

«Filmsbite»

(шифр)

«ЗАЛЕЖНІСТЬ КОЕФІЦІЄНТА ЗЕСБЕКА
ВІД ТОВЩИНИ ТОНКИХ ПЛІВОК $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ »

Галузь:

Фізика та астрономія

2020/2021

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД.....	4
1.1.. Загальні відомості про систему $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	4
1.2 Класичний розмірний ефект.....	5
1.3 Квантовий розмірний ефект.....	7
1.4 Розмірні ефекти у матеріалах на основі Bi_2Te_3	10
1.5 Постановка задачі.....	12
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	14
2.1 Синтез полікристалічного злитка.....	14
2.2 Приготування плівок	14
2.3 Визначення товщини плівок.....	16
2.4 Методика визначення коефіцієнта Зеєбека за кімнатної температури	20
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	22
3.1 Тип провідності полікристала та тонких плівок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$	22
3.2 Дослідження залежності коефіцієнта Зеєбека від товщини плівок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$	23
3.3 Розмірні ефекти в тонких плівках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$	25
ВИСНОВКИ.....	28
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	29

ВСТУП

Інтенсивний розвиток нанотехнологій стимулює дослідження по виявленню специфічних властивостей нанооб'єктів і можливостей їх практичного використання. Це стосується і термоелектричних (ТЕ) матеріалів. Сьогодні метод прямого перетворення теплової енергії в електричну, широко використовується для генерації енергії та охолодження.

В тонких плівках у наслідок квантування енергетичного спектра електрона спостерігаються розмірні ефекти: класичний (КлРЕ, пов'язаний з дифузійним розсіюванням носіїв заряду на поверхнях плівки і квантовий (КРЕ), що має місце, коли стають порівнянними товщина плівки d і довжина хвилі де Бройля носіїв заряду. Наявність КлРЕ і КРЕ призводить до впливу d на властивості плівки та виникненні осциляції на d -залежностях електрофізичних, а отже і ТЕ властивостей.

Матеріали на основі напівпровідників V_2VI_3 , до числа яких відноситься тверді розчини $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$, добре відомі як найкращі матеріали для використання у ТЕ охолоджувачах різного типу в якості p - і n - гілок термоелементів. Інтерес до цих сполук різко зріс після відкриття нових унікальних фізичних об'єктів – топологічних ізоляторів – діелектриків, на поверхні яких існує металічний шар з дисперсією діраківського типу. З'явилися роботи в яких звертається увага на той факт, що практично усі відомі ТІ уявляють собою найкращі ТЕ матеріали [4,5]. Іноді вказується на можливість використання топологічного стану для підвищення ТЕ добротності Z матеріалу. Незважаючи на це, на даний час практично відсутні дані по дослідженню товщинних залежностей властивостей плівок на основі V_2VI_3 з метою виявлення розмірних ефектів і можливого впливу топологічних станів на характер їх прояву.

Метою даної курсової роботи було дослідження прояву розмірних ефектів на залежності коефіцієнту Зеєбека від товщини тонких плівок $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$ за кімнатної температури.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальні відомості про систему $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$

Сплави $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ кристалізуються в ромбоїдричній решітці, яку можна розглядати як гексагональну шарувату структуру типу тетрадиміту і віднести до просторової групи $R\bar{3}m$ [24,29-30,39]. При додаванні Bi_2Se_3 до Bi_2Te_3 атоми Se спочатку будуть замінювати атоми в шарах Te^2 , після чого безладно розміщуватися у вузлах замість Te^1 . При співвідношенні $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 2:1$, тобто коли всі положення Te^2 будуть зайняті селеном, а Te^1 – телуrom, утвориться впорядкована структура складу $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, у якій шари будуть розташовані наступним чином: Te-Bi-Se-Bi-Te [29] (рис. 1.1). З двох сторін від цієї фази лежать двофазні області, в яких воно співіснує з фазою твердого розчину $x \sim 0.14 - 0.5$).

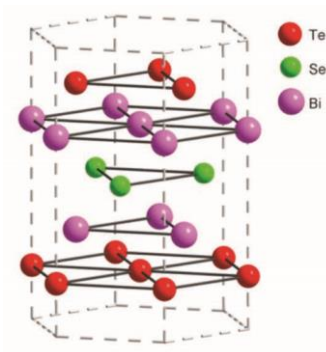
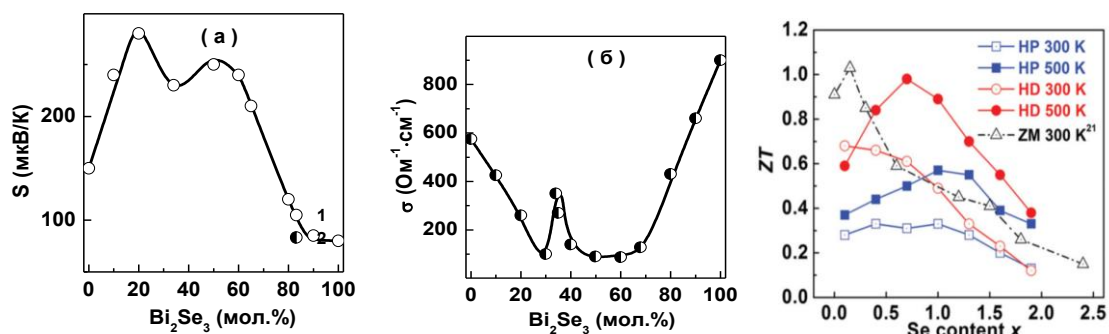


Рисунок 1.1 – Розташування шарів атомів Bi, Te і Se у впорядкованій фазі $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [7]

Сплави $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ використовують в якості n -гілки термоелементів. Оптимальна температура використання – 300 – 450 К. Монокристали $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ зі вмістом $x = 0 - 0.2$ мають p -тип провідності, однак при механічній і термічній обробці має місце донорний ефект і пресовані зразки мають n -тип провідності у всьому інтервалі складів.

В системі $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ на ізотермах властивостей при 300 К спостерігаються екстремальні точки (мінімуми/максимуми) при $x = 0.333$, які

відповідають потрійній сполуці $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Залежність S від складу $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ має максимуми на кордонах двофазної області ($x \sim 0.15$ і $x \sim 0.5$) і локальний мінімум, відповідний з'єднанню $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. На залежностях $\sigma(x)$ і $\lambda(x)$ в деяких роботах спостерігалися локальні максимуми. Максимальні значення ТЕ добротності $Z_T \sim 1$ для монокристалічних зразків спостерігали при $x = 0.05 - 0.07$, проте, перехід до пресованих зразків зміщує максимум Z_T в сторону великих x . Максимального значення Z_T ($Z_T \sim 1.2$) вдалося досягти в зразках з $x = 0.21$, застосовуючи послідовно гаряче пресування і гарячу деформацію.



HP - гарячепресованих зразки, HD – зразки після гарячої деформації, ZM – зразки, отримані методом зонного плавлення

Рисунок 1.2 – Концентраційні залежності ТЕ властивостей (коефіцієнта Зеебека S [24], електропровідності σ [25] і ТЕ добротності Z [39]) твердих розчинів $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ при 300 К

1.2 Класичний розмірний ефект

Класичний розмірний ефект, спостерігається в тонких плівках, виникає тоді, коли товщина плівки d сумісна з середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду l в речовині або з радіусом електронних орбіт в магнітному полі [1-3]. Вперше теорія класичного РЕ, заснована на використанні кінетичного рівняння Больцмана і граничних умов на поверхні плівки, була розроблений Фуксом [2], и розвинута потім Зондгеймером [2,3].

Теорія містить два незалежні параметри: відношення d/l та параметр дзеркальності p , який характеризує частку електронів, які відбилися від поверхні плівки. Значення p лежить між 0 (повністю дифузне розсіювання) та 1 (повністю дзеркальне). У теорії зроблено ряд спрощених припущень: роздивляється метал зі сферичною поверхнею Фермі та ізотропною l , яка не залежить від d , припускається, що p однаково для обох поверхонь, не залежать від d , кута падіння на поверхню, траєкторії електронів. Згідно з теорією, залежність $\rho(d)$ має наступний вигляд:

$$\frac{\rho_d}{\rho_\infty} \approx 1 + \frac{3}{8} \cdot (1-p) \cdot \frac{l}{d}; \quad \frac{d}{l} > 1 \quad (1.1)$$

$$\frac{\rho_d}{\rho_\infty} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1-p}{1+p} \cdot \frac{l}{d} \cdot \left(\ln \frac{l}{d} \right)^{-1} \approx \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{1+2p} \cdot \frac{l}{d} \cdot \left(\ln \frac{l}{d} \right)^{-1}; \quad \frac{d}{l} \ll 1, p < 1,$$

де ρ_d та ρ_∞ – питомий опір плівки товщиною d та об'ємного кристалу, відповідно.

Порівняння експериментальних залежностей $\rho(d)$ зі співвідношеннями (1.1), можна знайти значення l і p , припускаючи, що величина ρ_∞ відома, а p та l не залежать від d . Ряд робіт з досліджень залежностей $\rho(d)$ тонких плівок, добре підтверджують теорію Фукса-Зондгеймера [2,12]. Окрім ρ , від d залежать і інші кінетичні коефіцієнти. Згідно [3,4], R_H тонких плівок збільшується, коли $d < l$. В умовах РЕ змінюється і залежність $\rho(T)$, стає слабкішою, ніж для масивного зразка. Слід враховувати, що в області дуже маленьких спостерігається залежність структури плівок від d і умова постійності l не виконується. Майером [5] на основі теорії Фукса-Зондгеймера була отримана залежність $S(d)$ для металів, яка була експериментально підтверджена у працях [7-14].

Для напівпровідників практично немає послідовної теорії РЕ для параметрів ТЕ. Для цього класу матеріалів необхідно враховувати поверхневий

просторове заряд, що було зроблено Шриффером [6], який поширив теорію [3,4] на напівпровідники. В плівках напівпровідникових з'єднань (InSb, Cd₂As₃, PbTe, PbSe, PbS, SnTe) зі зростанням d спостерігається зменшення ρ , R_H та S при одночасному збільшенні μ [7-13]. Однак, в той же час, на монотонну складову d – залежностей властивостей була покладена осцилююча складова, пов'язана з КРЕ, і це ускладнило інтерпретацію експериментальних даних.

На сьогоднішній день теоретичний опис класичного РЕ в напівпровідниках вимагає серйозних доопрацювань, що стимулює подальшу експериментальну роботу в цьому напрямку.

1.3 Квантовий розмірний ефект

Якщо розмір системи хоча б в одному напрямку порівнянний з довжиною хвилі де Бройля λ_D частин, фізичні явища розвиваються за квантово-механічним сценарієм, який супроводжується якісною зміною властивостей систем в порівнянні з об'ємними об'єктами [7-11]. Це визначає існування КРЕ, яке проявляється, як залежність термодинамічних і кінетичних властивостей об'єкта від його розміру. Для провідників у випадку переносу роль λ_D виконує фермівська довжина хвилі $\lambda_F = \hbar / \sqrt{2m^* \varepsilon_F}$.

Відомі двомірні (2D), одномірні (1D) и нульмірні (0D) низькорозмірні системи. В 2D-системах (тонкі плівки и гетероструктури) рух носіїв обмежений в одному напрямку, в 1D-структурах (квантові проволоки) – в двох напрямках, а в нульмірних 0D-структурах (квантові точки) – у всіх трьох напрямках. Енергетичний спектр 2D- і 1D-структур – дискретно- безперервний (складається з підзон), а для квантових точок енергетичний спектр не містить безперервних компонентів і є суто дискретний, як в окремих атомах. В відповідно до цього, перехід від масивних кристалів до 2D структури є переходом від безперервної параболічної залежності щільності стану від енергії $g(E)$ к ступінчатою. В 1D-структурах $g(E)$ необмежено зростає, коли ми

наближаємося до енергії наступного квантового рівня, а в квантових точках $g(E)$ існує лише за певних енергетичних значеннях (рис. 1.1).

В тонкій плівці, товщиною d рух електронів обмежений в напрямку (z), перпендикулярно поверхні плівки, але електрони можуть вільно рухатися в напрямку осей x і y , так, як плівка для електронів грає роль потенційної ями (ПЯ) шириною d та глибиною, яка дорівнює роботі виходу. В такій ПЯ квазіімпульс та енергія електронів можуть мати деякі дискретні значення. Використання найпростішої моделі з прямокутною ямою з нескінченно високими стінками [19-21], можна записати закон квантових проєкцій квазіімпульса p_z та хвильового вектора k_z :

$$p_z = \frac{\pi \hbar n}{d} \quad k_z = \frac{\pi n}{d} \quad (1.2)$$

Враховуючи (1.2), можна записати правила квантування енергії:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_z d^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y}, \quad (1.3)$$

де k_x та k_y – компоненти електронного хвильового вектора в напрямку паралельно поверхні, E_n – дискретні рівні енергії електронів в ПЯ, $n=1, 2, 3, \dots$

Співвідношення (1.3) вірно для квазічастиць з квадратним законом дисперсії за умови, що відображення від стін ПЯ віддзеркалюється. Завдяки безперервним компонентам енергетичного спектру електрони, які належать до того ж рівня E_n , можуть мати будь-яку енергію від E_n до нескінченності, тобто, кожне значення E_n є дном двовимірного континууму стану (підзон), що містять енергетичні значення для всіляких p_x , p_y при заданому p_z . Таким чином, просторове квантування призводить до розщеплення енергетичної зони на двовимірні підзони, закон дисперсії яких визначається умовою квантування

(1.3), і які, зазвичай, перекриваються. При зменшенні товщини d відстань між підзонами, як і енергія рівнів, збільшується.

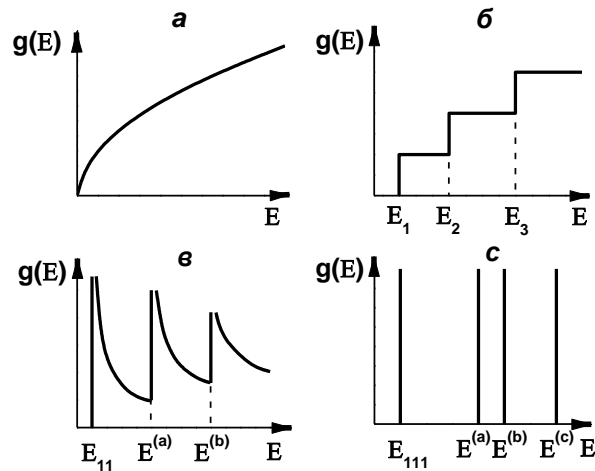


Рисунок 1.3 – Залежність щільності стану від енергії в масивному зразку(*a*), двомірній системі (*б*), одномірній системі (*в*), в нульмірній системі (*г*)

Можна виявити наявність розмірного квантування енергетичного спектру шляхом вивчення явищ переносу. В роботі [12] вперше теоретично передбачалося, що в результаті класичного квантування енергетичного спектру носіїв в $2D$ -структурах залежність термодинамічних і кінетичних властивостей від товщини тонких плівок повинна мати осцилюючий характер з періодом:

$$\Delta d = \frac{\lambda_F}{2} = \frac{h}{\sqrt{8m^* \varepsilon_F}} \quad (1.4)$$

У наступних роботах інших авторів [12-16] було розглянуто статистику носіїв заряду та специфічні явища, що спостерігаються в умовах розмірного квантуванні, та показано реальну можливість спостереження КРЕ у тонких плівках напівпровідників та напівметалів. Однак для цього необхідно виконати ряд умов: 1) $\lambda_D/d \geq 1$, 2) $D > d$, де D – розмір кристалітів. 3) відстань між рівнями енергії повинна перевищувати теплове розмиття рівнів ($E_{n+1} - E_n \gg kT$); 4) $E_{n+1} -$

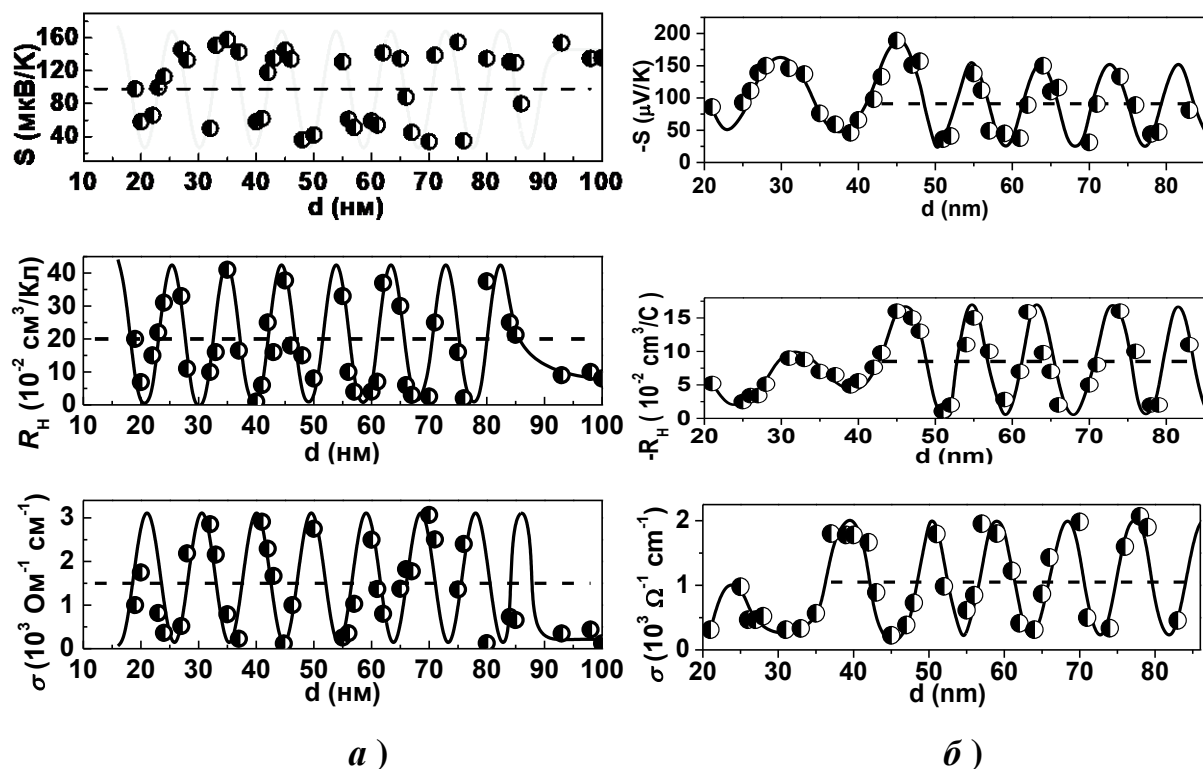
$E_n \gg \hbar/\tau = (\hbar e)/(m^* \mu)$. Це вимагає відносно високої рухливості; 5) високоякісної поверхні, що обмежують рух носіїв в квантових ямах, і дзеркальність відображення. Для здійснення дзеркального відображення на кордонах необхідно, щоб розмір шорсткості був меншим λ_D .

1.4 Розмірні ефекти у матеріалах на основі Bi_2Te_3

У роботі [13] дослідження тонких плівок Bi_2Te_3 з $d = 40\text{-}190$ нм, виготовлених термічним випаровуванням у вакуумі з наступним відпалом, виявлено КЛРЕ, а саме зменшення параметрів P і σ з товщиною. Автори [14] спостерігали осциляції на залежностях $\sigma(d)$ і $\mu(d)$ в плівках з $d = (20 - 350)$ нм, отриманих лазерним випаровуванням кристалів Bi_2Te_3 . Встановлено період осциляцій $\Delta d = 40$ нм, однак мала кількість досліджених товщин, присутність в плівках фаз BiTe і Bi_3Te_4 , значна різниця між значеннями експериментально визначеного і теоретично розрахованого Δd (40 і 8 нм), унеможливило приписати ці осциляції розмірному квантуванню в плівках Bi_2Te_3 . Авторами [15,16] досліджували явища переносу у плівках Bi_2Te_3 з n - і p -типами провідності з метою виявлення КРЕ. Було проведено вимірювання S , R_H , σ в залежності від d плівок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в інтервалі $d = (18 - 620)$ нм та плівок $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в інтервалі $d = (19 - 150)$ нм (рис. 1.4).

У плівках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ спостережено товщинні осциляції R_H , S , σ з періодом $\Delta d = (9.5 \pm 0.5)$ нм [15]. В інтервалі товщин $d = (18\text{-}100)$ нм осциляції мають велику амплітуду, незгасний характер і добре апроксимуються синусоїдальними функціями. При більших d осциляції згасають з виходом значень кінетичних коефіцієнтів на постійні величини, близькі до значень у вихідних кристалах. Розрахунки Δd з використанням моделі нескінченно глибокої потенційної ями, що враховує залежність рівня Фермі ε_F від ширини потенційної і наявність підзон нижче ε_F , дають значення Δd , які добре узгоджуються з експериментально визначеними Δd . Для плівок $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в інтервалі $d = (20 - 155)$ нм встановлено, що d -залежності кінетичних

властивостей мають осцилюючий характер з періодом $\Delta d = (15 \pm 1)$ нм у інтервалі $d = (20 - 45)$ нм і з періодом $\Delta d = (9.5 \pm 0.5)$ нм при $d = (45 - 155)$ нм. Розрахунки Δd з використанням моделі нескінченно потенційної ями дають значення $\Delta d = (8.5 \pm 0.5)$ нм [16].



$a - p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$; $b - n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$

Рисунок 1.4 – Залежності S , R_H і σ від товщини d плівок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ і $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в інтервалі $d = 18 - 100$ нм. Суцільні лінії – апроксимація d -залежностей гармонічними функціями [15,16]

Висловлено припущення, що незгасний характер та значна амплітуда осциляцій пов'язані зі зміною умов на границях потенційної ями внаслідок наявності топологічного шару, який захищає поверхневі стани від розсіювання на дефектах симетрією обернення часу – однією з фундаментальних властивостей ТІ. Той факт, що у плівках $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ осциляції спостерігаються в більшому інтервалі d , ніж у плівках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, і що Δd зростає в області малих d пов'язується із збільшенням впливу поверхневого шару на кінетичні

властивості, коли основними носіями заряду є електрони.

1.5 Постановка задачі

З наведеного літературного огляду можна зробити наступні висновки:

1. Матеріали на основі сполук V_2VI_3 , у тому числі тверді розчини $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$, відносяться до числа найкращих низькотемпературних ТЕ матеріалів для холодильних пристроїв.

2. Все більша увага приділяється вивченню та використанню тонких плівок цих матеріалів в термоелектричній енергетиці.

3. У тонких плівках мають місце класичний і квантовий розмірні ефекти, які впливають на характер товщинних залежностей термоелектричних властивостей.

4. На даний час відсутні роботи, в яких проведено дослідження розмірних ефектів в тонких плівках $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$.

5. Існують теоретичні передбачення і експериментальні підтвердження значного зростання ТЕ добротності при зменшенні товщини плівок до нанорозмірів.

6. В тонких плівках внесок поверхневого шару у провідність зростає у порівнянні з об'ємними кристалами, дозволяючи виявити роль товщини плівки d і поверхневих станів у особливості ТЕ властивостей топологічних ізоляторів. З'явилися роботи, в яких вказується на зв'язок топологічних і ТЕ властивостей і на можливість використання цього для пошуку нових шляхів підвищення Z .

З урахуванням ситуації, яка склалася по вивченню матеріалів на основі сполук групи V_2VI_3 на сьогоднішній день, була сформульована основна мета дослідження.

Мета роботи: дослідження прояву розмірних ефектів на залежності коефіцієнту Зеебека від товщини тонких плівок $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$ за кімнатної температури.

Мета роботи визначила **наступні завдання:**

1. Провести вимірювання коефіцієнта Зеебека полікристалічного злитка $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$.
2. Підготували шихту для виготовлення тонких плівок.
3. Визначення товщини товстих плівок з $d \sim 200 - 500$ нм за допомогою інтерферометра МП-4
4. Провести вимірювання коефіцієнта Зеебека тонких плівок з товщинами $d = 20 - 220$ нм та отримати залежність $S(d)$.
5. Виявити вплив товщини плівки на значення коефіцієнта Зеебека – класичний та квантовий розмірні ефекти - у плівках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$.

2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Синтез полікристалічного злитка

Для виготовлення плівок твердого розчину $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ використовувався полікристалічний злиток, одержаний ампульним методом. Полікристал виготовили шляхом сплаву високочистих елементів (Bi, Se та Te) в вакуумованих кварцових ампулах при температурі (1020 ± 10) К, витримки в розплаві протягом 5-6 годин із застосуванням вібраційного перемішування. Потім температура знижувалася до 820 К і при цій температурі зразки відпалювалися протягом 300 годин.

Вихідні речовини зважували на аналітичних вагах ВЛА 200г-М з точністю $\pm 10^{-4}$ м. Ампули, перед завантаженням елементів, ретельно очищалися розчином соляної кислоти і промивалися спочатку дистильованою водою, а потім спиртом. Після завантаження речовини ампули вакуумували до залишкового тиску $\sim 10^{-3}$ Па за допомогою форвакуумного насоса ВН-461М. Для запобігання проникнення парів робочої рідини насоса в відкачувати систему використовували адсорбційну пастку з Al_2O_3 . Після закінчення вакуумування ампули відпоювали на кисневої пальнику і поміщали для синтезу в спеціально виготовлену кошик, розташовану вертикально в печі. Температуру в печі контролювали за допомогою термопари хромель-алюмель.

2.2 Приготування плівок

Плівки вирощували методом термічного випаровування полікристалів $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ в безмасляному вакуумі (10^{-5} - 10^{-6} Па) і подальшої конденсації на скляні підкладки, нагріті до температури 450 -500 К.

Точність вимірювання T_S становила $\pm 5\%$. Перед напиленням підкладки послідовно очищали кислотою, дистильованою водою і спиртом. У молибденовий човник закладали 1 - 2 грами вихідної речовини. Човник

нагрівався шляхом пропускання через нього електричного струму заданої потужності. Температура змінювалася за допомогою зміни сили струму.

При поступовому збільшенні сили струму напилення починалося в момент фіксації зміни частоти кварцового резонатора, що свідчило про появу потоку речовини від джерела до підкладки. Після цього проводилося напилення при сталій силі струму до зафіксованої кварцовим резонатором необхідної товщини. Швидкість напилювання становила 0.1 - 0.3 нм / с. Для одночасного отримання кількох плівок різної товщини d в одному технологічному процесі на різних відстанях від джерела встановлювалися три утримувача підкладок (рис. 2.1).

На кожній з трьох підкладок отримували по 4 тонкоплівкових зразка в формі подвійного холлівського хреста для проведення електрофізичних і гальваномагнітних вимірів і один зразок квадратної форми для електронно-мікроскопічних досліджень, градуювання кварцового резонатора, вимірювань коефіцієнта Зеєбека і т.д.

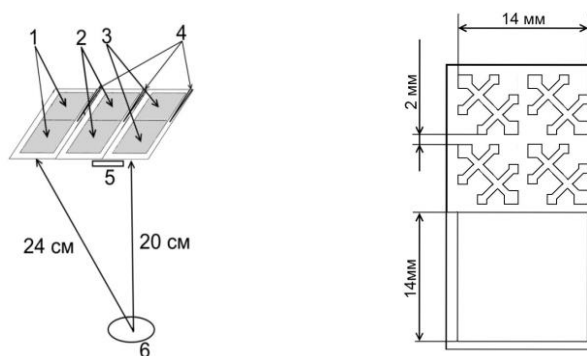


Рисунок 2.1 – Схема розміщення і геометричні розміри підкладок при термічному випаровуванні у вакуумній камері. 1, 2, 3 - власники трьох підкладок, 4 - термодари, 5 - кварцовий резонатор, 6 - молибденовий човник.

Об'єктами дослідження були тонкі плівки товщинами $d \sim 15 - 220$ і $400 - 500$ нм, які були вирощені методом термічного випаровування у вакуумі кристалів з подальшою конденсацією на скляні підкладки. Температура

підкладки становила $T_s = 450$ К, після отримання відпал не проводився. Швидкість напилювання становила 0.1 - 0.3 нм/с.

2.3 Визначення товщини плівок

Товщина плівок d і швидкість конденсації контролювалася за допомогою відкаліброваного кварцового резонатора, розташованого поруч із підкладками. Калібрування резонатора для плівок товщиною до 100 нм здійснювалося з використанням рентгенівських дифрактограм малокутового розсіювання для одношарових плівок шляхом порівняння експериментальних і розрахункових дифрактограм. Дифракційні криві були отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0 із графітовим монохроматором на первинному пучку. Рентгенографічний аналіз масивних кристалів і тонких плівок Bi_2Te_3 здійснювали на установці ДРОН-2 в $\text{Cu}\alpha$ -випромінюванні в режимі θ - 2θ .

При товщині шарів $d < 100$ нм поблизу первинного пучка спостерігається інтерференційна рентгенівська дифракція – осциляції Кіссінгена, по періоду яких можна визначити товщину плівки з точністю до 0.5 нм. Чисельне моделювання проводилося з використанням формул Френкеля. Для співпадання розрахункової кривої з експериментальною незалежно варіювалися два параметри: товщина й шорсткість плівки. Точність визначення d рентгенографічним методом було не нижче ~ 0.5 нм.

На рисунку 2.2, як приклад наведені експериментальна і розрахункова дифракційні криві для плівки товщиною 25 нм і шорсткістю 2 нм.

Калібрування резонатора для більших товщин ($d > 100$ нм) здійснювалася за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 з точністю $\pm 10\%$. Мікроінтерферометр МІІ-4 [24], являє собою розвиток схеми інтерферометра Майкельсона для випадку оптичної системи сильного збільшення. Висока роздільна здатність дозволяє робити за допомогою цього приладу вимір параметрів шорсткості у діапазоні від 0.8 до 0.1 мкм.

Конструкція мікроінтерферометра МІІ-4 забезпечує можливість зміни відстані і взаємного розташування зіниць за допомогою зсуву об'єктива гілки

порівняння з оптичної осі . На мікроінтерферометрі МП-4 можна робити вимір як у монохроматичному світлі (при включених інтерференційних світлофільтрах), так і в білому світлі. Тому компенсатор повинний бути розрахований таким чином, щоб компенсувати різницю ходу в склі для всіх довжин хвиль видимої ділянки спектра.

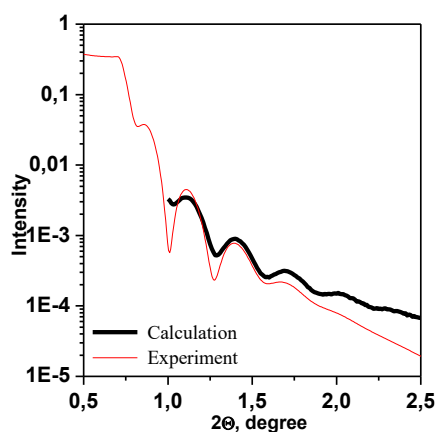


Рисунок 2.2 – Типовий графік співставлення розрахункової кривої до експериментальної рентгенівської дифрактограми.

Принцип роботи пристрою заснований на явищі інтерференції світла. Для отримання двох хвильових систем, які здатні інтерферувати, використовують поділ світлового променя (що виходить з однієї точки джерела світла) на похилій плоскій тарілці з напівпрозорим розділяючим покриттям. В результаті втручання двох хвильової системи в фокусній площині окуляра спостерігаються інтерференційні смуги. Різниця в ході променів від центру поля до країв збільшується і передає всі значення: 0 , $\frac{1}{2}\lambda$, λ , $\frac{3}{2}\lambda$, 2λ і т.д., де λ – довжина хвилі світла. В точках поля, де різниця ходу дорівнює λ , 2λ , 3λ і т.д., в результаті інтерференції пучків отримуються світлові полоси, а в точках, де різниця ходу дорівнює $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{3}{2}\lambda$, $\frac{5}{2}\lambda$ і т.д. темні полоси. В полі зору мікроінтерферометра спостерігаються одночасно інтерференційні полоси та досліджувана поверхня. Переміщення досліджуваної поверхні верх чи вниз на

будь яку малу величину викликає зміну ходу променій на двійну величину переміщення поверхні, так як цю відстав світло проходить 2 рази. Зміна ходу променій в одній гілці пристрою викликає зміну різниці ходу інтерферуючих променій, в результаті чого смуги в полі зору зміщуються.. Якщо на досліджуваній поверхні є впадина, то в цьому місці є різниця ходу, а також смуги зміщуються.

При правильному налаштуванні мікроінтерферометра в його полі зору повинні бути одночасно зображені досліджувана поверхня та інтерференційні смуги, зогнуті в місцях, де проходять канави, подряпини, нерівності, межа плівки на підкладку, причому, інтерференційні смуги необхідно орієнтувати перпендикулярно до напрямку подряпин або границі. Щоб визначити нерівність, необхідно виміряти інтервал між смугами N_1 і N_2 , вигин смуг N_3 і N_4 і розрахувати висоту нерівності. Інтервал між смугами визначається кількістю поділів барабанної шкали очного мікрометра (МОВ-1-15). На рис. 2.4 зображено вигляд вузької смуги зору приладу в більшому масштабі та позначено правильне положення горизонтального штриха перехрестя гвинтового очного мікрометра при вимірюванні. Перший розрахунок N_1 виконується за шкалою МОВ-1-15 при поєднанні одного з перехрестя рухомої сітки з серединою смужки. Потім об'єднують ту ж нитку перехрестя з серединою наступної смуги (або з серединою будь-якої іншої смуги руху, в цьому випадку необхідно зафіксувати кількість інтервалів n); таким чином, отримують другий розрахунок N_2 . Згинання смуг також виражається в поділі барабанної шкали МОВ-1-15. Один з перехрестя сітки мікрометра поєднується з серединою смуги і за шкалою МОВ-1-15 підраховуючи значення згину. Потім перехрестя поєднуються з серединою однієї смуги на ділянці вигину і отримують другий підрахунок N_4 .

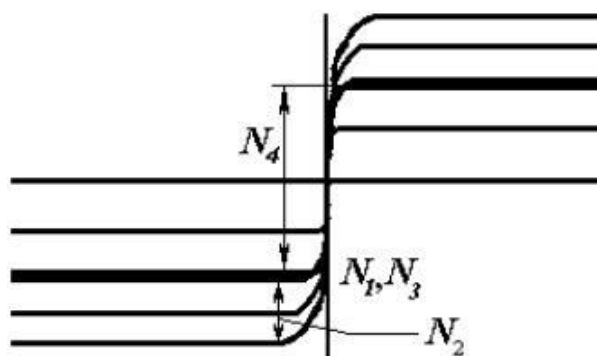


Рисунок 2.3 – Зображення поля зору в МІІ-4 і приклад вимірювання підрахунків при $n=2$

При роботі з білим світлом кривизна в одну інтерференційну смугу відповідає висоті нерівності на поверхні, що дорівнює 0.27 мкм. Висота нерівності H (в мкм) розраховується за формулою:

$$H = 0.27 \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2} n \quad (2.1)$$

де N_1 – перший розрахунок при вимірюванні інтервалу між смугами; N_2 – другий розрахунок при вимірюванні інтервалу між смугами; N_3 – перший розрахунок при вимірюванні величини згину смуги; N_4 – другий розрахунок при вимірюванні величини згину смуги; n – число інтервалів між смугами.

За допомогою інтерферометра МІІ-4 визначалась товщина у декількох точках на границі плівка-підкладка та було встановлено товщини плівок з номерами #80-3, #53-1, #53-2, #53-3, що знаходяться у інтервалі $d = 190 - 550$ нм.

Об'єднуючі данні вимірювані на мікроінтерферометрі МІІ-4 з малокутовою рентгенівською дифракцією отримано графік калібрування кварцового резонатора для плівок $\text{Vi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})$, який зображений на рис. 2.4.

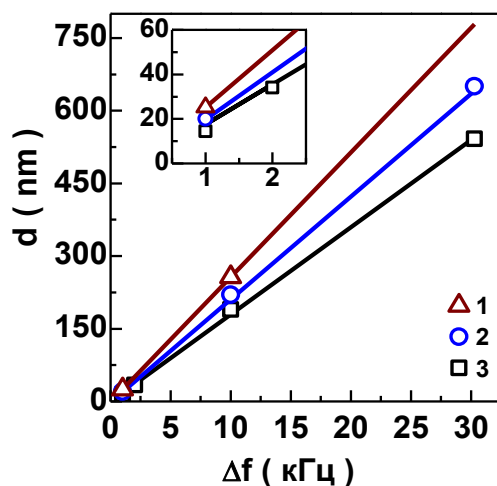


Рисунок 2.4 – Графік калібрування кварцового резонатора для плівок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, встановлених в тримачі 1 (1), тримачі 2 (2) і тримачі 3 (3).

Таким чином, встановлено, що для визначення товщини d у нм із даних кварцового резонатора (Гц) використовується наступні коефіцієнти:

$$\text{для 1й підкладки: } d_1 (\text{Гц}) * H_1 = d_1 (\text{Гц}) * 0.255 = d_1 (\text{нм})$$

$$\text{для 2й підкладки: } d_2 (\text{Гц}) * H_2 = d_2 (\text{Гц}) * 0.205 = d_2 (\text{нм})$$

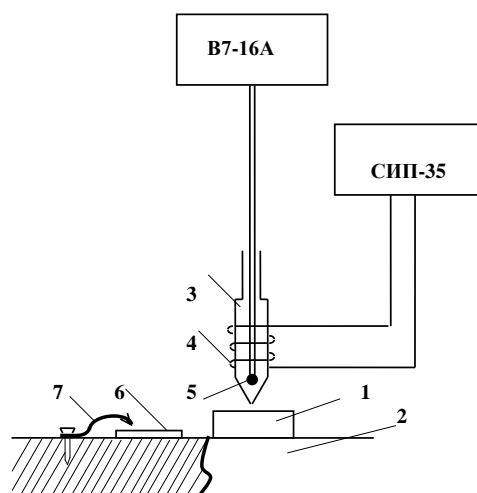
$$\text{для 3й підкладки: } d_3 (\text{Гц}) * H_3 = d_3 (\text{Гц}) * 0.160 = d_3 (\text{нм})$$

2.4 Методика визначення коефіцієнта Зеебека за кімнатної температури

Вимірювання S проводили компенсаційним методом відносно мідних електродів за кімнатної температури [23]. Схема установки наведена на рисунку 2.5. Зразок (масивний 1 або плівка 6) ставиться під зонд 7, жорстко закріплений на масивній мідній плиті 2 (рис. 2.5), температура якого відповідає кімнатної. Зверху на плівку опускається гарячий електрод-зонд 3. Нагрівання електрода здійснюється грубкою 4 від СІП-35. Контроль температури здійснюється термопарою 5.

Нагрівання цього електрода здійснюється пічкою 5, яка виконана у вигляді спіралі та навита на зонд, що живиться від джерела живлення СІП-3. Контроль температури здійснюється за допомогою мідь-константової

термопари 6, що розташовується на гарячому електроді 4 у безпосередній близькості від його кінчика. Різниця температур ΔT між електродами (гарячим і холодним) підтримується постійною, становить 10 К та контролюється цифровим мультиметром Keithley. Аналогічний цифровий мультиметр Keithley використовується в установці для вимірювання термоелектрорушійної сили E . Вся вимірювальна система екранується. Похибка вимірювань S не перебільшує 2-3%.



1 – масивний зразок; 2 – мідна плита (холодний електро); 3 – гарячий електрод; 4 – нагрівач; 5 – термопара; 6 – плівка; 7 – холодний електрод-зажим;

Рисунок 2.5 – Схема установки для вимірювання коефіцієнту Зеебека масивних зразків

Коефіцієнт Зеебека розраховується по формулі [25]:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (2.2)$$

де ΔE – різниця потенціалів, мкВ; ΔT – різниця температур між зондами, К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Тип провідності полікристала та тонких плівок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

Вимірювання коефіцієнта Зеебека S проводилося на полікристалах та тонких плівках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ при кімнатній температурі згідно з методикою, наведеною у пункті 2.4. При чому, для полікристалів вимірювання S було проведено як уздовж синтезованих злитків, так і на зразках, вирізаних зі злитків у перпендикулярному напрямку. Одержані величини $S = 144 \mu\text{V/K}$, що були отримані шляхом вимірювань на злитках і на виготовлених з них зразках, добре узгоджуються між собою у межах похибки експерименту та методик вимірювання, що свідчить про однорідність зі складом полікристалів $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, що використовувалися у якості шихти.

Встановлено, що литий полікристал твердого розчину $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ має p -тип провідності, як і стехіометричний полікристал Bi_2Te_3 . Діркова провідність стехіометричного телуриду вісмуту, як правило, пов'язана з наявністю в цій сполуці антиструктурних дефектів Bi_{Te} в результаті зміщення максимуму в кривих ліквідусу та солідусу в системі $\text{Bi} - \text{Te}$ у бік надлишку Bi [26]. В результаті цього зсуву утворення антиструктурних дефектів, які створюють рівні акцепторів в енергетичному спектрі кристала, є більш енергетично вигідним в умовах рівноваги.

Сполуки Bi_2Se_3 та Bi_2Te_3 утворюють безперервний ряд твердих розчинів, проте відомо, сполука Bi_2Se_3 має n -тип провідності. Таким чином, часткове заміщення Te на Se монотонно зменшує провідність p -типу і збільшує провідність n -типу до тих пір, поки вона чітко не з'явиться при $x \sim 0.3$. Згідно з відомими даними, для литих полікристалів додавання Bi_2Se_3 до Bi_2Te_3 у невеликої кількості $x = 0 - 0.07$ [27] призводить до монотонного збільшення величини S , при цьому тип провідності не змінюється, при більших концентраціях $x > 0.1$ величина S починає зменшуватися, та поблизу $x \sim 0.3$ тип провідності змінюється на n -тип. Слід зазначити, що методика приготування ключовим чином впливає на властивості $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$. Так, холодно пресовані

полікристали $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ у всьому інтервалі концентрацій мають *n*-тип провідності [25].

Встановлено, що плівки, виготовлені із $p\text{-Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ мали *n*-тип провідності. Той факт, що величина S стала від'ємною для тонких плівок на відміну від полікристалів вказує на зміну структурних дефектів та тип переважних носіїв заряду. Виготовлення плівок шляхом вакуумного розпилення полікристалів призводить до різкої зміни термодинамічних умов. У тонкоплівкових зразках зростає вклад поверхневої енергії у вільну енергію, і з'являються додаткові деформації, пов'язані з деформаційними взаємодіями між плівкою та підкладкою. Це може призвести до значної зміни дефектної структури та типу переважних дефектів. Так як тип провідності у тонкоплівкових зразках змінюється на електронний, свідчить про те, що дефекти є переважно донорами.

Зміна типу провідності ($p \rightarrow n$) в результаті переходу у тонкоплівковий стан спостерігалось рядом авторів в системах на основі сполук V_2VI_3 [18]. У більшості відомих робіт тонкі плівки, виготовлені з твердого розчину $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ також мали *n*-тип провідності [21].

3.2 Дослідження залежності коефіцієнта Зеебека від товщини плівок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

На рис. 3.1. наведено отриману залежність коефіцієнта Зеебека від товщини плівок $S(d)$. Кожна точка на рис. 3.1 відповідає певному значенню d і, являє собою середнє значення між 2 - 3 вимірюваннями, проведеними на різних плівках, приготованих або в одному циклі напилювання, або в різних циклах. Відмінності в отриманих при цьому величинах S зазвичай не перевищувало сумарну помилку метода вимірювання і товщини плівок, що вказує на хорошу відтворюваність результатів.

Встановлено, що залежність $S(d)$ має складний характер. Для товстих плівок $d > 120$ нм величина S не залежить від товщини та дорівнює $S = -140$ $\mu\text{V/K}$, що за модулем відповідає значенням у вихідних полікристалах.

Зі зменшенням товщини від 120 нм до 60 нм величина S також зменшується до значення $S = -100 \mu\text{V}/\text{K}$. Такий характер зміни S з товщиною плівки вказує на прояв класичного розмірного ефекту. У інтервалі товщин $d = 20 - 60$ нм залежність $S(d)$ має немонотонну осцилюючу поведінку з двома чіткими максимумами. При чому, осциляції мають значну амплітуду, що складає $\sim 60\%$ від значень S та практично однаковим періодом осциляцій $\Delta d = (8.0 \pm 0.5)$ нм. Осциляції в зазначеному інтервалі товщин виявляють незатухаючий характер.

Подібна осцилююча поведінка товщинних залежностей властивостей у тонких плівках має місце при квантовому розмірному ефекті, пов'язаному з розмірним квантуванням енергетичних спектрів електронного газу.

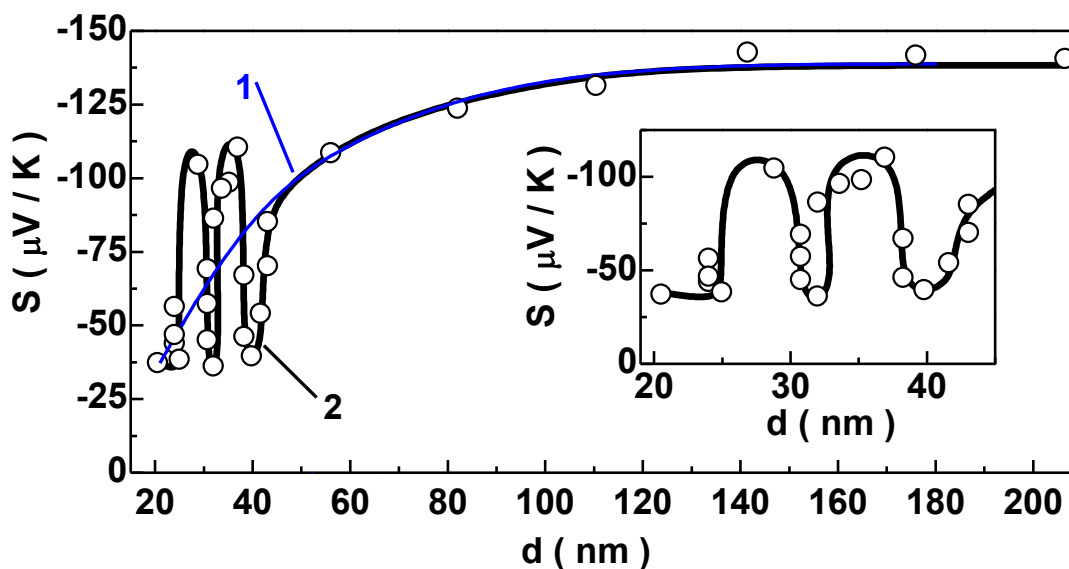


Рисунок 3.1 – Товщинна залежність коефіцієнту Зеєбека у тонких плівках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ за кімнатної температури: 1 - розрахунок за формулою (3.1); 2 – апроксимація «на зір»

Таким чином, було отримано два основних експериментальних результати: 1) в інтервалі товщин $d = (20 - 45)$ нм спостерігається чітко виражений коливальний характер залежності $S(d)$ з періодом $\Delta d = (8.5 \pm 0.5)$ нм; 2) в зазначеному інтервалі товщин осциляції мають велику амплітуду і носять

незатухаючий характер§ 3) при $d \gtrsim 45$ нм осциляції зникають, а S збільшується з ростом товщини плівки до $d = 120$ нм, після чого S виходить на насичення.

3.3 Розмірні ефекти в тонких плівках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

З огляду на виродження електронного газу, була зроблена спроба описати залежність $S(d)$ з точки зору теорії Майера [5] (див. п. 1.1).

Припускаючи, що всі носії заряду підкоряються квадратичному закону дисперсії, експериментальна залежність $S(d)$ була описана в наближенні $d \sim l$ за формулою:

$$S = S_{\infty} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{l}{d} (1-p) \frac{U}{1+U} \right), d \sim l. \quad (3.1)$$

В якості величини S_{∞} використовували значення коефіцієнта Зеєбека для плівки з найбільшою товщиною: $S_{\infty} = -141$ $\mu\text{В/К}$.

Результати розрахунку показали (рис. 3.1, крива 1), що найменше значення середньоквадратичної похибки ε для залежності $S(d)$ отримується при $p = 0.55 \pm 0.02$ і $l = (120 \pm 10)$ нм і що експериментальна залежність $S(d)$ добре узгоджується результатами теоретичного розрахунку в межах теорії Майера.

Щоб підтвердити припущення щодо квантової природи спостережуваних осциляцій (рис. 3.1), були теоретично розраховані значення Δd з використанням моделі, згідно з якою електрони можуть вільно рухатися в площині плівки, але їх рух обмежено в перпендикулярному напрямку (напрямку осі Z), тобто електрони перебувають в квантовій ямі, ширина якої дорівнює товщині плівки d . Дійсно, плівка $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ знаходиться між двома ізоляторами - склом і повітрям, утворюючи квантову яму, всередині якої рух носіїв заряду обмежений. Коли товщина плівки стає порівнянної з фермієвською довжиною хвилі λ_F , можуть мати місце КРЕ в результаті квантування поперечного руху носіїв заряду. Можливість спостереження таких осциляцій в полікристалічній плівці, вирощеної на аморфній (а не на кристалічній) підкладці, пояснюється

наявністю текстури в плівках сполук V_2VI_3 , про що свідчать результати їх структурних досліджень [22,23].

При розрахунку величини Δd використовувалася найпростіша модель, у рамках якої плівка апроксимується прямокутною потенційною ямою з нескінченно високими, гладкими стінками, що дзеркально відбивають. Передбачалося, що товщина всіх досліджених плівок d задовольняє умовам розмірного квантування, що закон дисперсії $E(k)$ для електронів і дірок є ізотропним і квадратичним, що відсутні домішки або інші дефекти. Звичайно, така модель, може бути використана тільки для грубих оцінок, а більш точна модель повинна враховувати те, що енергетичні зони в $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$ анізотропні, бар'єри на границях - неідеальні і неідентичні, а залежність енергії носіїв заряду від квазіімпульсу при досить великих значеннях енергії не параболічна.

В рамках такої досить стандартної і широко використовуваної моделі обмеження руху електронів (наприклад, уздовж осі z) призводить до квантування поперечної компоненти квазіімпульсу і утворення латеральних підзон. Енергетичний спектр складається з набору підзон для двовимірних станів, причому кожна підзона представляє собою континуум 2D станів.

Так як $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$ - вироджений напівпровідник, умови квантування можуть бути виражені через фермієвського довжину хвилі λ_F .

Використовуючи наближення нескінченно глибокої прямокутної потенційної ями, можна зробити теоретичну оцінку періодів осциляцій Δd в плівках $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$. Знаючи величини ефективної маси густини станів (m^*) і ефективної маси електронів для руху, перпендикулярного до потенційної ями напрямку (m_z^*) і отримавши значення ε_F , враховуючи величину середньої концентрації електронів у вихідному кристалі, можна, розрахувати період осциляцій.

Для розрахунків використовувалися значення зазначених параметрів для $n-Bi_2Te_3$, що наведені у [20,21]: $m^* = (0.27 \pm 0.03) m_0$, $m_z^* = m_{\perp}^* = (0.105 \pm 0.005) m_0$, оскільки дані для твердого розчину $Bi_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$

відсутні. Концентрація електронів у вихідному полікристалі, що використовувався у якості шихти для напилювання плівок, складала $n \sim 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ та була отримана із гальваномагнітних вимірювань коефіцієнта Холла та електропровідності.

Розрахований період осциляцій склав $\Delta d = (8.5 \pm 0.5) \text{ нм}$. Як видно, отримане шляхом розрахунку значення Δd добре узгоджується з експериментальним значенням $\Delta d = (8.0 \pm 0.5) \text{ нм}$.

Той факт, що експериментальне значення Δd добре узгоджується з розрахованим значенням Δd для залежності $S(d)$ свідчить про те, що: (1) наявність осциляцій пов'язано з розмірним квантуванням електронного енергетичного спектра, (2) модель нескінченно глибокої потенційної ями досить добре описує квантування енергетичного спектру носіїв заряду у плівках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що у плівках, одержаних із кристалу $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ з p -типом провідності, тип провідності змінюється з діркового на електронний. Виявлений «донорний» ефект, може пояснюватися напругами, що виникають у плівці при вирощуванні та (або) зміною умов рівноваги при переході від кристала до плівки внаслідок того, що значний вклад в плівці у вільну енергію починає вносити поверхнева енергія.

2. При зміні товщини плівки в інтервалі $d = 45 - 120$ нм спостерігається зростання коефіцієнта Зеєбека з d , після чого залежність $S(d)$ виходить на насичення, тобто має місце класичний розмірний ефект.

3. При менших товщинах $d = 20 - 45$ нм виявлена осцилююча поведінка $S(d)$ з періодом осциляцій $\Delta d = (8.0 \pm 0.5)$ нм, що свідчить про прояв квантового розмірного ефекту, пов'язаного з розмірним квантуванням енергетичних спектрів електронного газу.

4. Проведено розрахунок періоду осциляцій у рамках моделі нескінченно глибокої потенційної ями та показано, що теоретично розраховане значення Δd практично збігається з експериментально визначеним. Тобто модель нескінченно глибокої потенційної ями досить добре описує квантування енергетичного спектру носіїв заряду у плівках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$.

5. Основні результати досліджень опубліковані у матеріалах XVIII Міжнародного форуму з термоелектрики [26].

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Комник Ю.Ф. – Москва: Атомиздат, 1979. – 263 с.
2. Davies J.H. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors. An Introduction / Davies J.H. – USA: Cambridge University Press, 1998. – 451 p.
3. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals / K. Fuchs // Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1938. – V. 34. – P. 100-108.
4. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals / E.H. Sondheimer // Adv. Phys. – 1952. – V. 1. – № 1. – P. 1-42.
5. Mayer H. Structure and Properties of Thin Films / H. Mayer – New York, Wiley: 1959. – 225 p.
6. Nossek R. Ein experimenteller beitrage zur theorie des elektrischen widerstandes des metallic / R. Nossek // Z. Naturforsch. – 1961. – Bd.16a. – S. 1162-1172.
7. Thornburg D.D. Quantum and Classical Size Effects in the Thermoelectric Power of Thin Bismuth Films / D.D. Thornburg, C.M. Wayman // Philos. Mag. – 1969. – V. 20. – № 167. – P. 1153-1161.
8. Chopra K.L. Thermopower in Thin-Film Copper-Constantan Couples / K.L. Chopra, S.K. Bahl, M.R. Randlett // J. Appl. Phys. – 1968. – V. 39. – № 3. – P. 1525-1528.
9. Thornburg D.D. Thermoelectric Power of Vacuum-Evaporated Au-Ni Thin film Thermocouples / D.D. Thornburg, C.M. Wayman // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40. - № 7. – P. 3007-3013.
10. Favennec M.P. Quantum size effects in the thermoelectric power of thin films of Bi and $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$. / M.P. Favennec, M. le Contellec // Solid State Commun. – 1973. – V. 13. – № 2. – P. 141-146.
11. Tellier C.R. Size Effects in Thin Films / Tellier C.R. – Amsterdam-Oxford-New-York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982. – 286 p.

12. Leonard W.F. Thermoelectric power of thin copper films / W.F. Leonard, H. Yu // *J. Appl. Phys.* – 1973. – V. 44. – P. 5320-5323.

13. Damodara Das V. Size and temperature effects on the thermoelectric power and electrical resistivity of bismuth telluride thin films / V. Damodara Das, N. Soundararajan // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 37. – P. 4552-4559.

14. Periodic oscillations of thin film properties with their thickness for mixed real $\text{Bi}_{2(\text{M}+\text{N})}\text{Te}_{3\text{N}}$ phases / M. Pavelka, R. Zeipl, M. Jelineka [et al.] // *Surface & Coatings Technology.* – 2005. – V. 200. – P. 273-275.

15. Thickness dependent quantum oscillations of transport properties in topological insulator Bi_2Te_3 thin films / E.I. Rogacheva, A.V. Budnik, A.Yu. Sipatov, O.N. Nashchekina, M.S. Dresselhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 106 – P. 053103-053109.

16. Quantum Size Effects in Transport Properties of $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Thin Films / E.I. Rogacheva, A.V. Budnik, A.Yu. Sipatov, O.N. Nashchekina, M.S. Dresselhaus // 9th International Conference on Surfaces, Coatings and nano-structured materials NANOSMAT VIII, 8-11 September 2014. – Abstracts. – Dublin, Ireland, 2014. – P. 246.

17. Ajay S., Yanyuan Z., Ligen Y., Khor M., Aik K., Dresselhaus M. S., Xiong Q. Enhanced thermoelectric properties of solution-grown $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ nano platelet composites // *NanoLett.* – 2012. – V. 12. – P. 1203–1209.

18. Pan Y., Aydemir U., Sun F. H., Wu C. F., Chasapis T. C., Snyder G. J., Li J. F. Self-Tuning $n\text{-Type Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3/\text{SiC}$ Thermoelectric Nanocomposites to Realize High Performances up to $300\text{ }^\circ\text{C}$ // *Adv. Sci.* 2017, 4, 1700259.

19. Hruban A., Materna A., Dalecki W., Strzelecka G., Piersa M., Jurkiewicz-Wegner E., Diduszko R., Romaniec M. and Orłowski W. Influence of Chemical Composition of Liquid Phase and Growth Process on Physical Properties of Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Compounds // *Acta Physica Polonica A* – 2011. - V. 120. - №. 5. - P. 950 – 953

20. Mi J.-L., Bremholm M., Bianchi M., Borup K., Johnsen S., Søndergaard M., Guan D., Hatch R. C., Hofmann P., Iversen B. B. Phase Separation and Bulk

p - n Transition in Single Crystals of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Topological Insulator //Adv. Mater. – 2013. – V. 25. – P. 889 – 893.

21. Техническое описание и инструкция по эксплуатации Микроинтерферометр Линника МИИ-4 – 1982 г.

22. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. – М.: Наука, 1974. – С. 170.

23. Rogacheva E.I., Novak K.V., Doroshenko A.N., Nashchekina O.N., Budnik A.V. Transport properties of the bismuth telluride thin films with different stoichiometry in the temperature range 77-300 K – Functional Materials. – 2020. – V. 27 – № 1 – P. 67-74

24. Rogacheva E.I., Shelest T.N., Martynova E.V., Doroshenko A.N., Nashchekina O.N., Men'shov Yu.V. Percolation effects and self-organization processes in $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ solid solutions – Functional Materials. – 2019. – V. 26. – № 2. – P. 254-261

25. Rogacheva E.I., Martynova E.V., Shelest T.N., Doroshenko A.N., Nashchekina O.N. Percolation effects and self-organization processes in cold-pressed $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ solid solutions – Materials Today proceedings – 2020 – in print.

26. Класичний розмірний ефект у плівках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ / **Filmsbite**, К.В. Новак, **Filmsbite**, **Filmsbite**, О.Ю. Сипатов, Ю.В. Меньшов // Тези доповідей XVIII Міжнародного форуму з термоелектрики, присвяченого 140-річчю від дня народження акад. А.Ф.Йоффе, 26-30 жовтня 2020 р., Чернівці, 2020. – с. 47.