (15-75) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІИ-4.

Особливості рел'єфу поверхні зразків визначали методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (DigitalInstruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних

кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм. Квадратне поле конденсату розміром 1 мкм<sup>2</sup> представлено масивом 512<sup>2</sup> точок.

За результатами АСМ-досліджень у середовищі програми Gwyddion було визначено середні та максимальні розміри наноструктур у нормальному h<sub>c</sub>(h<sub>m</sub>) та латеральному D<sub>c</sub>(D<sub>m</sub>) до поверхні підкладки напрямках, а також середню шорсткість R<sub>c</sub> поверхні конденсатів (табл.1). На основі отриманих даних, використовуючи програму OriginPro 8.5.1, побудовано залежності даних характеристик, та величини швидкості їх зміни від технологічних факторів.

Фазовий склад матеріалу визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування

**Таблиця 1**

Технологічні фактори і структурні параметри парофазних конденсатів PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, осаджених на підкладки із ситалу. Температура випарування T<sub>B</sub> = 970 К, температура осадження T<sub>П</sub> = 470 К.

№ зразка	Матеріал	τ*, с	d*, нм	h <sub>max</sub> *, нм	h <sub>ср</sub> *, нм	D <sub>max</sub> *, нм	D <sub>ср</sub> *, нм	R <sub>c</sub> *, нм
4	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	15	270	44	13	64	31	1,63
5	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	405	75	23	69	44	2,28
6	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	45	540	95	34	70	43	2,85
7	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	810	94	33	93	56	2,81
8	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	1215	69	36	62	38	2,64
13	PbTe + 3% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	1215	129	39	128	88	2,66
14	PbTe + 3% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	1000	131	35	157	78	2,26
15	PbTe + 3% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	270	65	21	75	45	1,98
16	PbTe + 3% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	15	162	35	12	61	41	1,68
21	PbTe + 1% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	75	2025	287	102	385	162	2,56
22	PbTe + 1% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	60	918	69	34	183	100	1,47
23	PbTe + 1% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	30	634	49	24	110	63	1,38
24	PbTe + 1% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	15	405	54	14	73	39	2,16

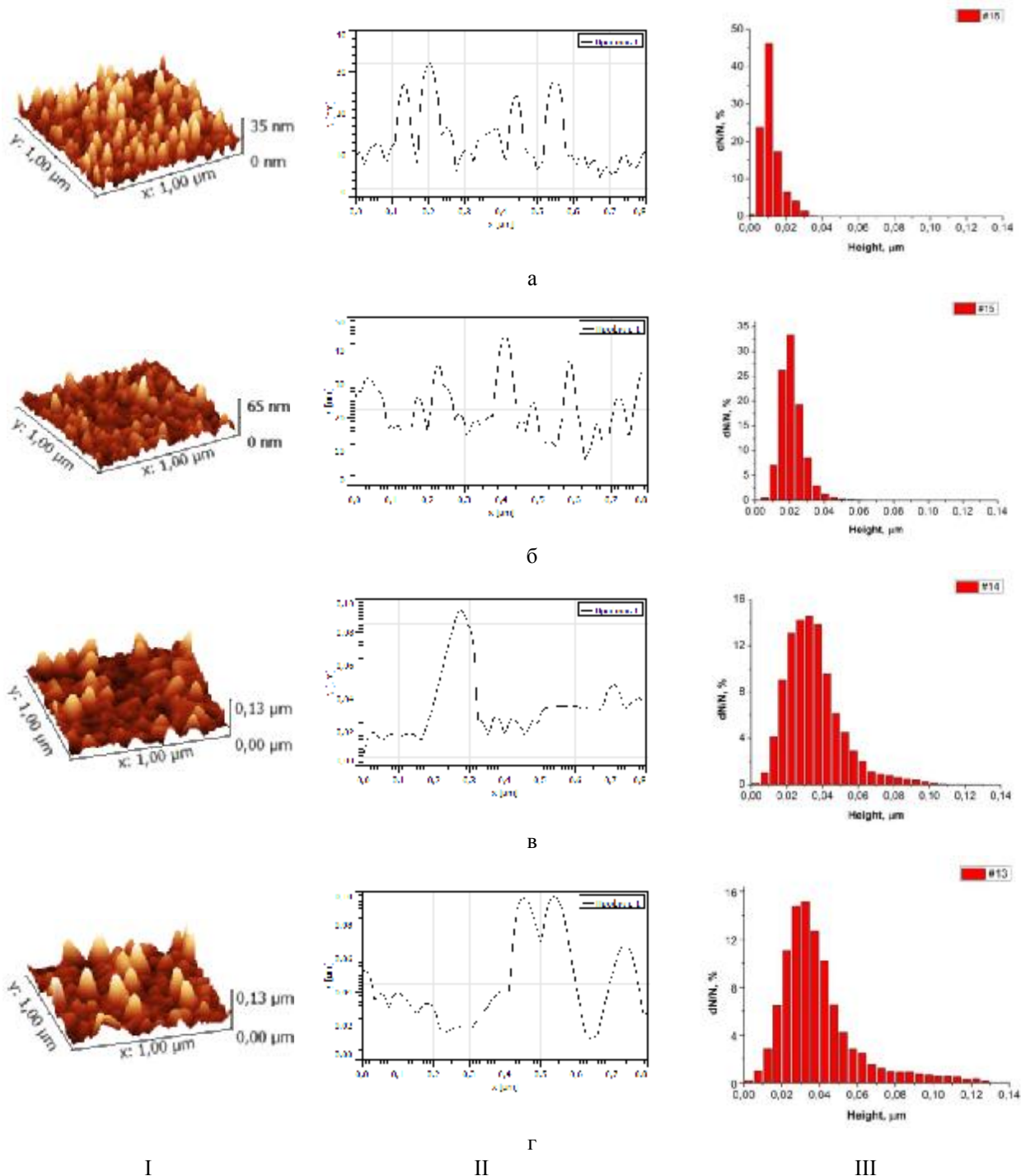
**Примітка:** τ\* – час осадження; d\* – товщина конденсату; h<sub>max</sub>\*, D<sub>max</sub>\* і h<sub>ср</sub>\*, D<sub>ср</sub>\* – максимальні і середні нормальні та латеральні розміри наноструктур відповідно; R<sub>c</sub> – середня шорсткість.

**Таблиця 2**

Термоелектричні параметри парофазних структур PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, осаджених на підкладки із ситалу при технологічних факторах згідно таблиці 1.

№ зразка	Матеріал	σ*, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	n*, см <sup>-3</sup>	μ*, см <sup>2</sup> /В·с	S*, мкВ/К	S <sup>2</sup> σ*, мкВт/К <sup>2</sup> см
4	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	59	5,5·10 <sup>19</sup>	7	-146	1,2
5	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	124	1,1·10 <sup>20</sup>	7	-123	1,9
6	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	203	4,2·10 <sup>19</sup>	30	-173	6,1
7	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	203	1,1·10 <sup>18</sup>	1169	-150	4,6
8	PbTe + 5% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	43	1,5·10 <sup>17</sup>	1794	-137	0,8
13	PbTe + 3% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	253	2,7·10 <sup>20</sup>	6	-68,2	1,2
14	PbTe + 3% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	245	1,2·10 <sup>20</sup>	12	-72,1	1,3
15	PbTe + 3% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	303	1,2·10 <sup>20</sup>	15	-113	3,8
16	PbTe + 3% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4	1,6·10 <sup>19</sup>	2	-472	0,9
21	PbTe + 1% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	211	1,2·10 <sup>19</sup>	114	-275	15,9
22	PbTe + 1% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	178	5,1·10 <sup>18</sup>	220	-318	18,0
23	PbTe + 1% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	149	3,8·10 <sup>18</sup>	244	-387	22,4
24	PbTe + 1% Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	139	3,7·10 <sup>18</sup>	234	-409	23,2

**Примітка:** σ\* – питома електропровідність; n\* і μ\* – концентрація і рухливість носіїв відповідно; S\* – коефіцієнт термо-ЕПС; S<sup>2</sup>σ\* – термоелектрична потужність.

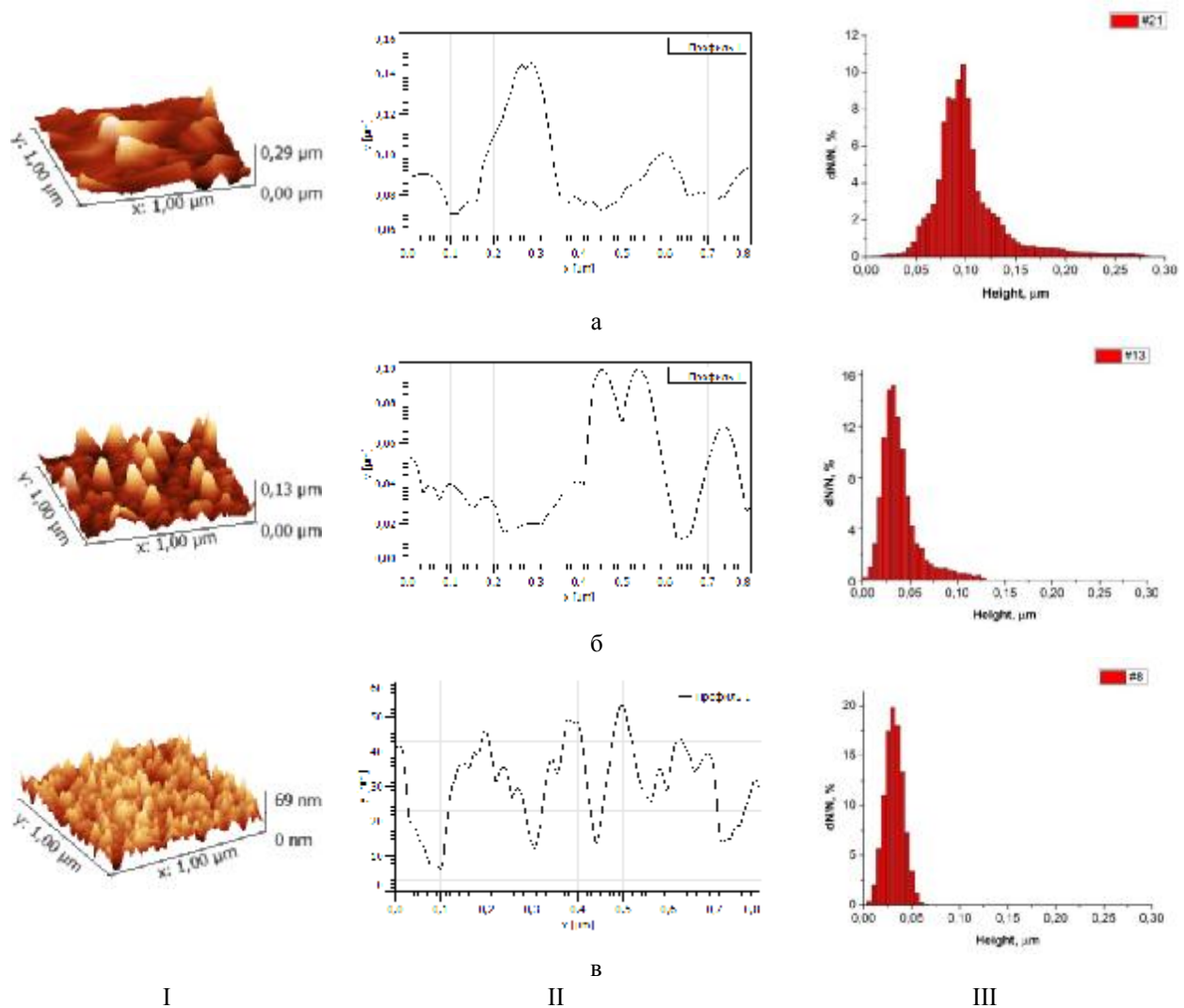


**Рис.1.** 3D АСМ-зображення (I) профілограми (II) та гістограми розподілу наноструктур за висотами (III) парофазних конденсатів  $PbTe-3\text{mol.}\% \text{Bi}_2\text{Te}_3$ , отриманих на підкладках із ситалу при часі осадження  $\tau$ , с: 15 (а, №16), 30 (б, №15), 60 (в, №14), 75с (г, №13);  $T_B = 970 \text{ K}$ ,  $T_{II} = 470 \text{ K}$ .

$20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ . Обробка результатів рентгенофазового аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FulProf.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і

реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1 \text{ mA}$ . Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл. Отримані результати наведені у таблиці 2.



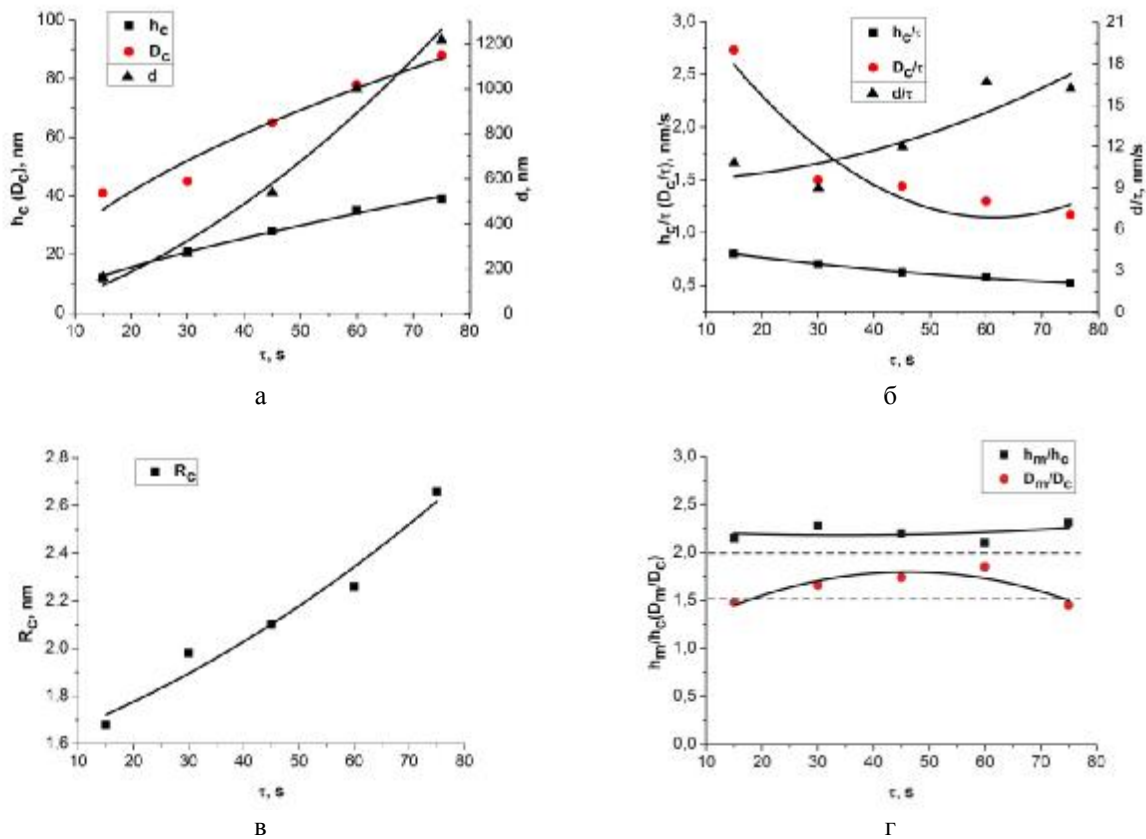
**Рис.2.** 3D АСМ-зображення (I), профілограми (II) та гістограми розподілу наноструктур за висотами (III) парофазних конденсатів PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, отриманих на підкладках із ситалу при вмісті Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, мол.%: 1 (а, №21), 3 (б, №13), 5 (в, №8); T<sub>B</sub> = 970 К, T<sub>П</sub> = 470 К, τ = 75 с.

## II. Результати досліджень та їх аналіз

**2.1. Механізми зародження та топологія поверхні конденсатів.** Механізми зародження і росту тонкоплівкових наноструктур є досить складними процесами [11]. При формуванні конденсатів основними етапами є адсорбція, десорбція, зародкоутворення, ріст і коалесценція двовимірних острівців. Вертикальний (в напрямку до підкладки) ріст відбувається в результаті поступового заповнення одного шару за іншим. Розрізняють три механізми зародження тонкоплівкових конденсатів. Перший, зародковий механізм росту Фолмера-Вебера, реалізується на атомно-гладких щільно упакованих гранях ідеального кристала. Такими гранями являються грані із малими індексами Міллера. Ріст плівок в цьому випадку відбувається через початкове формування двовимірних чи тривимірних зародків, які в подальшому розростаються в суцільну плівку на поверхні підкладки. Другий, поширений механізм

зародження (механізм Франка-ван-дер-Мерве), реалізується при наявності на поверхні підкладки нерівностей, джерелом яких являється природна шорсткість граней з великими індексами Міллера. При даному механізмі відсутня необхідність в утворенні зародків. Проміжним, між відзначеними вище двома, є механізм зародження Странскі-Крастанова, який передбачає на початкових етапах осадження утворення так званого змочуючого шару з подальшим ростом тривимірних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій [9].

Так, на рис. 1, 2 та таблиці 1 представлено деякі результати АСМ-досліджень поверхні конденсатів PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/ситал. На рис.1 наведено 3D АСМ-зображення (I) профілограми (II) та гістограми розподілу наноструктур за висотами (III) парофазних конденсатів PbTe–3мол.% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, отриманих при різному часі осадження. Як бачимо із 3D АСМ-зображень, для даного вмісту Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> збільшення часу осадження від 15 с (рис.1, I-а) до 75 с (рис.1, I-г) призводить до поступового збільшення максимальних висот від h<sub>m</sub> = 35 нм до h<sub>m</sub> = 130 нм.



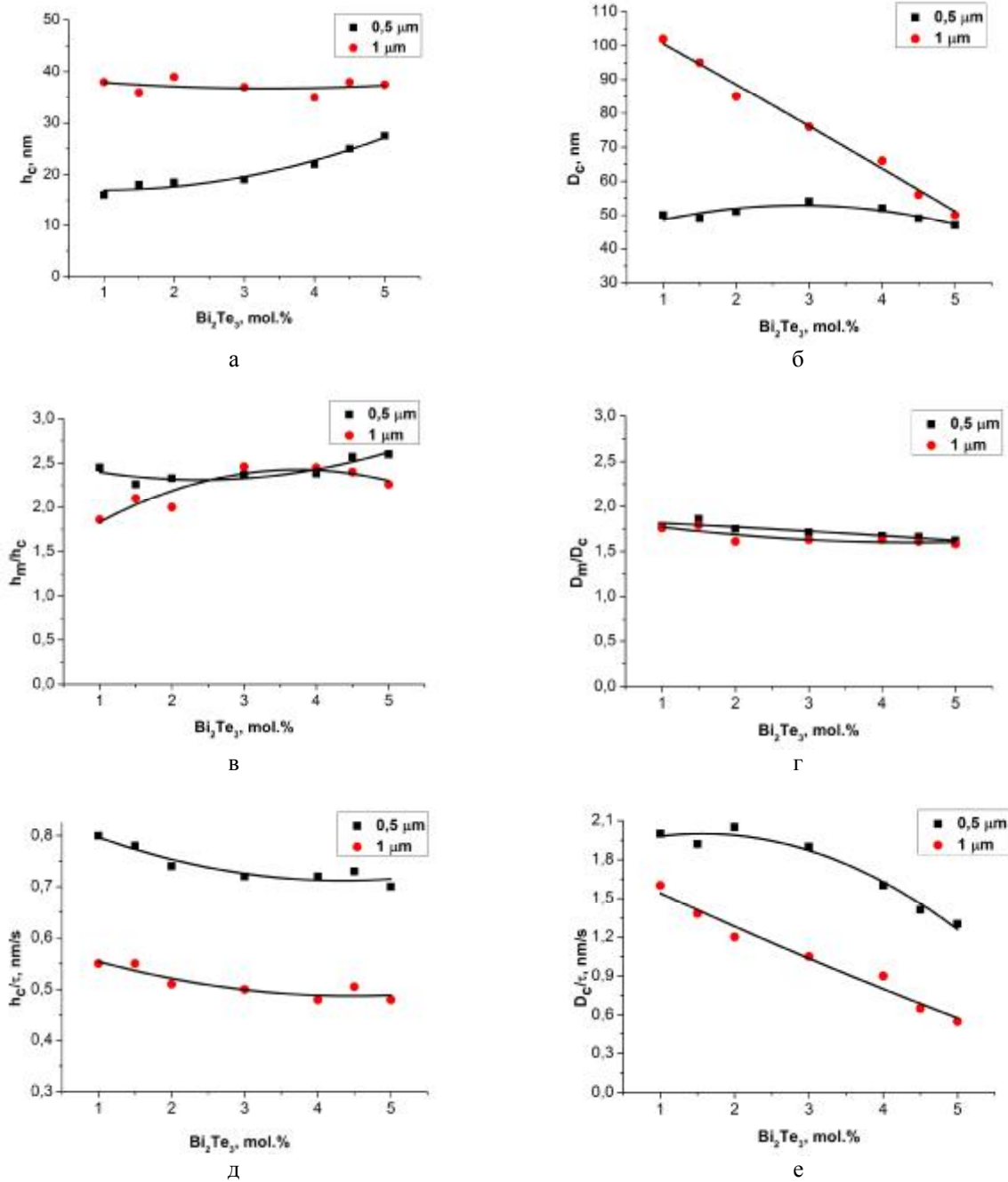
**Рис. 3.** Залежності середніх нормальних  $h_c$  (■) та латеральних  $D_c$  (●) розмірів нанокристалів і товщини плівок  $d$  (▲) (а), швидкості їх росту  $h_c/\tau$  (■) та  $D_c/\tau$  (●) і швидкості осадження  $d/\tau$  (▲) (б), середньої шорсткості  $R_c$  (▲) (в), а також відношень максимальних до середніх нормальних  $h_m/h_c$  (■) і латеральних  $D_m/D_c$  (▲) (г) розмірів для парофазних конденсатів PbTe–3мол.%  $Bi_2Te_3$  на підкладках із ситалу від часу осадження  $\tau, c$ ;  $T_B = 970$  K,  $T_{II} = 470$  K.

Простежується також збільшення і максимальних латеральних розмірів  $D_m$ . При чому, порівнюючи (рис.1, I-в) і (рис.1, I-г) має місце однакове значення максимальних висот, в той час, як латеральні розміри збільшуються при збільшенні часу осадження. Такий ефект пояснюється особливістю механізму зародження, а саме механізмом Фольмера-Вебера, коли спочатку відбувається утворення тривимірних зародків, їх розростання, а згодом і злиття. Для кращої наочності побудовано гістограми розподілу наноструктур за висотами (рис.1, 2; III), а також залежності середніх нормальних  $h_c$  та латеральних  $D_c$  розмірів від часу осадження (рис.3-а). Відбувається збільшення середніх розмірів із збільшенням часу осадження.

Для виявлення впливу величини вмісту домішки  $Bi_2Te_3$  на топологію отриманих конденсатів, проведено порівняльний аналіз на рис.2. Так, за сталого часу осадження, при збільшенні вмісту домішки від 1мол.%  $Bi_2Te_3$  до 5мол.%  $Bi_2Te_3$  має місце зменшення максимальних нормальних  $h_m$  (від 290 нм до 69 нм) та латеральних  $D_m$  (від 385 нм до 62 нм) розмірів відповідно. Таку суттєву різницю можна пояснити зміною параметра градки осаджуваного матеріалу при зміні вмісту домішки  $Bi_2Te_3$ , внаслідок чого виникає різна величина механічних напружень.

**Кінетика росту нанокристалів.** Контрольоване вирощування тонкоплівкових структур з потрібними властивостями можна реалізувати процесами росту. Опис реальної кінетики формування зародків нової фази і подальше заповнення ними осаджуваної поверхні – одна із основних задач теорії поверхневих фазових переходів першого роду [12]. Важливим моментом будь-якої теорії є нелінійний зворотній зв'язок між перенасиченням і функцією розподілу острівців нової фази за розмірами, адже кластери, що ростуть, поглинають інші адатоми, тим самим зменшуючи перенасичення, від якого залежить швидкість їх формування і росту [13]. В роботі [14] досліджується кінетична модель росту тонкої плівки на твердій підкладці за умови двовимірного зародкоутворення. В умовах великих перенасичень газоподібної фази отримані розв'язки для функції розподілу острівців за розмірами на початковому етапі росту, ступеня заповнення підкладки на етапі коалесценції, швидкості вертикального росту плівки та шорсткості її поверхні. Дані розв'язки виражають структурні характеристики плівки через фізичні константи системи та параметри росту, зокрема, температур випарування і підкладки, а також тривалості осадження.

Оскільки рівняння еволюції для функції розподілу острівців за розмірами являється рівнянням першого



**Рис.4.** Залежності середніх нормальних  $h_c$  (а) та латеральних  $D_c$  (б) розмірів нанокристалітів, відношень їх максимальних до середніх нормальних  $h_m/h_c$  (в) та латеральних  $D_m/D_c$  (г) розмірів, а також швидкості росту нормальних  $h_c/\tau$  (д) і латеральних  $D_c/\tau$  (е) розмірів парофазних конденсатів  $PbTe-Bi_2Te_3$  на підкладках із ситалу від процентного вмісту  $Bi_2Te_3$  для товщин 0,5 (■) і 1 (●) мкм;  $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К.

порядку із стаціонарними граничними умовами біля нуля, то воно приймає вигляд

$$f(r, t) = cN \exp\left\{c[r - r_*(t)] - e^{c[r - r_*(t)]}\right\} \quad (1)$$

де  $\rho$  – середній розмір острівців;  $\rho_*(t)$  – середній розмір острівців, що зародилися при максимальному перенасиченні;  $c$  – деяка константа;  $N$  – густина острівців.

Біля максимуму  $\rho_*(t)$  функція розподілу (1) має гаусівський вигляд, а ширина розподілу за розмірами

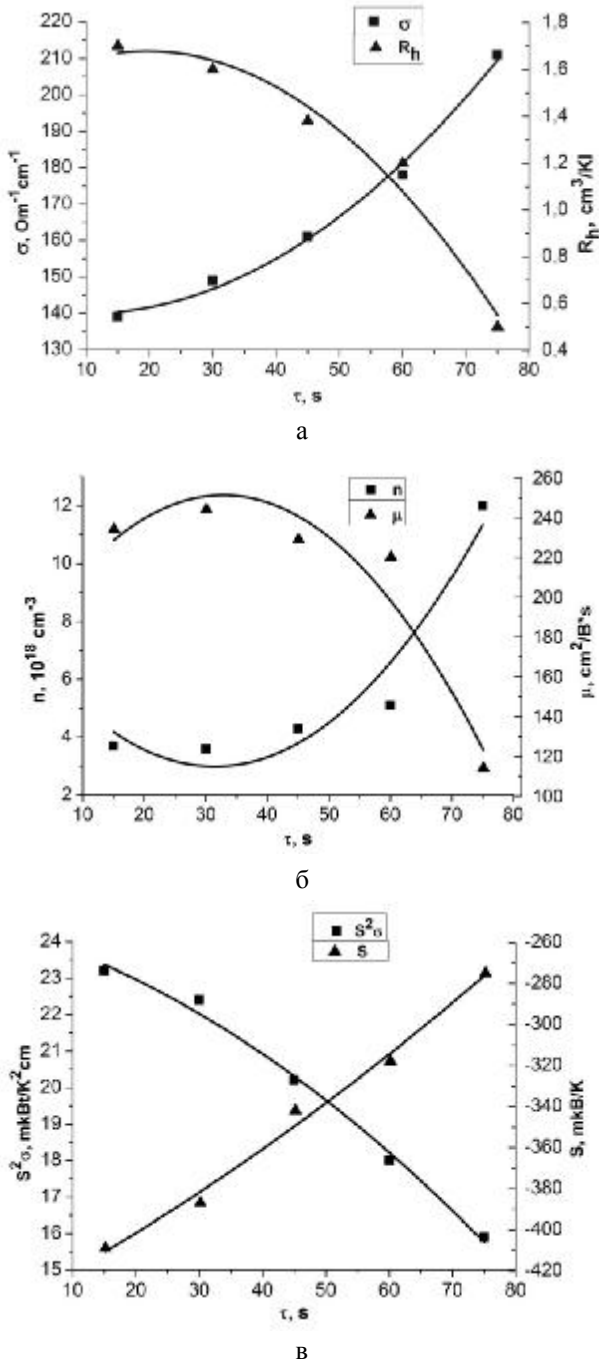
$$\Delta r \approx \frac{2\sqrt{2}}{c} \propto \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{2I - E_D}{k_B T}\right) \quad (2)$$

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

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

$$x \equiv (1 - D)V(t - t_*) \quad (3)$$

де  $D$  – десорбційний член. Фізичним змістом змінної  $x$  є кількість сформованих моношарів матеріалу за



**Рис.5.** Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  (■), коефіцієнта Холла  $R_H$  (▲) (а), концентрації  $n$  (■) і рухливості носіїв  $\mu$  (▲) (б), термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (■) та коефіцієнта Заєбека  $S$  (▲) (в) парофазних конденсатів  $PbTe-1\text{mol.}\%Bi_2Te_3$  на підкладках із ситалу від часу осадження  $\tau$ , с;  $T_B = 970\text{ K}$ ,  $T_{II} = 470\text{ K}$ .

час  $t$  з врахуванням десорбції  $D$  і затримки нуклеації острівців  $t_*$ . Розв'язок (3) для середнього розміру показує що на самому початку осадження кластери ростуть дуже швидко, виходячи за час  $t_g \approx (\Phi_* / \Phi_{\max}) t_A : et_A$  на асимптотику

$$r_s(x) = \sqrt{\frac{\Phi_* q_{eq} + x}{SN}} \quad (4)$$

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

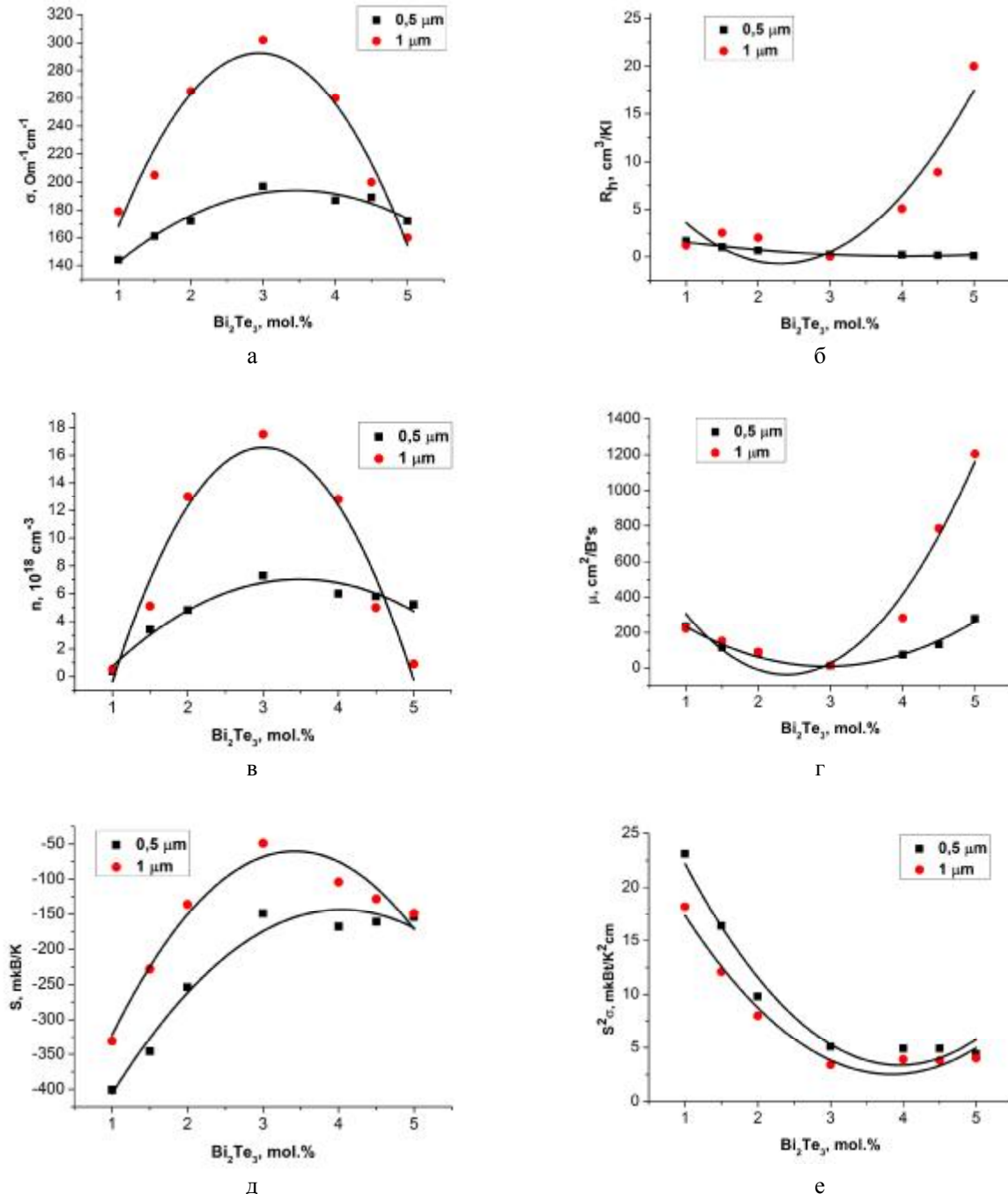
Через час  $t \sim 5t_g$  після початку зародження має місце закон, за яким середній розмір острівців росте пропорційно  $(t - t_*)^{1/2} : \rho = (x / \sigma N)^{1/2}$

В зв'язку з цим, в нашому дослідженні залежності середніх нормальних  $h_c$  та латеральних  $D_c$  розмірів від часу було апроксимовано функцією виду  $y = ax^b$ , де  $y = h_c, D_c, a$  – деякий коефіцієнт пропорційності ( $a = h_0, D_0$ ),  $x = \tau, b$  – показник степеня. У результаті було отримано значення  $b$  для середніх нормальних розмірів  $h_c$ , яке становило  $b = 0,7 \pm 0,16$ , що наближено можна вважати  $b \approx 1/2$ . Для середніх латеральних розмірів  $D_c$  показник степеня рівний  $b = 0,54 \pm 0,08$ , тобто і в цьому випадку  $b \approx 1/2$ . Отже, ріст середніх нормальних  $h_c$  та латеральних  $D_c$  розмірів наноструктур  $PbTe-Bi_2Te_3$  справді пропорційний  $\tau^{1/2}$ , що підтверджується експериментально.

Також побудовано залежності від часу товщин конденсатів  $d$  (рис.3 – а - ▲) і шорсткості поверхні (рис.3 – в). Їхні значення адекватно збільшуються із збільшенням тривалості осадження.

Для того, щоб більш детально проаналізувати результати дослідження процесів структуроутворення, а також кінетику росту у парофазних конденсатах  $PbTe-Bi_2Te_3$ , побудовані залежності швидкості осадження  $d/\tau$  конденсату, швидкості росту латеральних  $D_c/\tau$  і нормальних  $h_c/\tau$  розмірів від часу  $\tau$  (рис.3 – б). При збільшенні тривалості осадження спостерігається зростання швидкості осадження  $d/\tau$  конденсату (рис.3 – б – ▲). Оскільки інтенсивність парофазного потоку не міняється, то єдиним логічним поясненням даної залежності є те, що на початкових стадіях осадження, коли процеси ще не зрівноважились, має місце значна десорбція (ревипарування). Лише досить мала частка атомів, які потрапили на поверхню із газової фази за даних умов встигають зв'язатися із поверхнею підкладки. Тобто, можна сказати, що на початковій стадії осадження для даного складу твердого розчину мають перевагу дифузійні процеси та процеси ревипарування. При збільшенні тривалості осадження, коли на поверхні підкладки вже є певна кількість конденсату інтенсивність ревипарування зменшується і відповідно, збільшується швидкість осадження. Що стосується швидкості росту середніх нормальних  $h_c/\tau$  (рис.3 – б – ■) та латеральних  $D_c/\tau$  (рис.3 – б – ●) розмірів, то вона зменшується із збільшенням часу осадження. Це пояснюється тим, що при збільшенні тривалості осадження наноструктури стають більш масивнішими і відповідно кожне приєднання однакової кількості атомів чи кластерів до певного острівця вноситиме все меншу частку у ріст даної наноструктури в нормальному чи латеральному напрямку.

Що стосується залежності розмірів та швидкостей



**Рис.6.** Залежності питомої електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б), концентрації  $n$  (в), рухливості  $\mu$  (г), термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  (д) та коефіцієнта Заєбeka  $S$  (е) парофазних конденсатів  $PbTe-Bi_2Te_3$  на підкладках із ситалу від процентного вмісту  $Bi_2Te_3$  для товщин 0,5 (■) і 1 (●) мкм;  $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К.

росту від фазового складу твердого розчину, то можна зауважити наступне. При збільшенні вмісту  $Bi_2Te_3$  від 1 мол.% до 5 мол.% значення середніх нормальних розмірів  $h_c$  (рис.4 – а) для товщини  $d = 0,5$  мкм (■) збільшується, а для товщин  $d = 1$  мкм (●) залишається практично незмінним. Для середніх же латеральних розмірів  $D_c$  (рис.4 – б) спостерігається протилежна тенденція. При збільшенні вмісту  $Bi_2Te_3$  від 1 мол.% до 5 мол.% для товщини  $d = 0,5$  мкм (■) дане значення залишається практично незмінним, а для товщин  $d = 1$  мкм (●) зменшується. Натомість швидкості росту середніх нормальних  $h_c/\tau$  (рис.4 – д)

та латеральних  $D_c/\tau$  (рис.4 – е) розмірів як для товщин  $d = 0,5$  мкм (■), так і для  $d = 1$  мкм (●) поступово зменшуються.

**2.3. Оствальдівське дозрівання.** Результати, отримані при дослідженні формування наноструктур у твердому розчині  $PbTe-Bi_2Te_3$  можна також проінтерпрувати із позиції реалізації оствальдівського дозрівання. Так, згідно теорії, закладеної у роботах Оствальда [15], Ліфшица і Сльозова [16], Вагнера (ЛСВ) [17], Венгреневича [18] стосовно поверхневих дискретних систем і, зокрема, острівцевих плівок і напівпровідникових



гетероструктур з квантовими точками, розрізняють дифузійний процес росту кластерів і процес, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні. Обидва процеси можуть реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активації обох процесів – електронного і дифузійного – порівняні між собою. При цьому загальний потік  $j$  атомів буде дорівнювати сумі дифузійного  $j_i$  і вагнерівського (електронного)  $j_v$  потоків  $j = j_i + j_v$ . За умови, що

$$x = \frac{j_v}{j}, 1-x = \frac{j_i}{j}, \frac{j_v}{j_i} = \frac{x}{1-x}, \quad (5)$$

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

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

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{2+x}{1+x}. \quad (6)$$

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

$$\frac{r_g}{r_k} = \frac{3}{2}, \quad (7)$$

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

$$\frac{r_g}{r_k} = 2. \quad (8)$$

Визначивши максимальні  $h_m(D_m)$  та середні  $h_c(D_c)$  нормальні (латеральні) розміри наноструктур твердого розчину  $PbTe-Bi_2Te_3$  та їхнє відношення як для випадку змінного часу осадження (рис. 3 – г), так і для різного вмісту  $Bi_2Te_3$  (рис. 4 – в,г) можна зробити висновок, що в нашому випадку має місце реалізація двох процесів – вагнерівського і дифузійного. При цьому, якщо латеральний ріст наноструктур реалізується із домінуванням дифузійних кінетичних процесів ( $D_m/D_c \approx 1.5$ , рис. 3 – г – ●; рис.4 – г), то у нормальному – за рахунок вагнерівських електронних ( $h_m/h_c \geq 2$ , рис. 3 – г – ■; рис.4 – в). У останньому випадку формування нанокристалів реалізується за рахунок «терас росту», при якому роль хімічних зв'язків є домінуючою.

**2.3. Термоелектричні властивості.** Введення  $Bi_2Te_3$  зумовлює активну донорну дію у плюмбум телуридї, яка проявляється у значному зростанні концентрації електронів аж до  $\sim 10^{19}-10^{20} \text{ см}^{-3}$  (табл.2). Маючи на увазі, що вісмут у  $PbTe$  може проявляти амфотерні властивості, які проявляються у тому, що заміщуючи плюмбум у катіонній підградці ( $Bi^{3+} \rightarrow Bi_{pb}^+$ ) він є донором, а аніонній ( $Bi^{3-} \rightarrow Bi_{te}^-$ ) – акцептором, можна стверджувати про те, що у нашому випадку домінує перший механізм легування. Це, в свою чергу, у певній мірі, зумовлює

достатньо високе, як для плівок, значення питомої електропровідності (табл.2; рис.5–а, ■; рис.6–а). При чому, в результаті збільшення тривалості осадження  $\tau = (15-75) \text{ с}$ , спостерігається збільшення значення питомої електропровідності  $\sigma$  від  $139 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  до  $211 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (рис.5–а, ■) для конденсату  $PbTe-1 \text{ мол.}\% Bi_2Te_3$ . Така поведінка питомої електропровідності від часу  $\tau$  є цілком закономірною, оскільки відбувається аналогічне збільшення холлівської концентрації носіїв струму  $n$  (рис.5–б, ■), які експериментально визначаються незалежно. Встановлена особливість збільшення концентрації при збільшенні тривалості осадження пояснюється тим, що за даних умов десорбція з поверхні конденсату халькогену  $Te$  перевищує десорбцію металічної компоненти. Коефіцієнт Холла  $R_h$  при збільшенні часу має спадний характер (рис.5–а, ▲).

Що стосується холлівської рухливості носіїв струму  $\mu$ , то для  $PbTe-1 \text{ мол.}\% Bi_2Te_3$  при збільшенні часу осадження  $\tau = (15-75) \text{ с}$  вона зменшується (рис.5–б, ▲). Але якщо подивитися на її залежність від часу для 3- та 5мол.%  $Bi_2Te_3$  (табл.2), то бачимо, що якщо для 3мол.%  $Bi_2Te_3$  рухливість має максимальне значення в середньому інтервалі часів осадження, то для 5мол.%  $Bi_2Te_3$  вона зростає у всьому інтервалі  $\tau = (15-75) \text{ с}$ .

Слід відмітити також те, що тонкоплівковий конденсат  $PbTe-Bi_2Te_3$  характеризується  $n$ -типом провідності. Коефіцієнт термо-ЕРС конденсатів  $PbTe-Bi_2Te_3$  на ситалі в залежності від тривалості осадження та фазового складу змінюється в інтервалі від  $S = -68 \text{ мкВ/К}$  до  $S = -472 \text{ мкВ/К}$  (табл.2). Зокрема для  $PbTe-1 \text{ мол.}\% Bi_2Te_3$  він характеризується досить великими значеннями  $S = ((-409) - (-275)) \text{ мкВ/К}$  і має спадний характер на всьому інтервалі збільшення тривалості осадження (рис.5–в, ▲).

Ефективність матеріалу до термоелектричного перетворення теплової енергії у значній мірі визначається питомою термоелектричною потужністю  $S^2\sigma$ . У нашому випадку, для плівок  $PbTe-1 \text{ мол.}\% Bi_2Te_3$  на ситалі величина  $S^2\sigma$  зменшується при збільшенні тривалості осадження (рис.5–в, ■), а для більшого процентного вмісту  $Bi_2Te_3$  вона має дещо складний характер (табл.2).

Для більшої наочності також було побудовано графіки залежності основних термоелектричних характеристик від процентного вмісту  $Bi_2Te_3$  для товщин  $d = 0.5 \text{ мкм}$  і  $d = 1 \text{ мкм}$  (рис.6).

## Висновки

1. Проведено комплексне дослідження процесів зародження, механізмів росту, структури і термоелектричних властивостей парофазних конденсатів  $PbTe-Bi_2Te_3$ , вирощених на підкладках із полікристалічного ситалу.
2. Показано, що при збільшенні тривалості осадження за однакового вмісту  $Bi_2Te_3$  відбувається цілком адекватне збільшення середніх нормальних  $h_c$  та латеральних розмірів  $D_c$ , а збільшення вмісту  $Bi_2Te_3$  при сталому часі

осадження навпаки призводить до зменшення величини даних структурних характеристик. При цьому слід відмітити, що домінуючим є механізм росту Фольмера-Вебера із формуванням окремих зародків на поверхні підкладки.

3. Підтверджено, що середній розмір острівців в типовому для молекулярно-променевої епітаксії режимі повної конденсації переважну частину часу росте пропорційно  $\tau^{1/2}$ .
4. Із позиції оствальдівського дозрівання виявлено реалізацію двох процесів зародження – вагнерівського і дифузійного, при чому латеральний ріст здійснюється із переважанням дифузійних кінетичних процесів, а нормальний

– із переважанням вагнерівських (електронних), для яких роль хімічних зв'язків є домінуючою.

5. Встановлено, що тонкоплівковий конденсат  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  характеризується n-типом провідності а величина питомої термоелектричної потужності  $S^2\sigma$  зменшується при збільшенні тривалості осадження.

*Автор висловлює подяку науковому керівнику, проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження та допомогу при аналізі отриманих результатів.*

*Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).*

- [1] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhirovskaja. Fizika i tehnologija poluprovodnikovoyh plenok (Vishha shkola. L'viv. 1988).
- [2] L.P. Bulat, E.K. Iordanishvili, A.A. Pustovalov, M.I. Fedorov. Termojelektrichestvo. №4, 7 (2009).
- [3] Z.M. Dashevskij. Termojelektrichestvo v hal'kogenidah svinca. Pod red. D.Hohlova (Gordon & Brich, 2002).
- [4] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak, Termoelktrika teluridu svincju ta jogo analogiv (Ivano-Frankivs'k: Plaj: 2000).
- [5] N. Kobajasi. Vvedenie v nanotehnologiju. (Per. s japonosk.- 2-e izd.-M.:BINOM. Laboratorija znanij, 2008).
- [6] K. fon Klitcing. UFN, 1986, T. 150, №1, S 107.
- [7] Ju.V. Shmarceva. Kvantovij efekt Holla. Sb. statej ( M. 1986).
- [8] A.P. Silin. UFN, T.147, №3, S. 485.
- [9] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev. Nanostrukturirovanye hal'kogenidy svinca: monografija (JarGU, Jaroslavl', 2011).
- [10] Ju.Z. Bubnov, M.S. Lur'e, F.G. Staros, G.A. Filaretov. Vakuumnoe nanesenie plenok v kvazizamknutom ob#eme (Jenergija, L.,1975).
- [11] S.V. Volkov, Є.P. Koval'chuk, V.M. Ogenko, O.V. Reshetnjak. Nanohimija, nanosistemi, nanomateriali. (Київ: Naukova dumka, 2008)
- [12] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. UFN, 168 (10), 1083 (1998).
- [13] A. V. Osipov. Thin Solid Films. 227, 111 (1993).
- [14] V.G Dubrovskij, G.Є Cyrilin. FTP. 39 (11), 1312 (2005).
- [15] W. Ostwald. Js. Physics Chemistry. Vol. 34, 495 (1900).
- [16] I.M. Lifshic, V.V. Sljuzov. ZhJeTF. 35(2), 479 (1958).
- [17] C. Wagner. Zs.Electrochem. B.65, M.7/8, 581 (1961).
- [18] R.D. Vengrenovich, B.V. Ivans'kij, A.V. Moskaljuk. FHHT. 10(1), 19 (2009).

I.S. Bylina

## Mechanisms of Structure and Thermoelectric Properties of Vapor-Phase Condensates Solid Solution $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ on Ceramics

*Department of Physics and Chemistry of Solid  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [vanjabylina@gmail.com](mailto:vanjabylina@gmail.com)*

Based on analysis of AFM-images, presents the results of complex research the mechanisms of nucleation and growth processes, surface topology and thermoelectric properties of vapor-phase condensates  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ , grown on polycrystalline ceramics at constant temperatures evaporation  $T_E = 970$  K and deposition  $T_S = 470$  K. Deposition time  $\tau = (15-75)$  s, and the percentage of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  was 1-5 mol.%. The dependence of structural characteristics (average size of nanocrystals, their rate of change in the lateral ( $D_c$ ,  $D_c/\tau$ ) and normal ( $h_c$ ,  $h_c/\tau$ ) directions to the substrate surface) and thermoelectric parameters (electrical conductivity ( $\sigma$ ), Hall concentration ( $n$ ) and mobility media ( $\mu$ ) thermo-EMF ( $S$ ) and thermoelectric power ( $S^2\sigma$ )) condensates  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  the conditions of their receipt.

**Keywords:** nanostructures, vapor-phase condensation, Lead telluride, solid solution, growth kinetics, thermoelectricity.