

УДК 537.32; 537.323; 538.9 539.23

**Рогачова О.І.,** докт. фіз.-мат. наук, професор  
**Дорошенко Г.М.,**  
**Сіпатов О.Ю.** докт. фіз.-мат. наук, професор

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",  
вул. Кирпичова, 2, м. Харків 61002, Україна,  
e-mail: rogachova.olena@gmail.com

## ЕЛЕКТРОННІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ $Bi_{1-x}Sb_x$

---

Метою даної роботи було вивчення концентраційних залежностей ТЕ та гальваномагнітних властивостей тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі  $x = 0 - 0.25$ . Тонкі плівки  $Bi_{1-x}Sb_x$  товщиною  $d = (250 \pm 10)$  нм були виготовлені термічним випаровуванням у вакуумі кристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  на (111) слюдяні підкладки, а транспортні властивості (електропровідність, коефіцієнт Зеєбека, коефіцієнт Холла, рухливість електронів і дірок, магнетоопір) плівок вимірювались за кімнатної температури. Було встановлено, що всі аномалії на концентраційних залежностях властивостей, що спостерігалися раніше в масивних кристалах  $Bi_{1-x}Sb_x$  і пов'язувалися із електронними фазовими переходами, відтворювались у тонких плівках. Отримані дані, з одного боку, – це ще один доказ існування концентраційних особливостей у транспортних властивостях твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , а, з другого боку, ці дані вказують на добру відповідність складів вихідних кристалів складам тонких плівок. Одержані результати слід враховувати при інтерпретації результатів досліджень та прогнозуванні властивостей кристалів і тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Бібл. 32, рис. 4.

**Ключові слова:**  $Bi_{1-x}Sb_x$ , твердий розчин, тонка плівка; концентрація, фазовий перехід, термоелектричні властивості, гальваномагнітні властивості.

### Вступ

Тверді розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  привертають увагу як перспективні низькотемпературні термоелектричні (ТЕ) матеріали  $n$ -типу для холодильних пристроїв при температурах нижче  $\sim 200$  К [1 – 3]. Крім того, ці матеріали належать до фізичних об'єктів, чий унікальні властивості з кожним роком продовжують виявлятися все більше і більше, дивуючи нас новими фізичними ефектами. Останнім часом інтерес до вивчення кристалів і тонких плівок різко зріс після того, як було встановлено, що вони проявляють властивості 3D-топологічних ізоляторів [4, 5], в яких сильна спин-орбітальна взаємодія призводить до появи топологічно захищених металевих поверхневих станів із діраківським законом дисперсії. Однак до теперішнього часу одночасне співіснування топологічних і добрих ТЕ властивостей, що спостерігається також для інших перспективних ТЕ матеріалів (наприклад, сполук  $V_2VI_3$ ), не знайшло однозначного пояснення, але за останні роки з'явився ряд робіт, в яких говориться про можливий вплив топологічних поверхневих станів на ТЕ властивості кристалів і тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  [6, 7].

Через структурну та електрохімічну подібність напівметалів  $Bi$  та  $Sb$  ці елементи утворюють безперервний ряд твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  [8], що дає змогу детально вивчити вплив

складу на кристалічну і зонну структуру та фізичні властивості. Відомо, що хоча тверді розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  мають ромбоєдричну кристалічну структуру у всьому інтервалі концентрацій, зонна структура змінюється із складом немонотонно [9 – 12] (рис. 1). У валентній зоні чистого  $Bi$  є підзони "легких" ( $L_a$ ) і "важких" ( $T$ ) дірок, і, як результат перекриття діркової  $T$  та електронної  $L_s$  зон,  $Bi$  виявляє напівметалеві властивості. Зі збільшенням концентрації  $Sb$  відстань між зоною провідності  $L_s$  і підзоною  $L_a$  зменшується і при  $x = 0.023 - 0.04$  (різні автори вказують різні значення цієї концентрації) спостерігається безщільний стан і має місце інверсія зон  $L_s$  і  $L_a$ . З подальшим збільшенням  $x$  відстань між цими зонами знову збільшується. Одночасно зі збільшенням  $x$  перекриття зон  $T$  і  $L_s$  зменшується, зникаючи при  $x = 0.06 \div 0.07$ , коли відбувається перехід напівметал – непрямозонний напівпровідник. При  $x = 0.08 \div 0.09$  стелі  $T$  і  $L_s$  валентних зон збігаються і в діапазоні концентрацій  $x \cong 0.09 - 0.15$  напівпровідник стає прямозонним. Максимальне значення енергетичного зазору в напівпровідниковій області ( $\sim 0.025$  еВ) досягається поблизу  $x = 0.15 \div 0.17$ . При подальшому збільшенні  $x$ , при  $x \sim 0.5$  напівпровідник знову стає непрямозонним і при  $x > 0.22$  тверді розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  набувають напівметалевих властивостей. Таким чином, система  $Bi_{1-x}Sb_x$  характеризується низкою електронних фазових переходів, наявність яких повинна відображатися на концентраційних залежностях властивостей.

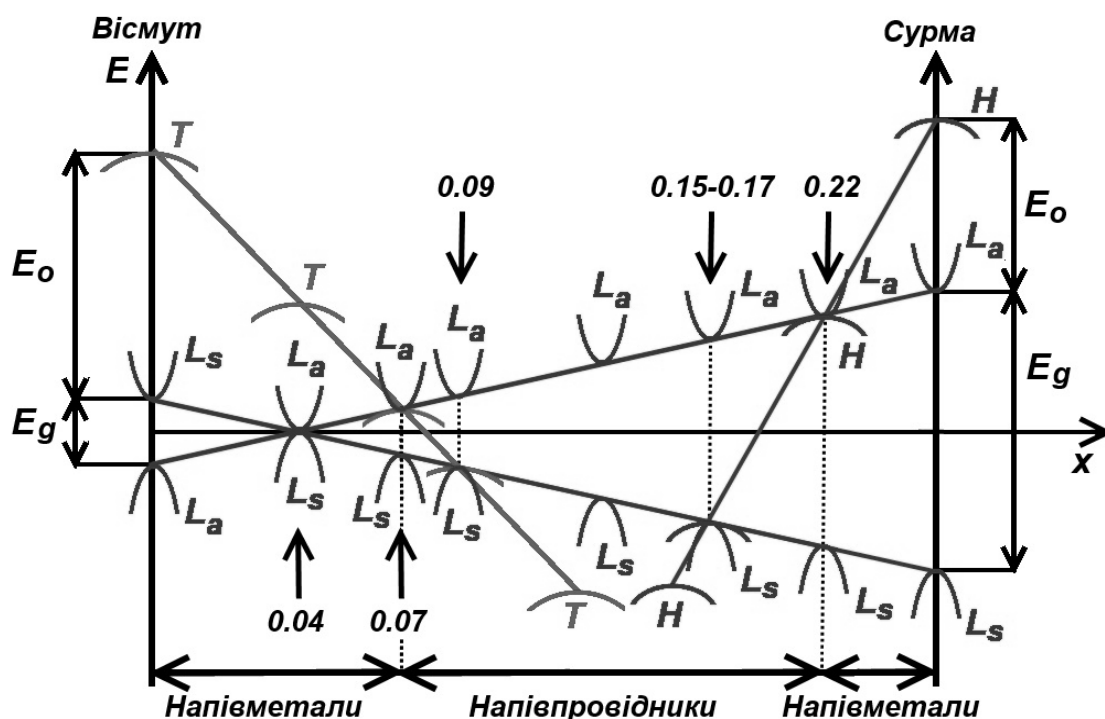


Рис. 1. Електронна зонна структура твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$ .

Хоча більшість досліджень фундаментальних властивостей твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  проводились з використанням монокристалів, на цей час все більша кількість робіт присвячена вивченню полікристалів [13 – 16]. Це пояснюється як значною простотою і економічною ефективністю виготовлення полікристалічних матеріалів, так і зручністю виготовлення з них ТЕ пристроїв різних типів. Встановлено, що характер концентраційних та температурних

залежностей ТЕ властивостей полікристалів та монокристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в основному однаковий, хоча розмір зерен суттєво впливає на властивості полікристалів.

Раніше [17 – 25] ми виявили немонотонну поведінку концентраційних залежностей ТЕ властивостей у полікристалічних твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  поблизу складів  $x = 0.01, 0.03, 0.07, 0.08, 0.15, 0.22$  і пояснили концентраційні аномалії властивостей поблизу  $x = 0.01$  наявністю перколяційного переходу в домішковій підсистемі кристала, а інші аномалії – наявністю електронних фазових переходів (перехід до безщілинного стану, переходи напівметал - непрямозонний напівпровідник, непрямозонний – прямозонний напівпровідник).

На цей час у зв'язку з розвитком нанотехнологій низькорозмірні структури (тонкі плівки, квантові дроти, квантові точки) широко використовуються в різних галузях науки і техніки, включаючи термоелектрику. Можливість підвищення безрозмірного параметра - ТЕ добротності ( $ZT = (S^2\sigma T)/\lambda$ ), де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – електропровідність,  $\lambda$  – загальна теплопровідність,  $T$  – абсолютна температура) у низькорозмірних структурах [26] стимулювали дослідження тонкоплівкових структур  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Зокрема, цікавим було з'ясувати, чи будуть спостерігатися виявлені концентраційні аномалії в тонких плівках, отриманих із об'ємних кристалів. Вивчаючи тонкі плівки  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі  $x = 0 - 0.09$ , ми показали [27], що концентраційні аномалії властивостей також відтворюються в тонких плівках. Цікаво було поширити діапазон досліджуваних складів, враховуючи, що найвищі значення  $Z$  спостерігаються в інтервалі концентрацій  $x = 0.12-0.15$  [1 – 3]. Крім того, було цікаво з'ясувати, чи впливають технологічні фактори чи умови вимірювання на факт наявності аномалій або характер їх прояву.

Об'єктами цього дослідження були тонкі плівки  $Bi_{1-x}Sb_x$  товщиною  $d = (250 \pm 10)$  нм, отримані термічним випаровуванням у вакуумі полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі складів  $x = 0 - 0.25$  на слюдяні підкладки при температурі  $T_s = 380$  К.

В результаті проведених досліджень на залежностях ТЕ та гальваномагнітних властивостей від складу тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  були виявлені концентраційні аномалії, як і у полікристалах  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Було показано, що зміни в технології отримання полікристалів та зміни в значеннях магнітного поля, яке використовувалося для вимірювання гальваномагнітних властивостей, не змінюють загального характеру залежностей ТЕ та гальваномагнітних властивостей від складу.

## Методика експерименту

Тонкі плівки  $Bi_{1-x}Sb_x$  товщиною  $d = (250 \pm 10)$  нм отримували термічним випаровуванням полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x = 0 - 0.25$ ) у вакуумі ( $\sim 10^{-6}$  Па) з одного джерела та їх конденсацією на (111) слюдяні підкладки при температурі  $T_s = 380$  К зі швидкістю  $0.1 - 0.3$  нм/с. Технологія приготування полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  різного складу для отримання тонких плівок була описана в [27]. Єдина відмінність полягала в тому, що в цій роботі ми використовували зразки, які відпалювали після синтезу протягом 720 годин, а зразки, що використовувались для отримання плівок у роботі [27], відпалювали протягом 1200 годин.

Товщину плівки та швидкість конденсації контролювали за допомогою каліброваного кварцового резонатора. Кристалічна структура та фазовий склад вихідних матеріалів і тонких плівок досліджувались методом дифракції рентгенівських променів. На рентгенограмах для тонких плівок, аналогічно об'ємному кристалу, були лише лінії  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Отримані плівки  $Bi_{1-x}Sb_x$  мали мозаїчну структуру з тригональною віссю, перпендикулярною поверхні плівки. За допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та мікрозондового аналізу було

показано, що плівковий склад відповідав складу вихідного матеріалу з точністю, не гіршою, ніж  $\Delta x = \pm 0.002$ .

Вимірювання транспортних властивостей проводили при кімнатній температурі на свіжовиготовлених плівках. Електропровідність  $\sigma$ , коефіцієнт Холла  $R_H$  та магнітоопір  $\Delta\rho/\rho$  вимірювали стандартним *dc* методом на об'ємних зразках у формі паралелепіпеда та тонких плівках у формі подвійного холлівського хреста. Омичні контакти готували припаюванням індію до поверхонь об'ємного зразка або плівки. Використане значення магнітного поля ( $B = 0.05$  Тл) відповідало слабкому магнітному полю на відміну від роботи [27], де використовувалось магнітне поле  $B = 0.9$  Тл, яке відповідало області сильного магнітного поля. Відомо, що у слабкому магнітному полі значення  $R_H$  не залежить від  $B$ , а  $\Delta\rho/\rho$  збільшується з полем за квадратичним законом. Похибка вимірювань  $R_H$ ,  $\sigma$  та  $\Delta\rho/\rho$  не перевищувала  $\pm 5\%$ . Коефіцієнт Зеебека  $S$  визначали відносно  $S_{Si}$  з точністю  $\pm 3\%$ . Вимірювали складову термоЕРС, перпендикулярну тригональній осі. Розрахунок рухливостей електронів  $\mu_n$  та дірок  $\mu_p$  проводили з урахуванням двох типів носіїв заряду та припускаючи, що  $n = p$  (що спостерігається з високим ступенем точності у твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$ ), згідно формулам:

$$\sigma = en(\mu_n + \mu_p); \quad R_H = \frac{1}{en} \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p}; \quad \frac{\Delta\rho}{\rho B^2} = \mu_n \mu_p \quad (1)$$

Оскільки рухливість електронів  $\mu_n$  перевищує рухливість дірок  $\mu_p$ , знак  $R_H$  для  $Bi$  і твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  визначається рухливістю електронів. Це пояснює результуючий негативний знак  $R_H$  і  $S$  в об'ємних кристалах. За результатами вимірювання значень  $\sigma$ ,  $R_H$ ,  $\Delta\rho/\rho$  та  $S$  і з урахуванням величини  $B$  були розраховані значення  $n = p$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  та коефіцієнт ТЕ потужності  $P(x) = S^2\sigma$ .

## Результати

На рис. 2-4 наведені концентраційні залежності  $R_H(x)$ ,  $S(x)$ ,  $\Delta\rho/\rho(x)$ ,  $\mu_n(x)$ ,  $\mu_p(x)$  та  $P(x)$  для об'ємних кристалів і тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Видно, що всі залежності мають чітко немонотонний, осцилюючий характер.

Відповідно до вимірювання  $S$ , усі отримані тонкі плівки, як і вихідні полікристали, мали електронний тип провідності. З рис. 2, а видно, що залежності  $S(x)$  для об'ємних полікристалів і тонких плівок дуже схожі. Додавання атомів  $Sb$  до вісмуту до  $x \sim 0.10$  призводить до значного збільшення  $S$  через зменшення перекриття зон  $T$  і  $L_s$  та утворення напівпровідникової області (рис. 1). Після цього  $S$  зменшується. Однак ми говоримо лише про загальну тенденцію зміни  $S$  в діапазоні  $x = 0 - 0.25$ . Але залежність  $S(x)$  як для об'ємних кристалів, так і для тонких плівок демонструє кілька піків або перегинів поблизу складів  $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.12$  та  $0.18$ , які ми віднесли [17 – 25] до перколяційного переходу та електронних фазових переходів. Відповідно до вимірювань  $R_H$ , всі вихідні полікристали також мали електронний тип провідності. У залежності  $R_H(x)$  для полікристалів (рис. 2,б), на додаток до вказаних аномалій на залежності  $S(x)$  (рис. 2, а), нам вдалося при  $x \sim 0.08$  виявити пік, пов'язаний з переходом непрямоzonний – прямоzonний напівпровідник, коли вершина  $T$ -зони збігається з вершиною  $L_s$ -зони [24, 25]. У залежності  $S(x)$ , на відміну від залежності  $R_H(x)$ , є одна розмита аномальна ділянка в інтервалі  $x = 0.05 - 0.08$  / (рис. 2.а).

Залежність  $R_H(x)$  для тонких плівок (рис. 2,б) виявилася більш складною: крива  $R_H(x)$  мала ряд особливостей, пов'язаних зі зміною типу провідності.  $Bi$  мав  $p$ -тип провідності ( $R_H > 0$ ), але

введення перших порцій  $Sb$  (до  $x \sim 0.007$ ) призвело до інверсії знаку провідності ( $p \rightarrow n$ ). Потім, при  $x \sim 0.01$ , тип провідності знову змінився ( $n \rightarrow p$ ), а потім спостерігалася нова зміна знаку провідності при  $x \sim 0.02$  ( $p \rightarrow n$ ). Після цього, при подальшому збільшенні  $x$ , знак  $R_H$  для всіх плівок був негативним ( $R_H < 0$ ), як для об'ємних кристалів.

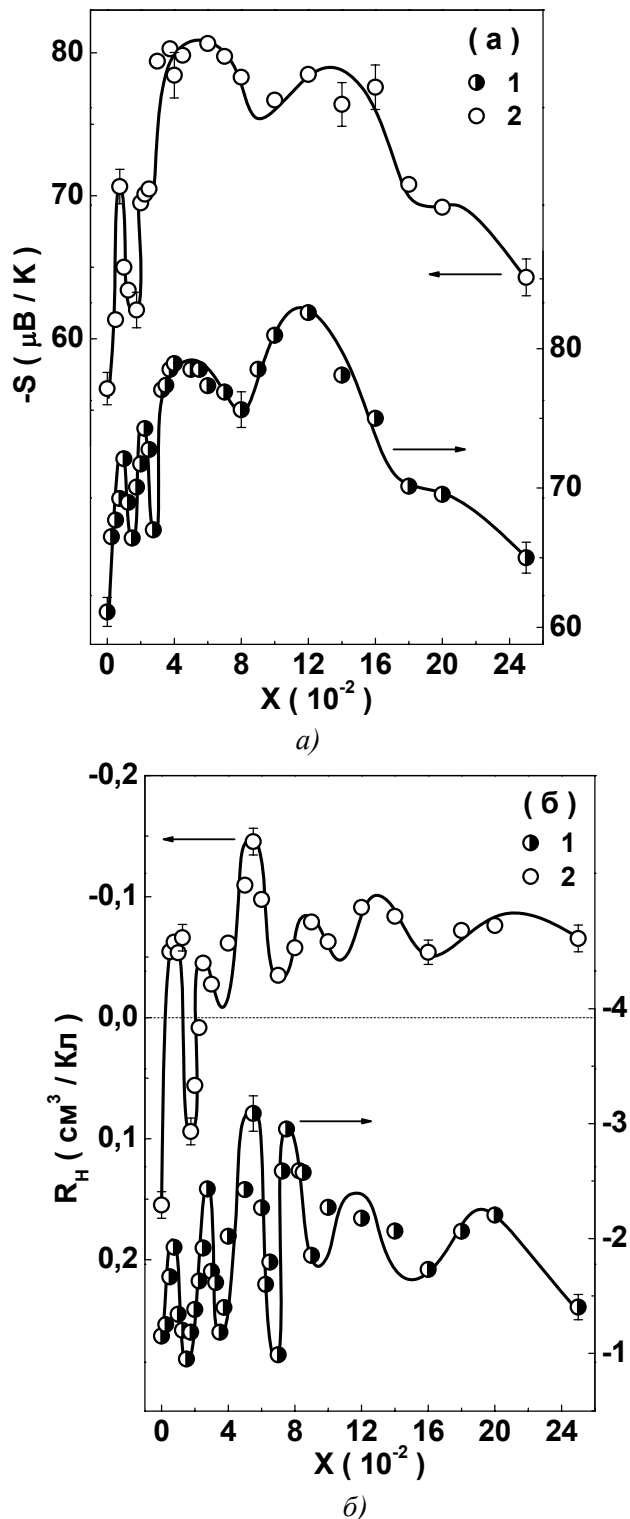


Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  (а) і коефіцієнта Холла  $R_H$  (б) від складу  $x$  полікристалів (1) та тонких плівок (2)  $Bi_{1-x}Sb_x$  за кімнатної температури. Суцільні лінії – орієнтири для ока.

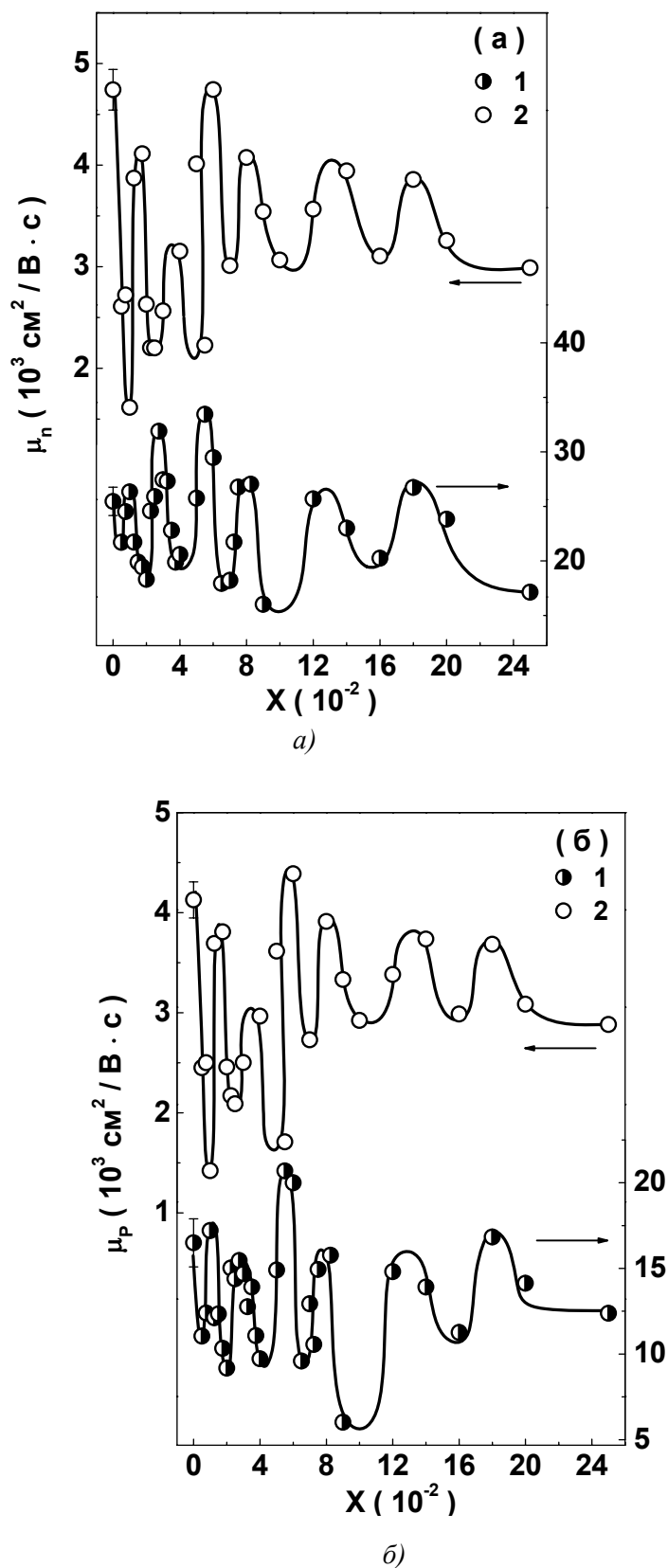


Рис. 3. Залежності електронної  $\mu_n$  (а) і діркової  $\mu_p$  (б) рухливостей від складу  $x$  полікристалів (1) та тонких плівок (2)  $Bi_{1-x}Sb_x$  за кімнатної температури. Суцільні лінії – орієнтири для ока.

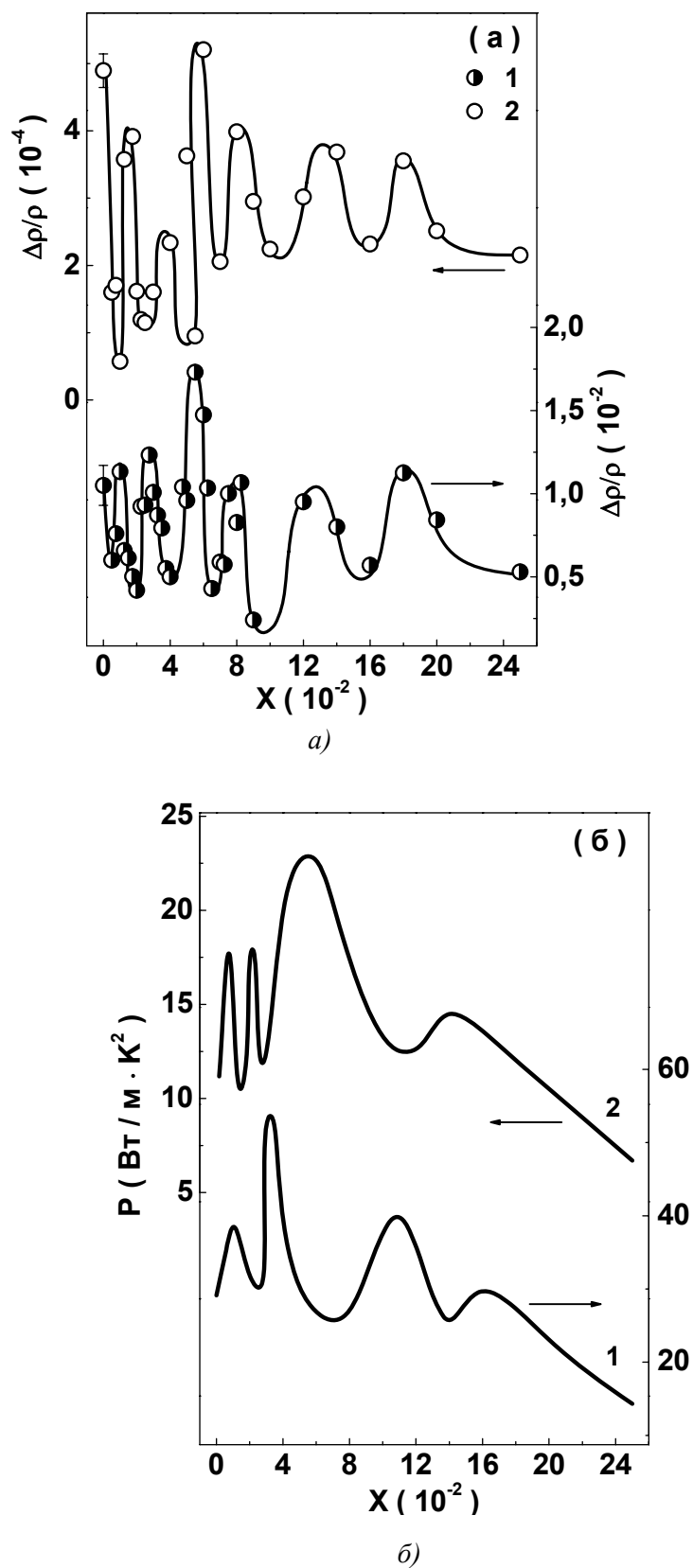


Рис. 4. Залежності магнітоопору  $\Delta\rho/\rho$  (а) та термоелектричної потужності  $P = S^2 \sigma$  (б) від складу  $x$  полікристалів (1) та тонких плівок (2)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  за кімнатної температури. Суцільні лінії – орієнтири для ока.

Причиною різниці між знаками  $R_H$  та  $S$  може бути наступна. Згідно з [28], у монокристалах вісмуту  $R_H$  має позитивний знак лише вздовж напрямку тригональної осі, а в перпендикулярних напрямках знак змінюється на негативний. На відміну від  $R_H$ , коефіцієнт Зеебека в будь-якому кристалографічному напрямку залишається негативним. Плівки  $Bi_{1-x}Sb_x$  вирощували вздовж напрямку тригональної осі [001], яка була перпендикулярна площині підкладки. Ось чому для плівок  $Bi$  спостерігали позитивний знак  $R_H$  та негативний знак  $S$  [29]. Введення  $Sb$  призводить до пружних спотворень кристалічної решітки, і зі збільшенням  $x$  орієнтація вздовж тригональної осі [001] стає все менш досконалою, і при певній концентрації  $Sb$  така орієнтація практично зникає. Переконалим фактом, що підтверджує це припущення, є негативний знак  $R_H$ , який спостерігали автори [30] у полікристалічних плівках  $Bi$ , у яких немає анізотропії властивостей.

Звернемо увагу на наступну обставину. Як зазначалося вище, раніше нами припускалося [17–25], що в діапазоні складів  $x = 0.005 - 0.01$  відбувається перколяційний перехід від домішкового дисконтинууму до домішкового континууму, що з великою долею ймовірності супроводжується процесами упорядкування [31]. Ці процеси можуть стимулювати формування більш досконалої орієнтованої структури та визначати інверсію типу провідності ( $n \rightarrow p$ ). Подальше збільшення концентрації  $Sb$  знову робить структуру менш досконалою і призводить до інверсії знаку провідності ( $p \rightarrow n$ ). Наближення до переходу у безщілинний стан призводить до зменшення  $R_H$ , але більше не викликає інверсію типу провідності ( $n \rightarrow p$ ), оскільки значна кількість домішкових атомів робить орієнтовану структуру ще більш недосконалою. Таким чином, зміна знака  $R_H$  певним чином відображає зміну ступеня досконалості структури (ступеня орієнтації), що, в свою чергу, пов'язано з наявністю фазових переходів. У певному сенсі тип провідності може бути використаний для оцінки ступеня анізотропії в структурі плівки. Це, звичайно, стосується лише випадку, коли тип провідності залежить від напрямку в кристалі.

Зазначимо, що в роботі [27], в якій плівки  $Bi_{1-x}Sb_x$  досліджувались лише в діапазоні концентрацій  $x = 0 - 0.1$ , на перколяційному переході поблизу  $x = 0.01$  не спостерігалось зміни знака  $R_H$ . Можливо, це було пов'язано з тим, що вимірювання  $R_H$  проводились у сильному магнітному полі ( $B = 0.9$  Тл), а не в слабкому магнітному полі ( $B = 0.05$  Тл), як у цій роботі.

Зміна знака  $R_H$  у плівках залежно від  $x$  ускладнює порівняння залежностей  $R_H(x)$  для об'ємних та плівкових зразків. Однак видно з рис. 2б, що, незважаючи на поперемінну зміну знака  $R_H$  в діапазоні  $x = 0 - 0.02$ , характер залежності  $R_H(x)$  залишається таким же, як і для об'ємних кристалів, що мають екстремуми при фазових переходах вищезазначених типів, якщо за початок відліку взяти значення  $R_H$  вісмуту ( $x = 0$ ). Іншими словами, зміна знака  $R_H$  не заважає спостерігати концентраційні аномалії властивостей.

Розрахунок значень  $\mu_n$  та  $\mu_p$  за допомогою рівняння (1) показав, що залежності  $\mu_n(x)$  та  $\mu_p(x)$  мають також яскраво виражений немонотонний характер (рис. 3). Існує кілька чітких максимумів при  $x \sim 0.01$ ,  $\sim 0.03$ ,  $\sim 0.06$ ,  $\sim 0.08$ ,  $\sim 0.14$  та  $\sim 0.18$ . Ці концентрації відповідають характерним складам (рис. 1), при яких відбуваються якісні зміни в електронній структурі  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Слід зазначити, що в цих залежностях, а також у залежності  $R_H(x)$  можна виділити два максимуми, що відповідають переходу напівметал – непрямозонний напівпровідник та непрямозонний напівпровідник -прямозонний напівпровідник ( $x \sim 0.06$  та  $x \sim 0.08$ , відповідно). Залежність  $\Delta\rho/\rho(x)$  (рис. 4а) фактично повторює характер залежностей  $\mu_n(x)$  та  $\mu_p(x)$ .

Теоретично було показано [32], що зонна структура  $Bi_{1-x}Sb_x$  залежить не тільки від складу та товщини плівки, але й від орієнтації плівки на підкладці. Отже, можна очікувати, що при низьких концентраціях  $Sb$ , коли ступінь анізотропії в плівці досить висока, екстремуми на концентраційних залежностях властивостей плівок можуть бути зміщені щодо цих положень у



кристалі. Деякий зсув максимумів від залежностей  $\Delta\rho/\rho(x)$ ,  $\mu_n(x)$  та  $\mu_p(x)$  для об'ємних кристалів та плівок у діапазоні складів  $x = 0 - 0.1$  пов'язаний, мабуть, із цією обставиною.

На рис. 4, б представлені концентраційні залежності ТЕ потужності  $P = S^2 \sigma$  для об'ємних кристалів і тонких плівок. Більш низькі значення  $P$  в тонких плівках порівняно з об'ємними кристалами можна пояснити меншими значеннями електропровідності в тонких плівках, оскільки значення коефіцієнта Зеебека практично однакові в кристалах і плівках (рис. 2а). Рис. 4 показує, що залежність  $P(x)$ , як і залежності від складу для всіх інших кінетичних коефіцієнтів кристалів і плівок, має виразно немонотонний характер. Склади, при яких спостерігаються максимальні значення  $P$ , різні для кристалів і тонких плівок ( $x \sim 0.03$  та  $x \sim 0.06$ , відповідно). Однак ці дані відповідають 300 К, тоді як найвищі значення ТЕ добротності відповідають температурам нижче 200 К [1 – 3]. Тому наступним завданням є отримання температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$ .

Таким чином, можна зробити висновок, що концентраційні аномалії ТЕ та гальваноманітних властивостей, що спостерігаються для полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  і пояснюються [17 – 25] наявністю критичних явищ, що супроводжують фазові переходи, відтворюються у тонких плівках, отриманих з цих кристалів. Зміна технології отримання вихідних кристалів (скорочення часу відпалу матеріалів з 1200 до 720 годин) не змінює якісно поведінку концентраційних залежностей кінетичних коефіцієнтів кристалів і тонких плівок. Характер манітного поля (сильне чи слабе), в якому вимірюються гальваноманітні властивості, також не змінює загального характеру залежностей властивостей від складу та наявності аномалій, а лише впливає на значення  $R_H$  і  $\Delta\rho/\rho$ .

Однак слід зазначити, що це спостерігається в достатньо "товстих" плівках ( $d = 250 \pm 10$  нм), коли квантові розмірні ефекти (наприклад, осцилюючий характер  $d$  – залежностей кінетичних властивостей) практично не проявляються. Перехід до дуже тонких плівок та прояв цих ефектів можуть суттєво змінити фізичну картину. Однак у ряді випадків тонкоплівкові ТЕ перетворювачі енергії використовуються з товщинами шарів, коли квантові розмірні ефекти не проявляються.

## Висновки

1. Встановлено, що концентраційні аномалії ТЕ та гальваноманітних властивостей, пов'язані з проявом критичних явищ, що супроводжують перколяційний та електронні фазові переходи у полікристалах  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі концентрацій  $x = 0 - 0.25$ , значною мірою відтворюються в тонких плівках  $Bi_{1-x}Sb_x$  товщиною  $d = (250 \pm 10)$  нм, отриманих з цих кристалів термічним випаровуванням у вакуумі на слюдяних підкладках.
2. Зміна величини манітного поля, що використовується при вимірюванні  $R_H$  та манітоопору, зміна технології отримання полікристалів, з яких виготовлені плівки (зменшення часу відпалу з 1200 до 720 годин), не впливають на факт наявності аномалій як у полікристалах, так і у тонких плівках.
3. Виявлено чергування знака  $R_H$  в діапазоні  $x = 0 - 0.02$  із зміною складу при сталості знака коефіцієнта Зеебека в тонких плівках  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Знак  $R_H$  у плівці залежить від ступеня анізотропії плівки, що, в свою чергу, залежить від наявності фазового переходу. Зміна знака  $R_H$  із зміною складу не є перешкодою для виявлення аномалій на концентраційних залежностях властивостей.
4. Отримані результати є ще одним підтвердженням факту наявності перколяційного та електронних фазових переходів у твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$ , які проявляються в критичних явищ, що

спостерігаються не тільки в кристалах, але і в плівках.

5. Добра збіжність критичних складів у концентраційних залежностях властивостей кристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  і тонких плівок свідчить про хорошу відтворюваність складів полікристалів у тонких плівках отриманих з цих полікристалів.
6. Слід враховувати існування концентраційних аномалій ТЕ та гальваномангнітних властивостей  $Bi_{1-x}Sb_x$  в об'ємному і тонкоплівковому станах під час інтерпретації результатів досліджень, прогнозуванні ТЕ властивостей та використанні полікристалів і тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  у ТЕ перетворювачах енергії.

**Подяка.** Ця робота була підтримана Міністерством освіти і науки України (Проект № М 0625).

### Література

1. Anatyshuk L.I., Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book, Kyiv, Naukova Dumka, 1979, 768 p.
2. Lenoir B., Scherrer H. and Caillat T., An overview of recent developments for BiSb alloys, Chapter 4, In: Tritt T.M. (ed.) Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Vol. 69, San Diego, Academic Press, 2001, pp. 101-137.
3. Uher C. (ed.), Materials Aspect of Thermoelectricity. CRC Press, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016, 610 p.
4. Fu L., Kane C.L. and Mele E.J., Topological insulators in three dimensions, Phys. Rev. Lett., 98(10), 2007, pp. 106803.
5. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S., Cava R.J. and Hasan M.Z., A topological Dirac insulator in a Quantum Spin Hall phase, Nature, 452, 2008, pp. 970-974.
6. Takahashi R. and Murakami S., Thermoelectric transport in topological insulators Semicond. Sci. Technol., 27(12), 2012, pp. 124005-8.
7. Muehler L., Casper F., Yan B., Chadov S., and Felser C., Topological insulators and thermoelectric materials, Phys. Stat. Solidi RRL, 7(1-2), 2013, pp. 91-100.
8. Ugay Ya.A., Goncharov Ye.G., Semenova G.V. and Lazarev V.B., Phase Equilibria between Phosphorus, Arsenic and Bismuth, Moscow, Nauka, 1989, 233 p.
9. Brandt N.B., Chudinov S.M., and Karavaev V.G. Investigation of the zero-gap state induced by a magnetic field in bismuth-antimony alloys, Sov. Phys. JETP, 43(6), 1976, pp. 1198-1209; Zh. Eksp. Teor. Fiz. 70, 2296-2317 (in Russian)
10. Yasaki T. and Abe Y., Galvanomagnetic investigations of the  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0 < x < 0.15$ ) system at 77 K, J. Phys. Soc. Jpn., 24(2), 1968, pp. 290-295.
11. Mironova G.A., Sudakova M.B., Ponomarev Ya.G. Dispersion law of carriers in the  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, Sov. Phys. Solid State, 22(12), 1980, pp. 2124; Fizika tverd. tela., 22(12), 1980, pp. 3628-3634 (in Russian).
12. Mironova G.A., Sudakova M.B., Ponomarev Ya.G., Investigation of the band structure of semiconducting  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, Sov. Phys. JETP, 51(5), 1980, pp. 918-929.
13. Kitagawa H., Noguchi H., Kiyabu T., Itoh M. and Noda Y., Thermoelectric properties of Bi Sb semiconducting alloys prepared by quenching and annealing, J. Phys. Chem. Solids, 65(7), 2004, pp. 1223-1227.
14. Malik K., Das D., Mondal D., Chattopadhyay D., Deb A.K., Bandyopadhyay S. and Banerjee A., Sb

- concentration dependent structural and resistive properties of polycrystalline  $Bi-Sb$  alloys, *J. Appl. Phys.*, 112(12), 2012, pp. 083706.
15. Dutta S., Shubha V. and Ramesh T.G. and Sa F., Thermal and electronic properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, *J. Alloy Compd.*, 467(1), 2009, pp. 305–309.
  16. Lenoir B., Dauscher A., Cassart M., Ravich Y.I. and Scherrer H. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, *J. Phys. Chem. Solids.*, 59(1), 1998, pp. 129-134.
  17. Rogacheva E.I. and Drozdova A.A., Thermoelectric properties of polycrystalline Bismuth-Antimony Solid Solutions, *J. Thermoelectricity*, 2, 2006, pp. 22-28.
  18. Rogacheva E.I., Yakovleva A.A. (Drozdova A.A.), Pinegin V.I. and Dresselhaus M.S., Concentration Anomalies of Properties in Bi-Sb Semimetallic Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 69(2-3), 2008, pp. 580-584.
  19. Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S. and 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, pp. 202111.
  20. Rogacheva E.I., Drozdova A.A. and Nashchekina O.N., Percolation effects in semimetallic Bi-Sb solid solutions, *Phys. Stat. sol. (a)*, 207(2), 2010, pp. 344–347.
  21. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Nashchekina O.N. and Yu.V. Men'shov, Thermal Conductivity in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *J. Electron. Mater.*, 42(7), 2013, pp. 2098-2102.
  22. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Pinegin V.I. and Dresselhaus M.S. Electronic phase transitions and structural instability in  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions, *J. Thermoelectricity*, 6, 2013, pp. 13-20.
  23. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Nashchekina O.N. and Dresselhaus M.S. Specific heat critical behavior in  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions, *Appl. Phys. Lett.*, 109(13), 2016, pp. 131906.
  24. Doroshenko A.N., Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Martynova K.V., Men'shov Yu.V. Thermoelectric properties of polycrystalline  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions in the concentration range  $x = 0 - 0.25$ , *J. Thermoelectricity*, 4, 2016, pp. 23-36.
  25. 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, pp. 488-496. <https://doi.org/10.15407/fm27.03.488>
  26. Dresselhaus M.S., Lin Y.-M., Cronin S.B., Rabin O, Black M.R., Dresselhaus G., Quantum wells and quantum wires for potential thermoelectric applications, In Tritt T.M. (ed.) *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, Vol. 71, Academic Press, San Diego, CA, 2001, pp. 1–121.
  27. 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. Electron. Mater.* 46(7), 2017, 3821-3825.
  28. Jain A.L., Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev. B* 114(6), 1959, pp.1518 -1528.
  29. E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus, Quantum Size Effects in n-type Bi Thin Films, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2003, pp. 2628-2630.
  30. V.I. Petrosyan, V.N. Molin, E.I. Dagman, B.A. Tavger, P.A. Skripkina, L.N. Alexandrov, Quantum size transition semimetal-semiconductor in super-thin Bi films, *Phys. Metallov i Metallovedenie*, 31, 1971, pp. 725-730 (in Russian)
  31. Rogacheva E.I., Self-organization processes in impurity subsystem of solid solution, *J. Phys. Chem. Solids*, 64(9-10), 2003, 1579-1583.

32. Tang Sh., Dresselhaus M.S. Phase diagrams of  $Bi_{1-x}Sb_x$  thin films with different growth orientations. Phys.Rev. B, 86(7), 2012, pp. 075436(1-6). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.075436

Надійшла до редакції 07.04.2020

**Рогачова Е.И.,** докт. фіз.-мат. наук, професор  
**Дорошенко Г.М.,**  
**Сипатов А.Ю.** докт. фіз.-мат. наук, професор

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"  
ул. Кирпичева, 2, г. Харьков 61002, Украина,  
*e-mail: rogachova.olena@gmail.com*

### **ЭЛЕКТРОННЫЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $Bi_{1-x}Sb_x$**

Целью данной работы было изучение концентрационных зависимостей  $TO$  и гальваномагнитных свойств тонких пленок  $Bi_{1-x}Sb_x$  в интервале  $x = 0 - 0.25$ . Тонкие пленки  $Bi_{1-x}Sb_x$  толщиной  $d = (250 \pm 10)$  нм были изготовлены термическим испарением в вакууме кристаллов  $Bi_{1-x}Sb_x$  на (111) слюдяные подложки, а транспортные свойства (электропроводность, коэффициент Зеебека, коэффициент Холла, подвижность электронов и дырок, магнитное) пленок измерялись при комнатной температуре. Было установлено, что все аномалии на концентрационных зависимостях свойств, которые наблюдались ранее в массивных кристаллах  $Bi_{1-x}Sb_x$  и связаны с электронными фазовыми переходами, воспроизводились в тонких пленках. Полученные данные, с одной стороны, - это еще одно доказательство существования концентрационных особенностей в транспортных свойствах твердых растворов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , а с другой стороны, эти данные указывают на хорошую соответствие складов выходных кристаллов составам тонких пленок. Полученные результаты следует учитывать при интерпретации результатов исследований и прогнозировании свойств кристаллов и тонких пленок  $Bi_{1-x}Sb_x$ .

**Ключевые слова:**  $Bi_{1-x}Sb_x$ , твердый раствор тонкая пленка; концентрация; фазовый переход; термоэлектрические свойства; гальваномагнитные свойства

**E.I. Rogacheva,** doc. phys.-math science, professor  
**A.N. Doroshenko,**  
**A.Yu. Sipatov,** doc. phys.-math science, professor

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",  
2 Kyrpychova St., Kharkiv 61002, Ukraine,  
*e-mail: rogachova.olena@gmail.com*

## ELECTRONIC PHASE TRANSITIONS IN THIN $Bi_{1-x}Sb_x$ FILMS

*The goal of the present work is to study the concentration dependences of thermoelectric (TE) and galvanomagnetic properties of thin  $Bi_{1-x}Sb_x$  films in the range  $x = 0 - 0.25$ . The thin films with thicknesses  $d = (250 \pm 10)$  nm were prepared by thermal evaporation in vacuum of  $Bi_{1-x}Sb_x$  polycrystals onto (111) mica substrates and the transport properties (the electrical conductivity, Seebeck coefficient, Hall coefficient, electronic and hole mobility, magnetoresistance) of the films were measured at the room temperature. It was established that all anomalies in the concentration dependences of the properties, observed earlier in the  $Bi_{1-x}Sb_x$  bulk crystals and attributed to electronic phase transitions, were reproduced in thin films. The data obtained represent another evidence of the existence of the concentration peculiarities in the transport properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions, indicate a good correspondence between the compositions of  $Bi_{1-x}Sb_x$  initial polycrystals and that of the thin films, and should be taken into account when interpreting the results of studies and predicting properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  crystals and thin films.*

**Key words:**  $Bi_{1-x}Sb_x$ , solid solution, thin film, concentration, phase transition, thermoelectric properties, galvanomagnetic properties

### References

1. Anatyshuk L.I., Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book, Kyiv, Naukova Dumka, 1979, 768 p.
2. Lenoir B., Scherrer H. and Caillat T., An overview of recent developments for BiSb alloys, Chapter 4, In: Tritt T.M. (ed.) Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Vol. 69, San Diego, Academic Press, 2001, pp. 101-137.
3. Uher C. (ed.), Materials Aspect of Thermoelectricity. CRC Press, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016, 610 p.
4. Fu L., Kane C.L. and Mele E.J., Topological insulators in three dimensions, Phys. Rev. Lett., 98(10), 2007, pp. 106803.
5. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S., Cava R.J. and Hasan M.Z., A topological Dirac insulator in a Quantum Spin Hall phase, Nature, 452, 2008, pp. 970-974.
6. Takahashi R. and Murakami S., Thermoelectric transport in topological insulators Semicond. Sci. Technol., 27(12), 2012, pp. 124005-8.
7. Muehler L., Casper F., Yan B., Chadov S., and Felser C., Topological insulators and thermoelectric materials, Phys. Stat. Solidi RRL, 7(1-2), 2013, pp. 91-100.
8. Ugay Ya.A., Goncharov Ye.G., Semenova G.V. and Lazarev V.B., Phase Equilibria between Phosphorus, Arsenic and Bismuth, Moscow, Nauka, 1989, 233 p.
9. Brandt N.B., Chudinov S.M., and Karavaev V.G. Investigation of the zero-gap state induced by a magnetic field in bismuth-antimony alloys, Sov. Phys. JETP, 43(6), 1976, pp. 1198-1209; Zh. Eksp. Teor. Fiz. 70, 2296-2317 (in Russian)
10. Yasaki T. and Abe Y., Galvanomagnetic investigations of the  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0 < x < 0.15$ ) system at 77 K, J. Phys. Soc. Jpn., 24(2), 1968, pp. 290-295.
11. Mironova G.A., Sudakova M.B., Ponomarev Ya.G. Dispersion law of carriers in the  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, Sov. Phys. Solid State, 22(12), 1980, pp. 2124; Fizika tverd. tela., 22(12), 1980, pp. 3628-3634 (in Russian).

12. Mironova G.A., Sudakova M.B., Ponomarev Ya.G., Investigation of the band structure of semiconducting  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, *Sov. Phys. JETP*, 51(5), 1980, pp. 918-929.
13. Kitagawa H., Noguchi H., Kiyabu T., Itoh M. and Noda Y., Thermoelectric properties of Bi Sb semiconducting alloys prepared by quenching and annealing, *J. Phys. Chem. Solids*, 65(7), 2004, pp. 1223-1227.
14. Malik K., Das D., Mondal D., Chattopadhyay D., Deb A.K., Bandyopadhyay S. and Banerjee A., Sb concentration dependent structural and resistive properties of polycrystalline  $Bi-Sb$  alloys, *J. Appl. Phys.*, 112(12), 2012, pp. 083706.
15. Dutta S., Shubha V. and Ramesh T.G. and D'Sa F., Thermal and electronic properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, *J. Alloy Compd.*, 467(1), 2009, pp. 305-309.
16. Lenoir B., Dauscher A., Cassart M., Ravich Y.I. and Scherrer H. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of  $Bi_{1-x}Sb_x$  alloys, *J. Phys. Chem. Solids.*, 59(1), 1998, pp. 129-134.
17. Rogacheva E.I. and Drozdova A.A., Thermoelectric properties of polycrystalline Bismuth-Antimony Solid Solutions, *J. Thermoelectricity*, 2, 2006, pp. 22-28.
18. Rogacheva E.I., Yakovleva A.A. (Drozdova A.A.), Pinegin V.I. and Dresselhaus M.S., Concentration Anomalies of Properties in Bi-Sb Semimetallic Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 69(2-3), 2008, pp. 580-584.
19. Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S. and 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, pp. 202111.
20. Rogacheva E.I., Drozdova A.A. and Nashchekina O.N., Percolation effects in semimetallic Bi-Sb solid solutions, *Phys. Stat. sol. (a)*, 207(2), 2010, pp. 344-347.
21. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Nashchekina O.N. and Yu.V. Men'shov, Thermal Conductivity in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *J. Electron. Mater.*, 42(7), 2013, pp. 2098-2102.
22. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Pinegin V.I. and Dresselhaus M.S. Electronic phase transitions and structural instability in  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions, *J. Thermoelectricity*, 6, 2013, pp. 13-20.
23. Rogacheva E.I., Doroshenko A.N., Nashchekina O.N. and Dresselhaus M.S. Specific heat critical behavior in  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions, *Appl. Phys. Lett.*, 109(13), 2016, pp. 131906.
24. Doroshenko A.N., Rogacheva E.I., Drozdova A.A., Martynova K.V., Men'shov Yu.V. Thermoelectric properties of polycrystalline  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions in the concentration range  $x = 0 - 0.25$ , *J. Thermoelectricity*, 4, 2016, pp. 23-36.
25. 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, pp. 488-496. <https://doi.org/10.15407/fm27.03.488>
26. Dresselhaus M.S., Lin Y.-M., Cronin S.B., Rabin O, Black M.R., Dresselhaus G., Quantum wells and quantum wires for potential thermoelectric applications, In Tritt T.M. (ed.) *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, Vol. 71, Academic Press, San Diego, CA, 2001, pp. 1-121.
27. 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. Electron. Mater.* 46(7), 2017, 3821-3825.
28. Jain A.L., Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev. B* 114(6), 1959, pp. 1518 -1528.

29. E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, S.G. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus, Quantum Size Effects in n-type Bi Thin Films, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2003, pp. 2628-2630.
30. V.I. Petrosyan, V.N. Molin, E.I. Dagman, B.A. Tavger, P.A. Skripkina, L.N. Alexandrov, Quantum size transition semimetal-semiconductor in super-thin Bi films, *Phys. Metallov i Metallovedenie*, 31, 1971, pp. 725-730 (in Russian)
31. Rogacheva E.I., Self-organization processes in impurity subsystem of solid solution, *J. Phys. Chem. Solids*, 64(9-10), 2003, 1579-1583.
32. Tang Sh., Dresselhaus M.S. Phase diagrams of  $Bi_{1-x}Sb_x$  thin films with different growth orientations. *Phys. Rev. B*, 86(7), 2012, pp. 075436(1-6). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.075436

Submitted: 07.04.2020