

PACS numbers: 68.37.Ps, 68.55.Nq, 68.60.Dv, 73.50.Lw, 82.80.Yc, 84.60.Rb, 85.80.Fi

Термостабильность наноразмерных плёнок Co–Sb

Ю. Н. Макогон, Е. П. Павлова, С. И. Сидоренко, Д. Беке*, А. Чик**,
Р. А. Шкарбань

*Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

**University of Debrecen,
Department of Solid State Physics,
P.O. Box 2,*

H-4010 Debrecen, Hungary

***Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences (ATOMKI),
P.O. Box 51,
H-4001 Debrecen, Hungary*

Исследовано формирование фазового состава и структуры в наноразмерных плёнках CoSb_x (30 нм) ($1,82 \leq x \leq 4,16$), осаждённых методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложки окислённого монокристаллического кремния при комнатной температуре и температуре 200°C с последующей термической обработкой в вакууме в интервале температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$. Установлено, что плёнки после осаждения находятся в рентгеноаморфном состоянии на холодной подложке и в поликристаллическом состоянии без текстуры на горячей подложке. Кристаллизация аморфных плёнок CoSb_x происходит при нагреве в интервале $\cong 140\text{--}200^\circ\text{C}$. В плёнках с большим содержанием Sb температурный интервал кристаллизации увеличивается и смещается в сторону больших температур. Интенсивный процесс испарения как избыточной сурьмы, так и сурьмы из антимоидов наблюдается при отжиге рентгеноаморфных плёнок выше температуры 300°C , а поликристаллических плёнок — выше температур $450\text{--}500^\circ\text{C}$, что приводит к увеличению количества фаз CoSb и CoSb_2 и уменьшению количества CoSb_3 .

Досліджено формування фазового складу і структури в нанорозмірних плівках CoSb_x (30 нм) ($1,82 \leq x \leq 4,16$), осаджених методом молекулярно-променевої епітаксії на підложжя окисненого монокристалічного кремнію за кімнатної температури і температури 200°C з подальшим термічним обробленням у вакуумі в інтервалі температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$. Встанов-

лено, що плівки після осадження знаходяться в рентгеноаморфному стані на холодному підложжі та в полікристалічному стані без текстури на гарячому підложжі. Кристалізація аморфних плівок CoSb_x відбувається при нагріві в інтервалі $\cong 140\text{--}200^\circ\text{C}$. У плівках з більшим вмістом Sb температурний інтервал кристалізації збільшується і зміщується в бік більших температур. Інтенсивний процес випаровування як надмірного стибію, так і стибію з антимонідів спостерігається під час відпалів рентгеноаморфних плівок при температурах, вищих за 300°C , а полікристалічних плівок — при температурах, вищих за $450\text{--}500^\circ\text{C}$, що призводить до збільшення кількості фаз CoSb і CoSb_2 та зменшення кількості CoSb_3 .

Formation of phase composition and structure is investigated in nanoscale CoSb_x (30 nm) ($1.82 \leq x \leq 4.16$) films deposited by the method of molecular-beam epitaxy on the substrates of the oxidized monocrystalline silicon at room temperature and 200°C with subsequent thermal treatment in a vacuum within the temperature range of $300\text{--}700^\circ\text{C}$. As determined, the films after the deposition are in amorphous state on cold substrate and in polycrystalline one without texture on heated substrate. Crystallization of amorphous CoSb_x films occurs at heating within the temperature range of $\cong 140\text{--}200^\circ\text{C}$. In films with higher Sb content, the temperature range of crystallization increases and is shifted to the side of higher temperature. Intensive process of evaporation of excessive Sb and Sb from antimonides is observed at annealing of X-ray amorphous films above 300°C and at annealing of polycrystalline films above $450\text{--}500^\circ\text{C}$. It leads to increase in amount of the CoSb and CoSb_2 phases and to decrease in CoSb_3 content.

Ключевые слова: фазовый состав, испарение, наноразмерная плёнка, скуттерудит, отжиг.

(Получено 26 мая 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие одним из наиболее перспективных материалов для использования в области термоэлектричества считаются наноразмерные плёнки скуттерудитов на основе CoSb_3 , благодаря их особым электрическим свойствам и структуре [1–6]. Например, термоэлектрический генератор на основе CoSb_3 считается одним из наиболее подходящих для электроэнергетических систем в разных отраслях промышленности [7, 8]. Скуттерудиты на основе CoSb_3 являются превосходным материалом для использования в термоэлектрических модулях, преобразующих солнечную энергию в электрическую [9, 10]. Эффективность термоэлектрического материала определяется безразмерным фактором $ZT = S^2T/(\rho\kappa)$ (где S — коэффициент Зеебека, ρ — электросопротивление, κ — теплопроводность, T — абсолютная температура) [11, 12]. Большинство современных термоэлектрических материалов имеют $ZT \cong 1$, но для бо-

лее эффективной работы материала значение ZT должно быть $\cong 2-3$ [13, 14]. Для повышения ZT материалы должны иметь низкое электросопротивление, высокий коэффициент Зеебека и низкую теплопроводность. Предполагается, что использование наноразмерных плёнок, в частности из CoSb_3 , который имеет высокий коэффициент Зеебека и высокую электрическую проводимость, а также с учётом их особых структурных свойств позволит уменьшить термическую проводимость κ , не влияя на S и ρ [15].

Однако CoSb_3 склонен к сублимации Sb при повышенных температурах, что может привести к изменению термоэлектрических свойств материала. Продукты сублимации могут диффундировать или конденсироваться на теплоизоляционных материалах и холодной стороне соседнего элемента, что может привести к короткому замыканию в электрическом поле [7]. В связи с этим важно оценить термическую стабильность материала на основе CoSb_3 , которая играет важную роль особенно для наноразмерных плёнок. Это и является целью настоящей работы.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Плёнки состава CoSb_x ($1,82 \leq x \leq 4,16$) толщиной 30 нм получали методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке монокристаллического кремния Si (001) со слоем оксида SiO_2 толщиной 100 нм. Стандартные окислённые подложки монокристаллического кремния используются при изготовлении микросхем по МОП-технологии. Слой SiO_2 служит барьером, препятствующим взаимодиффузии материала плёнки и кремния и образованию силицидов. Эти подложки с оптимальной толщиной 100 нм слоя SiO_2 часто используются при исследовании диффузионных процессов в различных наноразмерных плёночных системах [15–18].

Сурьму осаждали с помощью эффузора, нагретого до температуры 470°C , с постоянной скоростью $0,3 \text{ \AA}/\text{с}$. Для изменения химического состава плёнок изменялась скорость осаждения Co в интервале $0,027-0,049 \text{ \AA}/\text{с}$. Давление в рабочей камере — $9,3 \cdot 10^{-11} \text{ Па}$. Температура подложки составляла 20 и 200°C . Содержание Co определялось по плотности светового потока в молекулярном пучке. Скорость осаждения Co измерялась оптической системой EIES (Electron Induced Emission Spectroscopy) и контролировалась системой SENTINEL III Leybold во время осаждения. Процесс осаждения регулировался таким образом, чтобы сохранить толщину плёнки равной 30 нм. Химический состав плёнки определялся методом резерфордского обратного рассеяния (ROP) с использованием ионов He^+ с энергией 1,7 МэВ. Точность метода составила $\pm 1 \text{ ат.}\%$. Толщина плёнки определялась моделированием ROP-спектров с использованием программы «Simnra» для обработки ROP-результата

тов. Статистическая величина погрешности при измерении толщины плёнки составила ± 1 нм. Это было подтверждено рентгеновской рефлектометрией.

Для термической обработки плёнки были использованы отжиги в вакууме и в азоте в интервале температур 300–700°C продолжительностью от 30 с до 5 ч.

Определение структурно-фазового состава плёнок выполнено методом рентгеноструктурного фазового анализа — методом Дебая–Шеррера с фотографической регистрацией рентгеновских лучей и на дифрактометре ULTIMA IV Rigaku с использованием излучения CuK_α в геометрии Брэгга–Брентано. Рентгеновские данные обрабатывались по методу Речингера [15]. Послойный химический анализ выполнялся с помощью метода масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц на приборе INA-X, Specs. Электропроводящие свойства плёнок исследованы резистометрически с использованием четырёхзондового метода. Изменения количественного фазового состава в плёнках определяли металлографически с использованием метода секущих по снимкам поверхности, полученным с помощью растровой электронной микроскопии. Относительная погрешность этого метода составляла $\cong 4\%$. Количественный фазовый анализ выполнялся рентгеновским методом, изложенным в [19].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех плёнках CoSb_x ($1,82 \leq x \leq 4,16$), осаждённых на подложку при комнатной температуре, наблюдается рентгеноаморфное состояние, о чем свидетельствует отсутствие на дифрактограммах дифракционных рефлексов. В качестве примера на рис. 1, а представлена дифрактограмма плёнки $\text{CoSb}_{3,53}$.

Кристаллизация аморфного состояния плёнок происходит при температуре нагрева выше 150°C. Интервал кристаллизации хорошо виден по резкому увеличению электросопротивления при нагреве (рис. 2). Температурная зависимость электросопротивления плёнок при нагреве из рентгеноаморфного состояния имеет сложный характер.

При нагреве в интервале кристаллизации электросопротивление возрастает, что связано с формированием фазы CoSb_3 из рентгеноаморфного состояния. После повторного нагрева и охлаждения температурные зависимости электросопротивления плёнки совпадают и имеют вид, характерный для полупроводников, которым является скуттерудит CoSb_3 . Это связано с завершением процесса кристаллизации скуттерудита. С увеличением содержания сурьмы температурный интервал кристаллизации плёнок увеличивается и смещается в сторону более высоких температур (рис. 3).

Металлографический количественный фазовый анализ показал,

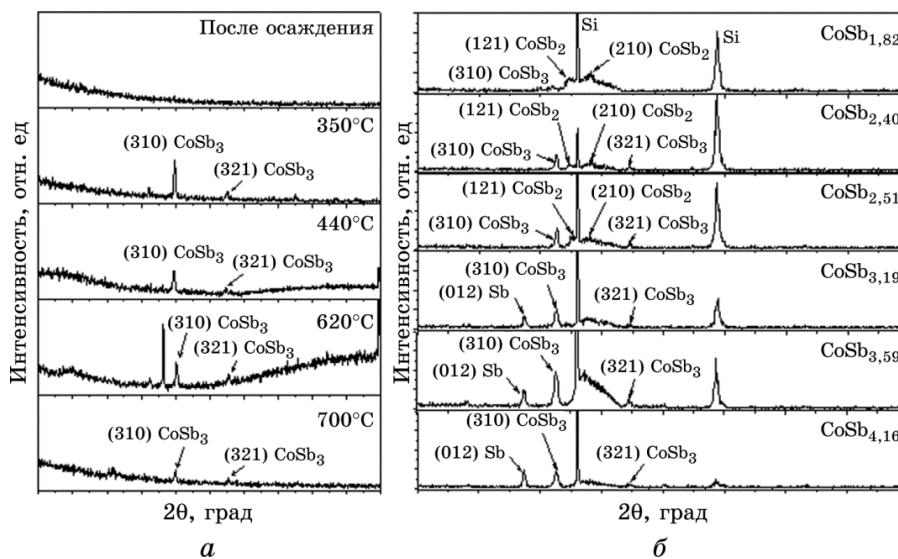


Рис. 1. Дифрактограммы плёнки $\text{CoSb}_{3,53}$ (а) после осаждения на подложку при комнатной температуре и отжига в интервале температур 350–700°C и плёнок CoSb_x ($1,82 \leq x \leq 4,16$) (б) после осаждения на горячую подложку.

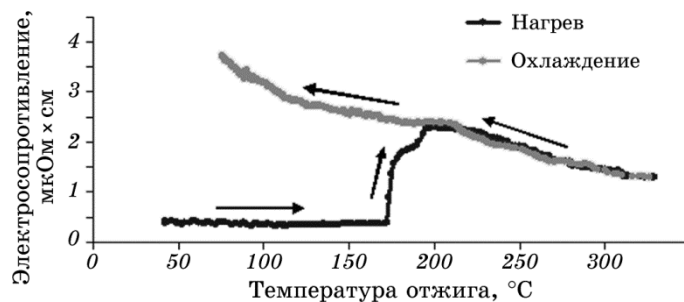


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления плёнки $\text{CoSb}_{3,055}$ от температуры нагрева.

что в процессе отжигов рентгеноаморфных плёнок при температурах выше 300°C незначительно возрастает количество фазы CoSb_2 и уменьшается количество фазы CoSb_3 (рис. 4). При этом фаза свободного Sb не наблюдается.

Методом POP установлено, что при отжиге плёнок выше температуры 300°C происходит сублимация Sb как избыточного, так и из антимонидов, согласно химическим реакциям: $\text{CoSb}_3 \xrightarrow{\text{отжиг}} \text{CoSb}_2 + \text{Sb}\uparrow$, $\text{CoSb}_3 + \text{Sb}\uparrow \xrightarrow{\text{отжиг}} \text{CoSb}_3$. В частности, на рис. 5 можно увидеть, что высота сигнала от Sb уменьшается после отжига плёнки $\text{CoSb}_{3,53}$ при температуре 700°C по сравнению с от-

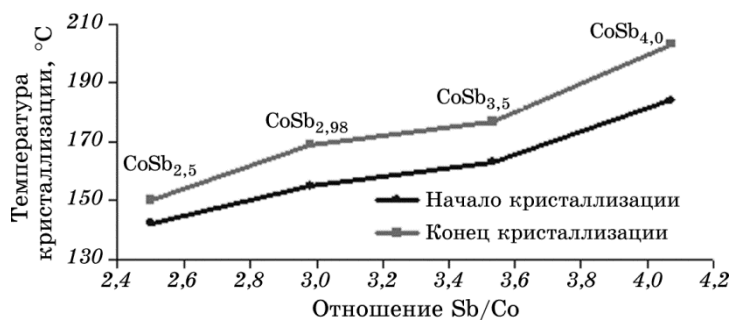


Рис. 3. Влияние содержания сурьмы на температурный интервал кристаллизации рентгеноаморфных плёнок.

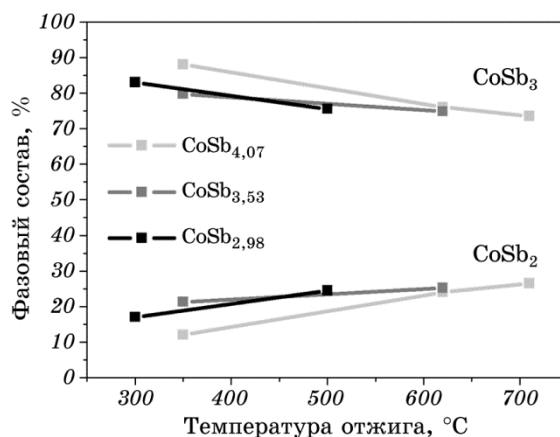


Рис. 4. Изменение фазового состава в плёнках CoSb_x ($2,98 \leq x \leq 4,07$), осаждённых на подложку при комнатной температуре, после отжига в вакууме.

жигом при температуре 400°C , что говорит об уменьшении содержания сурьмы в плёнке. Процесс испарения сурьмы из антимонидов также имеет место и при отжиге массивных материалов [20].

Процесс испарения сурьмы отражается в уменьшении параметров кристаллической решётки скуттерудита CoSb_3 (рис. 6).

С использованием программы Simnra, позволяющей анализировать изменения интенсивности РОР-спектров, было построено количественное изменение химического состава плёнки $\text{CoSb}_{3,53}$ в зависимости от температуры отжига (рис. 7). Можно увидеть, что более интенсивный процесс испарения сурьмы наблюдается в процессе отжига в температурном интервале $350\text{--}600^\circ\text{C}$.

Таким образом, процесс кристаллизации рентгеноаморфного состояния сопровождается испарением сурьмы.

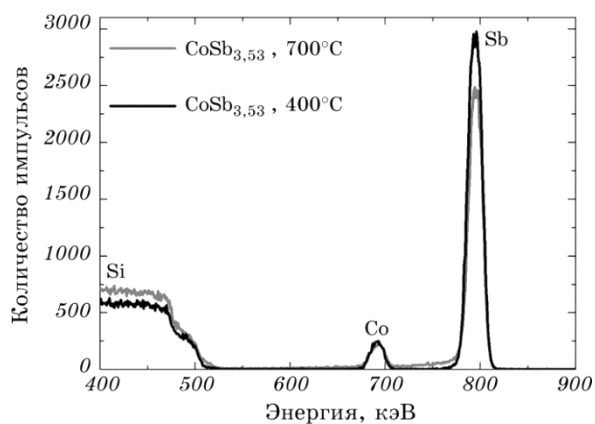


Рис. 5. Изменение РОР-спектров плёнки $\text{CoSb}_{3.53}$, осаждённой на подложку при комнатной температуре, после отжига при температурах 400 и 700°C.

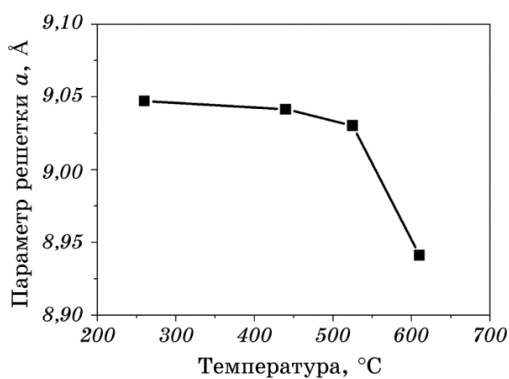


Рис. 6. Изменение параметра кристаллической решётки фазы CoSb_3 в плёнке $\text{CoSb}_{3.53}$, осаждённой на подложку при комнатной температуре.

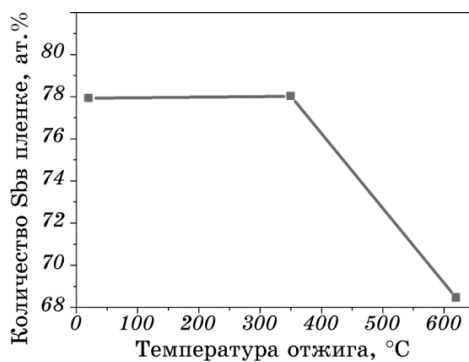


Рис. 7. Изменение количества сурьмы в плёнке $\text{CoSb}_{3.53}$ в процессе отжига.

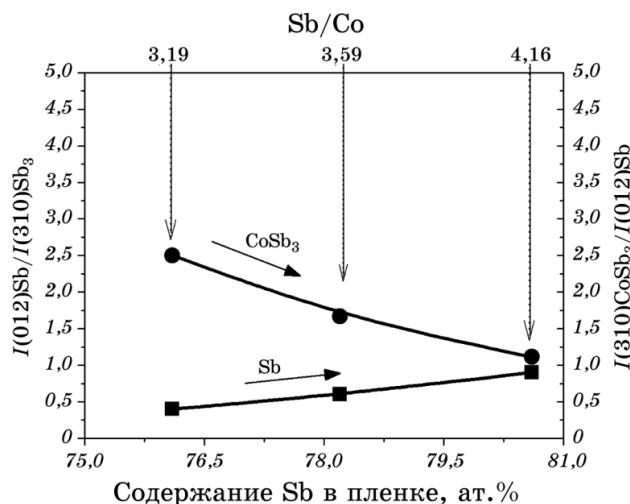


Рис. 8. Изменение соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов $I(012)Sb/I(310)CoSb_3$ и $I(310)CoSb_3/I(012)Sb$ плёнок $CoSb_x$ ($3,19 \leq x \leq 4,16$), осаждённых на горячую подложку, с увеличением содержания сурьмы.

Плёнки, осаждённые на горячую подложку, находятся в поликристаллическом состоянии без текстуры (рис. 1, б). Идентификация фазового состава после осаждения показала, что в плёнке $CoSb_{1,82}$ с наименьшим содержанием Sb (64,5 ат.%) образуется антимонид $CoSb_2$. Увеличение концентрации Sb сопровождается формированием скуттерудита $CoSb_3$. Это двухфазное состояние сохраняется в плёнках с концентрацией сурьмы до 74,6 ат.%. В осаждённых плёнках $CoSb_x$ ($3,19 \leq x \leq 4,16$) с содержанием Sb больше стехиометрического состава также наблюдается двухфазный состав. Кроме $CoSb_3$ в плёнках образуется кристаллическая фаза сурьмы (рис. 1, б). При отсутствии текстуры в плёнках, исходя из изменений соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов $I(012)Sb/I(310)CoSb_3$, следует, что с повышением концентрации Sb от 76,1 до 80,6 ат.% количество кристаллической фазы Sb увеличивается (рис. 8).

Отжиги плёнок $CoSb_x$ ($3,19 \leq x \leq 4,16$) с повышенным содержанием сурьмы, осаждённых на горячую подложку, до температуры $500^\circ C$ не сопровождаются изменениями фазового состава. На основании незначительных изменений соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов $I(210)CoSb_2/I(310)CoSb_3$ в плёнках $CoSb_{3,59}$ и $CoSb_{4,16}$ сохраняется двухфазная кристаллическая структура — фаза скуттерудита $CoSb_3$ и фаза кристаллической сурьмы (рис. 9).

В процессе отжига при более высокой температуре начинает ин-

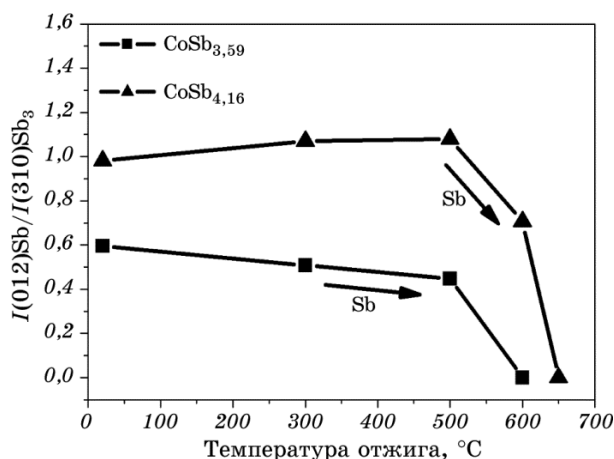


Рис. 9. Изменение соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов $I(012)Sb/I(310)CoSb_3$ плёнок $CoSb_{3,59}$ и $CoSb_{4,16}$, осаждённых на горячую подложку, после термической обработки в вакууме.

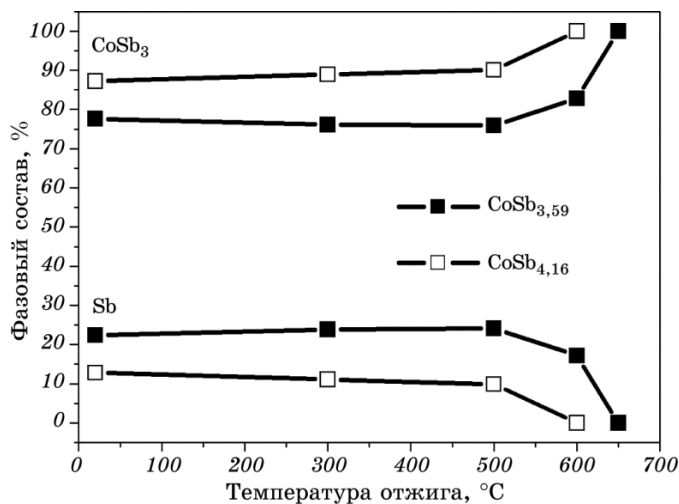


Рис. 10. Изменение фазового состава плёнок $CoSb_{3,59}$ и $CoSb_{4,16}$, осаждённых на горячую подложку, после термической обработки в вакууме в течение 30 с.

тенсивно испаряться сурьма, и после отжига при температуре 600°C рефлексы кристаллической сурьмы не наблюдаются, остаётся только фаза $CoSb_3$.

По методике, изложенной в работе [19], по соотношению интенсивностей дифракционных линий (012)Sb и (310)CoSb₃ был выполнен (см. рис. 10) количественный анализ изменения фазового состава.

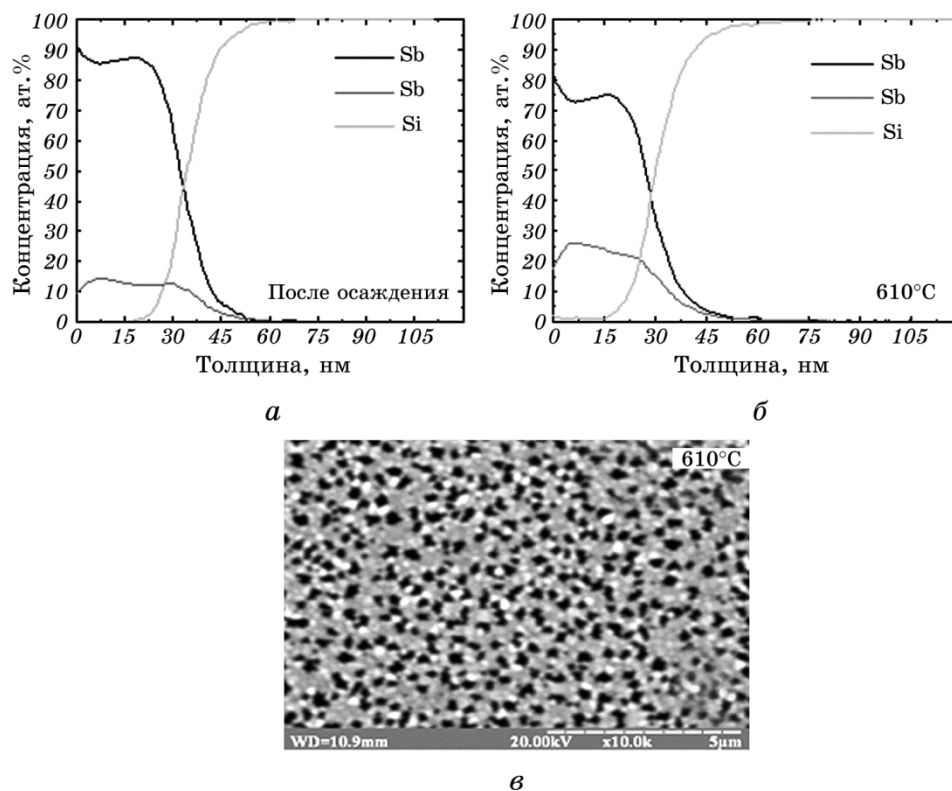


Рис. 11. Распределение элементов Sb, Co и Si по толщине плёнки $\text{CoSb}_{2.4}$: *a* — после осаждения на подложку при температуре 200°C , *б* — после отжига в вакууме при температуре 610°C продолжительностью 30 мин; *в* — морфология поверхности плёнки после отжига при температуре 610°C .

ва плёнок, имеющих двухфазный состав ($\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$) после отжигов. Из представленных на рис. 10 результатов видно, что при отжиге выше температуры 500°C происходит интенсивное испарение кристаллической сурьмы.

На кривых концентрационного распределения элементов по толщине плёнки $\text{CoSb}_{2.4}$, полученных методом масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц, наблюдается уменьшение концентрации сурьмы с повышением температуры отжига до 610°C (рис. 11, *a*, *б*). Исследование морфологии поверхности плёнки $\text{CoSb}_{2.4}$ после отжига при температуре 610°C показало присутствие большого количества пор, что объясняет увеличение концентрации кремния по сечению плёнки (рис. 11, *в*).

Термическая стабильность наноразмерных скуттерудитных плёнок CoSb_x ($3,19 \leq x \leq 4,16$) сохраняется до температуры $\cong 300\text{--}350^\circ\text{C}$ (рис. 12).

Проведённые расчёты энергии активации сублимации Sb показали её зависимость от структурного состава плёнок (рис. 13). Расчёт энергии активации ($E_{\text{акт}}$) процесса сублимации Sb, согласно уравнению Аррениуса, показал, что при отжиге рентгеноаморфных плёнок наблюдается более интенсивный процесс испарения, чем из кристаллического состояния. Значение $E_{\text{акт}}$ для состава $\text{CoSb}_{3,53}$ составляет ≈ 70 кДж/моль, что примерно в 2,5 раза меньше, чем в плёнках с кристаллической структурой.

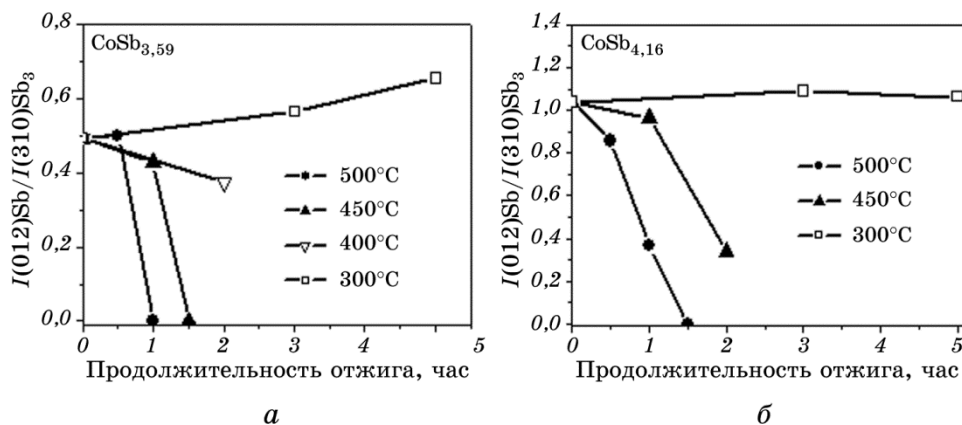


Рис. 12. Зависимость соотношения дифракционных максимумов $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$ плёнок $\text{CoSb}_{3,59}$ (а) и $\text{CoSb}_{4,16}$ (б), осаждённых на горячую подложку, от продолжительности отжига в вакууме при температурах 300, 400, 450 и 500°C.

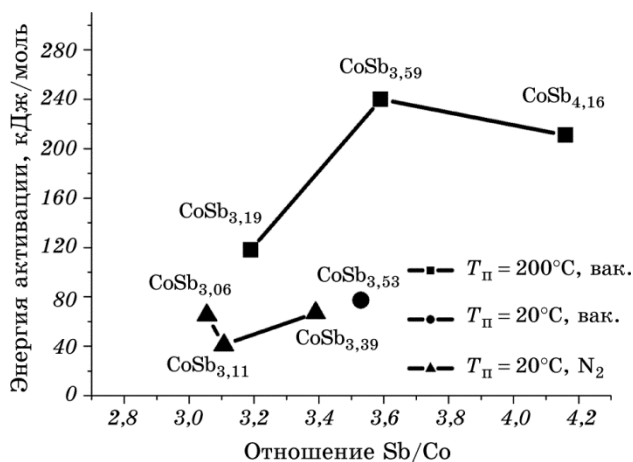


Рис. 13. Зависимость энергии активации процесса сублимации сурьмы при отжигах в вакууме и азоте от содержания Sb в плёнке.

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что фазовый состав и структура плёнок CoSb_x (30 нм) ($1,82 \leq x \leq 4,16$), осаждённых на подложку SiO_2 (100 нм) $\text{Si}(001)$ при комнатной температуре, зависят от концентрации Sb и последующей термической обработки.

В плёнках CoSb_x ($1,82 \leq x \leq 4,16$) после осаждения наблюдается рентгеноаморфное состояние.

Кристаллизация аморфных плёнок CoSb_x происходит при нагреве в интервале $\cong 140\text{--}200^\circ\text{C}$. В плёнках с большим содержанием Sb температурный интервал кристаллизации увеличивается и смещается в сторону больших температур.

При отжиге рентгеноаморфных плёнок выше температуры 300°C наряду с кристаллизацией наблюдается интенсивный процесс испарения Sb как избыточного кристаллического, так и из антимонидов, согласно химическим реакциям: $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{CoSb}_2 + \text{Sb}\uparrow$, $\text{CoSb}_2 \rightarrow \text{CoSb} + \text{Sb}\uparrow$.

Установлено, что при температуре подложки 200°C во время осаждения в плёнках CoSb_x (30 нм) ($1,82 \leq x \leq 4,16$) формируется поликристаллическое состояние без текстуры. С увеличением концентрации Sb формирование фазового состава происходит в той же последовательности, как это предусматривается диаграммой фазового равновесия для массивного состояния системы Co–Sb.

При отжигах в вакууме при температурах выше $450\text{--}500^\circ\text{C}$ происходит сублимация Sb, что отображается в изменении фазового состава по следующим химическим реакциям: $\text{CoSb}_2 \xrightarrow{\text{отжиг}} \text{Sb}\uparrow + \text{CoSb}$, $\text{CoSb}_3 \xrightarrow{\text{отжиг}} \text{Sb}\uparrow + \text{CoSb}_2$. Это приводит к увеличению количества фаз CoSb и CoSb_2 и уменьшению количества CoSb_3 .

Плёнки состава CoSb_x (30 нм) ($1,82 \leq x \leq 4,16$) термостабильны до температуры $\cong 350^\circ\text{C}$.

В наноразмерных плёнках исследуемого химического состава CoSb_x (30 нм) ($1,82 \leq x \leq 4,16$), независимо от температуры подложки, наблюдается хорошее совпадение фазового состава с диаграммой фазового равновесия для массивного материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики поверхности и границ раздела технического университета г. Хемниц (Германия), в том числе заведующему кафедрой профессору М. Альбрехту и доктору Г. Беддису за изготовление образцов, помощь в выполнении исследований и обсуждение результатов.

Работа была финансово поддержана немецкой организацией по академическому обмену (DAAD) в рамках программы им. Л. Эйлера

(грант № 50744282).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed. D. M. Rowe) (Boca Raton: CRC Press: 1995), p. 407.
2. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (New York: Springer: 2001).
3. Sh. Li, Z. He, M. S. Toprak, Ch. Stiewe, E. Muller, and M. Muhammed, *phys. status solidi (RRL)*, **1**, No. 6: 259 (2007).
4. A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, A. Kosuga, M. Ishimaru, Th. Plirdpring, R. Yimnirun, J. Jutimoosik, S. Rujirawat, Yu. Ohishi, H. Muta, and Sh. Yamanaka, *J. Appl. Phys.*, **112**: 043509 (2012).
5. M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, C. Candolfi, J. Hejtmanek, C. Stiewe, and E. Müller, *Appl. Phys. Lett.*, **101**: 222105 (2012).
6. M. Stoica and C. S. Lo, *Phys. Rev. B*, **86**: 115211 (2012).
7. D. Zhao, Ch. Tian, Yu. Liu, Ch. Zhan, and L. Chen, *J. Alloys Compd.*, **509**: 3166 (2011).
8. S.-M. Choi, K.-H. Kim, S.-M. Jeong, H.-S. Choi, Yu. S. Lim, W.-S. Seo, and I.-H. Kim, *J. Electron. Mater.*, **41**, No. 6: 1004 (2012).
9. Zh.-W. Ruan, L.-Sh. Liu, P.-Ch. Zhai, P.-F. Wen, and Q.-J. Zhang, *J. Electron. Mater.*, **41**, No. 6: 1487 (2012).
10. J. Garcia-Cañadas, A. V. Powell, A. Kaltzoglou, P. Vaqueiro, and G. Min, *J. Electron. Mater.*, **42**, No. 6: 1369 (2013).
11. T. Su, Ch. He, H. Li, X. Guo, Sh. Li, H. Ma, and X. Jia, *J. Electron. Mater.*, **42**, No. 1: 109 (2013).
12. P.-X. Lu, L.-B. Qu, and Q.-H. Cheng, *J. Alloys Compd.*, **558**: 50 (2013).
13. J. Y. Peng, P. N. Alboni, J. He, B. Zhang, Z. Su, T. Holgate, N. Gothard, and T. M. Tritt, *J. Appl. Phys.*, **104**: 053710 (2008).
14. R. C. Mallik, R. Anbalagan, K. K. Raut, A. Bali, E. Royanian, E. Bauer, G. Rogl, and P. Rogl, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**: 105701 (2013).
15. M. Daniel, M. Friedemann, N. Jöhrmann, A. Liebig, J. Donges, M. Hietschold, G. Beddies, and M. Albrecht, *phys. status solidi (a)*, **210**, No. 1: 140 (2013).
16. J. C. Caylor, A. M. Stacy, and B. Bloom, *18th International Conference on Thermoelectrics (Aug. 29–Sept. 2, 1999, Baltimore)*, p. 657.
17. O. P. Pavlova, T. I. Verbitska, I. A. Vladymyrskiy, S. I. Sidorenko, G. L. Katona, D. L. Beke, G. Beddies, M. Albrecht, and I. M. Makogon, *Appl. Surf. Sci.*, **266**: 100 (2013).
18. G. L. Katona, I. A. Vladymyrskiy, I. M. Makogon, S. I. Sidorenko, F. Kristaly, L. Daroczi, A. Csik, A. Liebig, G. Beddies, M. Albrecht, and D. L. Beke, *Appl. Phys. A*, **115**, Iss. 1: 203 (2013).
19. А. А. Русаков, *Рентгенография металлов: Учебник для вузов* (Москва: Атомиздат: 1977).
20. D. Zhao, Ch. Tian, and Yu. Liu, *J. Alloys Compd.*, **509**: 3166 (2011).

REFERENCES

1. G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed. D. M. Rowe) (Boca Raton:

- CRC Press: 1995), p. 407.
2. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (New York: Springer: 2001).
 3. Sh. Li, Z. He, M. S. Toprak, Ch. Stiewe, E. Muller, and M. Muhammed, *phys. status solidi (RRL)*, **1**, No. 6: 259 (2007).
 4. A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, A. Kosuga, M. Ishimaru, Th. Plirdpring, R. Yimnirun, J. Jutimoosik, S. Rujirawat, Yu. Ohishi, H. Muta, and Sh. Yamanaka, *J. Appl. Phys.*, **112**: 043509 (2012).
 5. M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, C. Candolfi, J. Hejtmanek, C. Stiewe, and E. Müller, *Appl. Phys. Lett.*, **101**: 222105 (2012).
 6. M. Stoica and C. S. Lo, *Phys. Rev. B*, **86**: 115211 (2012).
 7. D. Zhao, Ch. Tian, Yu. Liu, Ch. Zhan, and L. Chen, *J. Alloys Compd.*, **509**: 3166 (2011).
 8. S.-M. Choi, K.-H. Kim, S.-M. Jeong, H.-S. Choi, Yu. S. Lim, W.-S. Seo, and I.-H. Kim, *J. Electron. Mater.*, **41**, No. 6: 1004 (2012).
 9. Zh.-W. Ruan, L.-Sh. Liu, P.-Ch. Zhai, P.-F. Wen, and Q.-J. Zhang, *J. Electron. Mater.*, **41**, No. 6: 1487 (2012).
 10. J. Garcia-Cañadas, A. V. Powell, A. Kaltzoglou, P. Vaqueiro, and G. Min, *J. Electron. Mater.*, **42**, No. 6: 1369 (2013).
 11. T. Su, Ch. He, H. Li, X. Guo, Sh. Li, H. Ma, and X. Jia, *J. Electron. Mater.*, **42**, No. 1: 109 (2013).
 12. P.-X. Lu, L.-B. Qu, and Q.-H. Cheng, *J. Alloys Compd.*, **558**: 50 (2013).
 13. J. Y. Peng, P. N. Alboni, J. He, B. Zhang, Z. Su, T. Holgate, N. Gothard, and T. M. Tritt, *J. Appl. Phys.*, **104**: 053710 (2008).
 14. R. C. Mallik, R. Anbalagan, K. K. Raut, A. Bali, E. Royanian, E. Bauer, G. Rogl, and P. Rogl, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**: 105701 (2013).
 15. M. Daniel, M. Friedemann, N. Jöhrmann, A. Liebig, J. Donges, M. Hietschold, G. Beddies, and M. Albrecht, *phys. status solidi (a)*, **210**, No. 1: 140 (2013).
 16. J. C. Caylor, A. M. Stacy, and B. Bloom, *18th International Conference on Thermoelectrics (Aug. 29–Sept. 2, 1999, Baltimore)*, p. 657.
 17. O. P. Pavlova, T. I. Verbitska, I. A. Vladymyrskyi, S. I. Sidorenko, G. L. Katona, D. L. Beke, G. Beddies, M. Albrecht, and I. M. Makogon, *Appl. Surf. Sci.*, **266**: 100 (2013).
 18. G. L. Katona, I. A. Vladymyrskyi, I. M. Makogon, S. I. Sidorenko, F. Kristaly, L. Daroczi, A. Csik, A. Liebig, G. Beddies, M. Albrecht, and D. L. Beke, *Appl. Phys. A*, **115**, Iss. 1: 203 (2013).
 19. A. A. Rusakov, *Rentgenografiya Metallov: Uchebnik dlya Vuzov* (Moscow: Atomizdat: 1977) (in Russian).
 20. D. Zhao, Ch. Tian, and Yu. Liu, *J. Alloys Compd.*, **509**: 3166 (2011).