

**Рогачова О.І.,** докт. фіз.-мат. наук, професор  
**Новак К.В., Орлова Д.С.,**  
**Нащекіна О.М.,** канд. фіз.-мат. наук, доцент  
**Сіпатов О.Ю.,** докт. фіз.-мат. наук, професор  
**Лісачук Г.В.** докт. техн. наук, професор

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Кирпичова 2, Харків 61002, Україна

## РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$

*При кімнатній температурі отримано залежності термоелектричних властивостей (коефіцієнта Зеебека  $S$ , електропровідності  $\sigma$ , коефіцієнта Холла  $R_H$  і термоелектричної потужності  $P = S^2\sigma$ ) від товщини ( $d = 5 - 250$  нм) тонких плівок твердих розчинів  $Bi_{0.98}Sb_x$ , вироцених на підкладках зі слюди методом термічного випаровування у вакуумі із одного джерела. Показано, що монотонна складова залежності  $\sigma(d)$  добре описується в рамках теорії Фукса-Зондгеймера для класичного розмірного ефекту. Виявлена осцилююча складова  $d$ -залежностей  $\sigma$ ,  $S$ ,  $R_H$  та  $S^2\sigma$  пов'язується з проявом квантового розмірного ефекту, і визначений експериментально період квантових осциляцій  $\Delta d = 45 \pm 5$  нм добре узгоджується зі значенням  $\Delta d$ , теоретично розрахованим в рамках моделі нескінченно глибокої потенційної ями.*

**Ключові слова:**  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  твердий розчин, тонка плівка, товщина, термоелектричні властивості, розмірний ефект, період осциляцій.

### Вступ

Тверді розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  добре відомі як ефективні термоелектричні (ТЕ) матеріали для охолоджуючих пристроїв для температур нижче  $\sim 200$  К [1, 2]. Зростаючий інтерес до вивчення твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  зумовлений не тільки можливістю їх практичного застосування у ТЕ енергетиці, але і їх унікальними властивостями, які пов'язані із особливостями енергетичного спектра і можливістю зі зміною складу його якісної перебудови, яка супроводжується рядом фазових переходів [3 – 7]. Ві виявляє напівметалеві властивості: електронна  $L_s$  – зона та  $T$  – зона “важких” дірок перекриваються. Коли  $Sb$  додається до  $Bi$ , відстань між електронною  $L_s$  – зоною та  $La$  - зоною “легких” дірок зменшується і при  $x = 0.023 \div 0.04$  (різні автори повідомляють про різні значення  $x$ ), енергетичний проміжок між ними стає нульовим, тобто реалізується

безщільний стан. З подальшим збільшенням  $x$ , відстань між  $L_s$  та  $L_a$  зонами знову збільшується, одночасно перекриття зон  $T$  і  $L_s$  зменшується і при  $x = 0.06 \div 0.07$  має місце перехід напівметал – непрямозонний напівпровідник. Далі при  $x = 0.08 \div 0.09$  вершини валентних зон  $T$  і  $L_s$  збігаються і в діапазоні  $x \cong 0.09 \div 0.15$  напівпровідник стає прямозонним. В роботах [8 – 12] було показано, що критичним складам, при яких мають місце електронні фазові переходи та перехід перколяційного типу від розведених до концентраційних твердих розчинів відповідають концентраційні аномалії транспортних властивостей. Відповідно до [13, 14], фазові переходи цих типів реалізуються у тонких плівках  $Bi_{1-x}Sb_x$ .

Останнім часом інтерес до вивчення властивостей твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  різко зріс після того, як було показано, що вони мають властивості топологічних ізоляторів – найновіших матеріалів квантової фізики, в яких сильна спін-орбітальна взаємодія призводить до появи топологічних металевих поверхневих станів з лінійним діраківським законом дисперсії  $E(k)$  [15 – 17], Твердий розчин  $Bi_{1-x}Sb_x$  з  $x = 0.1$  був першим експериментально відкритим 3D-топологічним ізолятором [16]. Після того, як було встановлено, що найкращі TE матеріали (включаючи  $Bi_{1-x}Sb_x$ ) належать до класу топологічних ізоляторів, останнім часом все частіше дискутується питання про можливість використання унікальних властивостей топологічного поверхневого шару для розробки принципово нових способів збільшення TE добротності  $ZT$ .

Розвиток нанотехнологій та можливість збільшення  $ZT$  в низькорозмірних структурах [18] стимулювали дослідження тонкоплівкових структур  $Bi_{1-x}Sb_x$ . З іншого боку, для вивчення властивостей топологічного шару краще використовувати тонкі плівки, в яких зростає внесок у провідність металевого шару. Однак при використанні тонких плівок слід мати на увазі, що в тонкоплівковому стані можливі прояви класичного розмірного ефекту (КлРЕ) та квантового розмірного ефекту (КРЕ), які можуть значно змінити властивості плівки порівняно з об'ємним кристалом. [19]. КлРЕ викликається дифузним розсіюванням носіїв заряду на границях плівки і проявляється у випадку, коли товщина плівки  $d$  порівнянна із середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду  $l$ . КРЕ є результатом квантування енергетичного спектра носіїв заряду і спостерігається, коли значення  $d$  стає порівняним з довжиною хвилі Фермі,  $\lambda_F = h/\sqrt{2m^*E_F}$  де  $h$  – стала Планка,  $m^*$  – ефективна маса і  $E_F$  – енергія Фермі. Одним із наслідків КРЕ є осцилюючий характер  $d$ -залежностей транспортних властивостей. Завдяки надзвичайно низькому значенню  $m^*$  і аномально високій рухливості електронів у  $Bi$  та  $Bi_{1-x}Sb_x$  ці матеріали дуже зручні для вивчення КРЕ. Саме у тонких плівках  $Bi$  films були вперше спостережені і теоретично пояснені осциляції на  $d$ -залежностях гальваноманітних властивостей [20, 21].

Після цього з'явилася велика кількість робіт, присвячених розмірним ефектам у плівках  $Bi$  (див., напр., [19, 22 – 51]). За результатами вивчення  $d$  – залежностей транспортних властивостей деякі автори [23, 27, 31, 38, 39, 43, 44, 49, 50] визначили  $l$  та коефіцієнт  $r$  (частка носіїв заряду, які відбиваються дзеркально від поверхні) для плівок  $Bi$ , використовуючи теорію Фукса-Зомерфельда (ФЗТ) [52, 53] або інші методи. Було показано, що величина  $l$  у монокристалічних

плівках  $Bi$  при кімнатній температурі знаходиться в діапазоні 600 -1000 нм, а у полікристалічних плівках в інтервалі  $l = 100-250$  нм, а величина  $p$  в інтервалі  $p = 0 - 0.8$ . Відмінність у значеннях  $l$  та  $p$ , одержаних різними авторами, очевидно, була пов'язана з тим, що ці параметри залежать як від структури плівки, яка в свою чергу визначається технологією її приготування, так і від методу визначення  $l$  і  $p$ .

Після відкриття авторами [20] в плівках  $Bi$  осциляцій кінетичних коефіцієнтів існування таких осциляцій було підтверджено у великій кількості робіт [19, 22 – 51], в яких осциляційні залежності електричного опору  $\rho$ , коефіцієнта Холла  $R_H$ , коефіцієнта Зеєбека  $S$  та магнітоопору  $\Delta\rho/\rho$  від  $d$  також були інтерпретовані як прояв КРЕ. Періоди осциляцій  $\Delta d$ , визначені експериментально для тонких плівок  $Bi$  різними авторами, знаходилися в діапазоні 25-45 нм. Деякі автори [54 – 60] навіть розглядали квантові поправки до провідності, які є наслідком квантової інтерференції.

Наступним кроком було вивчення транспортних властивостей тонких плівок твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  [61 – 74] з метою ідентифікації КЛРЕ та КРЕ. Виявилось, що, як і у плівках  $Bi$ ,  $d$ -залежності кінетичних властивостей у  $Bi_{1-x}Sb_x$  демонструють КЛРЕ. Автори [65] оцінили значення  $l$  для епітаксialьних плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  в області  $x = 0 - 0,142$  за  $d$ -залежностями рухливості електронів при 4.2 К, використовуючи ФЗТ. Згідно з [65],  $l$  змінюється в межах  $l \cong 1000 - 6000$  нм. Автори [71, 72] обчислили значення  $l$  для полікристалічних плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  при  $x = 0.07$  [71] та  $x = 0.12$  [72] до та після відпалу із залежностей  $\sigma(d)$  та  $S(d)$  при кімнатній температурі у припущенні про повне дифузне розсіювання носіїв заряду ( $p = 0$ ) та отримали значення  $l = 60$  і 180 нм [71] та  $l = 150$  і 230 нм [72].

Перші роботи [61 – 63] з вивчення  $d$ -залежностей  $\sigma$ ,  $S$  та  $\rho$  плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  підтвердили наявність КРЕ у тонких плівках  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Автори [61,62] досліджували залежності  $\sigma(d)$  та  $S(d)$  при 90 К для полікристалічних плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $d \leq 300$  нм) з  $x = 0.018$  та 0.035 і виявили, що порівняно з плівками вісмуту  $\Delta d$  збільшується відповідно до  $\Delta d = 70$  і 90 нм. У роботі [63] також було показано, що введення невеликої кількості  $Sb$  ( $x \sim 0.04$ ) у плівки  $Bi$  з  $d = 420 - 570$  нм, отримані термічним випаровуванням  $Sb$  у вакуумі з наступним відпалом, призвело до збільшення  $\Delta d$  від  $\sim d \sim 26$  нм для чистого  $Bi$  до  $\Delta d \sim 65$  нм для  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 4.2 К. Подальші більш детальні систематичні дослідження  $d$ -залежностей ( $d = 400-1200$  нм)  $\sigma$ ,  $R_H$  та  $\Delta\rho/\rho$  при 4.2 К, проведені авторами [64 – 68], показали, що збільшення  $x$  до  $x = 0.059$  призводить до збільшення  $\Delta d$  до  $\Delta d \sim 110$  нм, однак подальше збільшення  $x$  до  $x = 0.142$  зменшує  $\Delta d$  до  $\Delta d \sim 50$  нм, що було віднесено авторами [64 – 68] до зміни у параметрах зонного спектра  $Bi_{1-x}Sb_x$  зі зміною складу.

Можна бачити, що в різних дослідженнях розмірних ефектів у плівках  $Bi_{1-x}Sb_x$  використовували плівки різного складу, різної товщини, приготовані за різними технологіями, і вимірювання проводили при різних температурах. Між тим властивості кристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  і, ще більшою мірою, плівок дуже чутливі до різних типів зовнішніх впливів, тому порівняння різних фізичних параметрів тонких плівок слід проводити при однакових температурах. однакових

інтервалах  $d$  і однакових технологіях вирощування плівок. Крім того, зазвичай досліджувались або КлРЕ, або КРЕ, хоча обидва види розмірних ефектів повинні проявлятися одночасно.

У [73, 74] ми повідомляли про спостереження осциляцій з  $\Delta d = 80 \pm 5$  нм [73] та з  $\Delta d = 105 \pm 5$  нм [74] у  $d$ -залежностях  $\sigma$ ,  $R_H$ ,  $\Delta\rho/\rho$  та  $S$  при кімнатній температурі для полікристалічних тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $d = 5-400$  нм), одержаних термічним випаровуванням у вакуумі кристалів з  $x = 0.045$  та  $x = 0.09$  та подальшим осадженням на підкладки (111) слюди при температурі  $T_S = 380 \pm 5$  К. Визначене раніше при кімнатній температурі  $\Delta d$  для плівок  $Bi$ , отриманих за подібних умов, становило  $\sim 30$  нм [46]. Одночасно у [73, 74] було досліджено КлРЕ, і розрахунки з використанням теорії ФЗТ дали значення  $l = 800 \pm 40$  нм ( $x = 0.045$ ) та  $l = 900 \pm 50$  нм, ( $x = 0.09$ ), а значення  $p$  практично не залежало від складу і відповідало  $p = 0.8$ . Склад  $x = 0.045$  відповідає напівметалічному стану і лежить між критичними складами, що відповідають переходу в безщілинний стан ( $x \sim 0.03$ ) та переходу від напівметалу до непрямозонного напівпровідника

( $x \sim 0.06$ ). Склад  $x = 0.09$  відповідає області прямозонного напівпровідника.

Таким чином, плівки  $Bi_{1-x}Sb_x$ , досліджені в [73, 74] і плівки чистого  $Bi$ , досліджені в [46], були виготовлені і досліджені з використанням одних методик приготування та вимірювання, а склади цих плівок лежали поза областями фазових переходів, наявність яких могла б викликати прояв деяких особливостей розмірних ефектів. Цікавим було би вивчення тонких плівок, одержаних за однакових умов із напівметалічних кристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , складу яких лежать між критичними складами, що відповідають перколяційному переходу ( $x \sim 0.01$ ) та переходу у безщілинний стан ( $x \sim 0.03$ ). Таким складом може бути склад, що відповідає  $x = 0.02$ .

Метою цієї роботи є виготовлення напівметалевих плівок різної товщини  $d$  зі складом  $x = 0.02$ , використовуючи методику, подібну до описаної в роботах [46, 73, 74], та шляхом вимірювання  $d$ -залежностей ТЕ характеристик виявити класичні та квантові розмірні ефекти, оцінити значення  $l$ ,  $p$  та  $\Delta d$  і порівняти їх із значеннями, отриманими в роботах [46, 73, 74]

## Результати та їх обговорення

Об'єктами цього дослідження є тонкі плівки твердого розчину  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  товщиною  $d = 5-250$  нм, отримані шляхом термічного випаровування у вакуумі полікристалу  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  та подальшого осадження на слюдяні підкладки при температурі 380 К. Методи приготування плівок, вимірювання їх товщини, сертифікація мікро- та кристалічної структури та вимірювання ТЕ властивостей аналогічні описаним у роботах [46, 73, 74].

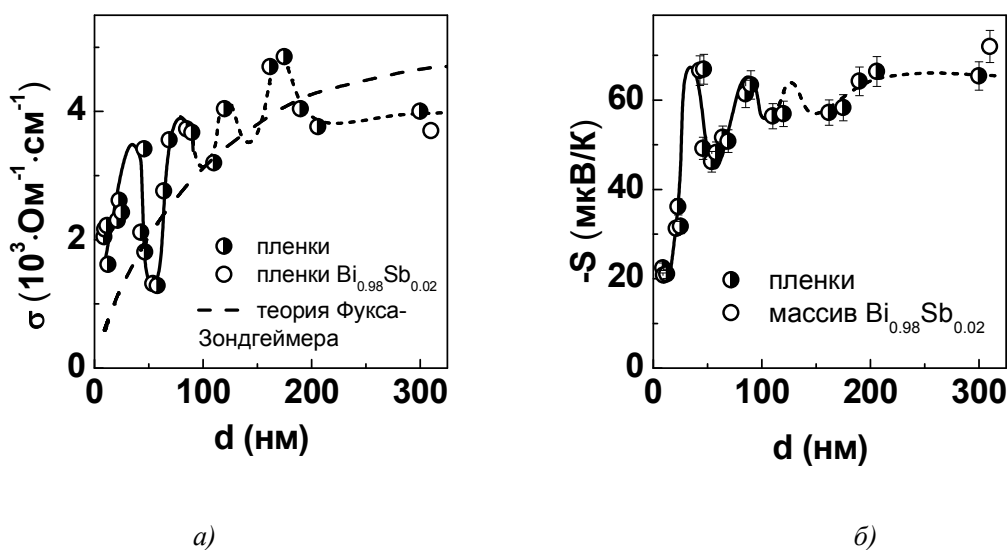
На рис. 1, а, б, в, г представлено залежності  $\sigma$ ,  $S$ ,  $R_H$  та ТЕ коефіцієнта потужності  $P = S^2 \sigma$  від  $d$  при 300 К. Ненульова провідність спостерігалася, починаючи з критичної товщини  $d_c = 9$  нм, що відповідає переходу від острівцевих плівок до структури з каналами. Згідно з більш ранніми електронно-мікроскопічними дослідженнями [46, 73, 74], плівки  $Bi$  та  $Bi_{1-x}Sb_x$  на підкладках зі слюди ростуть за острівцевим механізмом в епітаксильній орієнтації (001)  $Bi$  || (001) слюди. Вони містять висококутні границі подвійного типу і є мозаїчними монокристаллами.

Видно, що всі залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини демонструють немонотонну поведінку. Зі збільшенням  $d$  спостерігається тенденція до збільшення  $\sigma$ ,  $S$  та  $R_H$ . Однак також видно, що на фоні монотонного зростання кінетичних коефіцієнтів зі збільшенням  $d$  спостерігаються осциляції на тих самих залежностях, і для всіх  $d$ -залежностей можна виділити монотонну та осциляційну складові. Ми приписуємо наявність монотонної складової КлРЕ, а осциляційної – КРЕ.

Згідно з ФЗТ класичного розмірного ефекту [52, 53], залежність електропровідності від  $d$ , при умові, що  $d \ll l$  має вигляд:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_\infty} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1+p}{1-p} \cdot \frac{d}{l} \cdot \ln \frac{l}{d}, \quad (1)$$

де  $l$  – середня довжина вільного пробігу носіїв заряду масивного матеріалу,  $p$  – поверхневий коефіцієнт розсіювання,  $\Delta d$  – електропровідність плівки товщиною  $d$ ,  $\sigma_\infty$  – провідність масивного кристала. Значення  $p$  знаходиться між 0 (для повністю дифузного розсіювання) та 1 (для повністю дзеркального відбиття). В останньому випадку КлРЕ не буде спостерігатися. ФЗТ передбачає реалізацію КлРЕ у разі переважно дифузного характеру розсіювання, тобто при достатньо низьких значеннях  $p$ . Слід зазначити також, що в ФЗТ прийнято ряд спрощень: розглядається метал із сферичною поверхнею Фермі та ізотропною  $l$ , не залежною від  $d$ , вважається, що  $p$  – константа, однакова для обох поверхонь плівки, незалежна від  $d$ , кута падіння на поверхню та траєкторії електронів. Використовуючи як  $\sigma_\infty$  значення електропровідності для плівок  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  товщиною  $d = 200-300$  нм ( $\sigma \approx 4000$  (Ом см)<sup>-1</sup>) і змінюючи значення  $p$  і  $l$ , були розраховані теоретичні залежності  $\sigma(d)$ . Порівняння експериментальних та теоретичних залежностей  $\Delta(d)$ , розрахованих у рамках ФЗТ, дозволило встановити, що найкраще співвідношення результатів теоретичних розрахунків та експериментальних даних спостерігалось при  $p = 0.5 \pm 0.05$  та  $l = 800 \pm 40$  нм. На рис. 1, а теоретична залежність  $\Delta(d)$ , обчислена за допомогою рівняння (1), зображена пунктиром.



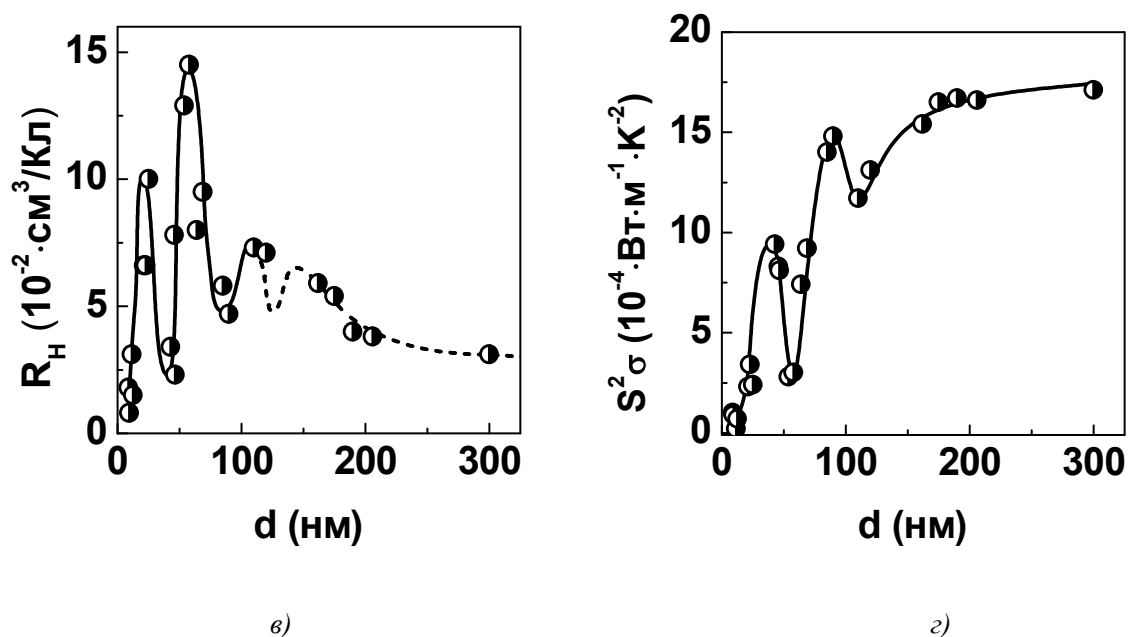


Рис. 1. Залежності електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта Зеєбека  $S$  (б), коефіцієнта Холла  $R_H$  (в) і термоелектричної потужності  $P = S^2 \sigma$  (г) при кімнатній температурі в ід товщини  $d$  плівок  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ , виготовлених методом термічного випаровування у вакуумі на підкладки зі слюди. На рис. 1,а) показана пунктиром теоретична залежність  $\Delta(d)$ , одержана з використанням теорії Фукса - Зондгеймера.

На рис. 1,б представлена залежність  $S(d)$  при кімнатній температурі.  $S$  має від'ємний знак, як в масивних кристалах  $Bi$  та  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ . При збільшенні  $d$  спостерігається тенденція до зростання величини  $S$ .

На рис. 1,в показана залежність  $R_H(d)$ . Можна бачити, що на відміну від знака  $S$  у плівках і масивному кристалі знак  $R_H$  у плівках стає позитивним. При збільшенні  $d$  спостерігається тенденція до зростання величини  $R_H$ . Осциляції ще більш виражені ніж у залежностях  $\Delta(d)$  і  $S(d)$ .

Значення періодів осциляцій, що спостерігаються на залежностях  $\sigma$ ,  $S$ ,  $R_H$  від  $d$  практично співпадають для усіх кінетичних коефіцієнтів і дорівнюють  $\Delta d = 45 \pm 5$  нм.

Використовуючи дані для  $\sigma$  та  $S$ , було розраховано коефіцієнт ТЕ потужності  $P = S^2 \sigma$ . Поведінка залежності  $P(d)$  подібна до поведінки  $\Delta(d)$  та  $S(d)$  залежностей (рис. 1,г). Значення ТЕ коефіцієнта потужності для «товстих» плівок ( $d \sim 200-400$  нм) практично збігається зі значеннями для об'ємного кристала  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ , з якого були отримані плівки.

Природно вважати, що осциляційна поведінка, що спостерігається в  $d$ -залежностях  $\sigma$ ,  $R_H$  і  $S$ , є результатом розмірного квантування у тонких плівках  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ . У полікристалічних плівках для спостереження КРЕ необхідне формування текстури, і плівка не обов'язково повинна бути монокристалічною. Через осьову симетрію зонної структури  $Bi$  щодо тригональної осі виникають осциляції електропровідності, якщо тригональні осі нормальні до поверхні плівки у всіх кристалах.

Тонка плівка напівметалу – це квантова яма, всередині якої рух носіїв заряду обмежений в одному напрямку. Така система є зручним модельним об'єктом, оскільки її властивості близькі до моделі потенційної ями з нескінченно високими стінками. Теоретична модель для цього випадку проста у порівнянні з моделлю ями обмеженої висоти. Можливість спостереження таких осциляцій у плівці, вирощеній на аморфній підкладці, пояснюється наявністю текстури у тонких плівках  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  у напрямку обмеження руху електронів [19].

Обмеження руху електронів призводить до квантування поперечної складової квазіімпульсу, і, відповідно, до квантування енергетичного спектра. Для бар'єра нескінченної висоти, використовуючи наближення ефективної маси, рівні енергії можна представити у вигляді:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z^* d^2} n^2 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} \quad (2)$$

де  $m_x^*$ ,  $m_y^*$  – компоненти ефективної маси для руху паралельно поверхні плівки а  $m_z^*$  – компонента ефективної маси для руху перпендикулярно поверхні плівки,  $n$  – дискретне квантове число. При фіксованих значеннях  $n$  енергія змінюється безперервно як функція  $k_x$  і  $k_y$ , що відповідає кожній підзоні  $n$ , а енергетичний спектр складається з підзон, що перекриваються. Твердий розчин  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  – це напівметал, у якому носії заряду перебувають у виродженому стані; тому умову квантування для нього можна виразити через довжину хвилі Фермі та енергію Фермі  $E_F$ . Використовуючи наближення моделі потенційної ями з нескінченно високими стінками, можна оцінити період осциляцій  $\Delta d$ :

$$\Delta d = \frac{h}{\sqrt{8m_z^* \varepsilon_F}} \quad (3)$$

Знаючи ефективну масу електронів та енергію Фермі для твердого розчину  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ . з  $x = 0.02$  з літературних даних [4] для об'ємних кристалів ( $m^*_x = 0.02 = 0.8 m^*_{Bi}$ ,  $m^*_{Bi} = 0.012 \pm 0.002$  то  $E_F = 22.7$  меВ) і з урахуванням формули (3) теоретичний період квантових осциляцій можна оцінити як  $\Delta d = 52$  нм. Видно, що теоретичне значення добре узгоджується з експериментально визначеними значеннями ( $\Delta d = 45 \pm 5$  нм). Слід зазначити, що хоча  $\sigma$ ,  $R_H$  та  $S$  вимірювалися незалежно, у всіх  $d$ -залежностях для всіх змінних спостерігалися осциляції з приблизно однаковими періодами. Порівняння отриманого значення  $\Delta d$  зі значеннями, отриманими нами раніше [46, 73, 74] для плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  з іншими значеннями  $x$ , але виготовленими за аналогічною технологією, показує, що зі збільшенням  $x$  величина  $\Delta d$  зростає і дорівнює  $\Delta d = 30, 45, 80, 105$  нм для плівок зі значеннями  $x = 0, 0.02, 0.045$  і  $0.1$ , відповідно.

Як впливає з отриманих даних,  $R_H$  для всіх плівок  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  має позитивний знак, а  $S$  – від'ємний. Цю відмінність можна пояснити сильною анізотропією монокристалів  $Bi$ , яка також виникає, хоча і в меншій мірі, при введенні  $Sb$  у  $Bi$ . Згідно з [75], у монокристалах  $Bi$   $R_H$  має

позитивний знак тільки у напрямку тригональної осі, тоді як у перпендикулярних напрямках знак  $R_H$  змінюється на від'ємний. На відміну від  $R_H$ , коефіцієнт Зеєбека залишається від'ємним у будь-яких кристалографічних напрямках [75]. Ось чому у всіх плівках  $Bi$ , вирощених уздовж тригональної осі [001], спостерігався позитивний знак  $R_H$  та від'ємний знак  $S$  [46]. Однак зауважимо, що ми спостерігали зміну знака  $R_H$  зі збільшенням  $d$  у плівках з високим вмістом  $Sb$  [73, 74] і пояснювали це тим, що для таких зразків перпендикулярна орієнтація тригональної осі [001] щодо поверхні підкладки стає менш досконалою. Це пояснення підтверджується результатами, отриманими в роботі [29], де в полікристалічних плівках  $Bi$  знак  $R_H$ , як і знак  $S$ , був від'ємним, оскільки не було анізотропії в полікристалічних плівках  $Bi$  та внесок бісекторної та біполярної компонент, які давали від'ємний знак  $R_H$ , був переважним. Той факт, що позитивний знак  $R_H$  у плівках  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  зберігається при всіх  $d$ , вказує на те, що після введення невеликої кількості  $Sb$  (2 ат.%) ступінь текстури плівки залишається досить високою.

З отриманих експериментальних даних випливає, що товщинні осциляції транспортних властивостей  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  чітко проявляються навіть при кімнатній температурі, хоча очікується, що термічне розмивання енергетичних рівнів зростає з підвищенням температури, і розмивання може стати порівняним із відстанню між квантовими рівнями. У ряді робіт з вивчення плівок  $Bi$  та  $Bi_{1-x}Sb_x$  вимірювання проводилися при 4.2 К, однак осциляції проявлялися не більш чітко. У наших роботах з вивчення плівок IV-VI та V2VI3 (див., напр., [76, 77]) ми повідомляли, що амплітуда квантових товщинних осциляцій при кімнатній температурі досить велика. Ось чому, мабуть, слабка температурна залежність амплітуди осциляцій не визначається специфічністю тонких плівок  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ , але є загальною для плівок різних типів і потребує теоретичної інтерпретації.

## Висновки

1. У залежностях електропровідності  $\sigma$ , коефіцієнта Холла  $R_H$  та коефіцієнта Зеєбека  $S$  від товщини  $d$  ( $d = 5 - 250$  нм) тонких плівок  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  при кімнатній температурі можна виділити монотонні та осциляційні компоненти, що вказує на прояв класичного та квантового розмірних ефектів.
2. Монотонна складова  $\sigma$  добре описується в рамках теорії Фукса - Зондгеймера зі значеннями середньої довжини вільного пробігу електронів  $l$  та коефіцієнта поверхневого розсіювання  $p$  як  $l = 800 \pm 40$  нм та  $p = 0.5 \pm 0.05$ .
3. Експериментальне значення періоду квантових осциляцій ( $\Delta d = 45 \pm 5$  нм) добре узгоджується з теоретичним значенням, розрахованим в рамках моделі нескінченно глибокої потенційної ями. Порівняння отриманого значення  $\Delta d$  зі значеннями, отриманими нами раніше [73, 74] для плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  з іншими значеннями  $x$ , але виготовленими за аналогічною технологією, показує, що зі збільшенням  $x$  величина  $\Delta d$  зростає і дорівнює  $\Delta d = 30, 45, 80, 105$  нм для плівок зі значеннями  $x = 0, 0.02, 0.045$  і  $0.1$ , відповідно.



4. На відміну від раніше досліджених плівок з  $x = 0.045$  [73] та  $x = 0.09$  [74], у яких знак  $R_H$  залежав від товщини плівки, у плівках  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  знак  $R_H$  залишався позитивним для всіх  $d$ , як і в чистому  $Bi$ . Між тим знак  $S$  був від'ємним. Спостережуваний ефект пов'язаний з різницею знака  $R_H$  для різних напрямків у кристалі та збільшенням ступеня дезорієнтації текстури зі збільшенням  $x$ .
5. Залежність ТЕ коефіцієнта потужності від товщини плівок при кімнатній температурі також демонструє осциляційну поведінку. Значення коефіцієнта потужності для «товстих» плівок ( $d \sim 200-400$  нм) практично збігаються зі значеннями для об'ємного  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  кристала, з якого вирощувались тонкі плівки, які служили зарядом для приготування тонкої плівки.

Ця робота виконувалася за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № М 0625).

### Література

1. Rowe D.M. (Ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics, London, New York, Washington: CRC Press, Boca Raton, 1995, 701p.
2. Anatyчук L.I., Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book. Kyiv: Naukova dumka, 1979, 768p.
3. Brandt N.B., Chudinov S.M., Karavaev V.G., Study of a gapless state induced by a magnetic field in bismuth-antimony alloys. Zh. Eksper. Teor. Fiz. 70(6), 1976, 2296.
4. Brandt N.B., Chudinov S.M., Oscillatory effects in semimetallic  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys under pressure, Zh. Eksper. Teor. Fiz., 59(5), 1970, 1494-1507.
5. Oelgart G., Schneider G., Kraak W., Thesemiconductor-semimetal transition in  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys Phys.Stat.Sol, 74(b), 1976, 75-78.
6. Brandt N.B., Semenov M.V., Falkovsky L.A., Experiment and theory on the magnetic susceptibility of Bi-Sb alloys, J. Low Temp. Phys., 27(1,2), 1977, 75-90.
7. Lenoir B., Cassart M., Michenaud J.-P., Transport properties of Bi-rich Bi-Sb alloys, J. Phys. Chem. Solids, 57(1), 1996, 89-99.
8. Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Transition into a gapless state and concentration anomalies in the properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions, Appl. Phys. Lett., 94 (20), 2009, 202111.
9. Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Nashchekina O.N., Percolation effects in semimetallic Bi-Sb solid solutions, Phys.Stat. sol, 207(A), 2010, 344-347.
10. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Drozdova A.A., Nashchekina O.N., Men'shov Yu.V., Galvanomagnetic properties of polycrystalline  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions in the concentration range  $x = 0-0.25$ , Functional Materials, 27(3), 2020, 488-496.
11. Rogacheva E.I. and Drozdova A.A., Thermoelectric properties of polycrystalline Bismuth-Antimony Solid Solutions, J. Thermoelectricity, 2, 2006, 22-28.

12. Doroshenko A.N., Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Martynova K.V., Men'shov Yu.V., Thermoelectric properties of the polycrystalline  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions in the concentration interval  $x = 0 - 0.25$ , J. Thermoelectricity, 4, 2016, 23-36.
13. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Orlova D.S., Doroshenko A.N., Dresselhaus M.S., Influence of Composition on the Thermoelectric Properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Thin Films, J. Electronic Mater. 46(7), 2017, 3821-3825.
14. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Sipatov A.Yu., Electronic phase transitions in thin  $Bi_{1-x}Sb_x$  films, J. Thermoelectricity, 2, 2020, 12-24.
15. Fu L., Kane C.L., Mele E.J., Phys. Rev. Lett., 98, 2007, 106803.
16. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z, Nature, 452, 2008, 970.
17. Hasan M.Z. Kane C.L., Rev. Mod. Phys., 82, 2010, 3045.
18. Dresselhaus M.S. , Yu-Ming Lin, Koga T. , Cronin S.B. , Rabin O., Black M.R. , Dresselhaus G. , In Semiconductors and Semimetals, Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, USA, San Diego, CA, Academic Press, 2001, 1-121.
19. Komnik Yu.F., Physics of Metal Films, Moscow, Atomizdat, 1979, 264.
20. Ogrin Y.F., Lutsky V.N., Yelinson M.I., Observation of Quantum Size Effects in Thin Bismuth Films, Sov. Phys. JETP Lett., 3, 1966, 71-73.
21. Sandomirskii V.B., Quantum size effect in a semimetal films, Soviet Phys. JETP, 25(1), 1967, 101-106.
22. Duggal P., Rup R., Tripathi P., Quantum size effect in thin bismuth films, Appl. Phys. Lett., 9(8), 1966, 293-295.
23. Komnik Yu.F., Buchshtab E.I., Observation of the Quantum and Classical Size Effects in Polycrystalline Thin Bismuth Films, Soviet Physics JETP, 54, 1968, 34-37.
24. Traon J.J.Y.le, Combet H.A., Electrical conductivity and Hall effect in thin layers of bismuth between 4,2K and 300K, J. Phys., 30, 1969, 419-426.
25. Thornburg D.D., Wayman C.M., Quantum and Classical Size Effects in the Thermoelectric Power of Thin Bismuth Films, Philos. Magaz., 20(167), 1969, 1153-1161.
26. Lal A., Duggal V.P., Thermoelectric Power of Thin Single Crystal Bismuth Films, Philos. Magaz., 22(175), 1970, 189-191.
27. Hoffman R.A., Frankl D.R., Electrical Transport Properties of Thin Bismuth Films, Phys. Rev. B., 3(6), 1971, 1825-1833.
28. Komnik Yu.F., Andrievskii V.V., Buhsthab E.I., Features of the magnetoresistance of thin bismuth films, FTT, 12(11), 1970, 3266 - 3269.
29. Petrosyan V.I., Molin V.N., Dagman E.I., Tavger B.A., Skripkina P.A., Aleksandrov L.N., Features of quantum size effects in thin non-textured polycrystalline bismuth films obtained by the electric flash method, Fizika metalov i metalovedenie, 32, 1971, 725 - 730 (in Russian)..
30. Garcia N., Kao Y.H., Strongin M., Galvanomagnetic Studies of Bismuth Films in the Quantum-Size-Effect Region, Phys. Rev. B., 5(6), 1972, 2029-2039.

31. Subotowicz M., Jaloehowski M., Mikolajczak B, Mikolajczak P., Measurements of the physical properties of thin Bi films from 180 to 40000 Å, *Phys. Stat. Sol. A.*, 17(1), 1973, 79-87.
32. Abrasimov V.M., Yegorov B.N., Krykin M.A., Size effect of kinetic coefficients in polycrystalline bismuth films, *Sov. Phys. JETP*, 37(1), 1973, 113-116.
33. Inoue M., Yagi H., Tamaki Y., Anomalies in the Hall coefficient of bismuth films, *Japan. J. Appl. Phys.*, 12, 1973, 310.
34. Mikolajczak P., Piasek W., Subotowicz M., Thermoelectric power in bismuth thin films, *Phys. Stat. Sol. A.*, 25(2), 1974, 619-628.
35. Borzyak P.G., Vatamanyuk V.I., Kulyupin Yu.A., Peculiarities of the thickness dependences of the bismuth films structure and resistivity, *Phys. Stat. Sol. A.*, 22, 1974, 3-6.
36. Baba S., Sugawara H., Kinbara A., Electrical Resistivity of Thin Bismuth Films, *Thin Solid Films*, 31, 1976, 329-335.
37. Bondar E. A., Vatamanyuk V.I., Chumak A.A., Thickness dependence of the current carrier concentration in bismuth films, *Thin Solid Films*, 34, 1976, 387-389.
38. Komnik Yu.F., Andrievsky V.V., Kinetic properties of electrons in bismuth thin films, *Thin Solid Films*, 42, 1977, 1-6.
39. Kochowski S., Opilski A., Concentration and Mobility of Charge Carriers in Thin Polycrystalline Films of Bismuth, *Thin Solid Films*, 48, 1978, 345-351.
40. Saleh M., Buxo J., Dorville G., Sarabayrouse G., Electrical and elastoresistance properties of evaporated thin films of bismuth, *Revue de Physique Applique*, 14, 1979, 405-413.
41. Asahi H., Kinbara A., Size effect in electrical properties of thin epitaxial bismuth films, *Thin Solid Films*, 66, 1980, 131-137.
42. Boxus J., Uher C., Heremans J., Issi J -P., Size dependence of the transport properties of trigonal bismuth, *Phys. Rev. B.*, 23, 1981, 449-452
43. Akhtar S.M., Khawaja E.E., A study of the resistivity and the thermoelectric power of thin films of Sb and Bi, *Phys. Stat. Sol. A.*, 87, 1985, 335-340.
44. Damodara Das V., Soundararajan N., Size and temperature effects on the Seebeck coefficient of thin bismuth films, *Phys. Rev. B.*, 35(12), 1987, 5990-5996.
45. Chu H.T., Zhang W., Quantum size effect and electric conductivity in thin films of pure bismuth, *J. Phys. Chem. Solids*, 53, 1992, 1059.
46. Rogacheva E.I., Grigorov S.N., Nashchekina O.N., Lyubchenko S.G., Dresselhaus M.S., Quantum-size effects in n-type bismuth thin films, *Appl. Phys. Let.*, 82(15), 2003, 2628-2630.
47. Rogacheva E.I., Lyubchenko S.G., Nashchekina O.N., Meriuts A.V., Dresselhaus M.S., Quantum size effects and transport phenomena in thin Bi layers, *Microelectronics Journal*, 40, 2009, 728-730.
48. Rogacheva E.I., Lyubchenko S.G., Drozdova A.A., Effect of magnetic field on galvanomagnetic properties of mica/Bi/EuS heterostructures, *Microelectronics Journal*, 40, 2009, 821-823
49. Mustafaev Z., Fraiman B.S., Chudnovskiy A.F., Thermal conductivity of thin layers of bismuth,

- Fizika i tekhnika poluprovodnikov, 5(1), 1971, 242-246 (in Russian)
50. Okun I.Z., Fraiman B.S., Chudnovskiy A.F., Magnetoresistance of thin bismuth layers, Fizika i tekhnika poluprovodnikov, 6(4), 1972, 715-717 (in Russian)
  51. Burchakova V.I., Gitsu D.V., Kozlovskiy M.I., Features of Thermoelectric Power of Bismuth Thin Films, Fizika tverdovo tela, 14(3), 1972, 907-909 (in Russian).
  52. Fuchs K., The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals Proc. Cambridge Philos. Soc., 34, 1938, 100-108.
  53. Sondheimer E.H., The mean free path of electrons in metals, Adv. Phys., 1(1), 1952, 1-42.
  54. Savchenko A.K., Lutskiy V.N., Rilik A.S., About the influence of quantum corrections on the resistance of thin bismuth films, Sov. Phys. JETP Lett., 34(6), 1981, 367-371.
  55. Buhsttab E.I., Komnik Yu.F., Butenko A.V. Andrievskiy V.V., Features of the magnetoresistance of thin bismuth films in the region of manifestation of quantum corrections, Sov. J. Low Temp. Phys., 8(4), 1982, 440-445.
  56. Komnik Yu.F., Buhsttab E.I., Butenko A.V. Andrievskiy V.V., Localization effects in bismuth films in a weak magnetic field, Sov. J. Low Temp. Phys., 8(12), 1982, 1289-1292.
  57. Komnik Yu.F., Bukhshtab E.I., Butenko A.V., Andrievskiy V.V., Separation of the electron localization and interaction in bismuth film resistance, Solid State Commun., 44(6), 1982, 865-867.
  58. Fumio Komori, Shun-inhi Kobayashi, Wataru Sasaki, The Anti-Localization Effect in Bi Thin Films, J. Phys. Soc. Japan, 52(2), 1983, 368-371.
  59. Woerlee P.H., Verkade G.C., Jansen G.M., An experimental investigation on weak localisation, spin-orbit and interaction effects in thin bismuth films, J. Phys. C: Solid State Phys., 16, 1983, 3011-3024.
  60. McLachlan D.S., Weak-localization, spin-orbit, and electron-electron interaction effects in two- and three-dimensional bismuth films, Phys. Rev. B., 28(12), 1983, 6821-6832.
  61. Favennec M.M.E., Le Contellec M., Le Traon J.Y., Study of quantum size effects by elastoresistance, thermoelectric power and conductivity measurements in Bi and  $Bi_{1-x}Sb_x$ , Thin Solid Films, 13(1), 1972, 73-79.
  62. Favennec M.P., Le Contellec M., Quantum size effects in the thermoelectric power of Bi and  $Bi_{1-x}Sb_x$  thin films, Solid State Commun. 13(2), 1973, 141-146.
  63. Komnik Yu. F., Bukhshtab E. I., Nikitin Yu. V. Quantum size effect in bismuth films with antimony adding, Sov. J. Low Temp. Phys., 1, 1975, 243-246.
  64. Bukhshtab E. I., Komnik Yu. F., Nikitin Yu. V. Electrical properties of thin bismuth-antimony films. I. Changes in the properties with varying composition, Sov. J. Low Temp. Phys., 4(8), 1978, 474 - 479.
  65. Komnik Yu. F., Nikitin Yu. V., Bukhshtab E. I. Electrical properties of thin bismuth-antimony films. II. Changes in the properties with varying thickness, Sov. J. Low Temp. Phys., 4(9), 1978, 538 - 544.
  66. Komnik Yu. F., Nikitin Yu. V., Bukhshtab E. I. Electrical properties of thin bismuth-antimony

- films. III. Quantum size effect, *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 4(10), 1978, 591 – 595.
67. Nikitin Yu. V., Bukhshtab E. I., Komnik Yu. F. Electrical properties of thin bismuth-antimony films. IV. Temperature dependence, *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 4(11), 1978, 679 – 684.
68. Komnik Yu. F., Bukhshtab E. I., Nikitin Yu. V. Specific features of the galvanomagnetic properties of thin films of  $Bi_{1-x}Sb_x$  in the semimetal and semiconductor regions, *Thin Solid Films.*, 52, 1978, 361 – 364.
69. Damodara Das V., Meena N., Electrical properties of  $Bi_{80}Sb_{20}$  alloy thin films, vacuum-deposited at different substrate temperatures, *J. Mater. Science*, 16(12), 1981, 3489–3495.
70. Tang M.Y., Dresselhaus M.S., A band structure phase diagram calculation of 2D BiSb films, *Materials research society symposium proceedings*, 886, 2006, 129134.
71. Mallik R.C., Damodara Das V. Study of structural-, and thickness-dependent thermoelectric and electrical properties of  $Bi_{93}Sb_7$  alloy thin films, *J. Appl. Phys.* 98, 2005, 0237101-0237108.
72. Mallik R.C., Damodara Das V. Size- and temperature-dependent thermoelectric and electrical properties of  $Bi_{88}Sb_{12}$  alloy thin films, *Vacuum*, 77(3), 2005, 275-285.
73. Rogacheva E.I., Orlova D.S., Dresselhaus M.S., Tang S. Size Effects in Bi-Sb Solid Solutions Thin Films, *MRS Online Proceedings Library*, 1314, 2011, 1-6.
74. Rogacheva E.I., Orlova D.S., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Tang S. Thickness dependence oscillations of transport properties in thin films of topological insulator  $Bi_{91}Sb_9$ , *Appl. Phys. Lett.*, 101, 2012, 023108(1-4).
75. Michenaud J-P., Issi J-P., Electron and hole transport in bismuth, *J. Phys. C:Solid State Phys.*, 5, 1972, 3061-3072.
76. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Tavrina T.V., Us M.A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Rabin O., Quantum size effects in IV-VI quantum wells, *Physica E*, 17, 2003, 313-315.
77. Rogacheva E.I., Budnik A.V., Sipatov A.Yu., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Thickness dependent quantum oscillations of transport properties in topological insulator  $Bi_2Te_3$  thin films, *Appl. Phys. Lett.* 106, 2015, 053103.

Надійшла до редакції 21.09.2020

**Рогачева Е.І.**, докт. физ.-мат. наук, професор

**Новак К.В., Орлова Д.С.**

**Нащекіна О.М.**, канд. физ.-мат. наук, доцент

**Сипатов А.Ю.**, докт. физ.-мат. наук, професор

**Лисачук Г.В.**, докт. техн. наук, професор

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»,  
ул. Кирпичева, 2, Харьков, 61002, Украина

## РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$

При комнатной температуре получены зависимости термоэлектрических свойств (коэффициента Зеебека  $S$ , электропроводности  $\sigma$ , коэффициента Холла  $R_H$  и термоэлектрической мощности  $P=S^2\sigma$ ) от толщины ( $d = 5 - 250$  нм) тонких пленок твердых растворов  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ , выращенных на подложках из слюды методом термического испарения в вакууме из одного источника. Показано, что монотонная составляющая зависимости  $\sigma(d)$  хорошо описывается в рамках теории Фукса-Зондгеймера для классического размерного эффекта. Обнаруженная осциллирующая составляющая  $d$ -зависимостей  $\sigma$ ,  $S$ ,  $R_H$  и  $S^2\sigma$  связывается с проявлением квантового размерного эффекта, и определенный экспериментально период квантовых осцилляций  $\Delta d = 45 \pm 5$  нм хорошо согласуется со значением  $\Delta d$ , теоретически рассчитанным в рамках модели бесконечно глубокой потенциальной ямы. Библ. 77, рис. 1.

**Ключевые слова:**  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ , твердый раствор, тонкая пленка, толщина, термоэлектрические свойства, размерный эффект, период осцилляций.

**E.I. Rogacheva**, *doc. phys. - math. Sciences, Professor*

**K.V. Novak, D.S. Orlova**,

**O.N. Nashchekina**, *cand. phys. - math. Sciences, Assistant Professor*

**A.Yu. Sipatov**, *doc. phys. - math. Sciences, Professor*

**G.V. Lisachuk**, *doc. techn. Sciences, Professor*

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”  
2 Kyrpychova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine

## SIZE EFFECTS AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$ THIN FILMS

The room-temperature dependences of thermoelectric properties (the Seebeck coefficient  $S$ , electrical conductivity  $\sigma$ , Hall coefficient  $R_H$ , and thermoelectric power factor  $P = S^2\sigma$ ) on the thickness ( $d = 5 - 250$  nm) of the  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  solid solution thin films grown on mica substrates by thermal evaporation in vacuum from a single source were obtained. It is shown that the monotonic component of the  $\sigma(d)$  dependence is well described within the framework of the Fuchs-Sondheimer theory for the classical size effect. The presence of an oscillating component in the  $d$ -dependences of  $\sigma$ ,  $S$ ,  $R_H$  and  $S^2\sigma$  is attributed to the manifestation of the quantum size effect, and the experimentally determined period of quantum oscillations  $\Delta d = 45 \pm 5$  nm is in good agreement with the  $\Delta d$  value

calculated theoretically within the framework of the model of an infinitely deep potential well. *Bibl.* 77, Fig. 1.

**Key words:**  $Bi_{0.98}Sb_{0.02}$  solid solution, thin film, thickness, thermoelectric properties, size effect, oscillation period.

## References

1. Rowe D.M. (Ed.) (1995). *CRC Handbook of Thermoelectrics*. London, New York, Washington: CRC Press, Boca Raton.
2. Anatychyk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
3. Brandt N.B., Chudinov S.M, Karavaev V.G. (1976). Study of a gapless state induced by a magnetic field in bismuth-antimony alloys. *Zh. Eksper. Teor. Fiz.* 70(6), 2296.
4. Brandt N.B., Chudinov S.M (1970). Oscillatory effects in semimetallic  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys under pressure. *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, 59(5), 1494-1507.
5. Oelgart G., Schneider G., Kraak W. (1976). The semiconductor-semimetal transition in  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys. *Phys.Stat.Sol*, 74(b), 1976, 75-78.
6. Brandt N.B., Semenov M.V., Falkovsky L.A. (1977). Experiment and theory on the magnetic susceptibility of Bi-Sb alloys. *J. Low Temp. Phys.*, 27(1,2), 75-90.
7. Lenoir B., Cassart M., Michenaud J.-P. (1996). Transport properties of Bi-rich *Bi-Sb* alloys. *J. Phys. Chem. Solids*, 57(1), 89-99.
8. Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. (2009). Transition into a gapless state and concentration anomalies in the properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions. *Appl. Phys. Lett.*, 94 (20), 202111.
9. Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Nashchekina O.N. (2010). Percolation effects in semimetallic Bi-Sb solid solutions. *Phys.Stat. sol*, 207(A), 344–347.
10. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Drozdova A.A., Nashchekina O.N., Men'shov Yu.V. (2020). Galvanomagnetic properties of polycrystalline  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions in the concentration range  $x = 0-0.25$ . *Functional Materials*, 27(3), 488-496.
11. Rogacheva E.I. and Drozdova A.A. (2006). Thermoelectric properties of polycrystalline Bismuth-Antimony Solid Solutions. *J. Thermoelectricity*, 2, 22-28.
12. Doroshenko A.N., Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Martynova K.V., Men'shov Yu.V.(2016). Thermoelectric properties of the polycrystalline  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions in the concentration interval  $x = 0 - 0.25$ . *J. Thermoelectricity*, 4, 23-36.
13. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Orlova D.S., Doroshenko A.N., Dresselhaus M.S. (2017). Influence of composition on the thermoelectric properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  thin films. *J. Electronic Mater.* 46(7), 3821-3825.
14. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Sipatov A.Yu. (2020). Electronic phase transitions in thin  $Bi_{1-x}Sb_x$  films. *J. Thermoelectricity*, 2, 12-24.

15. Fu L., Kane C.L., Mele E.J. (2007). *Phys. Rev. Lett.*, 98, 106803.
16. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S, Cava R.J., Hasan M.Z. (2008). *Nature*, 452, 970.
17. Hasan M.Z. Kane C.L. (2010). *Rev. Mod. Phys.*, 82, 3045.
18. Dresselhaus M.S., Yu-Ming Lin, Koga T., Cronin S.B., Rabin O., Black M.R., Dresselhaus G. (2001). In *Semiconductors and Semimetals, Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, USA, San Diego, CA, Academic Press, 2001, 1–121.
19. Komnik Yu.F. (1979). *Fizika metalicheskikh plionok [Physics of metal films]*. Moscow: Atomizdat [In Russian].
20. Ogrin Y.F., Lutsky V.N., Yelinson M.I. (1966). Observation of quantum size effects in thin bismuth films. *Sov. Phys. JETP Lett.*, 3, 71-73.
21. Sandomirskii V.B. (1967). *Quantum size effect in semimetal films*. Soviet Phys. JETP, 25(1), 101-106.
22. Duggal P., Rup R., Tripathi P. (1966). Quantum size effect in thin bismuth films. *Appl. Phys. Lett.*, 9(8), 293-295.
23. Komnik Yu.F., Buchshtab E.I. (1968). Observation of the quantum and classical size effects in polycrystalline thin bismuth films. *Soviet Physics JETP*, 54, 34-37.
24. Traon J.J.Y.le, Combet H.A. (1969). Electrical conductivity and Hall effect in thin layers of bismuth between 4,2K and 300K. *J. Phys.*, 30, 419-426.
25. Thornburg D.D., Wayman C.M. (1969). Quantum and classical size effects in the thermoelectric power of thin bismuth films. *Philos. Magaz.*, 20(167), 1153-1161.
26. Lal A., Duggal V.P. (1970). Thermoelectric power of thin single crystal bismuth films. *Philos. Magaz.*, 22(175), 189-191.
27. Hoffman R.A., Frankl D.R. (1971). Electrical transport properties of thin bismuth films. *Phys. Rev. B.*, 3(6), 1825-1833.
28. Komnik Yu.F., Andrievskii V.V., Buhsttab E.I. (1970). Features of the magnetoresistance of thin bismuth films. *Physics of the Solid State*, 12(11), 3266 – 3269.
29. Petrosyan V.I., Molin V.N., Dagman E.I., Tavger B.A., Skripkina P.A., Aleksandrov L.N. (1971). Features of quantum size effects in thin non-textured polycrystalline bismuth films obtained by the electric flash method. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 32, 725 – 730 [in Russian].
30. Garcia N., Kao Y.H., Strongin M. (1972). Galvanomagnetic studies of bismuth films in the quantum-size-effect region. *Phys. Rev. B.*, 5(6), 2029-2039.
31. Subotowicz M., Jalochowski M., Mikolajczak B, Mikolajczak P. (1973). Measurements of the physical properties of thin Bi films from 180 to 40000 AA. *Phys. Stat. Sol. A.*, 17(1), 79-87.
32. Abrasimov V.M., Yegorov B.N., Krykin M.A. (1973). Size effect of kinetic coefficients in polycrystalline bismuth films. *Sov. Phys. JETP*, 37(1), 113-116.
33. Inoue M., Yagi H., Tamaki Y. (1973). Anomalies in the Hall coefficient of bismuth films. *Japan. J. Appl. Phys.*, 12, 310.



34. Mikolajczak P., Piasek W., Subotowicz M. (1974). Thermoelectric power in bismuth thin films. *Phys. Stat. Sol. A.*, 25(2), 619-628.
35. Borzyak P.G., Vatamanyuk V.I., Kulyupin Yu.A. (1974). Peculiarities of the thickness dependences of the bismuth films structure and resistivity. *Phys. Stat. Sol. A.*, 22, 3-6.
36. Baba S., Sugawara H., Kinbara A. (1976). Electrical resistivity of thin bismuth films. *Thin Solid Films*, 31, 329-335.
37. Bondar E. A., Vatamanyuk V.I., Chumak A.A. (1976). Thickness dependence of the current carrier concentration in bismuth films. *Thin Solid Films*, 34, 387-389.
38. Komnik Yu.F., Andrievsky V.V. (1977). Kinetic properties of electrons in bismuth thin films. *Thin Solid Films*, 42, 1-6.
39. Kochowski S., Opilski A. (1978). Concentration and mobility of charge carriers in thin polycrystalline films of bismuth. *Thin Solid Films*, 48, 345-351.
40. Saleh M., Buxo J., Dorville G., Sarrabayrouse G. (1979). Electrical and elastoresistance properties of evaporated thin films of bismuth. *Revue de Physique Applique*, 14, 405-413.
41. Asahi H., Kinbara A. (1980). Size effect in electrical properties of thin epitaxial bismuth films. *Thin Solid Films*, 66, 131-137.
42. Boxus J., Uher C., Heremans J., Issi J -P. (1981). Size dependence of the transport properties of trigonal bismuth. *Phys. Rev. B.*, 23, 449-452.
43. Akhtar S.M., Khawaja E.E. (1985). A study of the resistivity and the thermoelectric power of thin films of Sb and Bi. *Phys. Stat. Sol. A.*, 87, 335-340.
44. Damodara Das V., Soundararajan N. (1987). Size and temperature effects on the Seebeck coefficient of thin bismuth films. *Phys. Rev. B.*, 35(12), 5990-5996.
45. Chu H.T., Zhang W. (1992). Quantum size effect and electric conductivity in thin films of pure bismuth. *J. Phys. Chem. Solids*, 53, 1059.
46. Rogacheva E.I., Grigorov S.N., Nashchekina O.N., Lyubchenko S.G., Dresselhaus M.S. (2003). Quantum-size effects in n-type bismuth thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 82(15), 2628-2630.
47. Rogacheva E.I., Lyubchenko S.G., Nashchekina O.N., Meriuts A.V., Dresselhaus M.S. (2009). Quantum size effects and transport phenomena in thin Bi layers. *Microelectronics Journal*, 40, 728-730.
48. Rogacheva E.I., Lyubchenko S.G., Drozdova A.A. (2009). Effect of magnetic field on galvanomagnetic properties of mica/Bi/EuS heterostructures. *Microelectronics Journal*, 40, 821-823.
49. Mustafaev Z., Fraiman B.S., Chudnovskiy A.F. (1971). Thermal conductivity of thin layers of bismuth. *Semiconductors*, 5(1), 242-246 [in Russian].
50. Okun I.Z., Fraiman B.S., Chudnovskiy A.F. (1972). Magnetoresistance of thin bismuth layers. *Semiconductors*, 6(4), 715-717 [in Russian].
51. Burchakova V.I., Gitsu D.V., Kozlovskiy M.I. (1972). Features of thermoelectric power of bismuth thin films. *Physics of the Solid State*, 14(3), 1972, 907-909 [in Russian].

52. Fuchs K. (1938). The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 34, 100-108.
53. Sondheimer E.H. (1952). The mean free path of electrons in metals. *Adv. Phys.*, 1(1), 1-42.
54. Savchenko A.K., Lutskiy V.N., Rilik A.S. (1981). About the influence of quantum corrections on the resistance of thin bismuth films. *Sov. Phys. JETP Lett.*, 34(6), 367-371.
55. Buhstap E.I., Komnik Yu.F., Butenko A.V. Andrievskiy V.V. (1982). Features of the magnetoresistance of thin bismuth films in the region of manifestation of quantum corrections. *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 8(4), 440-445.
56. Komnik Yu.F., Buhstap E.I., Butenko A.V. Andrievskiy V.V. (1982). Localization effects in bismuth films in a weak magnetic field. *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 8(12), 1289-1292.
57. Komnik Yu.F., Bukhshtap E.I., Butenko A.V., Andrievskiy V.V. (1982). Separation of the electron localization and interaction in bismuth film resistance. *Solid State Communs.*, 44(6), 865-867.
58. Fumio Komori, Shun-inhi Kobayashi, Wataru Sasaki (1983). The anti-localization effect in Bi thin films. *J. Phys. Soc. Japan*, 52(2), 368-371.
59. Woerlee P.H., Verkade G.C., Jansen G.M. (1983). An experimental investigation on weak localisation, spin-orbit and interaction effects in thin bismuth films. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16, 3011-3024.
60. McLachlan D.S. (1983). Weak-localization, spin-orbit, and electron-electron interaction effects in two- and three-dimensional bismuth films. *Phys. Rev. B.*, 28(12), 6821-6832.
61. Favennec M.M.E., Le Contellec M., Le Traon J.Y. (1972). Study of quantum size effects by elastoresistance, thermoelectric power and conductivity measurements in Bi and  $Bi_xSb_{1-x}$ . *Thin Solid Films*, 13(1), 73-79.
62. Favennec M.P., Le Contellec M. (1973). Quantum size effects in the thermoelectric power of Bi and  $Bi_xSb_{1-x}$  thin films. *Solid State Communs.*, 13(2), 141-146.
63. Komnik Yu. F., Bukhshtap E. I., Nikitin Yu. V. (1975). Quantum size effect in bismuth films with antimony adding. *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 1, 243-246.
64. Bukhshtap E. I., Komnik Yu. F., Nikitin Yu. V. (1978). Electrical properties of thin bismuth-antimony films. I. Changes in the properties with varying composition. *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 4(8), 474 - 479.
65. Komnik Yu. F., Nikitin Yu. V., Bukhshtap E. I. (1978). Electrical properties of thin bismuth-antimony films. II. Changes in the properties with varying thickness. *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 4(9), 538 - 544.
66. Komnik Yu. F., Nikitin Yu. V., Bukhshtap E. I. (1978). Electrical properties of thin bismuth-antimony films. III. Quantum size effect. *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 4(10), 591 - 595.
67. Nikitin Yu. V., Bukhshtap E. I., Komnik Yu. F. Electrical properties of thin bismuth-antimony films. IV. Temperature dependence, *Sov. J. Low Temp. Phys.*, 4(11), 1978. 679 - 684.

68. Komnik Yu. F., Bukhshtab E. I., Nikitin Yu. V. (1978). Specific features of the galvanomagnetic properties of thin films of  $Bi_{1-x}Sb_x$  in the semimetal and semiconductor regions. *Thin Solid Films.*, 52, 361 – 364.
69. Damodara Das V., Meena N. (1981). Electrical properties of  $Bi_{80}Sb_{20}$  alloy thin films, vacuum-deposited at different substrate temperatures. *J. Mater. Science*, 16(12), 3489–3495.
70. Tang M.Y., Dresselhaus M.S., A band structure phase diagram calculation of 2D BiSb films, Materials research society symposium proceedings, 886, 2006, 129134.
71. Mallik R.C., Damodara Das V. (2005). Study of structural-, and thickness-dependent thermoelectric and electrical properties of  $Bi_{93}Sb_7$  alloy thin films. *J. Appl. Phys.* 98, 0237101-0237108.
72. Mallik R.C., Damodara Das V. (2005). Size- and temperature-dependent thermoelectric and electrical properties of  $Bi_{88}Sb_{12}$  alloy thin films. *Vacuum*, 77(3), 275-285.
73. Rogacheva E.I., Orlova D.S., Dresselhaus M.S., Tang S. (2011). Size effects in Bi-Sb solid solutions thin films. *MRS Online Proceedings Library*, 1314, 1-6.
74. Rogacheva E.I., Orlova D.S., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Tang S. (2012). Thickness dependence oscillations of transport properties in thin films of atotopological insulator  $Bi_{91}Sb_9$ . *Appl. Phys. Lett.*, 101, 023108(1-4).
75. Michenaud J-P., Issi J-P. (1972). Electron and hole transport in bismuth. *J. Phys. C:Solid State Phys.*, 5, 3061-3072.
76. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Tavrina T.V., Us M.A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Rabin O. (2003). Quantum size effects in IV-VI quantum wells. *Physica E*, 17, 313-315.
77. Rogacheva E.I., Budnik A.V., Sipatov A.Yu., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S.(2015). Thickness dependent quantum oscillations of transport properties in topological insulator  $Bi_2Te_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* 106, 053103.

Submitted 21.09.2020