



Дейбук В.Г.

Дейбук В.Г.^{1,2}

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

²Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

ТЕРМОДИНАМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТОНКИХ ЕПІТАКСІАЛЬНИХ ПЛІВОК $CdZnSb$

В роботі розраховані діаграми спінодального розпаду та критичні температури розпаду епітаксіальних тонких плівок напівпровідникових твердих розчинів заміщення $Cd_xZn_{1-x}Sb$ в моделі дельта-параметра гратки з урахуванням як деформаційної енергії, так і ефектів пластичної релаксації, зумовлених дислокаціями невідповідності. В рамках запропонованої моделі показано, що порівняно з об'ємними зразками у плівках має місце звуження інтервалу спінодального розпаду та, як правило, пониження критичної температури розпаду. Досліджено роль підкладки на вищезазначені процеси на прикладі підкладок $CdSb$, $ZnSb$, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$. Виникнення різного роду біаксіальних деформацій у псевдоморфних плівках веде до різного характеру композиційної залежності критичної товщини тонких плівок. З точки зору перспектив використання вказаних тонких плівок у термоелектричних пристроях, на думку автора, найбільш перспективними є плівки $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$, в яких область спінодального розпаду та критична температура розпаду лежать нижче технологічних температур вирощування. Створення й широке застосування таких матеріалів відкриває нові можливості тонкоплівкових термоелектричних перетворювачів енергії.

Ключові слова: тонкі плівки, $CdZnSb$, термодинамічна стабільність, спінодальний розпад, біаксіальні деформації, термоелектричні перетворювачі.

The diagrams of spinodal decomposition and critical temperatures of decomposition of epitaxial thin films of Cd-Zn-Sb semiconductor substitution solid solutions are calculated in the delta lattice parameter model with account of both deformation energy and plastic relaxation effects due to misfit dislocations. Within the framework of the proposed model it was shown that compared to the bulk samples, in the films there is a reduction of spinodal decomposition range and, as a rule, a reduction of critical temperature of decomposition. The effect of substrate on the above processes was investigated by the example of CdSb, ZnSb and $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ substrates. The emergence of various kinds of biaxial strains in pseudomorphic films leads to a different character of the composition dependence of critical thickness of thin films. From the perspective of the use of these thin films in thermoelectric devices, the most promising films are $Cd_xZn_{1-x}Sb / Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$, where spinodal decomposition range and critical decomposition temperature are below the temperature of technological growth. Creation and widespread use of such materials opens up new possibilities for thin-film thermoelectric energy converters.

Key words: thin films, $CdZnSb$, thermodynamic stability, spinodal decomposition, biaxial deformation, thermoelectric converters.

Вступ

Широке вивчення термоелектричних властивостей об'ємних матеріалів на основі сімейства сполук V-VI та напівпровідникових сплавів IV-VI, IV-IV привело до вражаючого прогресу у конструюванні різноманітних термоелектричних приладів [1, 2]. Ефективність термоелектричних пристроїв виражається безрозмірною величиною добротності, яка визначається як:

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

де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електрична провідність, k – теплопровідність, T – абсолютна температура зразка. В свою чергу теплопровідність k можна розглядати як адитивну величину, обумовлену електронною (k_e) та гратковою (k_l) частинами:

$$k = k_e + k_l. \quad (2)$$

Підвищення добротності термоелектричних матеріалів, як випливає з (1), обумовлено підвищенням електропровідності та зменшенням теплопровідності матеріалів. Таке завдання є взаємно суперечливим оскільки, зокрема, згідно із законом Відемана-Франца електронна теплопровідність k_e прямо пропорційна до величини електропровідності. Тому підвищення ZT можливе за рахунок пониження граткової складової теплопровідності k_l . В той же час все більш жорсткі вимоги до мініатюризації та здешевлення таких пристроїв диктують потребу пошуку нових підходів до розв'язання вказаної проблеми. Останнім часом все більшу увагу привертають до себе такі перспективні об'єкти як топологічні діелектрики, тонкі плівки, надгратки та ін. [3 – 5]. Особливо актуальними такі матеріали можуть бути у зв'язку з розв'язанням дуже важливої проблеми охолодження елементів мікропроцесорних пристроїв сучасної комп'ютерної техніки. Ідея використання тонких плівок для термоелектричних приладів не нова [3]. Для покращення термоелектричної ефективності ZT кілька груп вчених вивчали тонкі плівки та надгратки Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 , $PbTe/PbSe$, Si/Ge , Bi/Sb та інші [3 – 5]. Було показано, що зменшення фонної теплопровідності в таких матеріалах за рахунок відбивання на границях плівки та збільшення електропровідності завдяки особливостям електронної густини, внутрішньої термоелектронної емісії та ін., може привести до суттєвого зростання ZT порівняно з об'ємними матеріалами. Широкі технологічні можливості отримання різноманітних за складом, товщиною, орієнтацією тонких плівок на різноманітних підкладках відкривають справді безмежні можливості для вдосконалення їх термоелектричних властивостей.

В той же час поза увагою дослідників залишається такий важливий клас сильно анізотропних тонких плівок твердих розчинів на основі напівпровідників II-V [6 – 11]. Серед термоелектричних матеріалів, $CdSb$ та $ZnSb$ є екологічно чистими і економічно ефективними в діапазоні температур 473 К – 673 К і можуть замінити токсичні і рідкісні металічні сплави $Pb-Te$. Якщо термоелектричні властивості об'ємних матеріалів досліджені досить детально [12, 13], то тонкі плівки та надгратки на їх основі ще чекають на своє дослідження та використання в термоелектриці. Причин цьому є декілька і чи не однією з основних є проблема термодинамічної стійкості тонких плівок $CdZnSb$. Відомо, що об'ємні кристали $CdZnSb$ утворюють неперервний ряд твердих розчинів заміщення [14]. Незважаючи на цей факт, експериментально виявлено явище термічної нестійкості структури розплаву, що проявляється

в можливості кристалізації різних за ступенем стабільності фаз ($CdSb$, Cd_3Sb_2 , Cd_4Sb_3 , $ZnSb$, Zn_4Sb_3) [14 – 16]. В той же час вирощування епітаксialьних плівок супроводжується утворенням різного роду дефектів структури, механічних напруг, що викликані неузгодженістю кристалічних ґраток підкладки і плівки (дислокації неузгодженості, острівки інших фаз тощо). Останні фактори змінюють вільну енергію твердого розчину, що в свою чергу веде до зміни меж розчинності компонентів і безперечно впливає на термодинамічну стабільність отриманих тонких плівок [17 – 19]. Термоелектричні властивості тонких плівок безпосередньо пов'язані з фазовими перетвореннями в таких тонких плівках. Зокрема, в роботі [6] показано, що тонкі плівки з різними фазами $ZnSb$ та Zn_4Sb_3 мають більші значення коефіцієнта Зеєбека, ніж однофазні плівки. Обговорення цих питань і буде предметом розгляду даної роботи.

Врахування пружної енергії в розрахунку спінодального розпаду

Напівпровідникові сполуки II-V, зокрема $CdSb$, $ZnSb$ та їх тверді розчини $Cd_xZn_{1-x}Sb$, кристалізуються в орторомбічну структуру $D_{2h}^{15} - Pbc_a$ з 16 атомами в елементарній комірці, утворюючи дві ідентичні, але трансляційно-зсунуті одна відносно одної, підґратки [20]. Для термодинамічного опису псевдобінарних потрійних твердих розчинів розглянемо вільну енергію змішування Гіббса (ΔG) в розрахунку на моль:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

де ΔH – ентальпія змішування, T – абсолютна температура, ΔS – ентропія змішування, яка в наближенні регулярного твердого розчину може бути записана [18]:

$$\Delta S = -R\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}. \quad (4)$$

Для опису ентальпії змішування найчастіше використовуються дві моделі – модель регулярного розчину та модель “дельта параметра ґратки” (ДПГ) [17]. Відомо, що модель регулярного розчину добре описує термодинамічні властивості рідкої фази і має обмеження для випадку твердої фази, оскільки параметри взаємодії в моделі регулярного розчину залежать від складу сплаву (x). В моделі ДПГ ентальпія змішування ΔH залежить лише від параметра ґратки (a). тому припускається, що різниця між розмірами атомів, що мають спільну підґратку, є визначальним фактором, який контролює вільну енергію змішування. Для $A_{1-x}B_xC$ твердих розчинів ΔH може бути записана у формі [18,19]:

$$\Delta H = E(\text{alloy}) - xE(BC) - (1-x)E(AC) = \Omega x(1-x), \quad (5)$$

$$\Omega = K \frac{\Delta a^2}{a_{avg}^{4.5}}, \quad (5')$$

де K – параметр моделі, a_{avg} – усереднений параметр ґратки, Δa – різниця між параметрами ґратки складових сполук твердого розчину. Оскільки постійні ґратки досліджуваного твердого розчину $CdSb$ - $ZnSb$ є достатньо близькими [20], то твердий розчин можна вважати майже ідеальним і параметр взаємодії Ω та ентальпія змішування ΔH є завжди додатними величинами. Твердий розчин буде зазнавати спінодального розпаду при умові, коли крива композиційної залежності вільної енергії має точку перегину [18]. Продуктами спінодального розпаду є два тверді розчини з різним складом. Критерій стійкості псевдобінарних сплавів можна записати як

$\partial^2 G/\partial x^2 > 0$. Область нестабільності визначається як геометричне місце точок, для якого виконується умова $\partial^2 G/\partial x^2 = 0$.

Вільна енергія Гіббса формування твердих розчинів CdSb–ZnSb, як було показано експериментально [16], значно відрізняється від ідеальної форми, змінюючи знак зі складом x . Існування додатної області залежності $\Delta G(x)$ може зумовлювати розпад твердого розчину в певному діапазоні при температурах нижчих за критичну T_c . Для об'ємного твердого розчину крім хімічної частини вільної енергії необхідно враховувати і пружну складову, що виникає з вимоги когерентного спряження фаз [18] при врахуванні анізотропії кристала. В роботах [17, 18] на основі моделі регулярного твердого розчину показано, що в напівпровідникових твердих розчинах з додатною ентальпією їх утворення, при певних температурах відбувається когерентне розділення фаз із утворенням пружних концентраційних доменів зі змінним складом твердого розчину.

У випадку, коли твердий розчин представляє собою тонку епітаксialьну плівку, а термодинамічний процес проходить шляхом утворення дислокацій невідповідності, внаслідок неузгодженості постійних ґратки плівки з матеріалом підкладки в плівці будуть виникати біаксialьні деформації розтягу або стиску. В загальному випадку енергія пружної деформації одиниці об'єму деформованої плівки може бути записана [20]:

$$E_s = \frac{1}{2} (\sigma_x \varepsilon_x + \sigma_y \varepsilon_y + \sigma_z \varepsilon_z + \tau_{xy} \gamma_{xy} + \tau_{yz} \gamma_{yz} + \tau_{xz} \gamma_{xz}), \quad (6)$$

де $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ – нормальні напруги; $\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{xz}$ – напруги зсуву; $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ – нормальні деформації; $\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{xz}$ – деформації зсуву. Зазвичай вважають, що при епітаксialьному рості внаслідок невідповідності постійних ґратки підкладка-плівка виникають лише нормальні деформації та напруги вздовж двох перпендикулярних осей в площині плівки (001). Враховуючи взаємозв'язок між нормальними деформаціями та напругами на основі закону Гука, отримаємо:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= c_{11} \varepsilon_x + c_{12} \varepsilon_y + c_{13} \varepsilon_z \\ \sigma_y &= c_{12} \varepsilon_x + c_{22} \varepsilon_y + c_{23} \varepsilon_z \end{aligned} \quad (7)$$

де, у випадку однакової симетрії матеріалу плівки та підкладки, компоненти відносної деформації

$$\varepsilon_x = \frac{a_{alloy} - a_{sub}}{a_{sub}}, \quad \varepsilon_y = \frac{b_{alloy} - b_{sub}}{b_{sub}}. \quad (8)$$

Для кристалів орторомбічної сингонії матриця модулів пружності мстить 9 незалежних компонент:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Компонента тензора напруги в перпендикулярному (z) напрямку може бути записана:

$$\sigma_z = c_{13}\varepsilon_x + c_{23}\varepsilon_y + c_{33}\varepsilon_z, \quad (10)$$

Беручи до уваги для вільного (ростового) напрямку плівки, що $\sigma_z = 0$, з (10) отримуємо:

$$\varepsilon_z = -\frac{C_{13}}{C_{33}}\varepsilon_x - \frac{C_{23}}{C_{33}}\varepsilon_y \quad (11)$$

Отже, енергія пружної деформації одиниці об'єму епітаксialьної плівки (6), враховуючи (10) – (11) може бути записана:

$$E_s = \frac{1}{2}(\sigma_x\varepsilon_x + \sigma_y\varepsilon_y) = \frac{1}{2}\left(\left(c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{33}}\right)\varepsilon_x^2 + \left(c_{22} - \frac{c_{23}^2}{c_{33}}\right)\varepsilon_y^2 + 2\left(c_{12} - \frac{c_{13}c_{23}}{c_{33}}\right)\varepsilon_x\varepsilon_y\right), \quad (12)$$

Таким чином, повна вільна енергія Гіббса системи в розрахунку на одиницю об'єму є сумою хімічної енергії (ΔG) та енергії пружної деформації (E_s):

$$G = N_v\Delta G + E_s \quad (13)$$

де N_v – кількість молів одиниці об'єму гомогенного твердого розчину до розпаду. Аналіз вільної енергії Гіббса як функції складу твердого розчину і товщини епішару разом з критерієм стабільності дозволяє розрахувати границі розчинності. Параметри, використані для розрахунків, були взяті з [20]. Залежність сталих ґратки від складу x враховувалась за правилом Вегарда, яке виконується для напівпровідникових твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Sb$ з високою точністю [20].

Описана вище ситуація спостерігається лише у випадку, коли товщина плівки (h) є меншою за критичну товщину (h_c). За умови $h > h_c$, в плівці мають місце процеси пластичної релаксації з утворенням дислокацій невідповідності, причому, чим товстіша плівка, тим меншою буде її деформація. Для визначення впливу вказаних ефектів на термодинамічну стійкість вибраних твердих розчинів зауважимо, що відповідно до моделі балансу сил [19], які діють на дислокації, можна записати:

$$\varepsilon_z = A/h, \quad (14)$$

тобто зі зростанням товщини епітаксialьної плівки величина відносної деформації зменшується і плівка поступово релаксує. Параметр A в (14) визначимо з умови неперервності функції $\varepsilon(h)$ в точці $h = h_c$, тоді із співвідношень (8), (11) і (14) отримуємо $A = \varepsilon_{z\max}h_c$. Більшість напівпровідникових гетероепітаксій вирощуються на поверхні (001) підкладки, тому саме таку орієнтацію ми будемо розглядати. Теоретичний вираз для критичної товщини h_c можна отримати на основі двох різних наближень, відомих як рівноважні теорії критичної товщини. Перше наближення ґрунтується на принципі мінімуму енергії і вперше було запропоноване Франком і Ван дер Мерве; друге, відоме як теорія балансу сил, належить Метьюзу та Блейкслі (див. огляд [19]). Згадані два підходи є еквівалентними і дають однакові величини критичної товщини плівки. В наших розрахунках ми використали модель балансу сил, в якій критична товщина епішару може бути оцінена згідно [19]:

$$h_c = \left(\frac{b}{\varepsilon_m}\right) \frac{1}{8\pi(1+\nu)} \left[\ln\left(\alpha \frac{h_c}{b}\right) + \beta \right], \quad (15)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона $\alpha = 4$, $\beta = 1$, b – модуль вектора Бюргерса. Оскільки в напівпровідникових епішарах найчастіше зустрічаються 60° дислокації невідповідності в площині (001), вектор Бюргерса можна записати у вигляді $(a_{avg}/2)\langle 110 \rangle$, тоді $b = a_{avg} / \sqrt{2}$. В області ядра дислокації напруги надто великі, щоб коректно описувати їх в рамках лінійної теорії пружності, тому ми ввели феноменологічний параметр β як міру такого відхилення.

Система Cd_xZn_{1-x}Sb/CdSb

Розглянемо епітаксialьний шар Cd_xZn_{1-x}Sb на підкладці CdSb в рамках описаної вище моделі. При низьких температурах ненапружений сплав має додатну вільну енергію, яка зі зростанням температури понижається з утворенням двох мінімумів, які свідчать про можливість спінодального розпаду. Фазова діаграма спінодального розпаду ненапруженої плівки в цьому випадку представлена на рис.1,а (крива – по strain), звідки видно існування критичної температури ($T_c = 1015$ К при $x_c = 0.5$), вище якої спінодальний розпад не буде відбуватися.

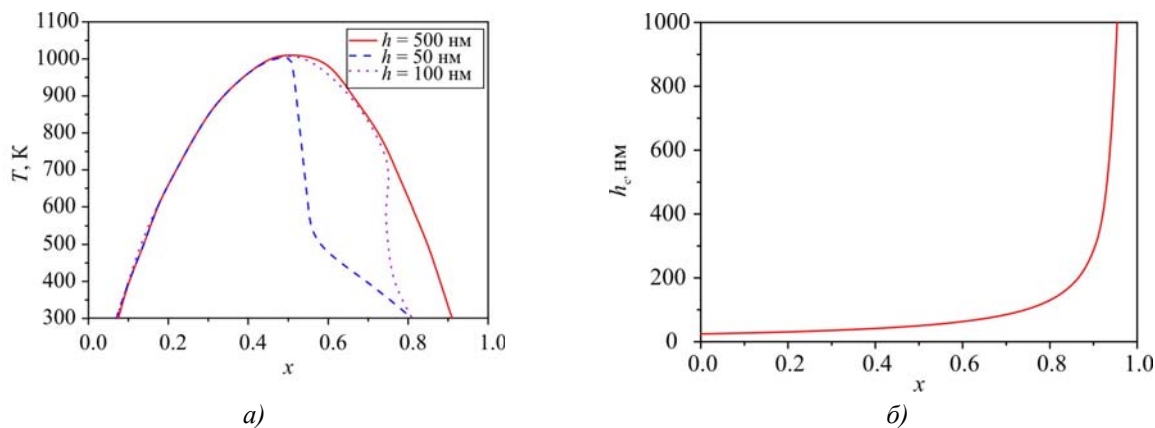


Рис. 1. Фазові діаграми спінодального розпаду (а) та композиційна залежність критичної товщини(б) епітаксialьних плівок Cd_xZn_{1-x}Sb/CdSb.

Якщо епітаксialьна плівка повністю напружена, швидке зростання пружної енергії E_s (порівняно зі зміною хімічної енергії - перший доданок у формулі (8)) зі збільшенням вмісту Cd у плівці веде до того, що два мінімуми на композиційній залежності вільної енергії зливаються в один. Це свідчить про пружну стабілізацію плівки щодо спінодального розпаду [17] і має місце для тонких псевдоморфних плівок з товщиною, меншою за критичну ($h < h_c$). Однак, коли товщина епішару перевищує критичну ($h > h_c$), плівка починає релаксувати, тобто пружна енергія плівки (4) – (6) понижується зі зростанням товщини плівки. При цьому область існування спінодального розпаду ($\partial^2 G / \partial x^2 < 0$) залишається, хоча і звужується (рис.1,а). Асиметричне звуження області спінодального розпаду можна пояснити, взявши до уваги композиційну залежність критичної товщини плівки Cd_xZn_{1-x}Sb, вирощеної на підкладці CdSb (рис. 1,б). Границя області незмішуваності з боку вищих концентрацій Cd є досить чутливою до зміни товщини плівки. Протилежна границя, де концентрація Cd менша, слабо змінюється з товщиною плівки, причиною чого є більша незгодженість постійної ґратки плівки з підкладкою (CdSb), а, отже, менша критична товщина (близька до кількох ангстрем). Тому плівки з практично довільною товщиною в цій області складів є повністю релаксованими, а залишкові напруги в них є дуже малими. З боку ж більших концентрацій Cd внаслідок сильної

залежності $h_c(x)$ напруги є достатньо чутливими до товщини епішару. Плівки $Cd_xZn_{1-x}Sb/CdSb$ з товщиною, більшою 200 Å є практично повністю релаксованими і за своїми термодинамічними властивостями наближаються до об'ємних зразків. Область спінодального розпаду ненапруженого твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Sb$, розрахована нами при $T = 640$ К складає $0.2 < x < 0.7$ і добре узгоджується з експериментально отриманою областю додатних значень вільної енергії Гіббса [16].

Система $Cd_xZn_{1-x}Sb/ZnSb$

Аналогічну поведінку можна спостерігати і в сплавах $Cd_xZn_{1-x}Sb$, вирощених на підкладках $ZnSb$. Зокрема, для ненапруженого $Cd_xZn_{1-x}Sb$ розрахована нами критична температура $T_c = 1015$ К при $x_c = 0.5$. З боку нижчих концентрацій Cd плівка є дуже чутливою до внутрішніх напруг, які на противагу до вище розглянутих епітаксialьних плівок у даному випадку зумовлені деформацією біаксiального стиску, оскільки постійні ґратки підкладки ($ZnSb$) більші за постійні ґратки псевдоморфної плівки ($Cd_xZn_{1-x}Sb$). Останнє проявляється у значній зміні відповідної межі розчинності (рис. 2а) плівок різної товщини.

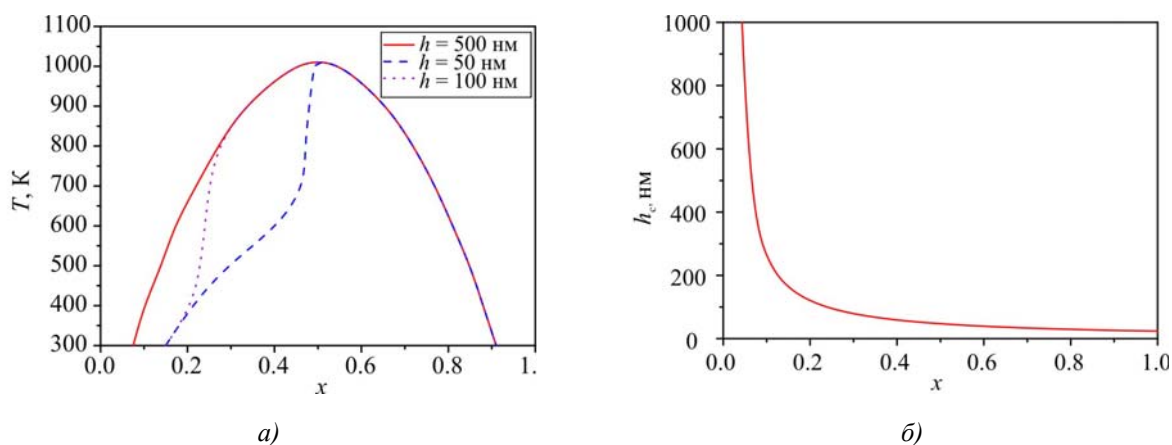


Рис. 2. Фазові діаграми спінодального розпаду (а) та композиційна залежність критичної товщини (б) епітаксialьних плівок $Cd_xZn_{1-x}Sb/ZnSb$.

Зокрема, якщо для плівки товщиною 100 нм інтервал незмішуваності при 600 К за нашими розрахунками є $0.24 < x < 0.81$, то для плівки товщиною 50 нм останній складає $0.41 < x < 0.81$. Значне звуження області спінодального розпаду припадає на технологічну область температур 600 – 900 К. Немонотонний характер зміни границі розпаду зі зміною температури обумовлений конкуренцією хімічної та пружної складових вільної енергії плівки. Для $h > 500$ нм діаграма розпаду практично співпадає з діаграмою об'ємного ненапруженого твердого розчину, тобто залишкові напруги у плівці близькі до нуля. Композиційна залежність критичної товщини плівки представлена на рис. 2б.

Система $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$

До високоякісних плівок $Cd_xZn_{1-x}Sb$, необхідних для створення нових термоелектричних приладів, пред'являються вимоги майже повного узгодження постійних ґратки плівка-підкладка для забезпечення їх покращених властивостей. З цієї точки зору цікавою, на наш погляд, є система $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$. В цьому випадку таким вимогам задовольняє підкладка $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$, яка є повністю узгодженою з плівкою при $x = 0.5$, в той час як в області

$0 < x < 0.5$ у псевдоморфній плівці має місце деформація біаксiального розтягу, а при $0.5 < x < 1$ – біаксiального стиску. Розрахована нами композиційна залежність критичної товщини таких плівок представлена на рис. 3б.

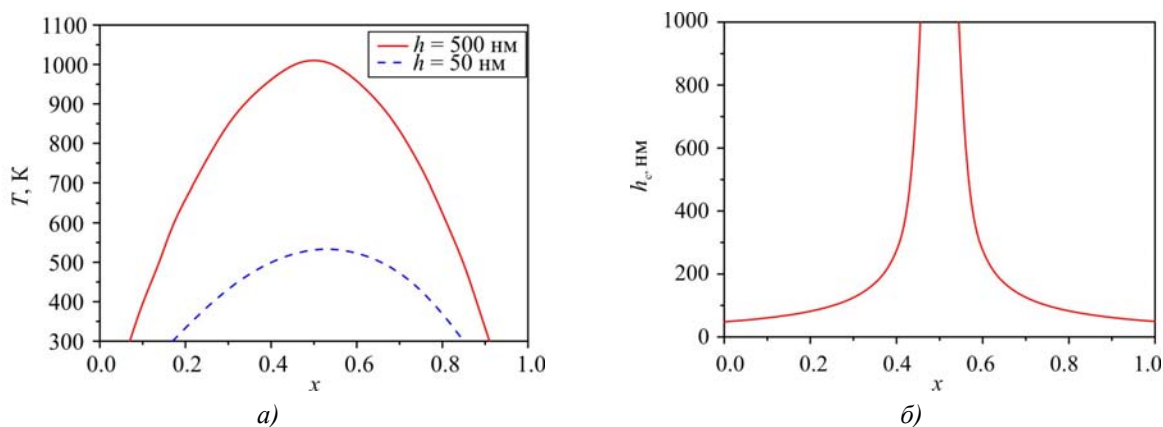


Рис. 3. Фазові діаграми спінодального розпаду (а) та композиційна залежність критичної товщини (б) епітаксiальних плівок $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$.

Як можна бачити з розрахованих нами діаграм спінодального розпаду (рис. 3,а), порівняно з повністю релаксованою плівкою (об'ємний випадок) для плівки товщиною 50 нм критична температура значно знижується ($T_c = 550$ К, $x_c = 0.53$), що дозволяє сподіватися на можливість отримання високоякісних плівок в технологічній області температур. Плівки товщиною 500 нм і вище є практично повністю релаксованими, в яких залишкові напруги близькі до нуля, однак область розпаду стає достатньо значною. Зменшення товщини епітаксiальних плівок веде до звуження області незмішуваності. Зокрема, для плівок товщиною 50 нм остання складає $0.17 < x < 0.85$ при $T = 300$ К.

Висновки

У роботі проведено теоретичний аналіз впливу біаксiальних деформацій з боку підкладки на області спінодального розпаду псевдоморфних плівок $Cd_xZn_{1-x}Sb$ на підкладках $CdSb$, $ZnSb$, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$. Оцінено композиційні залежності критичної товщини тонких плівок на основі моделі Метьюза-Блейкслі. Розраховано інтервали незмішуваності та критичні температури спінодального розпаду потрібної напівпровідникової системи $Cd-Zn-Sb$ з урахуванням як деформаційної енергії, так і ефекту пластичної релаксації, обумовленого дислокаціями невідповідності. Показано, що врахування пружної енергії веде до звуження області спінодального розпаду та пониження критичної температури. Зокрема, для псевдоморфних плівок $Cd_xZn_{1-x}Sb/Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$ товщиною 50 нм область розшарування взагалі зникає в технологічній області температур (600 – 900 К). Результати роботи є прогностичними для експериментальних досліджень тонких плівок на предмет їх застосування в термоелектричних пристроях.

Автор роботи вдячний акад. Л.І. Анатичуку за схвалення теми досліджень та інтерес до роботи.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев. 1979. 768 с.

2. X.Zang, L.-D.Zhao, Thermoelectric Materials Energy Conversion Between Heat and Electricity, *J. of Materiomics* 2015. **1**(1) P. 92 – 105.
3. H.Böttner, G.Chen, and R.Venkatasubramanian, Aspects of Thin-Film Superlattice Thermoelectric Materials, Devices, and Applications, *MRS Bulletin* 2006. **31**(3). P. 211 – 217.
4. L.Müchler, F.Casper, B.Yan, S.Chadov, and C.Felser, Topological Insulators and Thermoelectric Materials, *Phys. Status Solidi RRL* 2013. **7**(1 – 2) P. 91 – 100.
5. F.Xiao, C.Hangarter, B.Yoo, Y.Rheem, K.-H. Lee, and N.V.Myung, Recent Progress in Electrodeposition of Thermoelectric Thin Films and Nanostructures, *Electrochimica Acta* 2008. **53**(28). P. 8103 – 8117.
6. Z.Zheng et al, Enhanced Thermoelectric Properties of Mixed Zinc Antimonide Thin Films Via Phase Optimization, *Appl. Surf. Sci.* 2014. **292**. P. 823 – 827.
7. P.Balasubramanian, M.Battabyal, D.Sivaprasasam, and R. Gopalan, On the Formation of Phases and Their Influence on the Thermal Stability and Thermoelectric Properties of Nanostructured Zinc Antimonide, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. **50**(1). 015602.
8. M.Komatsu, Preparation and Properties of Cd-Sb Thin Films, *Mat. Res. Bull.* 1978. **13**(8). P. 835 – 840.
9. Y.Sun, M.Christensen, S.Johnsen, N.V.Nong, Y.Ma, M.Sillassen, E.Zhang, A.E.Palmqvist, J.Böttiger, and B.B. Iversen, Low-Cost High-Performance Zinc Antimonide Thin Films for Thermoelectric Applications, *Adv. Mater.* 2012. **24**(13). P. 1693 – 1696.
10. L.T.Zhang, M.Tsutsui, K.Ito, and M.Yamaguchi, Thermoelectric Properties of Zn_4Sb_3 Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films* 2003. **443**(1-2). P. 84 – 90.
11. A.I.Savchuk, V.V.Strebezhev, G.I.Kleto, Y.B.Khalavka, I.M.Yuriyuk, P.M.Fochuk, and V.M.Strebezhev, Properties of CdSb Thin Films Obtained by RF Sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 2016. **295**. P. 8 – 12.
12. L.Štourač, The Thermoelectric Efficiency of CdSb and Solid Solutions of $Zn_xCd_{1-x}Sb$ with Hole Conductivity, *Czech. J. Phys. B* 1967. **17**(6). P. 543 – 550.
13. A.Fisher, E.-W.Scheidt, W.Scherer, D.Benson, Y.Wu, D.Eklof, and U.Häussermann, Thermal and Vibrational Properties of Thermoelectric ZnSb – Exploring the Origin of Low Thermal Conductivity, *Phys. Rev. B* 2015. **91**(22). 224309.
14. Дремлюженко С.Г. Системи на основі CdSb: діаграми стану, отримання та властивості сплавів. Справочник. Чернівці 2002. – 127 с.
15. M.C.Record, V.Izrad, M.Bulanova, and J.-C.Tedenac, Phase Transformations in Zn-Cd-Sb System, *Intermetallics* 2003. **11**(11-12). P. 1189 – 1194.
16. V.L.Goncharuk, V.R.Sidorko, Thermodynamic Properties of Some Solid Solutions Formed by AIBVI and AIBV Semiconductor Compounds, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 1996. **35**(7 – 8). P. 392 – 396.
17. G.Stringfellow, Thermodynamic Considerations for Epitaxial Growth of III-V Alloys, *J. Cryst. Growth*. 2017. **468**. P.11–16.
18. Фистуль В.И. Распад пересыщенных твердых растворов. – Москва, 1977. 240с.
19. R.Beanland, D.J.Dunstan, and P.J.Goodhew, Plastic Relaxation and Relaxed Buffer Layers for Semiconductor Epitaxy, *Adv. Phys.* 1996. **45**(2). P. 87 – 146.
20. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Ковалюк З.Д. Пружні властивості та динаміка кристалічної ґратки деяких напівпровідникових монокристалів. Чернівці 2012. 200 с.

Надійшла до редакції 15.02.2017