

УДК 621.315.592

Никируй Л.И., канд. физ. - мат. наук, профессор¹,
Возняк О.М., канд. физ. - мат. наук¹,
Яворский Я.С., канд. физ. - мат. наук¹,
Шендеровский В.А., доктор физ. - мат. наук, профессор²,
Дзумедзей Р.О.¹, **Костюк О.Б.**¹,
Запухляк Р.И., канд. физ. – мат. наук, доцент¹

¹Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаныка,
ул. Шевченка, 57, г. Ивано – Франковск, 76018, Украина;

²Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46,
г. Киев, 02000, Украина,

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, Табл.3, рис. 3.*

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

Введение

Термоэлектрическое преобразование энергии ежегодно наращивает потенциал своего практического применения. Этому способствует целый ряд факторов: возможность прямого преобразования тепла в электрическую энергию без применения движущихся механизмов, положительное влияние на окружающую среду, надежность и точность в эксплуатации [1, 2]. Преобразование тепла отработанных газов в электрическую энергию при сгорании различных видов топлива положительно влияет на глобальное уменьшение парникового эффекта [3 – 5].

Иногда именно термоэлектричество дает возможность получить электроэнергию, когда нет других доступных источников, например, линий электропередач.

Качество конечных устройств – термоэлектрических модулей или отдельных термоэлементов принято определять через значение безразмерной термоэлектрической добротности ZT :

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

где S – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность, χ – коэффициент теплопроводности, T – абсолютная температура, Z – добротность термоэлектрического материала.

Значение ZT для большинства современных промышленных термоэлементов составляет 0.4 – 0.7 [6] или для лучших из них достигает 1.0 [7]. При исследовании лабораторных материалов это значение существенно выше: 1.1 для легированного $SnTe$ [8, 9]; 1.6 – 1.8 для $PbTe_{1-x}Se_x$ [10]; 1.7 для Mg_3Sb_2 [11] или 2.2 для $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ [12, 13].

При этих условиях значение КПД конечных промышленных устройств – термоэлектрических генераторов составляет (4 – 6) % [6, 14]. Это достаточно высокие значения, если учитывать практически бесплатные источники тепла для генерирования термоэлектрической энергии. Эти значения КПД обеспечивают достойную экономическую конкуренцию термоэлектрических генерирующих устройств с другими источниками альтернативной энергетики. С другой стороны, термоэлектрические устройства характеризуются надежностью, длительным сроком эксплуатации и оказывают позитивное влияние на улучшение экологической ситуации.

Объектом, который заслуживает отдельного внимания, являются тонкопленочные термоэлектрические устройства [15 – 18]. Они имеют ряд особенностей. С одной стороны, они генерируют в разы меньше энергии, чем традиционные объемные макроскопические устройства. Но, с другой стороны, тонкопленочные микрогенераторы энергии являются незаменимыми для применения в миниатюрных устройствах, например, для медицины или электроники. Также следует отметить их существенно более низкую стоимость и более высокие технические характеристики. Так, в [19] показана возможность достичь значений $ZT \sim 2.5$ для гетероструктур $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$, $PbSnSeTe/PbTe$ и Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 с квантовыми точками. Тонкие пленки вызывают интерес исследователей в силу присущих им различных особенностей. С одной стороны, это возможность существенного улучшения определенных свойств, в частности, и термоэлектрических, из – за снижения размерности [20 – 24]. С другой стороны, важную роль играет именно миниатюризация конечных устройств. На основе тонких пленок можно создавать термоэлектрические микромодули, которые будут иметь практическое применение для миниатюрных устройств, где обычные термоэлектрические модули нельзя разместить из – за их габаритов [25 – 27].

В данной работе проанализирована возможность применения тонких пленок $PbTe$, легированных висмутом, для термоэлектрического преобразования. С этой целью выполнено исследование термоэлектрических свойств тонких пленок $PbTe:Bi$, осажденных на подложки из слюды и кристалла.

Эксперимент

Легированные пленки $PbTe:Bi$ получали осаждением из паровой фазы методом открытого испарения в вакууме. В качестве материалов подложки выбирали свежие сколы (0001) слюды – мусковит и ситалла. Для пленок на подложках из слюды были применены следующие технологические режимы: температура испарителя во время осаждения составляла $T_{II} = 970$ К, а температуру подложки варьировали в диапазоне $T_{II} = (420 - 470)$ К. Толщину пленок в пределах (0.08 – 1.2) мкм регулировали временем осаждения в интервале (5 – 45) мин и определяли с помощью микроинтерферометра МИИ – 4 и профилографа Dektak ХТ с использованием методов цифровой обработки изображений. При осаждении пленок на подложки из ситалла, температура испарителя изменялась в интервале $T_{II} = (920 - 1020)$ К, температура подложек составляла $T_{II} = (420 - 520)$ К, а время осаждения τ выбиралось от 3 с до 120 с. Наличие специально разработанной печи из пяти нагревателей подложки позволило получить в одном технологическом процессе пленки различной толщины.

На измеряемом образце было создано четыре холловских и два токовых контакта. Электрические параметры измеряли в постоянных электрическом и магнитном полях. Магнитное поле направлено перпендикулярно к поверхности пленки при индукции 2 Тл. В качестве омических контактов использовали пленки серебра. Ток через образец составлял ~ 3 мА.

Структуру пленок исследовали методами атомно – силовой микроскопии (АСМ) с помощью Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA). Измерения проведены в центральной части образцов с использованием серийных кремниевых зондов NSG – 11. Обработка результатов АСМ – исследований осуществлялась с использованием программы Gwyddion (топология поверхности, размеры нанокристаллов и т.д.). АСМ изображения поверхности полученных пленок показаны на рис. 1, технологические режимы осаждения пленок $PbTe:Bi$ на подложках слюды – мусковит приведены в табл. 1. Размеры зерен на поверхности кристаллитов определяли через обработку изображений, полученных на микроскопе – твердомере Nexus 412 А с помощью специализированного программного пакета HardworX компании INNOVATEST.

Таблица 1

Технологические факторы осаждения тонких пленок $PbTe:Bi$ на подложки (0001) слюды – мусковит и ситалла, а также их морфологические характеристики.

№ образца	Материал подложки	Температура испарителя T_{II} , К	Температура подложки T_{II} , К	Время напыления τ , с	Толщина d , нм	Среднее значение высоты h_c , нм	Средняя шероховатость R , нм
2м	слюда	970	470	300	320	16	1.8
4м	слюда	970	470	900	670	47	2.2
7м	слюда	970	420	900	1080	35	1.2
4с	ситалл	970	420	15	108	14	1.3
5с	ситалл	970	420	60	540	9	0.6
14с	ситалл	970	470	60	890	53	3.2

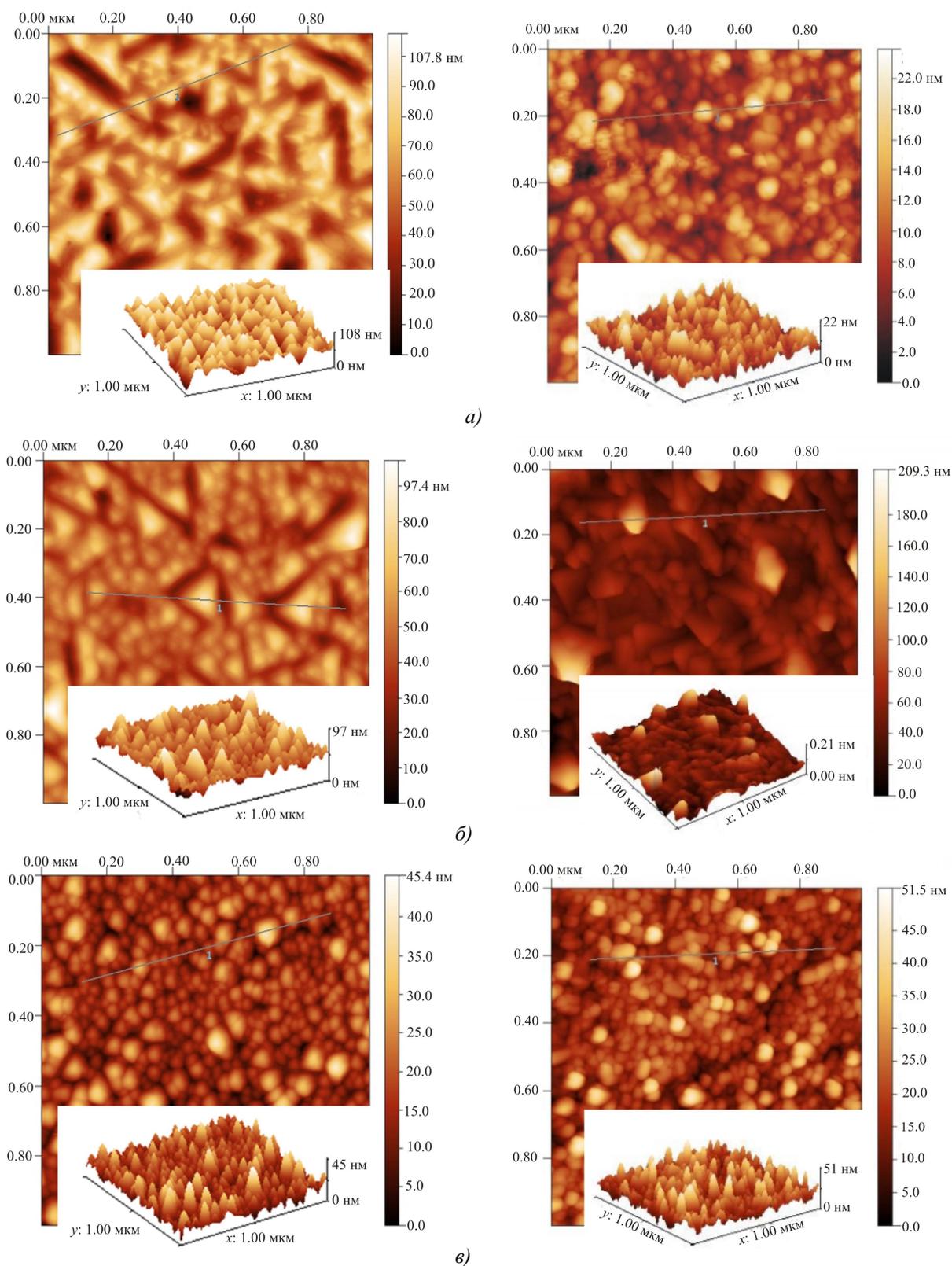


Рис. 1. 2D и 3D АСМ – изображение конденсатов $RbTe:Bi$, полученных на свежих сколах (0001) слюды – мусковит (I) и ситалла (II) при различных технологических режимах: а) $T_S = 420\text{ K}$, $T_E = 970\text{ K}$, $\tau = 900\text{ c}$ (I), $\tau = 60\text{ c}$ (II); б) $T_S = 470\text{ K}$, $T_E = 970\text{ K}$, $\tau = 900\text{ c}$ (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).

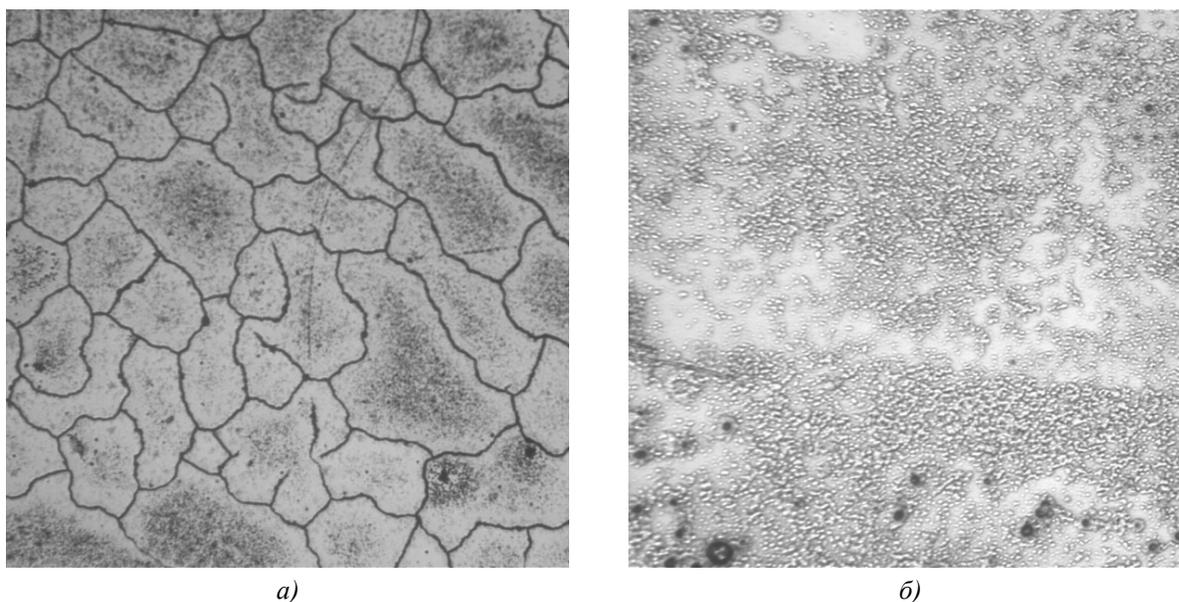


Рис. 2. Изображение поверхности пленок $PbTe:Bi$, осажденных на подложки из слюды (а – образец 4т, табл. 1) и ситалла (б - образец 14с, табл. 1). Изображение поверхности получено при 400 – кратном увеличении с помощью оптического микроскопа – твердомера Nexus 412 A (INNOVATEST).

Теория

Для оптимизации параметров термоэлектрического материала необходимо корректно описать динамику электронной и фононной подсистем материала. Для объемных материалов эти вопросы достаточно полно изложены, например, в обзорах [28 – 32]. Часто с достаточно высокой точностью можно ограничиться учетом рассеяния на акустических фононах. Иногда определенную роль может играть взаимодействие носителей заряда с оптическими фононами или вакансиями, особенно, когда существенными являются неупругие эффекты электрон – фононного взаимодействия или рассматривается сильно вырожденный материал.

Если же рассматривать пленки, то для них нужно рассматривать дополнительные механизмы, которые определяют рассеяния носителей заряда. В частности, это влияние поверхности и границ зерен.

Учет поверхностного рассеяния, а также эффектов, связанных с размерами, может существенно влиять на конечные свойства материала [33]. Первые объяснения этих эффектов на примере металлических пленок были предоставлены в работах Фукса и Зондгеймера [34, 35]. Как показано в них, влияние поверхности и интерфейсов определяется соответствующим неупругим рассеянием носителей. Длина же свободного пробега носителей статистически равномерно распределена в объеме материала. Поэтому считается, что именно поверхность играет доминирующую роль в таком распределении значений длины свободного пробега. Согласно этой модели, удельное сопротивление определяется соотношением:

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

где

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

Тут ρ_{FS} – удельное сопротивление, обусловленное влиянием поверхности пленки; ρ_0 – значение сопротивления для объемного материала; $k = t/\lambda_0$ – это соотношение, в котором λ_0 является длиной свободного пробега в объемном материале; p – доля электронов, упруго рассеянных поверхностью пленки. Случай $p = 0$ соответствует максимальному рассеянию на поверхности. При условии, что $p = 1$, имеем зеркальные поверхности, что указывает на доминирование рассеяния в объеме образца и пренебрежение влиянием поверхности.

Аналитически вклад этих механизмов в суммарную подвижность можно выразить в виде соотношения:

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

где λ – длина свободного пробега, D – толщина пленки, p – коэффициент отражения от поверхности.

Мейядес и Шацкис развили теорию Фукса и Зондгеймера для случая учета рассеяния носителей на границах зерен [36]. Основным параметром при этом считался размер зерна D :

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

Здесь $\alpha = \lambda/D(R/1 - R)$; λ – длина свободного пробега; R – коэффициент отражения от границ зерен, который принимает значения от 0 до 1.

Тогда учет влияния границ зерен на подвижность носителей заряда определяется соотношением [36]:

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

где $d_{\text{зерен}}$ – средний размер зерен.

В [37] для тонких пленок была предложена комбинированная модель. Значения коэффициентов p и R при этом брались из экспериментальных результатов. Соответственно, суммарное сопротивление определялось из соотношения:

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

Для лучшего согласования с экспериментальными данными выбирались соответствующие комбинации значений p и R [38].

Результаты и обсуждение

Анализ АСМ изображений выполнен с целью определения влияния температуры поверхности, времени осаждения и материала подложки на поверхность полученных конденсаторов. Таким образом, можно получить информацию о механизмах зарождения и роста полученных тонких пленок. Теоретические основы объяснения этих процессов достаточно полно изложены в работах [39, 40].

Как видно из рис. 1, независимо от условий осаждения и материала подложки, для тонких пленок *PbTe:Bi* характерны образование и рост отдельных структур пирамидальной формы. Образование отдельных трехмерных зародышей указывает на реализацию механизма роста Фольмера – Вебера. Однако наблюдаются определенные различия, в зависимости от выбора материала подложки. Четко видно, что на кристаллических подложках из слюды растут пирамидальные нанообразования правильной огранки с треугольным основанием. На поликристаллических подложках из ситалла не наблюдается образования объектов, принадлежащих к какой-либо четко идентифицируемой группе симметрии. Но в обоих случаях верно утверждение об определенной равномерности в распределении нанобъектов по поверхности пленки, для которых как нормальные, так и латеральные размеры превышают длину свободного пробега носителей заряда и составляют (50 – 200) нм.

Еще одна закономерность, которую можно наблюдать, заключается в том, что при осаждении исследуемого материала на монокристаллические подложки более существенным фактором, который формирует геометрию поверхностных наноструктур, является время осаждения. Изменение температуры подложки незначительно изменяет их среднюю высоту, в то время как уменьшение времени осаждения вызывает появление нанообразований, имеющих в несколько раз меньшие размеры в латеральном направлении. При использовании подложки из ситалла можно увидеть, что на размеры пирамидальных структур влияют и изменение времени осаждения, и изменение температуры подложки. Но более определяющим в их геометрии является все же выбор температуры подложки. Незначительное изменение температуры может привести к увеличению размеров нанообразований почти в 10 раз. Поэтому в случае слюды можно однозначно утверждать о реализации механизма Фольмера – Вебера. В случае монокристаллических подложек из слюды скорость роста несколько медленнее, хотя время осаждения в этом случае было значительно больше. А исходя из того, что монокристаллические подложки более структурно совершенны, можно предположить, что в этом случае более очевидным может быть реализация роста по механизму Странски – Крастанова, когда сначала реализуется послойный рост, а после этого образуются трехмерные островки на поверхности.

С другой стороны, для обоих материалов подложек наблюдается логарифмически нормальное распределение по высотам поверхностных наноструктур, которое подтверждается данными АСМ и описано в [41]. Это свидетельствует о совершенстве осажденного материала в пределах зерен. Поэтому при рассмотрении термоэлектрических параметров существенными являются эффекты, которые реализуются в объемных материалах и специфические эффекты, связанные с влиянием поверхности.

Как показано в [42], переход от объемных материалов к пленочным существенно снижает значение коэффициента теплопроводности. Согласно (1) это приводит к существенному росту термоэлектрической добротности.

Механизмы рассеяния для объемных материалов, которые определяют термоэлектрические параметры, подробно изучались авторами, например, в [31]. Поэтому в данной публикации выполнена оценка эффектов, связанных с поверхностью, в общем рассеяние носителей заряда. В частности, выполнена оценка влияния поверхности согласно (4) и влияния границ зерен согласно выражению (6). Анализ выполнен для тонких пленок, осажденных на различных подложках, поскольку разная структура подложки может способствовать реализации различных механизмов рассеяния.

Относительно расчетных значений, то следует обратить особое внимание на значение

длины свободного пробега носителей. В различных работах приводились различные значения, которые были, однако, примерно одного порядка. В частности, получено значение λ , которое составляло 40 нм [43], 10 нм [44], или интервал от 10 нм до 100 нм [45]. Первые два значения являются расчетными, полученные из первых принципов. Наши расчеты, согласно методике [46], дали значение 72 нм, хорошо согласующееся с результатами выше приведенных исследований.

Размеры зерен определяли с помощью оптического микроскопа – твердомера Nexus 412 A (INNOVATEST).

Технологические режимы и характеристики осажденных пленок приведены в таблицах 2 – 3.

Таблица 2

Технологические параметры осаждения тонких пленок PbTe:Bi, полученных на подложках из слюды – мусковит (образцы 2м, 4м, 7м) и ситалла (образцы 4с, 5с, 14с).

№ образца	Материал подложки	Температура испарителя T_{II} , К	Температура подложки T_{II} , К	Время напыления τ , с	Толщина d , нм	Размеры зерен, мкм	Среднее значение высоты h_c , нм	Средняя шероховатость 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	ситалл	970	420	15	108	0.4	14	1.3
5с	ситалл	970	420	60	540	0.8	9	0.6
14с	ситалл	970	470	60	890	3	53	3.2

Таблица 3

Экспериментальные значения коэффициентов удельной электропроводности σ , Холла R_H , концентрации носителей n (p) и подвижности носителей заряда μ тонких пленок PbTe:Bi, полученных на подложках из слюды – мусковит (образцы 2м, 4м, 7м) и ситалла (образцы 4с, 5с, 14с).

№ образца	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	R_H , см ³ /Кл	Размеры зерен	μ , см ² /В·с
2м	627	- 0.039	- 1.6 · 10 ²⁰	24.2
4м	480	- 0.030	- 2.1 · 10 ²⁰	14.4
7м	44.0	- 0.101	- 6,2 · 10 ²⁰	4.4
4с	6.60	3.49	8.3 · 10 ¹⁹	23

Продолжение таблицы 3

5с	74,5	0.27	$8.3 \cdot 10^{19}$	20
14с	384	0.13	$8.3 \cdot 10^{19}$	51

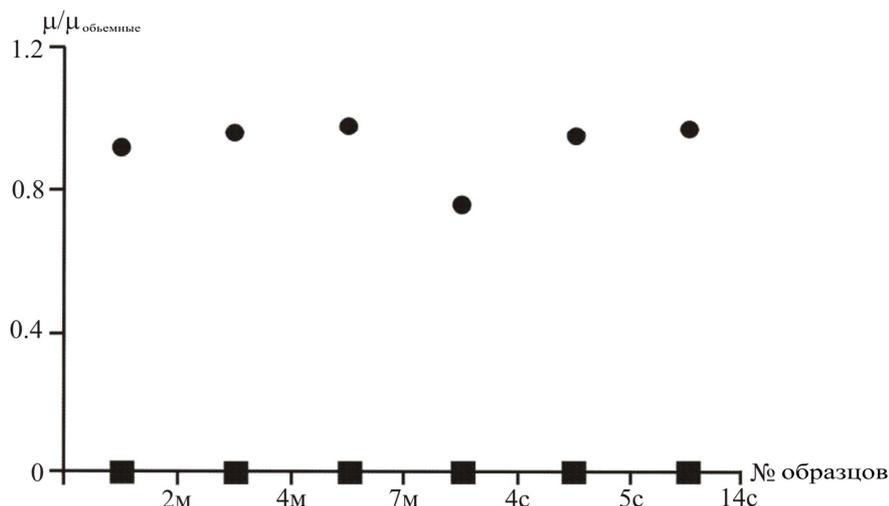


Рис. 3. Отношение $\mu/\mu_{\text{объемные}}$, полученное при учете влияния поверхности (кружки) и границ зерен (квадраты).

Оценка влияния рассеяния носителей заряда на поверхности и границах зерен продемонстрирована на рис. 3. Близость отношения $\mu/\mu_{\text{объемные}}$ к единице свидетельствует, что суммарная подвижность, получаемая с учетом правила Маттисена, определяется, в основном, механизмами рассеяния, присущими объемным материалам (рассеяние на фонах или вакансиях). Чем больше отклонение от единицы, тем большее влияние поверхностных эффектов. Как видно из рис. 3, учет связанного с влиянием поверхности члена μ_{FS} (теория Фукса и Зондгеймера) является существенным для образца 4с. Это хорошо объясняется, если проанализировать толщины всех исследуемых пленок. Именно для этого образца толщина является наименьшей и составляет 108 нм (табл. 2).

Если же рассмотреть влияние границ зерен, то для всех пленок этот эффект будет доминирующим (кривая 2 – рис. 3) и будет определяться через подвижность μ_{MS} (теория Мейядеса и Шацкиса).

Влияние толщины пленки D хорошо согласуется с экспериментальными данными и результатами применения комбинированной модели ($\mu_{FS} + \mu_{MS}$) для количественной оценки вкладов поверхности и границ зерен в значения подвижности и коэффициента удельной электропроводности. Хорошее согласование расчета и экспериментальных данных имеет место при условии, если коэффициенты отражения ρ и R зависят от толщины. Это может иметь место, если основной вклад в измеряемые величины определяется влиянием границ зерен. Вследствие этого можно предположить, что при увеличении толщины пленки на первых этапах ключевую роль играют процессы роста пленки, которые отвечают за формирование границ зерен и обуславливают высокие значения проводимости (пленки на слюде 2 м, 4 м, табл. 2). Эти

результаты хорошо согласуются с данными [38], где авторы анализируют корреляцию толщины и размеров поверхностных образований со временем роста.

Выводы

Определена роль эффектов, связанных с поверхностью при анализе механизмов рассеяния носителей заряда и, соответственно, их влияние на термоэлектрические свойства тонких пленок. Установлено доминирующее влияние рассеяния носителей заряда на границах зерен (теория Мейядеса и Шацкиса) независимо от размеров зерен. Влияние поверхности, достаточно хорошо описываемое приближением Фукса и Зондгеймера, становится существенным при уменьшении толщины пленок. В частности, для *PbTe:Bi* поверхность пленки существенно влияет на транспортные явления для толщин ~ 100 нм, то есть для тонких пленок, толщины которых имеют порядок, соизмеримый с длиной свободного пробега носителей заряда. Полученные результаты позволяют задавать технологические режимы для оптимизации параметров материала с целью получения максимальных значений термоэлектрической добротности.

Литература

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_3Sb_2 – 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. Moskalyuk 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., 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. Классические размерны эффекты в пленках n – *PbTe*, Физика и химия твердого тела, 16(4), 2015, 661 – 666.

Поступила в редакцию 12.06.2018

L.I. Nykyruy, Ph.D., Professor¹
O.M. Voznyak, Ph.D., Professor¹
Y.S. Yavorskiy, Ph.D.¹
V.A. Shenderovskiy, Dr.Sci., Professor²
R.O. Dzumedzey¹, O.B. Kostyuk¹
R.I. Zapukhlyak, Ph.D.¹

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko
Str., Ivano – Frankivsk, 76018, Ukraine,

²Institute 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, Table 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_3Sb_2 – 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. Bilc 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., Kryvetskiy 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., Yavorskiy 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.

Submitted 12.06.2018