

УДК 621.315.592

**Никируй Л.І.** канд. фіз.-мат. наук, професор<sup>1</sup>,  
**Возняк О.М.** канд. фіз.-мат. наук<sup>1</sup>,  
**Яворський Я.С.** канд. фіз.-мат. наук<sup>1</sup>,  
**Шендеровський В.А.** доктор фіз.-мат. наук, професор<sup>2</sup>,  
**Дзумедзей Р.О.**<sup>1</sup>, **Костюк О.Б.**<sup>1</sup>,  
**Запухляк Р.І.** канд. фіз.-мат. наук, доцент<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна,  
<sup>2</sup>Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46, м. Київ, 02000, Україна

---

## ВПЛИВ ПОВЕДІНКИ НОСІЇВ ЗАРЯДУ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК *PbTe:Bi*

---

*Досліджено вплив технологічних факторів осадження тонких плівок методом відкритого випаровування у вакуумі на реалізацію процесів розсіювання носіїв заряду. Для плівок *PbTe:Bi*, осаджених на підкладки (0001) слюди-мусковіт та ситалу визначено внесок у транспортні явища механізмів розсіювання носіїв, пов'язаних із поверхнею (теорія Фукса і Зондгеймера) та із межами зерен (теорія Мейядеса та Шацкіса). Вибором типу матеріалу підкладки та температурних режимів осадження змінювали структуру поверхні плівки та, відповідно, термоелектричні параметри вихідного матеріалу. Зокрема, підбір експериментальних режимів дозволяє маніпулювати розмірами зерен та товщиною плівки. Скло-керамічні підкладки із ситалу сприяють отриманню суттєво менших розмірів зерен у порівнянні із використанням підкладок із слюди. Показано, що ефекти, пов'язані із розсіюванням на межах зерен є домінуючими для всіх плівок. Поверхневі ж ефекти стають суттєвими лише для достатньо тонких плівок, для яких товщина співмірна із довжиною вільного пробігу носіїв заряду. Бібл. 46, рис 3.*

**Ключові слова:** термоелектрика, тонкі плівки, поверхня, межі зерен, механізми розсіювання носіїв.

### Вступ

Термоелектричне перетворення енергії щорічно нарощує потенціал свого практичного застосування. Цьому сприяє цілий ряд чинників: можливість прямого перетворення тепла у електричну енергію без застосування рухомих механізмів, позитивний вплив на навколишнє середовище, надійність та точність в експлуатації [1, 2]. Так, перетворення тепла відпрацьованих газів в електричну енергію при згоранні різних видів палива, позитивно впливає на глобальне зменшення парникового ефекту [3 – 5]. Деколи саме термоелектрика дає можливість отримати електроенергію, коли немає інших доступних джерел, наприклад, ліній електропередач.

Якість кінцевих пристроїв – термоелектричних модулів, чи окремих термоелементів прийнято визначати через величину безрозмірної термоелектричної добротності  $ZT$ :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\chi} T, \quad (1)$$

де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності,  $T$  – абсолютна температура,  $Z$  – добротність термоелектричного матеріалу.

Значення  $ZT$  для більшості сучасних промислових термоелементів складає 0.4-0.7 [6] чи для найкращих знаходиться у межах 1.0 [7]. Для досліджень лабораторних матеріалів це значення є суттєво вищим: 1.1 для легованого  $SnTe$  [8, 9] 1.6-1.8 для  $PbTe_{1-x}Se_x$  [10], 1.7 для  $Mg_3Sb_2$  [11] чи 2.2 для  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  [12, 13].

Щодо кінцевих промислових пристроїв – термоелектричних генераторів, то значення їх ККД складає (4 – 6) % [6, 14]. Це достатньо високі значення, якщо враховувати практично безкоштовні джерела тепла для генерування термоелектричної енергії. Ці значення ККД забезпечують гідну економічну конкуренцію термоелектричних генеруючих пристроїв іншим джерелам альтернативної енергетики. З іншої сторони, термоелектричні пристрої характеризуються надійністю, тривалістю у експлуатації та здійснюють позитивний вплив на покращення екологічної ситуації.

Об'єктом, який заслуговує окремої уваги є тонкоплівкові термоелектричні пристрої [15 – 18]. Вони мають ряд особливостей. З однієї сторони, вони генерують у рази менше енергії за традиційні об'ємні макроскопічні пристрої. Але, з іншої сторони, тонкоплівкові мікрогенератори енергії є незамінними для застосування у мініатюрних пристроях, наприклад, для медицини чи електроніки. Також слід зазначити їх суттєво нижчу вартість та вищі технічні характеристики. Так, у [19] показано можливість досягнути значень  $ZT \sim 2.5$  для гетероструктур  $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$ ,  $PbSnSeTe/PbTe$  та  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  з квантовими крапками. Тонкі плівки викликають інтерес дослідників через різні свої особливості. З одного боку, це можливість суттєвого покращення певних властивостей, зокрема, і термоелектричних, через зниження розмірності [20 – 24]. З іншого боку, важливу роль відіграє саме мініатюризація кінцевих пристроїв. На основі тонких плівок можна створювати термоелектричні мікромодулі, які будуть мати практичне застосування для мініатюрних пристроїв, де звичайні термоелектричні модулі не можна помістити через свої габарити [25 – 27].

У даній роботі проаналізовано можливість застосування тонких плівок  $PbTe$ , легованих вісмутом для термоелектричного перетворення. З цією метою виконано дослідження термоелектричних властивостей тонких плівок  $PbTe:Bi$ , осаджених на підкладки із слюди та ситалу.

## Експеримент

Леговані плівки  $PbTe:Bi$  отримували осадженням з парової фази методом відкритого випаровування у вакуумі. У якості матеріалів підкладки вибирали на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Для плівок на підкладках із слюди були застосовані наступні технологічні режими: температура випарника під час осадження складала  $T_B = 970$  К, а температуру підкладок варіювали  $T_H = (420-470)$  К. Товщину плівок у межах (0.08-1.2) мкм задавали часом осадження в інтервалі (5-45) хв та визначали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4 та профілографа Dektak ХТ з використанням методів цифрової обробки зображень. При осадженні плівок на підкладки із ситалу, температура випарника змінювалася в інтервалі  $T_B = (920 - 1020)$  К, температура підкладок складала  $T_H = (420 - 520)$  К, а час осадження вибирався від  $\tau = 3$  с до 120 с. Наявність спеціально розробленої пічки із п'яти нагрівників підкладки дозволяла отримати плівки різної товщини в одному технологічному процесі.

На вимірювальному зразку було нанесено чотири холлівські і два струмові контакти. Електричні параметри вимірювали у постійних електричному та магнітному полях. Магнітне поле напрямлене перпендикулярно до поверхні плівки при індукції 2 Тл. В якості омичних контактів використовували плівки срібла. Струм через зразок складав  $\sim 3$  мА.

Структуру плівок досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA). Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11. Обробку результатів АСМ-досліджень здійснено у програмі Gwyddion (топология поверхні, розміри нанокристалів, тощо). АСМ зображення поверхні отриманих плівок показано на рис. 1, технологічні режими осадження плівок PbTe:Bi на підкладках слюди-мусковіт наведено у таблиці 1. Розміри зерен на поверхні кристалітів визначали через обробку зображень, отриманих на мікроскопі-твердомірі Nexus 412 А за допомогою спеціалізованого спеціалізованого програмного пакету HardworX компанії INNOVATEST.

Таблиця 1

*Технологічні фактори осадження тонких плівок PbTe:Bi на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та їх морфологічна характеристики.*

№ зразка	Матеріал підкладки	Температура випарника $T_v$ , К	Температура підкладки $T_o$ , К	Час наплення $\tau$ , с	Товщина $d$ , нм	Середнє значення висоти $h_c$ , нм	Середня шорсткість $R$ , нм
2 м	слюда	970	470	300	320	16	1.8
4 м	слюда	970	470	900	670	47	2.2
7 м	слюда	970	420	900	1080	35	1.2
4 с	ситал	970	420	15	108	14	1.3
5 с	ситал	970	420	60	540	9	0.6
14 с	ситал	970	470	60	890	53	3.2

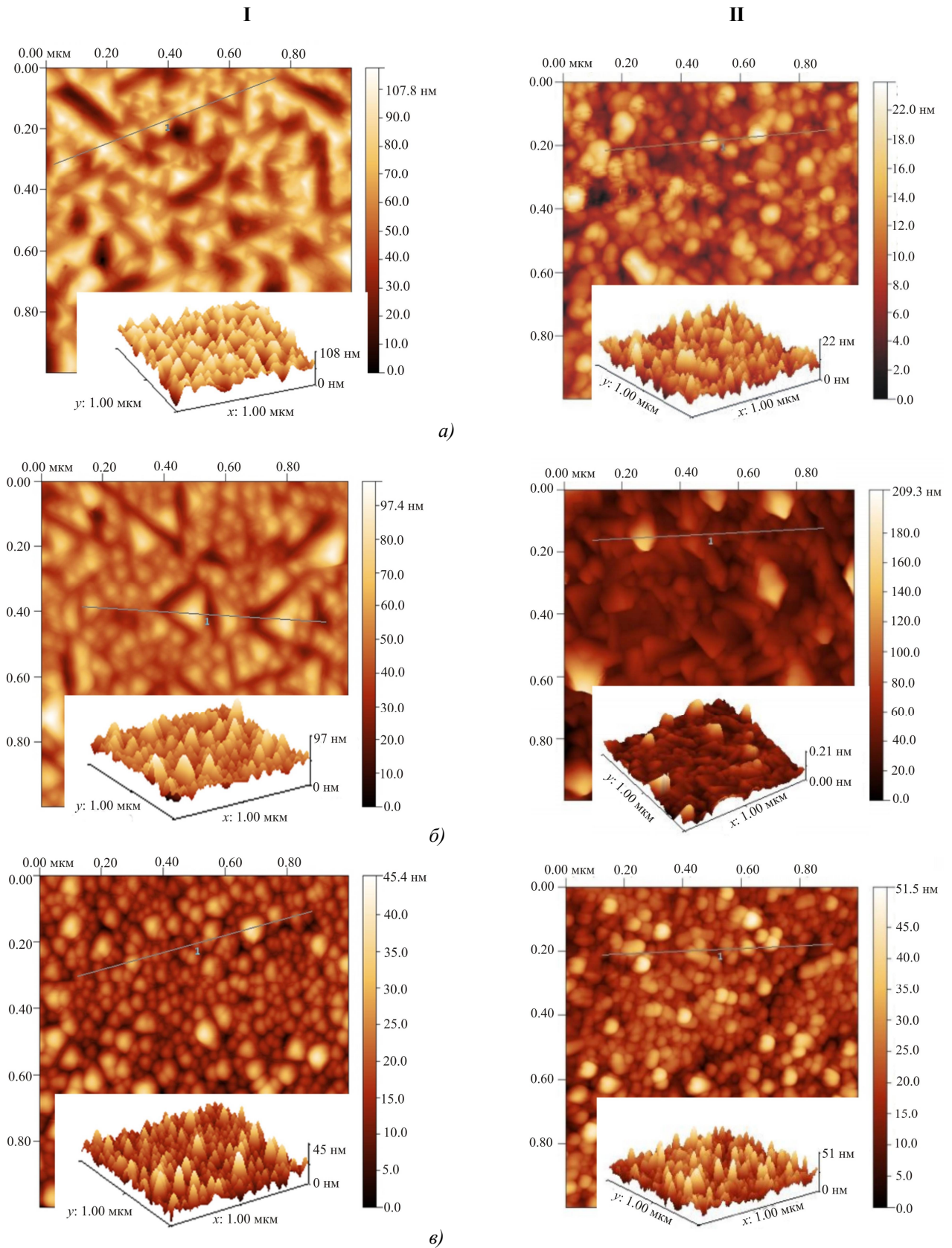


Рис. 1. 2D і 3D АСМ-зображення конденсатів РbТе:Ві, отриманих на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт (I) та ситалу (II) за різних технологічних факторів: а)  $T_S = 420\text{ K}$ ,  $T_E = 970\text{ K}$ ,  $\tau = 900\text{ c}$  (I),  $\tau = 60\text{ c}$  (II); б)  $T_S = 470\text{ K}$ ,  $T_E = 970\text{ K}$ ,  $\tau = 900\text{ c}$  (I),  $\tau = 60\text{ c}$  (II); в)  $T_S = 470\text{ K}$ ,  $T_E = 970\text{ K}$ ,  $\tau = 300\text{ c}$  (I),  $\tau = 15\text{ c}$  (II).

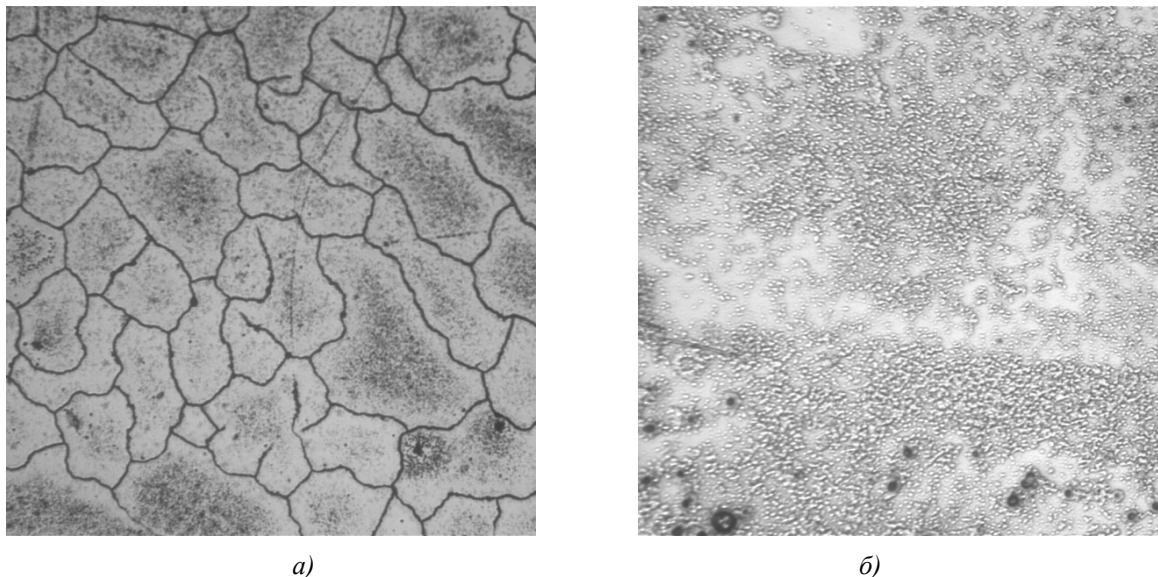


Рис. 2. Зображення поверхні плівок PbTe:Bi, осаджених на підкладки із слюди (а, зразок 4 м, табл. 1) та ситалу (б, зразок 14 с, табл. 1). Зображення поверхні отримано при 400-кратному збільшенні за допомогою оптичного мікроскопу-твердоміра Nexus 412 A (INNOVATEST).

## Теорія

Для оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу необхідно коректно описати динаміку електронної та фононної підсистем матеріалу. Щодо об'ємних матеріалів, то ці питання для них досить добре описані, наприклад, в оглядах [28 – 32]. Часто з достатньо високою точністю можна обмежитися врахуванням розсіювання на акустичних фонах. Деколи певну роль може відігравати взаємодія носіїв заряду із оптичними фонами чи вакансіями, особливо, коли суттєвими є непружні ефекти електрон-фононної взаємодії чи розглядається сильно вироджений матеріал.

Якщо ж розглядати плівки, то для них потрібно розглядати додаткові механізми, які визначають розсіювання носіїв заряду. Зокрема, це вплив поверхні та меж зерен.

Врахування поверхневого розсіювання, а також ефектів, пов'язаних із розмірами може суттєво впливати на кінцеві властивості матеріалу [33]. Перші пояснення цих ефектів на прикладі металевих плівок було надано у роботах Фукса і Зондгеймера [34, 35]. Як показано у них, вплив поверхні та інтерфейсів визначається відповідним непружними розсіюваннями носіїв. Довжина ж вільного пробігу носіїв статистично рівномірно розподілена по об'ємі матеріалу. Тому вважається, що саме поверхня відіграє домінуючу роль у такому розподілі значень довжини вільного пробігу. Відповідно до цієї моделі, питомий опір визначається співвідношенням:

$$\frac{\rho_0}{\rho_{FS}} = \frac{k}{\Phi_p(k)} \quad (2)$$

де

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

Тут  $\rho_{FS}$  – питомий опір, обумовлений впливом поверхні плівки,  $\rho_0$  – значення опору для об’ємного матеріалу,  $k = t/\lambda_0$  – це співвідношення, у якому  $\lambda_0$  є довжиною вільного пробігу в об’ємному матеріалі,  $p$  – частка пружно розсіяних електронів поверхнею плівки. Якщо  $p = 0$ , отримуємо максимальне значення для  $p$ , яке повністю відповідає розсіюванню на поверхні. За умови, що  $p = 1$  маємо дзеркальні поверхні, що вказує на домінування розсіювання об’ємом та нехтуванням впливом поверхні.

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

$$\frac{\mu}{\mu_{об'ємні}} = 1 - \frac{3\lambda}{8D}(1-p), \quad (4)$$

де  $\lambda$  – довжина вільного пробігу,  $D$  – товщина плівки,  $p$  – коефіцієнт відбивання від поверхні.

Мейядес та Шацкіс розвинули теорію Фуксі і Зондгеймера для випадку врахування розсіювання носіїв на межах зерен [36]. Основним параметром при цьому вважався розмір зерна  $D$ :

$$\frac{\rho_0}{\rho_{MS}} = \left[ 1 - \frac{2}{3}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

Тут  $\alpha = \lambda D(R/1-R)$ ,  $\lambda$  – 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 [36]:

$$\frac{\mu}{\mu_{об'ємні}} = \frac{1}{1 + 1.34(R/R-1)\lambda/d_{зерен}}, \quad (6)$$

де  $d_{зерен}$  – середній розмір зерен.

У [37] для тонких плівок запропоновано певну комбіновану модель. Значення коефіцієнтів  $p$  і  $R$  при цьому бралися із експериментальних результатів. Відповідно, сумарний опір визначався:

$$\rho_{sum} = \rho_{FS} + \rho_{MS} - \rho_0. \quad (7)$$

Для найкращого узгодження із експериментальними даними вибиралися відповідні комбінації значень  $p$  та  $R$  [38].

## Результати та обговорення

Аналіз АСМ зображень виконано із міркувань визначення впливу температури поверхні, часу осадження та матеріалу підкладки на поверхню отриманих конденсатів. Таким чином можна отримати інформацію про механізми зародження і росту отриманих тонких плівок. Теоретичні основи пояснення цих процесів досить повно сформовані у роботах [39, 40].

Як видно із рис. 1, незалежно від умов осадження та матеріалу підкладки, для тонких плівок PbTe:Bi характерним є утворення і зростання окремих структур пірамідальної форми.

Утворення тривимірних окремих зародків вказує на реалізацію механізму росту Фольмера-Вебера. Однак, спостерігаються певні відмінності, залежно від вибору матеріалу підкладки. Так, чітко видно, що на кристалічних підкладках із слюди ростуть пірамідальні наноутворення правильної огранки із трикутною основою. На полікристалічних підкладках із ситалу не спостерігається утворення об'єктів чіткої групи симетрії. Але в обох випадках можна стверджувати про певну рівномірність у розподіленні наноб'єктів по поверхні плівки, для яких як нормальні, так і латеральні розміри перевищують довжину вільного пробігу носіїв заряду і складають (50-200) нанометрів.

Ще одна закономірність, яку можна спостерігати полягає у тому, що при осадженні досліджуваного матеріалу на монокристалічні підкладки більш суттєвим фактором, який формує геометрію поверхневих наноструктур, є час осадження. Зміна температури підкладки незначно змінює їх середню висоту, у той час як зміна часу осадження (зменшення) спричинює утворення у рази менших наноутворень у латеральному напрямку. Щодо зміни підкладки на ситал, то можна побачити, що на розміри пірамідальних структур впливають і зміна часу осадження, і зміна температури підкладки. Але більш визначальним у їх геометрії є все ж таки вибір температури підкладки. Так, незначна зміна температури може спричинити збільшення розмірів наноутворень майже у 10 разів. Тому у випадку осадження на підкладки із ситалу можна однозначно твердити про реалізацію механізму Фольмера – Вебера. Щодо монокристалічних підкладок із слюди, то швидкість росту дещо повільніша, хоча час осадження для них був значно більшим. А виходячи із того, що монокристалічні підкладки є більш структурно досконалішими, можна припустити, що у цьому випадку більш очевидним може бути реалізація росту за механізмом Странскі-Крастанова, коли спершу реалізується пошаровий ріст, а тоді утворюються тривимірні острівці на поверхні.

З іншої сторони, для обох матеріалів підкладок спостерігається логарифмічний нормальний розподіл за висотами поверхневих наноструктур, який підтверджується даними АСМ та описано у [41]. Це свідчить про досконалість осадженого матеріалу у межах зерен. Тому при розгляді термоелектричних параметрів суттєвішими є ефекти, які реалізуються в об'ємних матеріалах та специфічні ефекти, пов'язані із впливом поверхні.

Як показано у [42], перехід від об'ємних матеріалів до плівкових суттєво понижує значення коефіцієнта теплопровідності. Згідно (1) це призводить до суттєвого зростання термоелектричної добротності.

Механізми розсіювання для об'ємних матеріалів, які визначають термоелектричні параметри, детально вивчалися авторами, наприклад, у [31]. Тому у даній публікації виконано оцінку ефектів, пов'язаних із поверхнею у загальне розсіювання носіїв заряду. Зокрема, виконано оцінку впливу поверхні згідно виразу (4) та впливу меж зерен згідно виразу (6). Аналіз виконано для тонких плівок, осаджених на різних підкладках, оскільки різна структура підкладки може сприяти реалізації різних механізмів розсіювання.

Щодо розрахункових значень, то слід звернути особливу увагу на значення довжини вільного пробігу носіїв. У різних роботах наводилися різні значення, які були, однак, приблизно одного порядку. Зокрема, отримано значення  $\lambda$ , яке складало 40 нм [43], 10 нм [44], чи інтервал від 10 нм до 100 нм [45]. Перші два значення є розрахунковими, отримані із перших принципів. Наші розрахунки, згідно методики [46] продемонстрували значення 72 нм, що добре узгоджується із результатами вище наведених досліджень.

Розміри зерен визначали за допомогою оптичного мікроскопа-твердоміра Nexus 412 A (INNOVATEST).

Технологічні режими та характеристики осаджених плівок наведено у табл. 2-3.

*Таблиця 2*

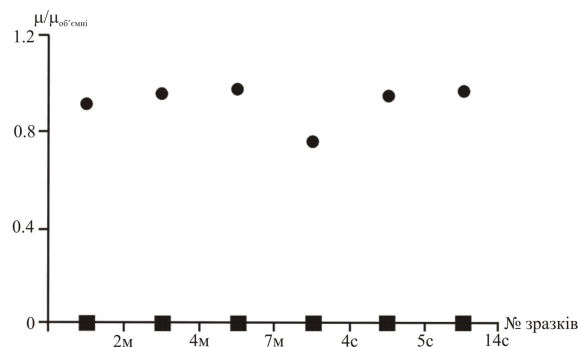
*Технологічні параметри осадження тонких плівок РbТе:Ві, отриманих на підкладках із слюди-мусковіт (зразки 2м, 4м, 7м) та ситалу (зразки 4с, 5с, 14с).*

№ зразка	Матеріал підкладки	Температура випарника $T_v$ , К	Температура підкладки $T_0$ , К	Час наплення $\tau$ , с	Товщина $d$ , нм	Розміри зерен, мкм	Середнє значення висоти $h_c$ , нм	Середня шорсткість $R$ , нм
2м	слюда	970	470	300	320	60	16	1.8
4м	слюда	970	470	900	670	80	47	2.2
7м	слюда	970	420	900	1080	65	35	1.2
4с	ситал	970	420	15	108	0.4	14	1.3
5с	ситал	970	420	60	540	0.8	9	0.6
14с	ситал	970	470	60	890	3	53	3.2

*Таблиця 3*

*Експериментальні значення коефіцієнтів питомої електропровідності  $\sigma$ , Холла  $R_H$ , концентрації носіїв  $n$  ( $p$ ) та рухливості носіїв заряду  $\mu$  тонких плівок РbТе:Ві, отриманих на підкладках із слюди-мусковіт (зразки 2м, 4м, 7м) та ситалу (зразки 4с, 5с, 14с).*

№ зразка	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$R_H$ , см <sup>3</sup> /Кл	$n$ ( $p$ ), см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /Вс
2м	627	-0.039	$-1.6 \cdot 10^{20}$	24.2
4м	480	-0.030	$-2.1 \cdot 10^{20}$	14.4
7м	44.0	-0.101	$-6.2 \cdot 10^{20}$	4.4
4с	6.60	3.49	$8.3 \cdot 10^{19}$	23
5с	74.5	0.27	$8.3 \cdot 10^{19}$	20
14с	384	0.13	$8.3 \cdot 10^{19}$	51



*Рис. 3. Відношення  $\mu/\mu_{об'ємні}$ , отримане при врахуванні впливу поверхні (кружечки) та міжзеренних меж (квадрати).*



Оцінка впливу розсіювання носіїв заряду на поверхні та міжзеренних межах продемонстрована на рис. 3. Близькість співвідношення  $\mu/\mu_{об'ємні}$  до одиниці свідчить, що сумарна рухливість, яка отримується із врахуванням правила Маттісена, визначається, в основному, механізмами розсіювання, притаманними об'ємним матеріалам (розсіювання на фонах чи вакансіях). Чим більше відхилення від одиниці, тим більший вплив поверхневих ефектів. Як видно із рис. 3, врахування саме впливу поверхні  $\mu_{FS}$  (теорія Фукса та Зондгеймера) є суттєвим для зразка 4 с. Це добре пояснюється, якщо проаналізувати товщини всіх досліджуваних плівок. Саме для цього зразка товщина є найменшою і складає 108 нм (табл. 2).

Якщо ж розглянути вплив міжзеренних меж, то для всіх плівок цей ефект буде домінуючим (крива 2 – рис. 3) та визначатиметься через рухливість  $\mu_{MS}$  (теорія Мейядеса та Шацкіса).

Вплив товщини плівки  $D$  добре узгоджується із експериментальними даними та застосуванню комбінованої моделі ( $\mu_{FS} + \mu_{MS}$ ) для кількісної оцінки вкладів поверхні та меж зерна до значень рухливості та коефіцієнта питомої електропровідності. Добре узгодження розрахунку та експериментальних даних відбувається при умові, якщо коефіцієнти відбивання  $p$  і  $R$  змінюються з товщиною. Це може мати місце, коли основний внесок у вимірювані величини спричинює врахування меж зерен. Тобто, можна припустити, що при збільшенні товщини плівки на перших етапах ключову роль відіграє процеси росту плівки, які відповідають за формування меж зерен та спричинюють високі значення провідності (плівки на слюді 2 м, 4 м, табл. 2). Ці результати добре узгоджуються з даними [38], де автори аналізують кореляції між товщиною та розмірами поверхневих утворень з часом росту.

## Висновки

Визначено роль ефектів, пов'язаних із поверхнею при аналізі механізмів розсіювання носіїв заряду та, відповідно, їх вплив на термоелектричні властивості тонких плівок. Встановлено домінуючий вплив розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах (теорія Мейядеса та Шацкіса), незалежно від розмірів зерен. Вплив поверхні, який описано теорією Фукса й Зондгеймера стає суттєвим при зменшенні товщини плівок. Зокрема, для PbTe:Bi поверхня плівки суттєво впливає на транспортні явища для товщин  $\sim 100$  нм, тобто для тонких плівок, товщини яких мають порядок, сумірний із довжиною вільного пробігу. Отримані результати дозволяють задавати технологічні режими для оптимізації параметрів матеріалу з метою отримання максимальних значень термоелектричної добротності.

## Література

1. Anatyshuk L. I. Current status and some prospects of thermoelectricity. Journal of Thermoelectricity, 2, 2007, 7.
2. Rowe D. M. Thermoelectrics handbook: macro to nano. CRC press, 2005.
3. Bell L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. Science, 321(5895), 2008, 1457-1461.
4. Mamur H., Ahiska R. A review: Thermoelectric generators in renewable energy. International Journal of Renewable Energy Research (IJRER), 4(1), 2014, 128-136.
5. Anatyshuk L. I., Rozver Y. Y., Misawa K., & Suzuki N. Thermal generators for waste heat utilization. In Thermoelectrics, 1997. Proceedings ICT'97. XVI International Conference on (pp. 586-587). IEEE (1997, August).

6. LeBlanc S., Yee S. K., Scullin M. L., Dames C., & Goodson K. E. Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 2014, 313-327.
7. Snyder G. J. and Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 7, 2008, 105-114.
8. Zhang Q., Liao B., Lan Y., Lukas K., Liu W., Esfarjani K., ... & Ren Z. High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(33), 2013, 13261-13266.
9. Ren Z., Zhang Q., & Chen G. U.S. Patent No. 9,905,744. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2018.
10. Pei Y. Z., Shi X. Y., LaLonde A., Wang H., Chen L. D. and Snyder G. J. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature* 473, 2011, 66-69.
11. Mao J., Shuai J., Song S., Wu Y., Dally R., Zhou J., ... & Wilson S. Manipulation of ionized impurity scattering for achieving high thermoelectric performance in n-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-based materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 201711725.
12. Horichok I., Ahiska R., Freik D., Nykyruy L., Mudry S., Matkivskiy O., & Semko T. Phase Content and Thermoelectric Properties of Optimized Thermoelectric Structures Based on the Ag-Pb-Sb-Te System. *Journal of Electronic Materials*, 45(3), 2016, 1576-1583.
13. Haluschak M.O., Mudryi S.I., Lopyanko M.A., et al. Phase composition and thermoelectric properties of materials in Pb-Ag-Te system. *Journal of Thermoelectricity*, 3, 2016, 34-39.
14. Шостаковский П. Термоэлектрические генераторы промышленного применения. *Современная электроника*, (1), 2016, 2-5.
15. Dashevsky Z., Kreizman R., & Dariel M. P. Physical properties and inversion of conductivity type in nanocrystalline PbTe films. *Journal of applied physics*, 98(9), 2005, 094309.
16. Фреїк Д. М., Чобанюк В. М., & Никируй Л. І. Напівпровідникові тонкі плівки—сучасний стан (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(3), 2006, 405-417.
17. Bulman G., Barletta P., Lewis J., Baldasaro N., Manno M., Bar-Cohen A., & Yang B. Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature communications*, 7, 2016, 10302.
18. Baumgart H., Chen X., Lin P., & Zhang K. Review of Recent Progress in Nanoscaled Thermoelectric Thin Films. In *Meeting Abstracts (No. 27, pp. 1166-1166)*. The Electrochemical Society (2017, September).
19. Böttner H., Chen G., & Venkatasubramanian R. Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications. *MRS bulletin*, 31(3), 2006, 211-217.
20. Hicks L. D., & Dresselhaus M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19), 1993, 12727.
21. Lan Y., Minnich A. J., Chen G., & Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure of merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 20(3), 2010, 357-376.
22. Anatyshuk L. I., & Luste O. J. Physical principles of microminiaturization in thermoelectricity. In *Thermoelectrics, 1996., Fifteenth International Conference on (pp. 279-287)*. IEEE (1996, March).
23. Alam H., & Ramakrishna S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano energy*, 2(2), 2013, 190-212.
24. Ding D., Wang D., Zhao M., Lv J., Jiang H., Lu C., & Tang Z. Interface Engineering in Solution Processed Nanocrystal Thin Films for Improved Thermoelectric Performance. *Advanced Materials*, 29(1), 2017, 1603444.

25. Venkatasubramanian R., Silvola E., Colpitts T., & O'quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. In *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 120-125) (2011); Moorthy, S. B. K. (Ed.). *Thin film structures in energy applications*. Springer (2015).
26. Moskalyk I. A. Про використання термоелектричних приладів у кріохірургії. *Фізика і хімія твердого тіла*, 16(4), 2015, 742-746.
27. Bulman G., Barletta P., Lewis J., Baldasaro N., Manno M., Bar-Cohen A., & Yang B. Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature communications*, 7, 2016, 10302.
28. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца, *ФТП*, 31, 1997, 217–220.
29. Bilc D. I., Mahanti S. D., and Kanatzidis M. G. Electronic transport properties of PbTe and AgPb m SbTe 2+ m systems, *Physical Review B* 74, 12, 2006, 125202.
30. Ahmad Salameh, and Mahanti S. D. Energy and temperature dependence of relaxation time and Wiedemann-Franz law on PbTe, *Physical Review B* 81, 16, 2010, 165203.
31. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Рувінський М.А., Шперун В.М. and Нижникевич В.В. Розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю n-типу. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(4), 2001, 681-685.
32. HoSung Lee. A theoretical model of thermoelectric transport properties for electrons and phonons, *Journal of Electronic Materials* 45, 2, 2016, 1115-1141.
33. Панченко О. А., & Сологуб С. В. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*, 4(1), 2003, 7-42.
34. Fuchs K., The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34, 1938, 100.
35. Sondheimer E. H., The mean free path of electrons in metals, *Adv. Phys.* 1, 1952, 1.
36. Mayadas A. F. and Shatzkes M., Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces, *Phys. Rev. B*, 1, 1970, 1382.
37. Durkan C., Welland M.E., Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires, *Phys. Rev.*, B 61, 2000, 14215.
38. Camacho J.M., Oliva A.I., Surface and grain boundary contributions in the electrical resistivity of metallic nanofilms, *Thin Solid Films* 515(4), pp. 2006, 1881-1885.
39. Венгреневич Р. Д., Іванський Б. В., & Москалюк А. В. До теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера, *Фізика і хімія твердого тіла*, 10(1), 2009, 19-23.
40. Ivanskii B. V., Vengrenovich R. D., Kryvetskyi V. I., & Kushnir Y. M. Ostwald Ripening of the InAsSbP/InAs (100) Quantum Dots in the Framework of the Modified LSW Theory, *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 9(2), 2017, 2025-1.
41. Saliy Y., Ruvinskiy M. and Nykyruy L. Statistics of nano-objects characteristics on the surface of PbTe: Bi condensate deposited on ceramic, *Modern Physics Letters B*, 31(03), 2017, 1750023.
42. Nykyruy L.I., Ruvinskiy M.A., Ivakin E.V., Kostyuk O.B., Horichok I.V., Kisialiou I.G., Yavorskyu Y.S., Hrubyak A.B. Low-Dimensional Systems on the Base of PbSnAgTe Compounds for Thermoelectric Application, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2018 (in print); doi: 10.1016/j.physe.2018.10.020.
43. Song Q., Liu T.H., Zhou J., Ding Z. and Chen G. Ab initio study of electron mean free paths and thermoelectric properties of lead telluride, *Materials Today Physics*, 2, 2017, 69-77.
44. Peng-Xian L. and Ling-Bo Q. Electronic structure, lattice dynamics and thermoelectric properties

- of  $PbTe$  from first-principles calculation, Chinese Physics Letters, 30(1), 2013, 017101.
45. Liu T.H., Zhou J., Li M., Ding Z., Song Q., Liao B., Fu L. and Chen G. Electron mean-free-path filtering in Dirac material for improved thermoelectric performance, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 201715477.
46. Рувінський М.А., Костюк О.Б., Дзундза Б.С. Класичні розмірні ефекти в плівках  $n-PbTe$ , Фізика і хімія твердого тіла, 16(4), 2015, 661-666.

Надійшла до редакції 12.06.2018

**Никируй Л.І.** канд. физ.-мат. наук, професор<sup>1</sup>,  
**Возняк О.М.** канд. физ.-мат. наук<sup>1</sup>,  
**Яворський Я.С.** канд. физ.-мат. наук<sup>1</sup>,  
**Шендеровський В.А.** доктор физ.-мат. наук, професор<sup>2</sup>,  
**Дзумедзей Р.О.**<sup>1</sup>, **Костюк О.Б.**<sup>1</sup>,  
**Запухляк Р.И.** канд. физ.-мат. наук, доцент<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
ул. Шевченка, 57, г. Івано-Франківськ, 76018, Україна,

<sup>2</sup>Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46,  
г. Київ, 02000, Україна

## **ВЛИЯНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $PbTe:Bi$**

*Исследовано влияние технологических факторов осаждения тонких пленок методом открытого испарения в вакууме на реализацию процессов рассеяния носителей заряда. Для пленок  $PbTe:Bi$ , осажденных на подложки (0001) слюды-мусковит и ситалла определен взнос в транспортные явления механизмов рассеяния носителей, связанных с поверхностью (теория Фукса и Зондгеймера) и с границами зерен (теория Мейядеса и Шацкиса). Выбором типа материала подложки и температурных режимов осаждения изменяли структуру поверхности пленки и, соответственно, значения термоэлектрических параметров исходного материала. В частности, подбор экспериментальных режимов позволяет манипулировать размерами зерен и толщиной пленки. Стеклокерамические подложки из ситалла способствуют получению существенно меньших размеров зерен исходных пленок в сравнении с использованием подложек из слюды. Показано, что эффекты, связанные с рассеянием на границах зерен, являются доминирующими для всех пленок. Поверхностные же эффекты становятся существенными только для достаточно тонких пленок, толщина которых соразмерна с длиной свободного пробега носителей заряда. Библ. 46, рис. 3.*

**Ключевые слова:** термоэлектричество, тонкие пленки, поверхность, границы зерен, рассеяние носителей заряда.

**L.I. Nykyruy Ph.D. Proffesor<sup>1</sup>, O.M. Voznyak Ph.D. Proffesor<sup>1</sup>,  
Y.S. Yavorskiy Ph.D<sup>1</sup>, V.A. Shenderovskiy Dr.Sci., Profesor<sup>2</sup>,  
R.O. Dzumedzey<sup>1</sup>, O.B. Kostyuk<sup>1</sup>, R.I. Zapukhlyak Ph.D.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko  
Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,

<sup>2</sup>Institute of Physics NAS of Ukraine, 46, Nauky Av., Kyiv, 02000, Ukraine

## **INFLUENCE OF THE BEHAVIOR OF CHARGE CARRIERS ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF PbTe:Bi**

*The influence of technological factors of thin film deposition by the method of open evaporation in vacuum on the realization of charge carrier scattering processes is investigated. The contribution to the transport phenomena of carrier scattering for PbTe:Bi films deposited on the muscovite mica and glass ceramic (sitall) (0001) substrates are determined. In particular, the surface-bound carriers (Fuchs and Sondheimer theory) and grain boundaries (Meijdes and Shatskis theory) are analyzed. The choice of the type of substrate material and the temperature modes of the deposition changed the structure of the film surface and, accordingly, the values of thermoelectric parameters of the initial material. In particular, the selection of experimental modes allows manipulating the grain size and the thickness of the film. Glass ceramic (sitall) substrates contribute to a significantly smaller grain size compared with the use of mica substrates. It is shown that the effects of grain boundaries scattering are dominant for all films. The surface effects are only significant for sufficiently thin films the thickness of which is commensurate with the mean free path of charge carriers. Bibl. 46, Fig 3.*

**Key words:** thermoelectricity, thin films, surface, grain boundaries, charge carrier scattering.

### **References**

1. Anatyshuk L. I. (2007). Current status and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7.
2. Rowe D. M. (2005). *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press.
3. Bell L. E. (2008). Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321(5895), 1457-1461.
4. Mamur H., Ahiska R. (2014). A review: Thermoelectric generators in renewable energy. *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, 4(1), 128-136.
5. Anatyshuk L. I., Rozver Y. Y., Misawa K., & Suzuki N. (1997). Thermal generators for waste heat utilization. *Proceedings of XVI International Conference on Thermoelectrics (Dresden, Germany, August 1997)* (pp. 586-587).
6. LeBlanc S., Yee S. K., Scullin M. L., Dames C., & Goodson K. E. (2014). Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 313-327.
7. Snyder G. J. and Toberer E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 7, 105-114.
8. Zhang Q., Liao B., Lan Y., Lukas K., Liu W., Esfarjani K., ... & Ren Z. (2013). High thermoelectric

- performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(33), 13261-13266.
9. Ren Z., Zhang Q., & Chen G. U.S. Patent No. 9,905,744. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2018.
  10. Pei Y. Z., Shi X. Y., LaLonde A., Wang H., Chen L. D. and Snyder G. J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473, 66-69.
  11. Mao J., Shuai J., Song S., Wu Y., Dally R., Zhou J., ... & Wilson S. (2017). Manipulation of ionized impurity scattering for achieving high thermoelectric performance in n-type Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>-based materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 201711725.
  12. Horichok I., Ahiska R., Freik D., Nykyruy L., Mudry S., Matkivskiy O., & Semko T. (2016). Phase content and thermoelectric properties of optimized thermoelectric structures based on the Ag-Pb-Sb-Te system. *J. Electronic Materials*, 45(3), 1576-1583.
  13. Haluschak M.O., Mudryi S.I., Lopyanko M.A., et al. (2016). Phase composition and thermoelectric properties of materials in Pb-Ag-Te system. *J. Thermoelectricity*, 3, 34-39.
  14. Shostakovski P. (2016). The manufactured thermoelectric generators. *Modern Electronics*, 1, 2-5.
  15. Dashevsky Z., Kreizman R., & Dariel M. P. (2005). Physical properties and inversion of conductivity type in nanocrystalline PbTe films. *J. Applied Physics*, 98(9), 094309.
  16. Freik D.M., Chobanyuk V.M., Nykyruy L.I. (2006). Semiconductors thin films – modern state (the review). *Physics and Chemistry of Solid State*, 7(3), 405-417.
  17. Bulman G, Barletta P., Lewis J., Baldasaro N., Manno M., Bar-Cohen A., & Yang B. (2016). Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature Communications*, 7, 10302.
  18. Baumgart H., Chen X., Lin P., & Zhang K. (2017). Review of recent progress in nanoscaled thermoelectric thin films. *The Electrochemical Society Meeting Abstracts* (2017, September) (No. 27, pp. 1166-1166).
  19. Böttner H., Chen G., & Venkatasubramanian R. (2006). Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications. *MRS Bulletin*, 31(3), 211-217.
  20. Hicks L. D., & Dresselhaus M. S. (1993). Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19), 12727.
  21. Lan Y., Minnich A. J., Chen G., & Ren Z. (2010). Enhancement of thermoelectric figure of merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 20(3), 357-376.
  22. Anatyshuk L. I. & Luste O. J. (1996). Physical principles of microminiaturization in thermoelectricity. *Proc Fifteenth International Conference on Thermoelectrics* (Pasadena, USA, 1996, March) (pp. 279-287).
  23. Alam H., & Ramakrishna S. (2013). A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, 2(2), 190-212.
  24. Ding D., Wang D., Zhao M., Lv J., Jiang H., Lu C., & Tang Z. (2017). Interface engineering in solution of processed nanocrystal thin films for improved thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 29(1), 1603444.
  25. Venkatasubramanian R., Silvola E., Colpitts T., & O'quinn B. (2011). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. In *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 120-125) (2011); Moorthy, S. B. K. (Ed.). *Thin film structures in energy applications*. Springer, 2015.
  26. Moskalyk I. A. (2015). About the use of thermoelectric devices in cryosurgery. *Physics and Chemistry of Solid State*, 16(4), 742-746. Bulman G, Barletta P., Lewis J., Baldasaro N., Manno M., Bar-Cohen A., & Yang B. (2016).

27. Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature Communications*, 7, 10302.
28. Zayachuk D.M. (1997). On the question of the dominant scattering mechanisms in lead telluride. *Semiconductors*, 31, 217–220.
29. Bile D. I., Mahanti S. D., and Kanatzidis M. G. (2006). Electronic transport properties of PbTe and AgPb m SbTe 2+ m systems. *Physical Review B* 74, 12, 125202.
30. Ahmad Salameh, and Mahanti S. D. (2010). Energy and temperature dependence of relaxation time and Wiedemann-Franz law on PbTe. *Physical Review B* 81, 16, 165203.
31. Freik D.M., Nykyruy L.I., Ruvinskiy M.A., Shperun V.M. and Nyzhnykevych V.V. (2001). Scattering of current carriers in n-type lead chalcogenides crystals. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2(4), 681-685.
32. Lee HoSung. (2016). A theoretical model of thermoelectric transport properties for electrons and phonons. *J. Electronic Materials* 45, 2, 1115-1141.
33. Panchenko O.A., Sologub S.V. (2003). Dimensional phenomena and surface scattering of current carriers in metals (review). *Physics and Chemistry of Solid State*, 4(1), 7-42.
34. Fuchs K. (1938). The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34, 100.
35. Sondheimer E. H. (1952). The mean free path of electrons in metals. *Adv. Phys.* 1, 1.
36. Mayadas A. F. and Shatzkes M. (1970). Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Phys. Rev. B*, 1, 1382.
37. Durkan C., Welland M.E. (2000). Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires. *Phys. Rev. B*, 61, 14215.
38. Camacho J.M., Oliva A.I. (2006). Surface and grain boundary contributions in the electrical resistivity of metallic nanofilms. *Thin Solid Films* 515(4), 1881-1885.
39. Vengrenovych R.D., Ivanskyy B.V., Moskalyuk A.V. (2009). The theory of Lifshitz-Slyozov-Wagner. *Physics and Chemistry of Solid State*, 10(1), 19-23.
40. Ivanskii B. V., Vengrenovich R. D., Kryvetskyi V. I., & Kushnir Y. M. (2017). Ostwald ripening of the InAsSbP/InAs (100) quantum dots in the framework of the modified LSW theory. *J. Nano-and Electronic Physics*, 9(2), 2025-1.
41. Saliy Y., Ruvinskiy M. and Nykyruy L. (2017). Statistics of nano-objects characteristics on the surface of PbTe: Bi condensate deposited on ceramic. *Modern Physics Letters B*, 31(03), 1750023.
42. Nykyruy L.I., Ruvinskiy M.A., Ivakin E.V., Kostyuk O.B., Horichok I.V., Kisialiou I.G., Yavorskyy Y.S., Hrubbyak A.B. (2018). Low-dimensional systems on the base of PbSnAgTe compounds for thermoelectric application. *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures* (in print); doi: 10.1016/j.physe.2018.10.020.
43. Song Q., Liu T.H., Zhou J., Ding Z. and Chen G. (2017). Ab initio study of electron mean free paths and thermoelectric properties of lead telluride. *Materials Today Physics*, 2, 69-77.
44. Peng-Xian L. and Ling-Bo Q. (2013). Electronic structure, lattice dynamics and thermoelectric properties of PbTe from first-principles calculation. *Chinese Physics Letters*, 30(1), 017101.
45. Liu T.H., Zhou J., Li M., Ding Z., Song Q., Liao B., Fu L. and Chen G. (2018). Electron mean-free-path filtering in Dirac material for improved thermoelectric performance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201715477.
46. Ruvinskii M.A., Kostyuk O.B. and Dzundza B.S. (2015). Classic size effects in n-PbTe films. *Physics and Chemistry of Solid State*, 16(4), 661-666.
47. *Physics and Chemistry of Solid State*, 16(4), 661-666.

Submitted 12.06.2018