

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский государственный педагогический  
университет им. А. И. Герцена»

На правах рукописи

Демидов Евгений Владимирович

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ  
КВАНТОВОГО И КЛАССИЧЕСКОГО РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В  
ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ВИСМУТА**

1.3.8. Физика конденсированного состояния  
(физико-математические науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
Доктор физико-математических наук,  
профессор В. М. Грабов

Санкт-Петербург  
2024

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. «Физические свойства кристаллов типа висмута и обзор актуальных проблем по когерентным явлениям в полуметаллах и явлениям переноса в тонких пленках висмута».....</b>	<b>35</b>
<b>1.1. Структура кристаллов типа висмута .....</b>	<b>35</b>
<b>1.2. Энергетический спектр носителей заряда в кристаллах висмута .</b>	<b>39</b>
<b>1.3. Закон дисперсии носителей заряда L-экстремумов в кристаллах висмута.....</b>	<b>40</b>
<b>1.4. Явления переноса в кристаллах типа висмута .....</b>	<b>43</b>
<b>1.5. Электронная структура поверхности висмута .....</b>	<b>45</b>
<b>1.6. Классический размерный эффект в пленках висмута.....</b>	<b>47</b>
<b>1.7. Квантовый размерный эффект в пленках висмута.....</b>	<b>48</b>
<b>1.8. Эффект слабой локализации носителей заряда .....</b>	<b>50</b>
<b>1.9. Исследования явлений переноса в тонких пленках полуметаллов</b>	<b>55</b>
<b>1.10 Выводы к Главе 1 .....</b>	<b>68</b>
<b>Глава 2. «Методы получения тонких пленок системы висмут-сурьма и исследования их структуры и состава».....</b>	<b>70</b>
<b>2.1. Получение пленок висмута и пути улучшения их структуры .....</b>	<b>70</b>
<b>2.2. Описание используемых в работе методов контроля состава тонкопленочных образцов .....</b>	<b>85</b>
<b>2.3. Методы исследования структуры пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма и контроля их толщины.....</b>	<b>89</b>
<b>2.4 Выводы к Главе 2 .....</b>	<b>122</b>
<b>Глава 3. «Явления переноса в пленках висмута и сплавах висмут-сурьма» .....</b>	<b>125</b>
<b>3.1. Описание используемых методов исследования явлений переноса в пленках висмута и сплавах висмут-сурьма .....</b>	<b>125</b>

<b>3.2. Влияние дефектов структуры на гальваномагнитные и термоэлектрические свойства пленок висмута.....</b>	<b>135</b>
<b>3.3. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в монокристаллических пленках висмута .....</b>	<b>142</b>
<b>3.4. Явления переноса в пленках висмута толщиной менее 100 нм в широком интервале температур и магнитных полей .....</b>	<b>149</b>
<b>3.5 Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута, легированных теллуром .....</b>	<b>163</b>
<b>3.6 Выводы к Главе 3 .....</b>	<b>167</b>
<b>Глава 4 «Концентрации и подвижности носителей заряда в тонких пленках висмута» .....</b>	<b>169</b>
<b>4.1. Методы расчета подвижностей и концентраций носителей заряда в тонких пленках полуметаллов.....</b>	<b>169</b>
<b>4.2. Зависимость подвижности носителей заряда от размеров блоков в пленках висмута.....</b>	<b>177</b>
<b>4.3. Ограничение подвижности носителей заряда поверхностью пленки .....</b>	<b>184</b>
<b>4.4. Контроль ограничения подвижности электронов и дырок с целью модификации значения термоэдс пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма .....</b>	<b>191</b>
<b>4.5. Переход полуметалл-полупроводник и рост концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута .....</b>	<b>199</b>
<b>4.6. Выводы к Главе 4 .....</b>	<b>213</b>
<b>Глава 5 «Особенности проявления квантового размерного эффекта и изменение зонного спектра носителей заряда в тонких пленках висмута» .....</b>	<b>216</b>
<b>5.1. Период осцилляций в рамках квантового размерного эффекта ..</b>	<b>217</b>
<b>5.2. Границы наблюдения осцилляционные зависимости электрических и гальваномагнитных коэффициентов в рамках квантового размерного эффекта.....</b>	<b>220</b>

<b>5.3. Положения экстремумов зонного спектра носителей заряда в тонких пленках висмута.....</b>	<b>223</b>
<b>5.4. Выводы к Главе 5 .....</b>	<b>229</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>230</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>233</b>

## Введение

Интерес к кристаллам и низкоразмерным объектам из висмута и его сплавов существует уже много десятилетий и продолжает привлекать внимание исследователей. Этот интерес вызван особенностями кристаллической и энергетической структуры таких материалов, которые обеспечивают уникальные электронные свойства. Электронный энергетический спектр висмута характеризуется низкой концентрацией носителей заряда по меркам металлов ( $3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  при температуре 4,2 К,  $25 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  при температуре 300 К) и большой длиной волны де Бройля электронов (порядка 50 нм). Размеры порядка 50 нм легко достижимы экспериментально при получении тонких пленок различными методами. Благодаря большой длине волны де Бройля носителей заряда в висмуте, квантовые размерные эффекты в данном материале могут быть легко наблюдаемы.

Интерес к изучению низкоразмерных структур на основе висмута вырос еще больше после предсказания свойств топологического изолятора в твердом растворе висмут–сурьма, теллуриде и селениде висмута, а также в кристаллах чистого висмута. Это связано с тем, что проявление закономерностей, обусловленных сохранением топологических инвариантов, становится более заметным при уменьшении соотношения поверхности к объему, что требует изучения низкоразмерных объектов, в основном тонких пленок.

Проявление квантового размерного эффекта было тщательно исследовано как теоретически, так и экспериментально. В большинстве случаев было предложено теоретическое описание наблюдаемых явлений. Однако при изучении пленок висмута было выявлено три проблемы, связанные с квантовым размерным эффектом, которые до сих пор не получили точной интерпретации.

Первая проблема заключается в том, что в различных экспериментах наблюдается достаточно большой разброс максимальной толщины пленок, для которой наблюдаются осцилляционные зависимости электрических и

гальваномагнитных коэффициентов как проявление квантового размерного эффекта.

Вторая проблема – это наблюдаемое в различных работах существенное различие периода осцилляций указанных коэффициентов. Данные различия не могут быть обусловлены анизотропией свойств пленок висмута, т.к. в представленных экспериментах все пленки синтезированы таким образом, что плоскости (111) ориентированы параллельно плоскости подложки.

Третья проблема связана с тем, что одним из следствий квантового размерного эффекта является переход полуметалл – полупроводник при размерах образцов порядка длины волны де-Бройля носителей заряда. За последние несколько десятков лет были предприняты неоднократные попытки экспериментально установить переход полуметалл-полупроводник в тонких пленках и нитях висмута. Однако, несмотря на значительные усилия в этом направлении, экспериментальные результаты и их интерпретация остаются неоднозначными. Для интерпретации указанных экспериментальных результатов требуется всестороннее рассмотрение факторов, влияющих на электронные свойства полуметаллов и узкозонных полупроводников в пленочном состоянии.

Изменение электронных свойств узкозонных полупроводников и полуметаллов в пленочном состоянии происходит вследствие изменения концентрации и подвижности носителей заряда по отношению к массивному монокристаллу. На их значения влияет множество факторов: температура, толщина, качество кристаллической структуры пленки, внутренние механические напряжения, концентрация и тип легирующей примеси и т.д. Анализ причин изменения электрических и гальваномагнитных свойств полуметаллов и узкозонных полупроводников обычно строится на исследовании изменений подвижности и концентрации носителей заряда.

Для экспериментального определения подвижности и концентрации носителей заряда в массивных полуметаллах и узкозонных полупроводниках обычно используют их связь с коэффициентами переноса. Наиболее часто для

этого используется комплекс гальваномагнитных и термоэлектрических свойств. Кинетические коэффициенты в висмуте вследствие большой анизотропии поверхности Ферми являются тензорными величинами. Феноменологическая и электронные теории позволяют получить систему уравнений для коэффициентов переноса в отсутствие магнитного поля и в слабом магнитном поле состоящую из 2 уравнений для электропроводности, 2 уравнений для коэффициента Холла и 8 уравнений для магнетосопротивления, измеренных в различных кристаллографических направлениях. Данные уравнения устанавливают связь между указанными коэффициентами переноса, подвижностью и концентрацией носителей заряда. В пленках, в отличие от монокристаллов, имеется возможность измерять ряд коэффициентов переноса только в одной плоскости – плоскости пленки. В связи с этим для измерения коэффициентов переноса в различных кристаллографических направлениях требуется получение пленок с различной кристаллографической ориентацией.

Получение экспериментальных образцов тонких пленок с заданной кристаллографической ориентацией относительно плоскости подложки – достаточно сложная задача, которая в общем случае к настоящему времени не решена. В большинстве своем пленки висмута получают преимущественной ориентацией плоскости (111) параллельно плоскости подложки. Вследствие этого, в случае тонких пленок висмута, чаще всего из 12 коэффициентов тензора электропроводности и гальваномагнитного тензора измеряются только следующие 3 коэффициента:  $\sigma_{11}$ ,  $R_{12,3}$ ,  $\rho_{11,33}$ . В отдельных работах измеряют  $\rho_{11,11}$ . Дополнительно возникают сложности с достижением необходимой точности исследования других свойств, например теплопроводности в плоскости пленки, связанной со сложностью измерения тепловых потоков, обусловленной неконтролируемыми тепловыми потерями через поверхность тонкопленочного образца.

Одновременное проявление множества эффектов, большая анизотропия свойств с ограниченными возможностями проведения измерений определяют

сложности интерпретации экспериментальных результатов по исследованию явлений переноса в тонких пленках висмута. Поэтому, для корректной интерпретации экспериментальных результатов требуется комплексное исследование воздействия различных факторов на явления переноса в тонких пленках висмута. Это позволит корректно интерпретировать экспериментальные результаты. Также следует осуществлять детальный контроль структуры пленок и обоснованно использовать дополнительные приближения при расчете концентрации и подвижности носителей заряда.

Следует отметить, что открываются новые возможности по разделению вкладов поверхности и дефектов кристаллической структуры в тонких пленках висмута открылись после разработки В. А. Комаровым метода зонной перекристаллизации под защитным покрытием для получения монокристаллических пленок [1].

Таким образом, для разрешения трех вышеуказанных проблем интерпретации экспериментальных результатов исследования квантового размерного эффекта в тонких пленках висмута требуется комплексный подход, заключающийся в одновременном учете всей совокупности сопутствующих процессу исследования эффектов, а также постановке специальных экспериментов по разделению вышеописанных вкладов в численные значения параметров физических величин, наблюдаемые при исследовании свойства тонких пленок висмута. Проведенный в данной диссертационной работе учет вкладов поверхности и границ кристаллитов в процесс ограничения подвижности носителей заряда, а также учет роли поверхности, границ кристаллитов и внутренних механических напряжений пленки, в изменение концентрации носителей заряда позволил непротиворечиво интерпретировать наблюдаемые в рамках данной диссертационной работы и описанные в литературе закономерности проявления квантового размерного эффекта в гальваномагнитных свойствах тонких пленок висмута.

Таким образом **актуальность** исследования определяются следующим:

1. Несмотря на установленную природу осцилляционных зависимостей электрических и гальваномагнитных свойств от толщины пленок висмута, имеется ряд экспериментальных результатов в рамках квантового размерного эффекта, не получивших к настоящему моменту научно обоснованной интерпретации.

2. Корректная интерпретация изменения электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических параметров тонких пленок висмута при изменении их толщины требует комплексного исследования их свойств с одновременным контролем кристаллографической ориентации, размеров кристаллитов, толщины пленок и рассмотрение одновременного влияния ряда эффектов и факторов, таких, как классический размерный эффект, влияние механических напряжений, границ кристаллитов и поверхности, а также учета ряда когерентных явлений, в том числе учета квантового размерного эффекта и эффекта слабой локализации носителей заряда.

3. Перспективы исследования и практического применения топологических полуметаллов типа полуметаллов Вейля и Дирака в виде тонкопленочных материалов на основе висмута требуют корректного понимания механизмов формирования электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок висмута.

**Целью работы** является установление закономерностей изменения гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонкопленочных образцов полуметаллов в условиях реализации квантового и классического размерных эффектов на примере тонких пленок висмута.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**.

1. Изучить по литературным источникам особенности свойств висмута, теорию формирования и роста тонких пленок, теорию квантового размерного эффекта, известные теоретические и экспериментальные результаты исследования свойств тонких пленок полуметаллов в условиях реализации квантового и классического размерных эффектов, а также

причины влияния на результаты исследований таких факторов, как степень дефектности (то есть качество) кристаллической структуры, внутренние механические напряжения, концентрация и тип легирующей примеси и т.д.) на свойства тонких пленок полуметаллов.

2. Разработать новые методы или определить оптимальные режимы существующих методов получения тонких пленок висмута с заданной кристаллографической ориентацией и совершенством структуры, разработать способы контроля структуры и толщины пленок висмута методами атомно-силовой микроскопии.

3. Вырастить серии пленок висмута чистотой 99,999% и пленки легированного висмута, а также пленки твердого раствора висмут-сурьма в широком диапазоне толщин с различным качеством кристаллической структуры.

4. Исследовать кристаллическую структуру и морфологию поверхности полученных пленок, а также их электрические, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства в широком интервале температур и магнитных полей.

5. На основе фундаментальных знаний и проведенных исследований решить задачу корректной интерпретации наблюдаемых закономерностей в электронных явлениях переноса в условиях проявления квантового и классического размерных эффектов в тонких пленках висмута.

6. Сформировать практические рекомендации применения на основе полученных новых знаний и создания прикладных устройств на их основе.

### **Предмет и объект исследования**

Предметом исследования являются эффекты и механизмы, определяющие гальваномагнитные и термоэлектрические свойства, а также концентрацию и подвижность носителей заряда тонких пленок полуметаллов. Конкретным объектом исследования являются тонкие пленки висмута.

### **Научная новизна**

В ходе выполненного автором комплексного диссертационного исследования квантового размерного эффекта в пленках висмута показано, что учет вкладов поверхности, а также границ кристаллитов и хиллоков в ограничение подвижности носителей заряда, и, кроме того, учет вкладов поверхности, границ кристаллитов, хиллоков и механических деформаций в изменение концентрации носителей заряда, позволяет непротиворечиво интерпретировать не только наблюдаемые в рамках данной диссертационной работы, но и описанные в литературе закономерности проявления квантового размерного эффекта в электрических и гальваномагнитных свойствах тонких пленок висмута.

Для достижения этой цели была произведена разработка и осуществлено развитие целого ряда методов синтеза тонких пленок, методов исследования их структуры и определения толщины, а также выполнена экспериментальная проверка возможности используемых для расчёта подвижности и концентрации носителей заряда приближений, в ходе чего были получены следующие новые результаты:

1. Впервые определены и практически реализованы условия выращивания крупноблочных пленок висмута толщиной до 10 нм методом термического испарения в вакууме, имеющих в своей структуре блоки лишь 2-х кристаллографических ориентаций с согласованной ориентацией кристаллографических осей в соседних кристаллитах (оси  $C_1$  и  $C_2$  в плоскости (111) повернуты на  $60^\circ$  в соседних кристаллитах).

2. Разработан высокоточный способ измерения размеров кристаллитов и толщины блочных пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии с применением избирательного химического травления (патент № 2452934 В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. Способ препарирования тонких пленок висмута на слюде для выявления границ блоков методом атомно-силовой микроскопии. Дата приоритета: 30.06.2010. Дата выдачи: 10.06.2012).

3. Определен вклад поверхности и границ кристаллитов в рассеяние носителей заряда в пленках висмута.

4. Уточнена минимальная концентрация теллура в легированном висмуте, при которой в интервале температур от 77 К до 300 К в явлениях переноса экспериментально проявляется только электронная проводимость (дырочная проводимость, характерная для нелегированного висмута, не проявляется). Предложена методика определения концентрации и подвижности носителей заряда в пленках висмута, легированного теллуrom, в случае температурного возбуждения электронно-дырочных пар, путем создания эталонных тонкопленочных образцов с сильным ограничением подвижности носителей заряда, осуществляемым с помощью малой толщины пленок, по сравнению с длиной свободного пробега носителей заряда.

5. Разработана методика расчёта подвижности и концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута и твердого раствора висмут-сурьма с ориентацией плоскости (111), параллельной плоскости подложки с использованием экспериментальных значений удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс. Проведенные расчёты позволили непротиворечиво интерпретировать совокупность наблюдаемых гальваномагнитных и термоэлектрических явлений в тонких пленках висмута в широком диапазоне толщин (от 10 нм до нескольких микрометров) в условиях реализации квантового и классического размерных эффектов.

6. Установлены причины отклонения экспериментального проявления квантового размерного эффекта в тонких пленках висмута от его теоретического описания, и показано, что причина отклонения заключена в неучете ряда сопутствующих эффектов, таких как изменение концентрации носителей заряда в тонких пленках и ограничение длины свободного пробега электронов границами кристаллитов и хиллоков.

7. Установлена причина роста концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута при уменьшении их толщины. Обнаружены различия в

скорости роста концентраций электронов и дырок при уменьшении толщины пленок висмута для толщин, меньших 25 нм.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Комплексное исследование электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок висмута, синтезированных при непосредственном участии автора диссертации, выполненное в широком диапазоне толщин пленок при одновременном детальном контроле структуры и толщины каждого исследуемого тонкопленочного образца позволили разрешить целый ряд имеющихся в литературе противоречий экспериментального наблюдения квантового размерного эффекта. Этому способствовало также детальное рассмотрение явлений, обусловленных классическим размерным эффектом, и определяемых влиянием на концентрацию носителей заряда механических напряжений, поверхности и границ кристаллитов.

Совокупность Результатов настоящей работы способствует развитию фундаментальных представлений о физических явлениях в тонких пленках полуметаллов, а полученные экспериментальные данные и их анализ расширяют теоретические представления о влиянии классического и квантового размерных эффектов на особенности явлений переноса в полуметаллах.

Разработанные в данной работе новые способы определения размеров блоков тонкопленочных образцов, а также методы контроля их состава и толщины позволяют использовать полученную в работе детальную информацию о фактичском строении исследуемых объектов для более корректной интерпретации экспериментальных результатов по явлениям переноса и могут быть применены для контроля качества тонкопленочных изделий, полученных авторами других научных работ. Кроме того, полученные в данной диссертационной работе результаты могут быть

использованы при изготовлении низкоразмерных структур на основе висмута с заданной концентрацией носителей заряда.

Предложенный автором подход к выполнению контроля ограничения подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов, приводящего к модификации значения термоэдс пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма, может быть использован для увеличения термоэлектрической эффективности тонких пленок указанных материалов и для создания р-ветви термоэлектрических преобразователей энергии в области низких температур.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Атомно-силовая микроскопия в сочетании с избирательным химическим травлением и декорированием является высокоточным и эффективным методом определения толщины, размеров кристаллитов и, кроме того, их взаимной кристаллографической ориентации тонких пленок висмута, имеющих блочную структуру.

2. Для наблюдения квантового размерного эффекта в крупноблочных пленках висмута (111), с размерами блоков более чем на порядок, превышающих их толщину, при синтезе пленок методом термического испарения в вакууме оптимальными являются следующие условия: использование подложки из слюды (мусковит), поддержание температуры подложки в процессе получения пленки около  $140^{\circ}\text{C}$ , последующий отжиг пленки при температуре около  $240^{\circ}\text{C}$  в течении не менее 30 минут.

3. Применение приближения изотропности длины свободного пробега электронов в плоскости подложки позволяет корректно произвести расчёт концентрации и подвижности носителей заряда в плёнках висмута (111) с использованием гальваномагнитных и термоэлектрических свойств, в случае преимущественного рассеяния электронов поверхностью по сравнению с рассеянием на фононах.

4. Рост концентрации носителей заряда в пленках висмута при уменьшении их толщины обусловлен увеличением вклада дополнительной концентрации, связанной с наличием свободной поверхности, границами кристаллитов и хиллоков.

5. В области проявления квантового размерного эффекта в пленках висмута на экспериментально определяемую концентрацию носителей заряда оказывают влияние два конкурирующих процесса: увеличение концентрации из-за дополнительной концентрации, связанной с наличием свободной поверхности, границами кристаллитов и хиллоков и уменьшение концентрации, обусловленное переходом полуметалл – полупроводник, который приводит к уменьшению скорости роста концентрации носителей заряда при уменьшении толщины пленок, по сравнению с областью отсутствия квантового размерного эффекта не реализуется.

6. При наблюдении квантового размерного эффекта в пленках висмута причиной существенного расхождения периода осцилляций у разных авторов является различие степени изменения концентрации и энергии Ферми электронов в тонких пленках по отношению к массивному висмуту, определяемое возникающими механическими напряжениями, вариациями структуры поверхности, степени дефектности и различной кристаллографической ориентацией пленки.

7. Разнообразие интервалов толщин пленок висмута (111), при которых наблюдается квантовый размерный эффект у разных авторов, обусловлено различием максимальной толщины пленок, выше которой нарушается условие превышения значения длины свободного пробега электронов (в направлении, перпендикулярном плоскости пленки) по сравнению с толщиной пленки. Значение критической толщины пленок определяется в первую очередь концентрацией границ кристаллитов и хиллоков и зависит от условий получения тонких пленок.

**Достоверность и обоснованность** результатов, полученных в данной работе, обеспечивается: анализом известных научных работ, применением

апробированных способов получения тонких пленок при контроле их структуры и состава комплексом различных современных методов, сравнительным анализом их результатов, экспериментальным исследованием апробированными методами комплекса гальваномагнитных явлений в этих пленках, их интерпретацией в рамках общепризнанных теорий, согласованностью полученных результатов с результатами опубликованных работ в той части, в которой сравнение результатов оказывается возможным.

### **Связь темы с планом научных работ**

Диссертационная работа проводилась в рамках тематики отдела физики конденсированного состояния НИИ Физики и кафедры общей и экспериментальной физики РГПУ им. А.И. Герцена. Финансирование:

– Министерство образования и науки РФ в рамках реализации аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.1.1/9206, 2009-2011 гг., федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», гос. контракт от 22 марта 2010 г. № 02.740.11.0544 2010-2012 гг., Соглашение от 07 сентября 2012 г. № 14В37.21.0891(2012-2013 гг., базовая части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 2014/376 (проект № 59), 2014-2016 гг.,

– Российский фонд фундаментальных исследований, проект № 16-32-00313, 2016-2018 гг.

– Министерство науки и высшего образования РФ, проект № 3.4856.2017/БЧ (FSZN-2017-0001), 2017-2019 гг.

– Министерство просвещения Российской Федерации в рамках государственного задания на проведение фундаментальных научных исследований, проект FSZN-2020-0026, 2020-2022 гг. и проект VRFY-2023-0005), 2023-2024 гг.

### **Личный вклад автора**

Лично автором были сформулированы цели и задачи исследования, определены оптимальные режимы получения тонких пленок висмута с заданной кристаллографической ориентацией и совершенством структуры, разработаны новые способы контроля структуры и толщины пленок висмута методами атомно-силовой микроскопии, получена большая часть экспериментальных образцов. Автором самостоятельно разработана методика расчёта подвижности и концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута и твердого раствора висмут-сурьма с ориентацией плоскости (111) параллельно плоскости подложки на основе удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс, позволившая ему непротиворечиво интерпретировать совокупность наблюдаемых гальваномагнитных и термоэлектрических явлений в тонких пленках висмута в рамках квантового и классического размерных эффектов. Измерение гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок чистого и легированного висмута, а также твердого раствора висмут-сурьма проводилось совместно с соавторами опубликованных работ.

### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертационное исследование соответствует:

п. 1 паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния: «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления». Диссертационная работа соответствует этому пункту, поскольку проведено экспериментальное изучение физических свойств монокристаллических и поликристаллических пленок висмута в зависимости от температуры;

п. 2 паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния: «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности». Диссертационная работа соответствует этому пункту, т. к. в рамках работы исследовано проявление квантового размерного эффекта в тонких пленках висмута, установлены причины отклонения его проявления от теоретического описания, не учитывающего ряда сопутствующих эффектов;

п. 7 паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния: «Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел». В соответствии с этим пунктом паспорта специальности в диссертационном исследовании на основе измеренных коэффициентов переноса рассчитаны изменение положения энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня химпотенциала при уменьшении толщины пленок висмута.

### **Апробация работы**

Основные научные результаты докладывались на следующих конференциях:

- X, XI, XII, XIII, XIV, XVI, XVII XVIII Международная конференция по термоэлектричеству (2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2018, 2021, 2023 гг.);
- XV, XIV и XVIII Международный форум по термоэлектричеству (2009, 2011, 2020 г);
- XI, XII XIII Международная конференция «Пленки и покрытия» (Санкт-Петербург, 2011, 2015, 2017 гг.);

- XVI, XVII, XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2009, 2011, 2013 гг.);
- XXIII Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2010 г);
- V Международная конференция по вопросам материаловедения и физики конденсированного состояния (Кишинев, Молдова, 2010)
- XI, XIV, XV международная конференция «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2008, 2017, 2020 гг.);
- Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» (Зеленоград, 2019 г).

### **Публикации**

По основным результатам исследований, вошедших в диссертацию, автором опубликовано 68 работ, из них 29 публикаций в изданиях, входящих в базы SCOPUS и (или) WOS CC, 1 монография.

По теме диссертации опубликовано в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 33 работы и 4 патента РФ.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка используемой литературы. Материал изложен на 270 страницах, содержит 120 рисунков, 6 таблиц. Список литературы включает 308 наименований.

Основные результаты исследования отражены в следующих работах:

*Монография:*

1. Демидов, Е.В. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в тонких пленках висмута и сплавов висмут-сурьма: Монография / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, А. Н. Крушельницкий,

А. В. Суслов, В. А. Герега. — 2-е изд., перераб. и доп. — Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2021. — 196 с. (12,25 п.л./5 п.л.).

*Статьи в рецензируемых научных изданиях и научных изданиях, индексируемых в международных базах данных, рекомендованных ВАК:*

**2. Demidov, E.V. Size effects in the galvanomagnetic and thermoelectric properties of ultrathin bismuth-antimony films / V. A. Gerega, A. V. Suslov, V. A. Komarov, V.M. Grabov, E.V. Demidov, R. S. Stepanov, A. V. Rodionov, A. V. Kolobov. // St. Petersburg Polytechnic University Journal: Physics and Mathematics. – 2023. – № 1.1 (16). – P. 9-15. (WoS) . (0,4375 п.л./0,1875 п.л.).**

**3. Демидов, Е.В. О проблеме расчета концентрации и подвижности носителей заряда в тонких пленках висмута и твердого раствора висмут–сурьма / Демидов Е. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. - № 9. – С. 48-56. Переводная версия: Demidov E. V. On the Problem of Calculating the Concentration and Mobility of Charge Carriers in Thin Bismuth Films and a Bismuth–Antimony Solid Solution / Demidov E. V. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2022. – № 5 (16). – P. 712-719. (Scopus) (0,562 п.л.).**

**4. Демидов, Е.В. Рост концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, А. В. Суслов, В. А. Герега, А.Н. Крушельницкий // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Том 56, № 2. – С. 149-155. (Scopus) (0,4375 п.л./0,25 п.л.).**

**5. Демидов, Е.В. Деформация тонких пленок полуметаллов методом купольного изгиба подложки / А. В. Суслов, В. А. Герега, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Том 56. – № 2. – С. 178-181 Переводная версия: Deformation of Thin Films of Semimetals by the Dome Bending Method of the Substrate / A. V. Suslov, V. A. Gerega, V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A.**

**Komarov // Semiconductors. – 2022. – Vol. 56, No 1. – P. 22-24. (Scopus) (0,25 п.л./0,0625 п.л.).**

**6. Демидов, Е.В. Гальваномагнитные свойства и термоэдс ультратонких пленок системы висмут-сурьма на подложке из слюды / В. А. Герега, А. В. Суслов, В. А. Комаров, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, А. В. Колобов // Физика и техника полупроводников. – 2022. – № 1 (56). – С. 42-47. Переводная версия: On the Galvanomagnetic Properties and Thermoelectric Power of Ultrathin Films of the Bismuth–Antimony System on a Mica Substrate / V. A. Gerega, A. V. Suslov, V. A. Komarov, V. M. Grabov, E. V. Demidov, A. V. Kolobov // Semiconductors. – 2022. – № 5 (56). – P. 310-316. (Scopus) (0,375 п.л./0,1875 п.л.).**

**7. Демидов, Е.В. Гальваномагнитные свойства пленок системы висмут–сурьма в условиях деформации плоскостного растяжения / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, С. В. Сенкевич, А. В. Суслов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. - № 7. – С. 108-112. Переводная версия: Galvaomagnetic Properties of Bismuth–Antimony Films under Conditions of Plane Tensile Strain / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, A.V. Suslov, S. V. Senkevich S.V. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – No. 4 (15). – P. 777-780. (Scopus) (0,3125 п.л./0,1875 п.л.).**

**8. Демидов, Е.В. Термо-ЭДС тонких пленок висмута на слюде / В. А. Герега, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, А. В. Суслов, М. В. Суслов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. - №5. – С. 63-67/ Переводная версия: Thermoelectric Power of Thin Bismuth Films on Mica / V. A. Gerega, V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, A. V. Suslov, M. V. Suslov. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. - № 3 (15). – P. 467–470. (Scopus) (0,3125 п.л./0,1875 п.л.).**

9. Демидов, Е.В. Атомно-силовая микроскопия и электрические свойства монокристаллических пленок висмута / В. М. Грабов, В. А. Герега, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. В. Старицын, А. В. Суслов, М. В. Суслов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. - № 9. – С. 55-60. Переводная версия: On the Atomic-Force Microscopy and Electrical Properties of Single-Crystal Bismuth Films / V. M. Grabov, V. A. Gerega, E. V. Demidov, V. A. Komarov, M. V. Starytsin, A. V. Suslov, M. V. Suslov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. - № 5 (14). – P. 913–917. (Scopus) (0,375 п.л./0,1875 п.л.).

10. Демидов, Е.В. Особенности проявления квантового размерного эффекта в явлениях переноса в тонких пленках висмута на подложках из слюды / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, А. Н. Крушельницкий, А. В. Суслов, М. В. Суслов // Физика и техника полупроводников. – 2019. - № 6 (53). – С.736-740. Переводная версия: Specific Features of the Quantum-Size Effect in Transport Phenomena in Bismuth-Thin Films on Mica Substrates / E. V. Demidov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, A. N. Krushelnitskii, A. V. Suslov, M. V. Suslov // Semiconductors. – 2019. - № 6 (53). – P. 727–731. (Scopus) (0,3125 п.л./0,1875 п.л.).

11. Демидов, Е.В. Термоэдс тонких пленок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) на подложках из слюды и полиимида в температурном интервале 77-300 К / М. В. Суслов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, С. В. Сенкевич, А. В. Суслов // Физика и техника полупроводников. – 2019. – № 5 (53). – С. 593-596. Переводная версия: The Thermoelectric Power of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Films ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) on Mica and Polyimide Substrates in the Temperature Range of 77–300 K / M. V. Suslov, V. M. Grabov, V.A. Komarov, E. V. Demidov, S. V. Senkevich, A. V. Suslov // Semiconductors. – 2019. – № 5 (53)., P 589–592. (Scopus) (0,25 п.л./0,062 п.л.).

12. Демидов, Е.В. Параметры зонной структуры тонких пленок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) на подложках с различным температурным расширением / А. В. Суслов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, С. В. Сенкевич, М. В. Суслов // Физика и техника полупроводников. – 2019. - № 5 (53). – С. 616-619. Переводная версия: The Band-Structure Parameters of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) Thin Films on Substrates with Different Thermal-Expansion Coefficients / A. V. Suslov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, S. V. Senkevich, M. V. Suslov // Semiconductors. – 2019. - № 5 (53). - P. 611–614. (Scopus) (0,25 п.л./0,125 п.л.).

13. Демидов. Е.В. Гальваномагнитные свойства тонких пленок  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  на подложках с различным температурным расширением / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, А. В. Суслов, М. В. Суслов // Письма в ЖТФ. – 2018. - № 11 (44). - С. 71-79. Переводная версия: Galvanomagnetic properties of  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  thin films on substrates with different thermal expansions / V.M. Grabov, V.A. Komarov, E.V. Demidov, A.V. Suslov, M.V. Suslov // Technical Physics Letters. - 2018. - №6 (44). – P. 487-490. (Scopus) (0,5625 п.л./0,1875 п.л.).

14. Демидов, Е.В. Состояние топологического изолятора в тонких пленках висмута под воздействием плоскостной деформации растяжения / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий // Физика твердого тела. – 2018. - №3 (60). – С. 452-455. Переводная версия: Topological insulator state in thin bismuth films subjected to plane tensile strain / E. V. Demidov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, N. S. Kablukova, A. N. Krushelnitskii // Physics of the Solid State. – 2018. - №3 (60). - P. 457-460. (Scopus) (0,25 п.л./0,062 п.л.).

15. Demidov, E.V. Temperature dependences of galvanomagnetic coefficients of bismuth-antimony thin films 0-15 at.% sb on substrates with different temperature expansion / V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, S.V. Senkevich, A.V. Suslov, M. V. Suslov // Университетский научный журнал. – 2017. - № 35. – С. 48-57. (0,625 п.л./0,3125 п.л.).

16. Demidov, E.V. The Galvanomagnetic Properties of Bismuth Films with Thicknesses of 15–150 nm on Mica Substrates / V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, A. N. Krushelnitckii, N. S. Kablukova // Университетский научный журнал. – 2017. - №. 27. – С. 56–68. (0,8125 п.л./0,4375 п.л.).

17. Демидов, Е.В. Структура пленок висмута, полученных с применением предварительно сформированного на подложке ансамбля одинаково ориентированных монокристаллических островков висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, Е. К. Иванова, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, С. В. Сенкевич // Физика и техника полупроводников. – 2017. - №7 (51). – С. 867-869. Переводная версия: Structure of bismuth films obtained using an array of identically oriented single-crystal bismuth islands preliminarily grown on a substrate / V. M. Grabov, E. V. Demidov, E. K. Ivanova, N. S. Kablukova, A. N. Krushelnitckii, S. V. Senkevich // Semiconductors. – 2017. - №7 (51). – P. 831-833. (Scopus) (0,1875 п.л/0,125 п.л.).

18. Демидов, Е. В. Измерение толщины блочных пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии с применением избирательного химического травления / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, А. Н. Крушельницкий, А. В. Суслов // Физика и техника полупроводников. – 2017. - №7 (51). – С.877-879. Переводная версия: Measurement of the thickness of block-structured bismuth films by atomic-force microscopy combined with selective chemical etching / E. V. Demidov, V. A. Komarov, A. N. Krushelnitckii, A. V. Suslov // Semiconductors. – 2017. - № 7 (51). – P. 840-842. (Scopus) (0,188 п.л/0,125 п.л.).

19. Демидов, Е. В. Зависимость морфологии поверхности ультратонких пленок висмута на слюдяной подложке от толщины пленки / А. Н. Крушельницкий, Е. В. Демидов, Е. К. Иванова, Н. С. Каблукова, В. А. Комаров // Физика и техника полупроводников. - 2017. - № 7 (51). - С. 914-916. Переводная версия: Dependence of the surface morphology of

ultrathin bismuth films on mica substrates on the film thickness / A. N. Krushelnitskii, E. V. Demidov, E. K. Ivanova, N. S. Kablukova, V. A. Komarov // *Semiconductors*. – 2017. - № 7 (51). - P. 876-878. (Scopus) (0,1875 п.л./0,0625 п.л.).

20. Демидов, Е. В. Влияние отжига при температуре выше температуры солидуса на структуру и гальваномагнитные свойства тонких пленок твердого раствора  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, Е. К. Иванова, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, М. В. Старицын // *Журнал технической физики*. – 2017. - № 7 (87). – С. 1071-1077. Переводная версия: Influence of annealing at temperatures above the solidus temperature on the structure and galvanomagnetic properties of  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  solid-solution thin films / V. M. Grabov, E. V. Demidov, E. K. Ivanova, V. A. Komarov, N. S. Kablukova, A. N. Krushel'nitskii, M. V. Staritsyn // *Technical Physics*. - 2017. - № 7 (62). – P. 1087–1092. (Scopus) (0,4375 п.л./0,25 п.л.).

21. Демидов, Е. В. Пористое стекло в качестве реактора синтеза наночастиц висмута / В. Н. Пак, О. В. Голов, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. М. Стожаров // *Журнал общей химии*. – 2015. - № 10 (85). - С. 1600-1604. Переводная версия: Porous Glass as Reactor for Preparation of Bismuth Nanoparticles / V. N. Pak, O. V. Golov, V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. M. Stozharov // *Russian Journal of General Chemistry*. - № 10 (85). – P. 2233-2237. (Scopus) (0,3125 п.л./0,125 п.л.).

22. Демидов, Е. В. Использование метода зонной перекристаллизации под покрытием для получения монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, Е. В. Демидов, А. Н. Крушельницкий // *Письма в журнал технической физики*. - 2015. – Том 41, № 1. – С. 20-27. Переводная версия: The use of the method of zone recrystallization under a coating for preparing single-crystal films of bismuth-antimony solid solution / V. M. Grabov, V. A. Komarov, N. S. Kablukova, E. V.

Demidov, A. N. Krushelnitskii // *Technical Physics Letters*. – 2015. - № 41 (1). – P. 10-13. (Scopus) (0,5 п.л./0,3125 п.л).

23. Демидов, Е. В. Размерный эффект в гальваномагнитных явлениях в пленках висмута, легированного теллуром / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Д. Ю. Матвеев, А. А. Николаева, Д. Маркушевс, Е. В. Константинов, Е. Е. Константинова // *Физика и техника полупроводников*. – 2014. - №5 (48). - С. 648-653. Переводная версия: *Size effect in galvanomagnetic phenomena in bismuth films doped with tellurium / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, D. Yu. Matveev, A. A. Nikolaeva, D. Markushevs, E. V. Konstantinov, E. E. Konstantinova // Semiconductors*. - 2014. - № 48 (5). – P. 630-635. ( Scopus) (0,375 п.л./ 0,25 п.л.).

24. Демидов, Е. В. Гальваномагнитные свойства тонких плёнок висмута, легированного теллуром, полученных методом термического испарения в вакууме / В. А. Комаров, Д. Ю. Матвеев, Е. В. Демидов, А. Н. Крушельницкий // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2013. - № 1. – С. 113-118. (Scopus) (0,375 п.л./0,25 п.л.)

25. Демидов, Е. В. Влияние линейного расширения материала подложки на явления переноса в блочных и монокристаллических пленках системы висмут-сурьма / Н. С. Каблукова, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Е. Е. Христич // *Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена*. – 2012. - № 153 (2). - С. 13-19. (0,438 п.л./0,1875 п.л.).

26. Демидов, Е. В. Ограничение подвижности носителей заряда в пленках висмута, обусловленное их блочной структурой / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. - 2011. - №2. – С. 81-85. Переводная версия: *Mobility Restriction of Charge Carriers in Bismuth Films Due to Film Block Structure / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov // Journal of Surface*

**Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2011. - №1. – P. 177-181. (Scopus) (0,312 п.л./0,1875 п.л.).**

**27. Демидов, Е. В. Моделирование процесса роста пленок висмута на подложке из слюды / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, Е. В. Усынин // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. Серия: Естественные и точные науки. - 2011. - № 138. – С. 35-44. (0,625 п.л./0,375 п.л.).**

**28. Демидов, Е. В. Спектры отражения кристаллов и пленок полуметаллов на основе висмута в области плазменных частот / А. С. Мальцев, Е. В. Демидов, А. В. Басов, К. В. Панков // Известия Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена. Серия: Естественные и точные науки. – 2010. - № 135. - С. 44-53. (0,625 п.л./0,375 п.л.).**

**29. Демидов, Е. В. Оптимизация режимов термического осаждения в вакууме пленок висмута при контроле их дефектности методом атомно-силовой микроскопии / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Физика твердого тела. – 2010. - № 6 (52). – С. 1219-1222. Переводная версия: Optimization of the conditions for vacuum thermal deposition of bismuth films with control of their imperfection by atomic force microscopy / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov // Physics of the Solid State. – 2010. - № 6 (52). – P. 1298–1302. (Scopus) (0.25 п.л./0,1875 п.л.).**

**30. Демидов, Е. В. Явление переноса в монокристаллических пленках висмута / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов // Известия Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена. Серия: Естественные и точные науки – 2010. - № 122. – С. 22-31. (0,625 п.л./0,375 п.л.).**

**31. Демидов, Е. В. Особенности структуры пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов, Д. Ю. Матвеев, С. В. Слепнев, Е. В. Усынин, Е. Е. Христинич, Е. В. Константинов //**

**Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. Серия: Естественные и точные науки. - 2009. № 95. – С. 105-120. (1 п.л./0,625 п.л.).**

**32. Демидов, Е. В. Атомно-силовая микроскопия декорированных оксидированием дефектов пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов // Физика твердого тела. – 2009. - № 4 (51). - С. 800-802. Переводная версия: Atomic-Force Microscopy of Bismuth Film Defects Decorated by Oxidation / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, M. M. Klimantov // Physics of the Solid State. – 2009. - № 4 (51). – P. 846–848. (Scopus) (0,1875 п.л./0,125 п.л.).**

**33. Демидов, Е. В. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Физика твердого тела. – 2008. - Том 50, № 7. - С. 1312-1316. Переводная версия: Atomic-Force Microscopy of Bismuth Films / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov // Physics of the Solid State. – 2008. - № 7 (50). – P. 1365–1369. (Scopus) (0,3125 п.л./0,25 п.л.).**

**34. Демидов, Е. В. Кинетические явления и структура пленок висмута / В. А. Комаров, М. М. Климантов, М. М. Логунцова, С. Н. Пылина, Е. В. Демидов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. Серия: Естественные и точные науки. – 2006. - № 6 (15). – С. 131 –143. (0,1875 п.л./0,0625 п.л.).**

*Патенты:*

**35. Пат. № 2452934 Российская Федерация, МПК G 01 Q 60/26. Способ препарирования тонких пленок висмута на слюде для выявления границ блоков методом атомно-силовой микроскопии / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров; заявитель и патентообладатель РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2010126883/05; заявл. 30.06.10; опубл. 10.06.12. (0,375 п.л./0,25 п.л.).**

**36. Пат. № 2474005 Российская Федерация, МПК В 82 В 3/00. Способ создания мелкоблочных пленок с совершенной структурой блоков / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров; заявитель и патентообладатель**

РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2011121598/28; заявл. 27.05.11; опубл. 27.01.13. (0,25 п.л./0,1875 п.л.).

**37.** Пат. № 2507317 Российская Федерация, МПК Н 01 L 35/34. Способ создания на подложках монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Н. С. Каблукова; заявитель и патентообладатель РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2012128190/05; заявл. 03.07.12; опубл. 20.02.14. (0,25 п.л./0,125 п.л.).

**38.** Пат. № 2523757 Российская Федерация, МПК G 01 N 23/223. Способ изготовления эталонов для рентгенофлуоресцентного анализа состава тонких пленок малокомпонентных твердых растворов и сплавов / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Д. Маркушевс; заявитель и патентообладатель РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2013108511/28; заявл. 26.02.2013; опубл. 28.05.14 г. (0,25 п.л./0,125 п.л.).

*Публикации в других изданиях:*

**39.** Demidov E. V. Extrema positions of charge carrier band spectrum in thin bismuth films / Demidov E. V. // Physics of Complex Systems. – 2022. – № 4 (3). – P. 154-158. (0,312 п.л.).

**40.** Demidov E. V. Topological insulator's state in bismuth thin films / E. Demidov, V. Gerega, V. Grabov, V. Komarov, A. Suslov // AIP Conference Proceedings. – 2020. - № 2308. - P. 050007. (0,188 п.л./0,062 п.л.).

**41.** Demidov E. V. Thermoelectric properties of thin films of bismuth and bismuth-antimony solid solution / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, A. V. Suslov, V. A. Gerega, D. D. Yefimov // Journal of Thermoelectricity. – 2020. – No 2 (2020). – P. 73-88. (1 п.л./0,25 п.л.).

**42.** Demidov E. V. Methods of experimental studying the galvanomagnetic properties of thin semimetals films under conditions of plane stretch / A. V. Suslov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, S. V. Senkevich, M. V. Suslov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. - №. 1281. – P. 012084. (0,25 п.л./0,062 п.л.).

- 43.** Demidov E. V. Structure features of bismuth films doped with tellurium / D. Yu. Matveev, D. V. Starov, E. V. Demidov // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2018. - № 2 (10). – P. 02047. (Scopus) (0,188 п.л./0,062 п.л.).
- 44.** Демидов, Е.В. Состояние топологического изолятора в узкозонных полупроводниках с сильным спин-орбитальным взаимодействием / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий // *Физика диэлектриков (Диэлектрики — 2017): Материалы XIV Международной конференции, Санкт-Петербург, 29 мая-02 июня 2017 г. Т. 1.* – СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2017. – С. 207-208. (0,125 п.л./0,031 п.л.).
- 45.** Демидов. Е.В. Метод измерения термоэдс тонких пленок полуметаллов и узкозонных полупроводников, сформированных на тонких подложках / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, А. В. Суслов, М. В. Суслов // *Пленки и покрытия – 2017: Труды 13-й Международной конференции, Санкт-Петербург, 18 – 20 апреля 2017 г.* – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2017. – С. 130-133. (0,25 п.л./0,062 п.л.).
- 46.** Demidov E. V. The method of measuring the thermoelectric power in the thin films of the semimetals and narrow-gap semiconductors formed on the thin substrates / E. V. Demidov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, A. V. Suslov, M. V. Suslov // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2017. - № 857. – P. 012006. (0,25 п.л./0,062 п.л.).
- 47.** Демидов Е.В. Кристаллографическое картирование тонких пленок висмута на различных подложках методом дифракции отраженных электронов в РЭМ / М. В. Старицын, А. Н. Крушельницкий, Е. К. Иванова, В. П. Пронин, Е. В. Демидов // *Труды 12-й международной конференции «Пленки и покрытия – 2015», Санкт- Петербург, 19 – 22 мая 2015 г.* – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – С. 135-138. (0,25 п.л./0,062 п.л.).
- 48.** Демидов Е.В. Методика получения и структура монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, Д. С. Маркушев //

Термоэлектрики и их применения - 2014: Доклады Межгосударственной Конференции “Термоэлектрики и их применения - 2014” , Санкт- Петербург, 18-19 ноября 2014 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2014. – С. 138-143. (0,375 п.л./0,125 п.л.).

**49.** Демидов Е.В. Наблюдение магнитного квантования в монокристаллических пленках системы висмут-сурьма / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, О. А. Шварц // Термоэлектрики и их применения - 2014: Доклады Межгосударственной Конференции “Термоэлектрики и их применения - 2014” , Санкт- Петербург, 18-19 ноября 2014 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2014. – С. 150-154. (0,312 п.л./0,125 п.л.).

**50.** Demidov E. V. Quantum size effect in semimetal bismuth antimony wires and films / A. Nikolaeva, L. Konopko, V. Grabov, E. Demidov, N. Kablukova, V. Komarov, I Popov // 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Republic of Moldova, October 22-25, 2014. – P. 82-85. (0,25 п.л./0,062 п.л.).

**51.** Демидов Е.В. Метод создания тонкопленочных эталонов состава для рентгенофлуоресцентного анализа тонких пленок малокомпонентных сплавов / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Д. Маркушевс // Сборник докладов 11-й международной конференции «Пленки и покрытия – 2013», Санкт-Петербург, 6 – 8 мая 2013 г. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2013. – С. 197-199. (0,188 п.л./0,016 п.л.).

**52.** Демидов Е.В. Явления переноса в нитях висмута полученных с применением электронно-лучевой литографии / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Е. В. Константинов // Физические явления в конденсированном состоянии вещества: сборник статей II Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 18-19 июня 2013 г. – С. 21-26. (0,375 п.л./0,094 п.л.).

**53.** Демидов Е.В. Явления переноса в мелкоблочных пленках висмута с совершенной структурой блоков / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров,

Н. И. Киселева // Физические явления в конденсированном состоянии вещества: сборник статей II Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 18-19 июня 2013 г. – С.15-20. (0,375 п.л./0,094 п.л.).

**54.** Демидов Е.В. Структура и явления переноса в пленках висмута, имеющих нанокластерную структуру / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. И. Киселева // Термоэлектрики и их применения: Доклады XIII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 13-14 ноября 2012 г. – СПб: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2012. – С. 364-368. (0,312 п.л./0,125 п.л.).

**55.** Демидов Е.В. Методы получения, структура и свойства нитей висмута и сплавов висмут-сурьма / В. М. Грабов, А. А. Николаева, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Е. В. Константинов, Г. И. Пара // Термоэлектрики и их применения: Доклады XIII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 13-14 ноября 2012 г. – СПб: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2012. – С. 67-72. (0,375 п.л./0,062 п.л.).

**56.** Demidov E. V. The occurrence of the classic size effect in single crystal bismuth films / V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, E. E. Khristich // Moldavian Journal of the Physical Sciences. - 2011. - №1 (10). – P. 87-95. (0,562 п.л./0,156 п.л.).

**57.** Демидов Е.В. Термоэлектрические свойства пленок висмута, имеющих наноблочную структуру / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. И. Киселева // Термоэлектричество. – 2011. - № 4. – С. 73-79. Переводная версия: Thermoelectric properties of bismuth films with a nanoblock structure / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, N. I. Kiseleva // Journal of Thermoelectricity. – 2011. - № 4. – С. 69-74. (0,438 п.л./0,125 п.л.).

**58.** Демидов Е.В. Моделирование процесса формирования и роста островков висмута на подложке из слюды / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Усынин, Е. В. Демидов // Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 23-24 ноября 2010 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2010. – С. 338-343. (0,375 п.л./0,094 п.л.).

- 59.** Демидов Е. В. Выращивание мелкоблочных пленок висмута для увеличения их термоэлектрической эффективности / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Е. В. Константинов // Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 23-24 ноября 2010 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2010. – С. 344-349. (0,375 п.л./0,125 п.л.).
- 60.** Демидов Е.В. Структура и явления переноса в пленках системы висмут-сурьма / В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Е. Е. Христинич, А. Н. Чичев // Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 23-24 ноября 2010 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2010. – С. 356-361. (0,375 п.л./0,094 п.л.).
- 61.** Демидов Е.В. Влияние стратегии выбора направления диффузии на формирование зародышей при моделировании процесса роста тонких пленок висмута методом Монте-Карло / В. А. Комаров, Е. В. Усынин, Е. В. Демидов // Неравновесные процессы в природе: материалы Всероссийской научно - практической конференции, Елец, 30 ноября 2009 г. – Елец: Изд-во ЕГУ им. И.А. Бунина, 2010. – С. 38-41. (0,312 п.л./0,125 п.л.).
- 62.** Демидов Е. В. Изучение процесса отжига пленок висмута / Е. В. Демидов, Е. В. Константинов // Физический вестник. – 2010. - №4. – С. 37 - 40. (0,25 п.л./0,125 п.л.).
- 63.** Демидов Е.В. Атомно-силовая микроскопия поверхности кристаллов и пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Термоэлектричество. – 2009. - №1. - С. 42-47. Переводная версия: Atomic-force microscopy of the surface of crystals and bismuth films / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov // Journal of Thermoelectricity. – 2009. - № 1. – P. 41-46. (0,375 п.л./0,125 п.л.).
- 64.** Демидов Е.В. Сканирующая зондовая микроскопия поверхности кристаллов и пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов // Физические явления в конденсированном состоянии вещества. Сборник материалов Всероссийской научно-практической

конференции, Чита, 22-24 июня 2009 г. – Чита: Изд-во Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет, 2009. – С.17-23. (0,438 п.л./0,125 п.л.).

**65.** Демидов Е.В. Размерный эффект явлений переноса в монокристаллических пленках висмута / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов // Физические явления в конденсированном состоянии вещества. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 22-24 июня 2009 г. – Чита: Изд-во Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет, 2009. – С. 23-28. (0,375 п.л./0,094 п.л.).

**66.** Демидов Е.В. Моделирование процесса коалесценции пленок висмута на подложке из слюды / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Е. В. Усынин // Термоэлектрики и их применения: Доклады XI Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 25-26 ноября 2008 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2008. – С. 316-321. (0,375 п.л./0,094 п.л.).

**67.** Демидов Е.В. Исследование структуры и дефектов пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии / В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов // Термоэлектрики и их применения: Доклады XI Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 25-26 ноября 2008 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2008. – С. 322-326. (0,312 п.л./0,125 п.л.).

**68.** Демидов Е.В. Явления переноса и структура поверхности пленок висмута / В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов, С. Н. Пылина, М. М. Логунцова // Термоэлектрики и их применения: Доклады X Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, ноябрь 2006 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2006. – С. 114 -119. (0,375 п.л./0,094 п.л.).

## **Глава 1. «Физические свойства кристаллов типа висмута и обзор актуальных проблем по когерентным явлениям в полуметаллах и явлениям переноса в тонких пленках висмута»**

Изучение полуметаллов, включая висмут, стало активно развиваться во второй половине XX века. В этот период проводились исследования, в которых были изучены характерные особенности полуметаллов. Результаты этих исследований были представлены в ряде монографий и обзоров [2–23].

К полуметаллам относят вещества с перекрытием зон или шириной запрещенной зоны, сравнимыми с  $kT$ . Многие свойства полуметаллов схожи со свойствами узкозонных полупроводников ( $kT < \Delta E < 10 kT$ ).

### **1.1. Структура кристаллов типа висмута**

Полуметаллические кристаллы висмута, сурьмы, мышьяка и их твердые растворы имеют сходную структуру (типа висмута), относятся к классу тригональной сингонии, классу дитригонального скаленоэдра  $D_{3d} (\bar{3} m)$ , пространственной группе  $D_{3d}^5 (R \bar{3} m)$  [12, 24].

Решетка кристаллов типа висмута слабо отличается от простой кубической решетки. Она имеет деформацию и сдвиг двух гранецентрированных подрешеток вдоль одной из пространственных диагоналей, которая является осью третьего порядка  $C_3$  (точнее, зеркально-поворотная ось шестого порядка), рис. 1.1. В результате симметрия понижается, и кроме оси  $C_3$  остаются следующие элементы симметрии: три оси второго порядка  $C_2$ , перпендикулярные  $C_3$  и образующие между собой углы  $120^\circ$ ; три плоскости зеркального отражения, проходящие через  $C_3$  и перпендикулярные  $C_2$ , содержащие биссектрисы острых углов, образованных осями  $C_2$ ; центр симметрии.

Элементарная ячейка кристаллов типа висмута может быть построена несколькими способами [25, 26]. Например, она может иметь форму гранецентрированной псевдокубической ячейки с восьмью атомами на ячейку,

рис. 1.1, или форму ромбоэдра с двумя атомами на ячейку, рис. 1.2, а также может быть гексагонального типа с шестью атомами в ячейке, рис. 1.3. [27].

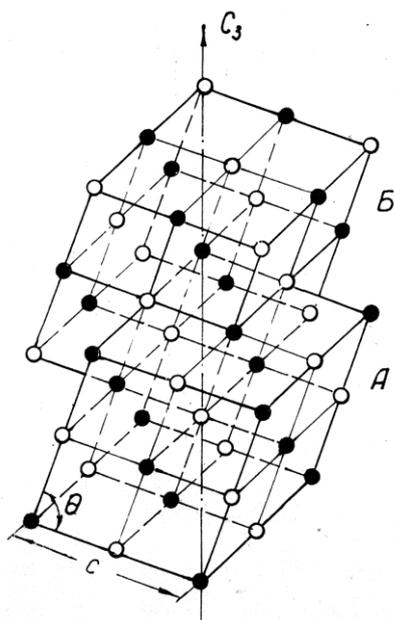


Рис. 1.1. Псевдокубическая ячейка висмута.

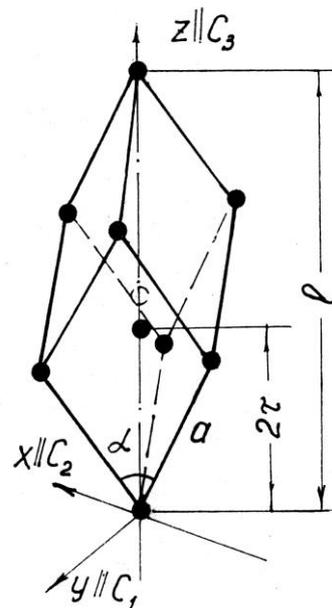


Рис. 1.2. Ромбоэдрическая ячейка висмута.

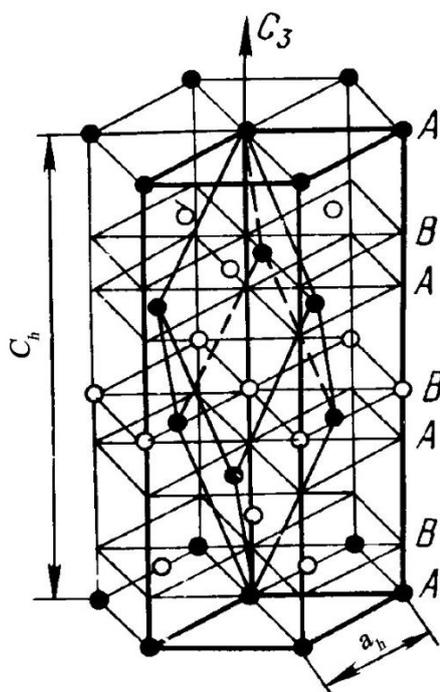


Рис. 1.3. Гексагональная ячейка висмута.

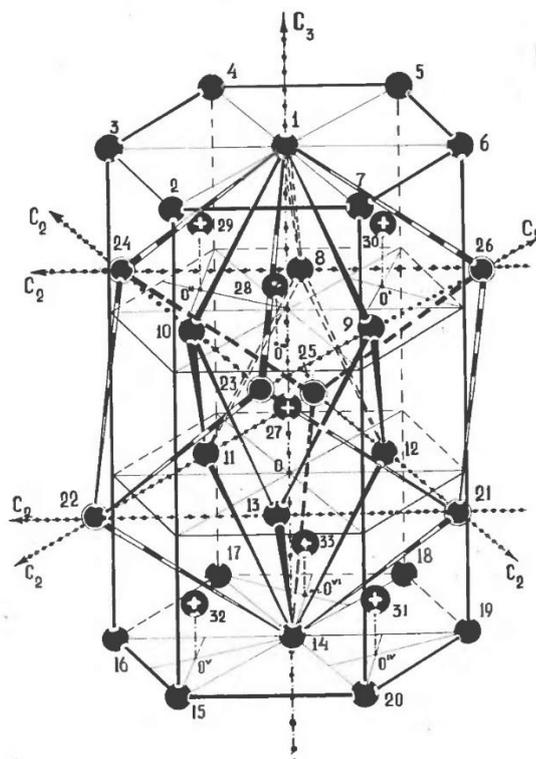


Рис. 1.4. Элементарные ячейки висмута [27].

Все три элементарные ячейки представлены на рис. 1.4. Ромбоэдр представлен атомами 1, 10, 13, 9, 1 (передняя грань), 8, 11, 14, 12, 8 (задняя грань), 27-центральный атом в ромбоэдре. Гранецентрированный псевдокуб (ПК) образован атомами: 14, 22, 23, 21, 14 - передняя грань ПК, 25, 24, 1, 26, 25 - задняя грань ПК, 1, 23, 22, 24, 1 и 23, 1, 26, 21, 23 - передние боковые грани ПК, 14, 22, 24, 25, 14 и 21, 26, 25, 14, 21 - две задние боковые грани ПК, 27 - атом находящийся вблизи центра ПК. Висмут обладает слоистой структурой. Образование слоистой структуры можно представить следующим образом. Возьмем две кубические гранецентрированные решетки и выделим в каждой из них элементарную ромбоэдрическую ячейку. Затем разместим эти ячейки вдоль пространственной диагонали таким образом, чтобы вершина одной ячейки совпадала с центром симметрии другой. После этого полученную структуру слегка растянем вдоль общей диагонали, в результате чего центральный атом (атом №27) останется на пространственной диагонали (оси  $C_3$ ), но сместится вниз на расстояние, равное  $0,381 \text{ \AA}$  в висмуте, согласно данным [26]. В результате этой деформации острые углы примитивного ромбоэдра уменьшатся до  $57^\circ 14'$ .

Атомы 28, 29, 30, 27, 31, 32, 33 расположены в верхних двойных слоях с толщиной двойного слоя  $d_1 = 1,597 \text{ \AA}$ . Расстояние между соседними двойными слоями  $d_2 = 2,357 \text{ \AA}$  [26]. Заметим, что  $d_1 + d_2 = C/3$  – где  $C$  расстояние между 14 и 1 атомами. Параметры элементарных ячеек кристалла висмута представлены в таблице 1.1.

*Таблица. 1.1. Параметры элементарных ячеек кристалла Вi. Линейные размеры приведены в ангстремах [13]*

Псевдокубическая ячейка		Ромбоэдрическая ячейка			Гексагональная ячейка	
c	$\theta$	a	$\alpha$	u	$a_h$	$c_h$
6,568	$87^\circ 32,4'$	4,746	$57^\circ 14,2'$	0,237	4,547	11,8616

Для рассмотрения элементов симметрии удобно использовать проекцию кристаллической решетки на плоскость, перпендикулярную тригональной оси

$C_3$  (рис. 1.5). Здесь тригональная ось ( $C_3$ ) совпадает с осью «z» и перпендикулярна плоскости рисунка, бинарная ось ( $C_2$ ) направлена по оси «x», а биссекторная ось ( $C_1$ ) направлена по оси «y». Буквами "a" обозначены атомы подрешетки А, буквами "б" атомы подрешетки В.

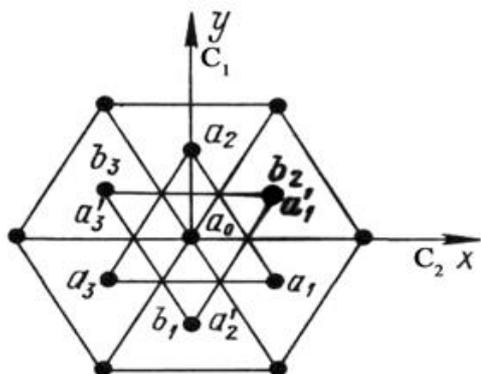


Рис. 1.5. Проекция кристаллической решетки висмута на плоскость, перпендикулярную тригональной оси  $C_3$ .

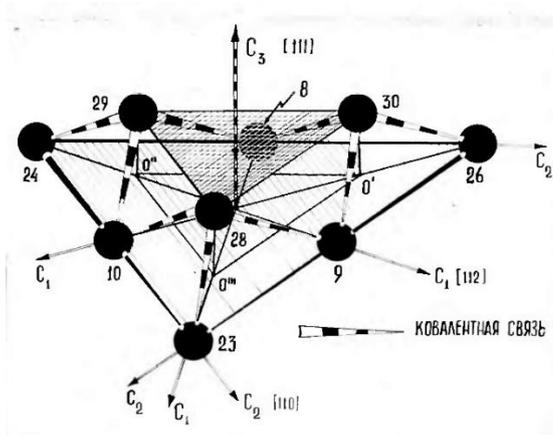


Рис. 1.6 Ковалентные связи в двойных слоях висмута [27].

Валентные связи в кристаллах типа висмута, в основном определяются р-электронами атомов [13]. Простая кубическая структура решетки висмута неустойчива и стабилизируется за счет понижения симметрии. Это проявляется в ромбоэдрической деформации кубической ячейки вдоль одной из пространственных диагоналей, что приводит к формированию двойных слоев. На рис. 1.6 показаны ковалентные связи в двойных слоях кристалла висмута. Эти двойные слои обуславливают высокую спайность висмута по плоскости (111) и анизотропию его физических свойств.

Для описания кристаллической структуры висмута можно использовать любую из указанных выше элементарных ячеек. В данной работе для удобства используется ромбоэдрическая система координат. Следует отметить, что в наноразмерных объектах может происходить модификация кристаллической структуры висмута. Например, в работе [28] были обнаружены кристаллические фазы в наночастицах висмута, отличные от фаз в массивном состоянии.

## 1.2. Энергетический спектр носителей заряда в кристаллах висмута

На рис. 1.7 показана зона Бриллюэна для кристаллов типа висмута с указанием элементов симметрии и характерных точек [4, 12]. Понижение симметрии зоны Бриллюэна происходит вследствие ромбической деформации кристаллической решетки вдоль оси  $C_3$ .

Метод Харрисона позволяет качественно определить расположение экстремумов электронов и дырок в зоне Бриллюэна [29]. В соответствии с данным методом электроны находятся в точках L, а дырки – в точках T зоны Бриллюэна.

Поверхность Ферми электронов в висмуте состоит из трех замкнутых участков, которые по форме и симметрии сильно напоминают трехосные эллипсоиды, вытянутые вдоль направлений, составляющих угол  $\varphi = 6.5^\circ$  относительно положительного направления биссекторной оси  $C_1$  (см. рисунок 1.8). Оси  $C_2$  являются одной из осей симметрии фермиевских поверхностей.

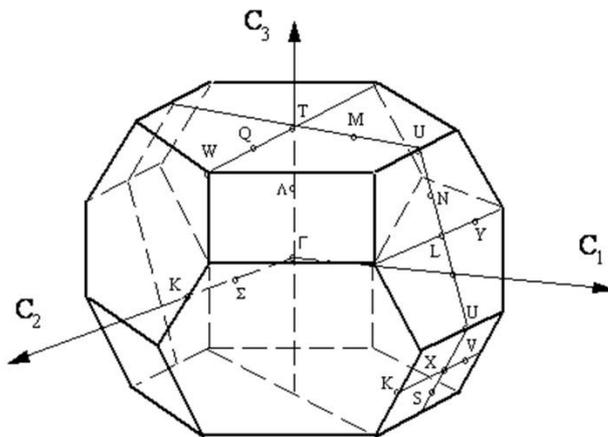


Рис. 1.7. Зона Бриллюэна для кристаллов типа висмута.

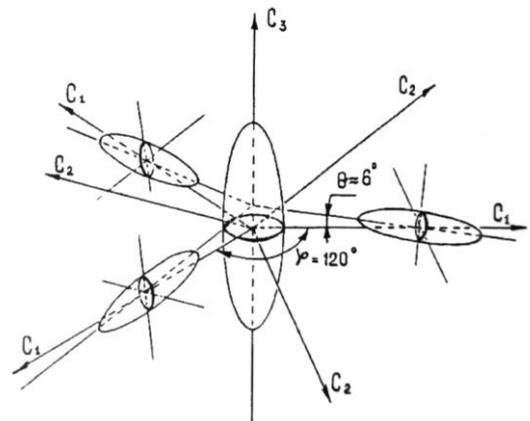


Рис. 1.8. Расположение электронных и дырочных поверхностей Ферми висмута.

Форма поверхности Ферми висмута, связанная с дырками, имеет вид вытянутого эллипсоида, ориентированного вдоль направления  $C_3$  (см. рис. 1.8). Объем этого эллипсоида составляет объем трех электронных эллипсоидов, что приводит к равному количеству электронов и дырок в

висмуте:  $n = p = 3,015 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  при температуре 4,2 К [6], что примерно соответствует  $10^{-5}$  электронов на атом [30]. Определение положительного направления осей  $C_1$ ,  $C_2$  и задания знака угла наклона  $\varphi$  обычно осуществляется согласно рис. 1.8 [31-33].

Таким образом, кристаллографические направления  $C_2$ ,  $C_1$ ,  $C_3$  образуют правую систему координат, где угол наклона электронных поверхностей Ферми к положительному направлению  $C_1$  положителен,  $\varphi > 0$  (см. рис. 1.8).

Определение положительных направлений осей координат для кристаллов висмута обычно производится на основе кристаллографических данных или ямок травления [34]. В случае тонких пленок висмута с ориентацией плоскости (111), параллельной плоскости подложки, предпочтительным методом для определения кристаллографической ориентации отдельных блоков является использование ямок травления, так как они позволяют надежно выявить ориентацию методом атомно-силовой микроскопии [34, 35].

### 1.3. Закон дисперсии носителей заряда L-экстремумов в кристаллах висмута

Закон дисперсии носителей заряда в кристаллах висмута в обозначениях Макклюра и Чоя [36, 37] имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_+ E_- = f, \\ E_+ = E + \frac{1}{2}(E_g + \alpha_{v11}k_x^2 + \alpha_{v22}k_y^2 + \alpha_{v33}k_z^2 + 2\alpha_{v23}k_y k_z), \\ E_- = E - \frac{1}{2}(E_g + \alpha_{c11}k_x^2 + \alpha_{c22}k_y^2 + \alpha_{c33}k_z^2 + 2\alpha_{c23}k_y k_z), \\ f = Q_{11}^2 k_x^2 + Q_{22}^2 k_y^2 + Q_{33}^2 k_z^2 + P_{2222} k_y^4 + P_{2223} k_y^3 k_z + (P_{2233} k_z^2 + P_{1122} k_x^2) k_y^2. \end{array} \right. \quad (1.1)$$

Используются следующие обозначения:  $E_+, E_-$  — энергия дырок и электронов соответственно,  $k$  — волновой вектор,  $E = (E_F + E_g/2)$ ,  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_g$  — прямой энергетический зазор между экстремумами зон,  $\alpha, Q, P$  — параметры модели.

Из приведенного выражения для закона дисперсии носителей заряда L-экстремумов в случае, если все  $Q = 0$  и все  $P = 0$  получится модель Шенберга

для электронов и дырок [36], при всех  $\alpha = 0$ ,  $P = 0$  — модель Лэкса [38, 39], при всех  $P = 0$ ,  $\alpha_{11} = \alpha_{33} = \alpha_{23} = 0$ ,  $Q_{22} = 0$  — модель Абрикосова – Фальковского [40] или упрощенная модель Коэна [41].

Экспериментальные исследования эффекта Шубникова – де Гааза были проведены на нелегированных и слабелегированных кристаллах висмута и сплавов висмут-сурьма [42, 43]. В результате было выяснено, что при малых энергиях носителей заряда ( $E < 40$  мэВ) отличие от нуля  $Q$  является существенным, но приближенно можно считать значения  $\alpha_{11} = \alpha_{33} = \alpha_{23}$  равными нулю. Однако, при больших уровнях легирования донорными примесями, термоэдс кристаллов висмута и сплавов висмут-сурьма более точно описывается квадратичной моделью Шенберга.

Для разрешения указанного противоречия в работе [44] проведено изучение закона дисперсии носителей заряда  $L$ -экстремумов в широкой области энергий до нескольких сотен мэВ, достигаемых при легировании исходных кристаллов. В качестве методов исследования использовались исследования магнитной восприимчивости и измерения спектров плазменного отражения.

Кристаллы висмута являются диамагнетиками, у которых магнитная восприимчивость является аномально большой и сильно анизотропной. В работе [44] модернизированным методом Гуи [45] были проведены экспериментальные исследования магнитной восприимчивости кристаллов висмута и сплавов висмут-сурьма, включая легированные донорными и акцепторными примесями. Полученные экспериментальные данные позволили точнее определить положения экстремумов зон при температурах выше 77 К [44,46–48] и сделать вывод, что при энергиях порядка сотен мэВ дисперсионный закон носителей заряда вблизи  $L$ -экстремумов приближается к квадратичному. Однако количественное изучение этого закона в широком диапазоне энергий затруднено из-за сложности выделения вклада носителей заряда и незначительного изменения магнитной восприимчивости при высоких уровнях легирования (до 0,3 ат.%).

Исследования спектров плазменного отражения показали, что в спектрах отражения нелегированных кристаллов висмут-сурьма отклонения от теории Друде объясняются влиянием межзонных переходов, которые происходят, когда энергия фотона приближается к энергии межзонного перехода, то есть  $\hbar\omega_p \approx E_g + 2E_F$  [49].

При добавлении теллура в кристаллы висмута и сплавы висмут-сурьма, их оптические свойства изменяются. Это происходит из-за увеличения концентрации электронов в зоне проводимости, что приводит к возникновению плазменных эффектов. Уровень энергии межзонного перехода становится существенно выше энергии фотона. Выполняется условие  $\hbar\omega_p \ll E_g + 2E_F$  и  $\omega\tau \gg 1$  [50]. В результате этого спектры имеют хорошо выраженные минимумы и могут быть описаны с помощью теории свободных электронов Друде. [51].

Совместно с измерением удельного сопротивления ( $\rho_{11}$  и  $\rho_{33}$ ), коэффициента Холла ( $R_{23,1}$ ), были проведены измерения плазменных частот на легированном теллуrom висмуте [50] и сплавах висмут-сурьма [52]. Исходя из плазменных частот и холловской концентрации носителей заряда, были определены эффективные массы L-электронов ( $m_{11}$  и  $m_{33}$ ). Результаты показали, что эффективные массы  $m_{11}$  и  $m_{33}$  с увеличением концентрации носителей заряда и их энергии стремятся к насыщению и закон дисперсии L-электронов в зоне проводимости висмута и сплавов висмут-сурьма становится квадратичным при больших концентрациях и энергиях (около сотен эВ). Было показано, что закон хорошо описывается моделью Макклюра и Чоя в широком диапазоне энергий (в пределе сотен эВ) [35], и определены коэффициенты  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{33}$  для кристаллов висмута и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 < x < 0,2$ ) [50, 52]. Подробности о параметрах закона дисперсии носителей заряда в кристаллах висмута и сплавах висмут-сурьма можно найти в [21]. Эти результаты согласуются с данными по эффекту магнитооптического отражения, представленным в [22].

#### 1.4. Явления переноса в кристаллах типа висмута

Первые исследования явлений переноса в полуметаллах и изучению их зонной структуры методом легирования донорными и акцепторными примесями было выполнено на поликристаллических образцах [53-55]. Однако из-за значительной анизотропии кристаллов типа висмута основные исследования явлений переноса выполнены на монокристаллах.

Большинство закономерностей явлений переноса в висмутовых кристаллах представлено в монографии [9]. Здесь остановимся на явлениях и закономерностях, важных для интерпретации результатов по гальваномагнитным и термоэлектрическим свойствам висмутовых пленок. К ним можно отнести, например, вопрос о температурной зависимости коэффициентов переноса.

В данном контексте приведем уравнения для компонентов тензора электропроводности  $\sigma$ , эффекта Холла в слабом магнитном поле  $R$  и термоэдс  $\alpha$  для висмутовых кристаллов, необходимые для определения концентрации носителей заряда и анализа зависимости их подвижности от температуры и концентрации [9].

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{11} = en \left[ \frac{1}{2} (u_1^- + u_2^-) + u_1^+ \right], \\ \sigma_{33} = en (u_3^- + u_3^+), \\ R_{23,1} = \frac{en}{\sigma_{11}\sigma_{33}} \left[ \frac{1}{2} (u_1^- + u_2^-) u_3^- - u_1^+ u_3^+ \right], \\ R_{12,3} = \frac{en}{\sigma_{11}^2} [u_1^- u_2^- - (u_1^+)^2], \\ \alpha_{11} \sigma_{11} = \alpha^- \sigma_{11}^- + \alpha^+ \sigma_{11}^+, \\ \alpha_{33} \sigma_{33} = \alpha^- \sigma_{33}^- + \alpha^+ \sigma_{33}^+. \end{array} \right. \quad (1.2)$$

Используются следующие обозначения:  $n$  - концентрация электронов в трех L-экстремумах;  $p$  - концентрация Г-дырок;  $u_1^+, u_2^+, u_3^+$  - подвижности дырок;  $u_1^-, u_2^-, u_3^-$  - подвижности электронов в системе координат квазиэллипсоида,  $\alpha^-, \alpha^+$  - парциальные вклады термоэдс.

В разделе 1.9 диссертации представлены более подробные описания феноменологической и электронной теории явлений переноса в

монокристаллическом висмуте. В случае легирования донорными примесями кристаллов Bi и сплавов Bi-Sb, при условии участия только электронов L-экстремумов зоны проводимости в явлениях переноса и при отсутствии дырок ( $p = 0$ ), формулы (1.2) упрощаются. Эти формулы позволяют определить концентрацию  $n$  и подвижности  $u_1^-, u_2^-, u_3^-$  электронов [56, 57].

При таком уровне легирования концентрация электронов возрастает пропорционально содержанию донорных примесей и практически не зависит от температуры. Подвижности, с другой стороны, уменьшаются как с увеличением концентрации носителей заряда, так и с повышением температуры. Соотношения между подвижностями  $u_1^-, u_2^-, u_3^-$  слабо изменяются при изменении содержания легирующих примесей и температуры [56, 57], и поэтому данные соотношения также могут быть использованы для определения концентраций и подвижностей носителей заряда в нелегированных кристаллах.

Также было установлено, что в кристаллах висмута в интервале температур 100-300 К концентрация ( $n$ ) пропорциональна  $T^{3/2}$ , а подвижности ( $u$ ) пропорциональны  $T^{-5/2}$  при линейной температурной зависимости сопротивления [58].

Наблюдаемые зависимости подвижности и концентрации носителей заряда от температуры в кристаллах висмута в области их рассеяния на фононах свидетельствуют о существовании общей закономерности, определяющей удельное сопротивление полуметаллов висмута, сурьмы и мышьяка при изменении приведенной температуры ( $T/\Theta$ ,  $\Theta$  - температура Дебая) [59]. Эта закономерность является аналогом закона Блоха-Грюнайзена для металлов, но имеет свои особенности. Она наблюдается наиболее явно при  $T > \Theta$ , когда преобладает межэкстремумное (междолинное, рекомбинационное, межзонное) рассеяния носителей заряда с участием фононов в полуметаллах с сложной зонной структурой [60]. Эта закономерность объясняется ограничениями, определенными законом сохранения квазиимпульса, на переходы носителей заряда с участием фононов между экстремумами. Она

обусловлена ограничениями, накладываемыми законом сохранения квазиимпульса на межэкстремумные переходы носителей заряда с участием фононов [58].

### 1.5. Электронная структура поверхности висмута

Электронная структура поверхности (111) и приповерхностной области достаточно много изучалась методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Данный метод требует атомарно гладкую поверхность, поэтому в большинстве работ исследована поверхность (111) висмута [61]. Проекция зоны Бриллюэна на поверхность (111) показана на рисунке 1.9. Получение фотоэмиссионных спектров обычно соответствует выборке по направлению  $\Gamma$ -Т.

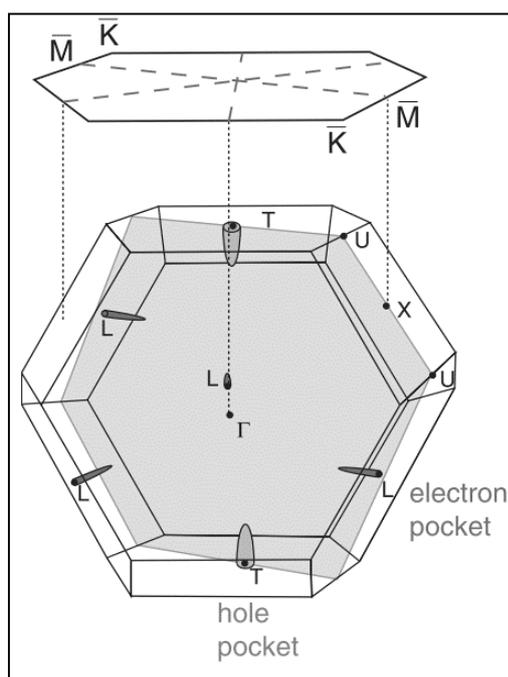


Рис. 1.9 — Приведённая зона Бриллюэна висмута и её проекция на поверхность (111) и схематическое изображение поверхностей Ферми электронов и дырок. Направление от точки  $\Gamma$  к точке Т зоны Бриллюэна соответствует оси  $C_3$  в реальном пространстве [61].

Электронная структура вокруг  $\bar{\Gamma}$  была выяснена в 2001 и 2002 гг. С. R. Ast и Н. Höchst [62, 63]. Их результат для дисперсии состояний, близких

к  $\bar{\Gamma}$ , и интенсивности фотоэмиссии на уровне Ферми представлен на рис. 1.10. *а*. Эти изображения интенсивности фотоэмиссии можно рассматривать как «картину» поверхности Ферми. Из рисунка видно, что на поверхности Ферми имеются две особенности: 1) внутреннее кольцо, которое на самом деле является шестиугольником; 2) шесть узких лепестков в направлениях  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ .

Детальный анализ дисперсии энергетических состояний, приведённой на рис. 1.10.-б, показывает, что внутренний шестиугольник охватывает заполненные состояния, а лепестки — пустые состояния, т.е. они отражают электронные и дырочные состояния соответственно. Исследование этой электронной структуры в более широком диапазоне энергий фотонов показало, что и электронный, и дырочный пакеты относятся к поверхностным состояниям.

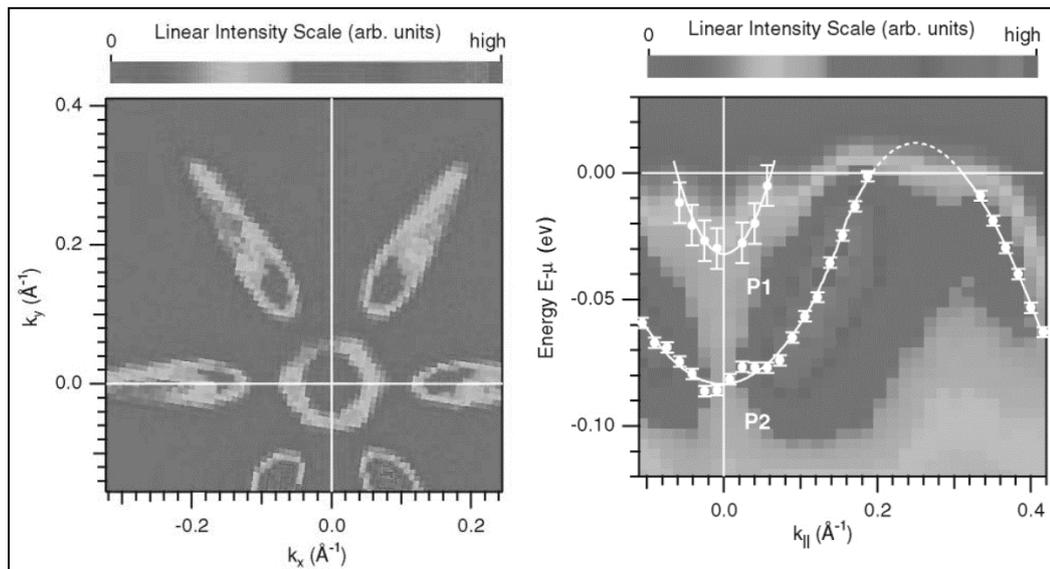


Рис. 1.10. *а* — Интенсивность фотоэмиссии на уровне Ферми поверхности  $\text{Bi}(111)$ .  $k_x$  и  $k_y$  — параллельные компоненты импульса электрона вдоль направления  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  и  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  соответственно; *б* — Электронная структура вдоль направления  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  [62].

Наиболее важный вывод согласно результатам указанных работ состоит в том, что число поверхностных носителей заряда значительно больше, чем

соответствующее количество (прогнозируемых) объёмных носителей, даже если учитывать только поверхностные элементы вокруг  $\bar{\Gamma}$ .

### 1.6. Классический размерный эффект в пленках висмута

Классический размерный эффект в проводимости тонких пленок возникает в том случае, когда толщина пленки оказывается соизмерима со средней длиной свободного пробега носителей заряда. К категории классического размерного эффекта также относятся и гальваномагнитные размерные эффекты, возникающие в условиях, когда соизмеримыми оказываются толщина пленки и радиус орбит электронов в магнитном поле.

Теория электропроводности тонких металлических пленок в условиях, когда средняя длина свободного пробега ( $l$ ) электронов соизмерима с толщиной ( $d$ ), построена Фуксом с использованием кинетического уравнения Больцмана [64]. В теории Фукса введен параметр зеркальности ( $p$ ), характеризующий долю электронов, упруго отраженных от поверхности. Фуксом получены следующие выражения, описывающих увеличение удельного сопротивления тонкой пленки по отношению к массивному кристаллу ( $\frac{\rho_d}{\rho_\infty}$ ) вследствие классического размерного эффекта

$$\frac{\rho_d}{\rho_\infty} \approx 1 + \frac{3}{8}(1 - \rho) \frac{l}{d}, \quad (1.3)$$

в случае  $\frac{d}{l}$  (от 0,1 до предельно высоких) и

$$\frac{\rho_d}{\rho_\infty} = \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} \frac{l}{d} \left(\ln \frac{l}{d}\right)^{-1} \approx \frac{4}{3} \frac{1}{1+2p} \frac{l}{d} \left(\ln \frac{l}{d}\right)^{-1}, \quad (1.4)$$

в случае  $\frac{d}{l} \ll 1$ ,  $p < 1$

Теория Фукса рассматривает металл со сферической поверхностью ферми и изотропной длиной свободного пробега и основана на предположении, что коэффициент зеркальности не зависит от траекторий электронов и одинаков для обеих поверхностей. Лукас [65] рассмотрел случай различной зеркальности на разных поверхностях. В первом приближении эффективный коэффициент зеркальности представляет собой усредненное

значение для двух поверхностей. Аналогичный результат получен в работе Котти [66], в которой рассмотрен также случай, когда коэффициент зеркальности зависит от угла падения электронов на поверхность.

### 1.7. Квантовый размерный эффект в пленках висмута

При соизмеримости толщины кристалла (пластины или пленки) с дебройлевской длиной волны элементарных возбуждений может быть реализован квантовый размерный эффект. Он обусловлен тем, что поперечное движение квазичастиц является квантованным: проекция квазиимпульса ( $p_z$ ) на направление малого размера  $d$  может принимать лишь дискретный набор значений:

$$p_z = \frac{\pi\hbar}{d} n, n = 1, 2, 3 \quad (1.5)$$

При рассмотрении условий размерного квантования предполагается, что отражение от стенок является зеркальным. При зеркальном отражении сохраняются проекция импульса на поверхность кристалла и энергия. Условие квантования приобретает вид

$$\Delta p_z = (p_{z1} - p_{z2}) = \frac{2\pi\hbar}{d} n \quad (1.6)$$

Пространственное квантование приводит к расщеплению энергетической зоны на двумерные подзоны, закон дисперсии которых определяется условием квантования. При квадратичном законе дисперсии

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_z d^2} n^2, \quad (1.7)$$

$m_z$  – эффективная масса носителей заряда в направлении  $z$ .

Спектр квазичастицы в пленке, таким образом, является квазидискретным — он разбит на перекрывающиеся подзоны. Расстояние по энергии между состояниями с наименьшей энергией в соседних подзонах составляет

$$\Delta E_{n,n+1} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_z d^2} (2n + 1) \quad (1.8)$$

Минимальная энергия определяется условиями  $n=1$  и составляет

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_z d^2} \quad (1.9)$$

Отсутствие подзоны с  $n = 0$  является следствием принципа неопределенности и связано с локализацией электрона в пленке, толщина которой мала.

При изменении толщины пленки термодинамический потенциал, а вместе с ним и другие термодинамические параметры в соответствии с условием квантования осциллируют с периодом [67]

$$\Delta E = \frac{2\pi\hbar}{P_z^3}, \quad (1.10)$$

где  $P_z^3$  - экстремальная хорда поверхности Ферми, параллельная  $p_z$ .

Причиной осцилляции является изменение числа подзон в пределах области квантования. Появление новых подзон при увеличении толщины происходит в окрестности точек пересечения экстремальной хорды  $P_z^3$  с изоэнергетической поверхностью. Осцилляции кинетических параметров будут происходить с такими же периодами, как и осцилляции термодинамических величин.

Существование минимальной энергии, определяемой толщиной пленки, приводит к уменьшению перекрытия в полуметаллах и при определенной толщине  $L_0$  может вызвать переход полуметалла в полупроводник [68-70]. В модели прямоугольной ямы с бесконечно высокими стенками для изотропного полуметалла толщина  $L_0$  совпадает с периодом осцилляции  $\Delta L$ . Критическая толщина перехода для указанной модели при различных ориентациях пленок висмута определена в работе [71]. Заметим, что критическая толщина может отличаться от ожидаемой вследствие перенормировки электронных состояний под воздействием на данный электрон суммарного поля зарядов в пленке, а также из-за неоднородностей электронной плотности в пленке [72,73].

В большинстве теоретических работ рассматривается, как правило, идеализированная модель монокристаллической пленки с зеркально отражающими гладкими поверхностями. Наличие дефектов в объеме пленки приводит, к уменьшению амплитуды квантово-размерных осцилляций.

Таким образом, размерное квантование может приводить к новым явлениям, в основе которых лежит изменение энергетического электронного спектра в пленках. Эти явления можно ожидать в основном в двух случаях:

1. При смещении системы подзон относительно некоторых характерных значений энергии, например, энергии Ферми; такие смещения достигаются при изменении толщины пленки.

2. При изменении энергии электронов относительно системы подзон — например, в сильном электрическом поле, при поглощении фотонов, в туннельном эффекте.

Теория предсказывает сильно выраженные осцилляции плотности состояний в первом случае и ступенчатое изменение плотности состояний во втором. Процессы рассеяния квазичастиц в объеме и на поверхности пленки сильно размывают особенности плотности состояний. В связи с этим первый путь — изучение зависимости свойств пленок от их толщины — представляется более благоприятным, поскольку толщинные осцилляции велики и могут сохраняться даже в условиях сильного подавления эффекта несовершенством структуры или неоднородностью толщины пленки.

Квантовому размерному эффекту в плёнках висмута на различных подложках посвящено большое количество работ, например [74-93].

Несмотря на довольно большой накопленный экспериментальный материал, наблюдаются различия в наблюдаемых экспериментально и теоретически предсказанных значениях периода квантовых осцилляций.

### **1.8. Эффект слабой локализации носителей заряда**

Эффект слабой локализации, является одним из эффектов, определяющих квантовые поправки к проводимости [94]. В пленках висмута данные эффекты изучены достаточно мало. Наиболее изученным является эффект слабой локализации. Остановимся на нем более подробно.

Слабой локализацией называется квантовая поправка к проводимости, обусловленная волновыми свойствами электрона, проявляющимися на фоне диффузионного движения при большом количестве упругих рассеивателей.

Для наглядного представления данного эффекта рассмотрим вероятность перемещения электрона из одной точки в другую с учетом того, что по пути он рассеивается на примесях. В случае диффузного движения есть вероятность, что электрон через время  $t$  вернется в исходную точку.

Для классической частицы вероятность  $p(0, t)$  есть сумма вероятностей прихода в точку  $r = 0$  по разным траекториям. В квантовой механике это соответствует сложению квадратов модулей соответствующих волновых функций. Для квантовой частицы, сохранившей к моменту  $t$  память об исходной фазе, складываются волновые функции, а вероятность  $p(0, t)$  есть квадрат модуля суммы волновых функций.

Таким образом, без интерференции:  $|A_1|^2 + |A_2|^2 = 2A^2$ , с интерференцией  $|A_1 + A_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2|A_1 A_2| = 4A^2$ .

Поэтому вероятность «найти» электрон в начале координат  $p(0, t)$  должна из-за интерференции удваиваться. Разбиение на интерферирующие пары возможно только для замкнутых траекторий, т. е. тех, что заканчиваются в точке  $r = 0$ , в которой электрон находился в начальный момент времени. Увеличение вероятности для электрона оказаться в точке  $r = 0$  (т. е. по существу остаться там же) и называется слабой локализацией. Оно приводит к поправкам в проводимости.

Интерференция между указанными траекториями устраняется магнитным полем. Это означает, что проводимость будет увеличиваться при приложении магнитного поля, что является одним из признаков слабой локализации.

Теория квантовых поправок к проводимости развита для вырожденного электронного газа при условии слабой разупорядоченности системы. Это в соответствии с условием Иоффе-Регеля означает, что длина свободного пробега электронов больше длины волны де Бройля для электрона [95], т. е.

$$k_F l = 2E_F \tau > 1 \quad (1.11)$$

где  $E_F$  и  $k_F$  - энергия и импульс электронов на уровне Ферми,  $\tau$  - время релаксации импульса электрона при упругом рассеянии,  $l$  - длина свободного пробега.

Как показывает теория, характер проявления квантовых эффектов в проводимости зависит от эффективной размерности  $d^*=1,2,3$  электронного газа.

В дополнение к вышеописанным эффектам, проявляющимся при сравнении размера  $d$  (например, толщины) проводника с длиной свободного пробега  $l$  (классический размерный эффект) или с длиной волны де Бройля электрона  $\lambda$  (размерное квантование), теория квантовых поправок дополнительно рассматривает такой характерный размер, как длину диффузии (диффузионная длина потери фазы)  $L_\varphi = \sqrt{D\tau_\varphi}$  [96]. Здесь  $D$  - коэффициент диффузии электрона,  $\tau_\varphi$  - время релаксации фазы волновой функции электрона. Частота сбоя фазы  $\tau_\varphi^{-1}$  определяется неупругим или квазиупругим рассеянием электронов.  $L_\varphi$  можно рассматривать как длину, на которой сохраняется фаза волновой функции электрона.

Трехмерный электронный газ в теории квантовых поправок реализуется в случае, если любой геометрический размер образца велик по сравнению с  $L_\varphi$ . т. е.  $d \gg L_\varphi$ . Пленка толщиной  $d$  и проволока диаметром  $d$  при условии  $d \ll L_\varphi$  являются с точки зрения диффузии объектами пониженной размерности.

Поправка к проводимости  $\Delta\sigma^d$  при слабой локализации носителей заряда называется интерференционной и может быть записана в виде [97]:

$$\Delta\sigma^d \sim - \int_\tau^{\tau_\varphi} \frac{dt}{(Dt)^{d^*/2}}, \quad (1.12)$$

Для случая двумерной системы, температурная зависимость такой поправки принимает следующий вид [96]:

$$\Delta\sigma_2^d(T) = -G_0 \ln(\tau_\varphi/\tau), \quad (1.13)$$

где  $G_0 = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar}$ .

В формуле (1.13) зависимость от температуры определяет время релаксации фазы волновой функции электрона  $\tau_\varphi$ . В двухмерных системах, в которых реализуется сильное спин-орбитальное взаимодействие, зависимость изменения проводимости вследствие эффекта слабой локализации от температуры имеет другой вид [96]:

$$\Delta\sigma_T^d = -G_0 \frac{3}{2} \ln \frac{\tau_\varphi^*}{\tau} - \frac{1}{2} \ln \frac{\tau_\varphi}{\tau}, \quad (1.14)$$

где  $\tau_\varphi^{*-1} = \tau_\varphi^{-1} + \frac{4}{3} \tau_{SO}^{-1}$  модифицированное время релаксации с учетом спин-орбитального взаимодействия,  $\tau_{SO}$  – время релаксации за счет спин-орбитального взаимодействия. В случае, когда  $\tau_{SO} \gg \tau_\varphi$  квантовые поправки слабой локализации приводят к отрицательному магнетосопротивлению. В случае обратного соотношения ( $\tau_{SO} < \tau_\varphi$ ), характеризующее сильное спин-орбитальное взаимодействие, поправка слабой локализации приводит к аномальному положительному магнетосопротивлению с логарифмическим насыщением в больших магнитных полях.

Квантовая поправка, связанная со слабой локализацией носителей заряда под действием магнитного поля, начинает исчезать, т.к. под действием этого поля искривляются траектории движения электрона и разрушается интерференция его волновых функций. В связи с этим может наблюдаться отрицательное магнетосопротивление. Минимальное значение такого магнитного поля (характеристическое поле) равно [98]:

$$H_{o\perp} \sim \frac{\Phi_0}{L_\varphi^2} \quad (1.15)$$

где  $\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{e}$  квант магнитного потока,  $L_\varphi \approx \sqrt{D\tau_\varphi} \approx l\sqrt{\tau_\varphi/\tau}$  – длина диффузии электронов.

В случае, если величина магнитного поля, определяемая выражением (1.15), не находится в области сильных магнитных полей, т.е.  $\omega\tau \ll 1$  (где  $\omega$  – циклотронная частота,  $\tau$  – время релаксации), то для случая слабого спин-

орбитального взаимодействия ( $\tau_{so} > \tau_\phi$ ) выражение для проводимости двумерной системы имеет следующий вид [99]:

$$\Delta\sigma_{B_\perp} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} f_2\left(\frac{4eBD}{\hbar}\tau_\phi\right), \quad (1.16)$$

где  $B$ - индукция магнитного поля,  $D$  – коэффициент диффузии

$$f_2(x) = \ln x + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{x}\right) = \begin{cases} x^2/24, & x \ll 1, \\ \ln x, & x \gg 1 \end{cases}$$

здесь  $x = 4eBD\tau_\phi/\hbar$ ,  $\psi$  – производная от логарифма гамма функции.

В случае, если требуется учет спин-орбитального взаимодействия, в выражении (1.16) будет присутствовать две составляющих [100]:

$$\Delta\sigma_{B_\perp} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left( \frac{3}{2} f_2\left(\frac{4eBD}{\hbar}\tau_\phi^*\right) - \frac{1}{2} f_2\left(\frac{4eBD}{\hbar}\tau_\phi\right) \right) \quad (1.17)$$

Выражение 1.17 описывает изменение сопротивления в перпендикулярном магнитном поле. В случае параллельного поля оно преобразуется в следующее уравнение [101]:

$$\Delta\sigma_{B_\parallel}^{Wd} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \frac{3}{2} \ln\left(\frac{d^2 e^2 B^2 D}{3\hbar^2}\tau_\phi^* + 1\right) - \frac{1}{2} \ln\left(\frac{d^2 e^2 B^2 D}{3\hbar^2}\tau_\phi + 1\right) \right], \quad (1.18)$$

Исследованием эффекта слабой локализации в пленках висмута достаточно активно занимался Ю.Ф. Комник с соавторами [100-104].

В работе [102] проведен анализ эффекта слабой локализации в тонких пленках висмута в перпендикулярном магнитном поле. Было найдено, что время  $\tau_{so}$  при гелиевой температуре на порядок (и более) меньше, чем время  $\tau_\phi$ . Это определяет то, что во всех экспериментах при всех температурах и для пленок всех толщин магнетосопротивление в перпендикулярном магнитном поле будет положительным. С увеличением толщины пленки наблюдается тенденция к повышению значения  $\tau_{so}$  при практически неизменном  $\tau_\phi$ ; в результате различие этих времен уменьшается. При повышении температуры из-за уменьшения  $\tau_\phi$  различие времен  $\tau_\phi$  и  $\tau_{so}$  также уменьшается.

В работе [101] указывается, что многообразие и изменчивость кривых магнетосопротивления в магнитном параллельном поле при изменении толщины и температуры обусловлены тем, что с ростом поля происходит

повышение значений времени спин-орбитального взаимодействия  $\tau_{so}$ , в результате чего меняется соотношение между  $\tau_{so}$  и временем релаксации фазы  $\tau_{\varphi}$ . Авторы данных работ указывают, что в тонких пленках висмута поверхностное рассеяние характеризуется сильным спин-орбитальным взаимодействием и наличием вблизи поверхности градиента внутреннего потенциала.

### **1.9. Исследования явлений переноса в тонких пленках полуметаллов**

Изучению гальваномагнитных свойств пленок висмута посвящено большое количество работ. Для пленок висмута обнаруживается аномальное температурное изменение электрического сопротивления. В отличие от массивного висмута, удельное сопротивление которого монотонно возрастает с ростом температуры, сопротивление пленок висмута сначала уменьшается с повышением температуры, а в области высоких температур происходит рост удельного сопротивления. Это явление было обнаружено В.И. Кайдановым и А.Р. Регелем [105] и изучалось во многих работах [106-108]. Необходимо отметить, что рост удельного сопротивления с уменьшением температуры наблюдается не только в пленках висмута, но и в других низкоразмерных объектах висмута, например в нитях [109, 110]. Было показано, что положение минимума на зависимости  $\rho(T)$  зависит от совершенства кристаллической структуры пленки висмута и ее толщины. В работе [111] высказано предположение, развитое в [112], что минимум удельного сопротивления в пленках висмута возникает в результате конкуренции температурных зависимостей подвижности и концентрации носителей тока, имеющих разный характер и знак. Для разделения вкладов концентрации носителей заряда и их подвижности в электропроводность были выполнены расчеты по двухзонной модели полуметалла. В расчетах использовались результаты экспериментальных измерений удельного сопротивления  $\rho$ , магнетосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  и коэффициента Холла  $R_x$ . Из расчетов [111, 112] следовало, что в области температур выше 80 К концентрация носителей

заряда растет пропорционально  $T^{3/2}$ , как в объемном кристалле висмута, а температурная зависимость подвижности носителей заряда оказывается более сложной чем, в объемном монокристалле.

В литературе имеет место большой разброс в результатах измерений удельного сопротивления пленок висмута, особенно в области температур ниже 300 К. Этот разброс, по-видимому, обусловлен отсутствием контроля качества пленок. В работе [113] была исследована температурная зависимость удельного сопротивления пленок висмута толщиной 170-5000 Å. Отмечается, что ни кристаллическая структура пленки, ни ее толщина не являются определяющим фактором типа зависимости  $\rho(T)$ . Различие в температурных зависимостях  $\rho(T)$  авторы связывают с плотностью поверхностных состояний в пленках.

В работах [114,115] так же указывается на возможность существенного влияния поверхностных состояний на электрические свойства пленок висмута, в связи с этим отмечается, что при достаточно малых толщинах возможен переход полуметалл – полупроводник. Для регистрации перехода из полуметаллического состояния в полупроводниковое состояние авторы [114,115] использовали температурную зависимость гальваномагнитных свойств пленок висмута на подложке CdTe. В [114,115] из исследований температурной зависимости кинетических коэффициентов тонких пленок  $V_i$ , толщиной  $d = 20, 30, 40$  и  $500$  нм, в интервале температур (4,2-300) К и зависимости кинетических коэффициентов от индукции магнитного поля была определена концентрация и подвижность электронов и дырок. В пленках толщиной  $d = 20$  нм ниже температур  $\sim 200$ К отсутствовал вклад электронов. В этих пленках при 300К концентрация электронов оказалась меньше, по крайней мере, в 5 раз в сравнении с концентрацией электронов в пленках большей толщины. Концентрация же дырок была приблизительно постоянной во всем интервале температур. В этой связи делается предположение, что в пленках с  $d=20$  нм дно зоны проводимости и потолок валентной зоны разделены энергетическим зазором, который, по оценкам авторов, равен  $E_g \approx$

40 мЭВ. Авторы [116] высказывают сомнения в корректности интерпретации результатов измерений [114,115], поскольку концентрации и подвижности носителей заряда в этих работах не являлись результатами прямых измерений, а в расчетах использовался целый ряд приближений.

Данные по магнетосопротивлению приводятся во многих работах [112, 117-119]. Во всех работах для пленок толщиной больше 100 нм замечена общая тенденция к уменьшению магнетосопротивления с уменьшением толщины пленки и размеров кристаллитов. С понижением температуры расхождения температурных зависимостей для пленки и монокристалла увеличиваются. Это объясняется рассеянием носителей тока на дефектах структуры, что приводит к уменьшению подвижности носителей заряда, а также классическим размерным эффектам.

Уменьшение магнетосопротивления поликристаллических пленок с уменьшением толщины пленки отчасти объясняется уменьшением размера зерна с уменьшением толщины пленки. Вследствие чего с уменьшением толщины пленки возрастает рассеяние носителей заряда на границах зерен, уменьшается их подвижность, соответственно уменьшается магнетосопротивление.

Магнетосопротивление пленок висмута при комнатной температуре слабо зависит от качества висмутовой пленки, например по данным работы [119] для поликристаллических пленок толщиной 10 мкм в поле 5 Тл оно равно 2,4, для монокристаллических пленок при тех же условиях - 2,9.

В работе [118] при уменьшении толщины наблюдалось уменьшение области квадратичной зависимости магнетосопротивления от магнитного поля. Для пленок толщиной менее 450 Å область квадратичности составляет лишь  $10^{-3} - 10^{-2}$  Тл. В работе [120] получен обратный результат, для пленок толщиной более 0,2 мкм область квадратичности уменьшается с увеличением толщины пленки, для пленки толщиной 8 мкм она составляет около  $10^{-2}$  Тл, для пленки толщиной 0,2 мкм составляет 0,3 Тл.

Самые противоречивые данные в литературе приводятся по коэффициенту Холла [105,108-113,120-121]. Он может быть и положительным во всем интервале температур, и отрицательным. Может изменять свой знак с положительного на отрицательный при повышении температуры и, наоборот, с отрицательного на положительный.

Такое разнообразие результатов чаще всего объясняют большой анизотропией коэффициента Холла в висмуте. При ориентации оси  $C_3$  кристаллитов пленки перпендикулярно подложке измеряется слабая компонента Холла  $R_{123}$ . Наличие малых областей другой ориентации может существенно изменить поведение коэффициента Холла пленки из-за вклада компоненты  $R_{231}$ . Кроме этого, свой вклад вносит классический размерный эффект. Длины свободного пробега электронов в направлении оси  $C_3$  больше, чем у дырок и поэтому они начинают ограничиваться при более высоких значениях толщин, чем дырки, что может привести к переходу коэффициента Холла в область положительных значений.

Необходимо отметить, что при интерпретации полученных результатов в большинстве работ, не учитывается различие температурного коэффициента расширения пленки висмута и подложки, что при уменьшении температуры приводит к деформации пленки. Однако в работе [1] В.А. Комарова экспериментально показано, как несоответствие температурных коэффициентов расширения пленки и подложки влияет на энергетический спектр висмута. Это может значительно изменить концентрации и подвижности носителей заряда. Если температурный коэффициент расширения материала подложки меньше, чем у висмута, то концентрация носителей заряда в пленках из висмута при температурах ниже температуры формирования пленки будет меньше, чем в массивном висмуте. Если температурный коэффициент расширения материала подложки больше, чем у висмута, то концентрация носителей заряда в пленке висмута больше, чем в массивном висмуте. В пленках висмута с идентичной кристаллической структурой подвижность носителей заряда тем больше, чем меньше

температурный коэффициент расширения материала подложки, на которую нанесена пленка [1].

Анализ результатов экспериментальных измерений осложняется так же большой анизотропией физических свойств висмута.

В анизотропных средах в отсутствии температурного градиента связь между плотностью тока и электрическим полем  $E$  выражается уравнением:

$$E_i = \rho'_{ik} \cdot j_k \quad (1.19)$$

, где  $E_i$  - составляющая электрического поля в  $i$ - направлении,  $\rho'_{ik}$  - тензор удельного сопротивления, являющийся функцией магнитного поля,  $j_k$  - плотность тока в направлении  $k$ .

Тензор  $\rho'_{ik}$  можно разделить на симметричную  $\rho_{ik}(c)$  и антисимметричную  $R_{ik}(a)$  части, где  $\rho_{ik}(c)$  - обобщенное сопротивление, а  $R_{ik}(a)$  - обобщенный коэффициент Холла. Тензоры  $\rho_{ik}(c)$  и  $R_{ik}(a)$  можно разложить в ряд по степеням  $\vec{B}$ :

$$E_i = \rho_{ik} j_k + \rho_{iklm} j_k B_l B_m + \dots + R_{ikl} j_k B_l + R_{iklmn} j_k B_l B_m B_n + \dots \quad (1.20)$$

Согласно принципу Онзагера имеем:

$$\begin{aligned} \rho_{ik}(B) &= \rho_{ik}(-B) = \rho_{ki}(B) \\ R_{ik}(B) &= -R_{ik}(-B) = -R_{ki}(B) \end{aligned} \quad (1.21)$$

Детализируя уравнение (1.21), получаем

$$\begin{aligned} \rho_{ik} &= \rho_{ki} \\ \rho_{iklm} &= \rho_{kilm} = \rho_{kiml} = \rho_{ikml} \\ R_{ikl} &= -R_{kil} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Помимо этих ограничений на тензоры накладывается ограничения, обусловленные симметрией точечной группы  $D^5_{3d}$ . Эти ограничения приводят к тому, что из всевозможных компонентов тензоров независимыми и не равными нулю остается лишь определенная их часть.

Как известно в кристаллах висмута [122,123,124-127], число независимых компонентов тензоров удельного сопротивления  $\rho_{ik}$  и коэффициента Холла  $R_{ikl}$  равно 2, а для магнетосопротивления  $\rho_{iklm}$  - 8.

Если выбрать систему координат так, чтобы тригональная ось кристалла совпадала с осью 3, одна из бинарных с осью 1, то эти тензоры примут вид.

$$\rho_{ik} = \begin{vmatrix} \rho_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{33} \end{vmatrix} \quad (1.23)$$

$$R_{ijk} = \begin{vmatrix} ij & k1 & 2 & 3 \\ 11 & 0 & 0 & 0 \\ 22 & 0 & 0 & 0 \\ 33 & 0 & 0 & 0 \\ 23 & R_{231} & 0 & 0 \\ 32 & -R_{231} & 0 & 0 \\ 31 & 0 & R_{312} & 0 \\ 13 & 0 & -R_{312} & 0 \\ 12 & 0 & 0 & R_{123} \\ 21 & 0 & 0 & -R_{123} \end{vmatrix} \quad (1.24)$$

Согласно 1.22

$$R_{231} = -R_{321}$$

$$R_{123} = -R_{213} \quad (1.25)$$

$$R_{312} = -R_{132}$$

Кроме того, как показано в [9]

$$R_{231} = R_{312} \quad (1.26)$$

$$\rho_{iklm} = \begin{vmatrix} ik & lm11 & 22 & 33 & 23(32) & 12(21) & 13(31) \\ 11 & \rho_{1111} & \rho_{1122} & \rho_{1133} & \rho_{1123} & 0 & 0 \\ 22 & \rho_{1122} & \rho_{1111} & \rho_{1133} & -\rho_{1123} & 0 & 0 \\ 33 & \rho_{3311} & \rho_{3311} & \rho_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 23(32) & \rho_{2311} & -\rho_{2311} & 0 & \rho_{2323} & 0 & 0 \\ 12(21) & 0 & 0 & 0 & 0 & \rho_{2323} & \rho_{2311} \\ 13(31) & 0 & 0 & 0 & 0 & \rho_{1123} & \frac{1}{2}(\rho_{1111} - \rho_{1122}) \end{vmatrix} \quad (1.27)$$

Тензор термоэдс при  $\bar{B} = 0$ , как и тензор удельного сопротивления, имеет две независимые составляющие.

Как известно [128], пленки висмута чаще всего обладают блочной структурой, при этом взаимная ориентация блоков определяется условиями получения пленки (материалом и температурой подложки, скоростью

осаждения и т.д.). В случае блочных пленок с различной ориентацией блоков в связи с большой анизотропией составляющих тензоров гальваномагнитных коэффициентов построить какую-либо микроскопическую теорию явлений переноса и проверить ее экспериментально в данных структурах достаточно проблематично.

Однако, если использовать структуру пленки, в которой ось  $C_3$  всех кристаллитов будет перпендикулярна подложке, то анализ результатов измерений упрощается. В частности для этого случая, при  $V \parallel C_3$ , и ориентации вектора плотности тока  $j$  в плоскости подложки, значения удельного сопротивления, Холловской разности потенциалов и магнетосопротивления не будут зависеть от ориентации бинарных осей кристаллитов в плоскости подложки [120], т.к.  $\rho_{11} = \rho_{22}$ ,  $R_{123} = -R_{213}$ , и  $\rho_{1133} = \rho_{2233}$ .

При напылении на слюду при определенных условиях получают пленки висмута именно с такой структурой с осью  $C_3$ , ориентированной перпендикулярно подложке [1, 120, 121]. Это позволяет использовать слюду в качестве подложки для получения пленок, в которых можно проводить в рамках разработанной электронной теории явлений переноса для полуметаллов исследования влияния.

Электронная теория явлений переноса для монокристаллического висмута подробно рассмотрена как для квадратичного закона дисперсии [122], так и для неквадратичного [9].

В настоящей работе для описания явлений переноса в пленках был выбран квадратичный закон дисперсии. Это связано с тем, что выражения для кинетических коэффициентов в этом случае упрощаются и имеют более наглядный вид. К тому же, учет неквадратичности закона дисперсии хоть и является существенным, но для большинства эффектов в висмуте не является определяющим при низких температурах.

Вывод выражений для коэффициентов переноса основывается на решении уравнения Больцмана:

$$(df/dt) = (\partial f/\partial \alpha)D + (\partial f/\partial \alpha)E + (\partial f/\partial \alpha)W, \quad (1.28)$$

где  $f$  - функция распределения носителей заряда по энергетическим состояниям,  $(\mathcal{D}/\mathcal{A})D$  - скорость изменения функции распределения вследствие диффузии носителей заряда,  $(\mathcal{D}/\mathcal{A})E$  - скорость изменения функции распределения вызванное внешними воздействиями (внешними полями),  $(\mathcal{D}/\mathcal{A})W$  - скорость изменения функции распределения обусловленное рассеянием носителей заряда.

Уравнение Больцмана в общем случае является интегро-дифференциальным уравнением, не имеющим простых аналитических решений. Для решения уравнения Больцмана в данном случае используют приближение квадратичного закона дисперсии и приближение времени релаксации  $\tau(\bar{k})$ . Время релаксации анизотропно [44]:

$$\tau = \begin{pmatrix} \tau_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

Для получения полного вклада носителей заряда в явления переноса в кристаллах висмута необходимо просуммировать вклады в кинетические коэффициенты носителей заряда L-экстремумов зоны проводимости и T-экстремума валентной зоны. Соответствующие выражения для коэффициентов переноса в отсутствие магнитного поля и в слабом магнитном поле приведены ниже [44].

Компоненты электропроводимости:

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \frac{1}{\rho_{11}} = \sigma_{11}^{(p)} + \sigma_{11}^{(n)} = epv_1 + en\frac{1}{2}(\mu_1 + \mu_2^*) \quad (1.30)$$

$$\sigma_{33} = \left(\frac{1}{\rho_{33}}\right) = \sigma_{33}^{(p)} + \sigma_{33}^{(n)} = epv_3 + en\mu_3^* \quad (1.31)$$

Компоненты гальваномагнитного тензора:

$$R_{12,3} = -\left[\frac{\sigma_{12,3}}{(\sigma_{11})^2}\right] = -\rho_{11}^2 \left( epB_p v_1^2 - enB_n(\mu_1\mu_2^*) \right) \quad (1.32)$$

$$R_{23,1} = -\left[\frac{\sigma_{23,1}}{\sigma_{11}\sigma_{33}}\right] = -\rho_{11}\rho_{33} \left[ epB_p v_1 v_3 - \frac{1}{2} enB_n(\mu_1\mu_3^* + \mu_2\mu_3) \right] \quad (1.33)$$

$$\rho_{11,22} = -\left[\frac{\sigma_{11,11}}{(\sigma_{11})^2}\right] = \frac{1}{8} enC_n \rho_{11}^2 (\mu_1^2\mu_3^* - 5\mu_1\mu_2\mu_3 + 3\mu_1\mu_2^*\mu_3^* + \mu_2\mu_2^*\mu_3) \quad (1.34)$$

$$\rho_{11,22} = - \left[ \frac{\sigma_{11,22}}{(\sigma_{11})^2} \right] - \left[ \frac{(\sigma_{23,1})^2}{(\sigma_{11})^2 \sigma_{33}} \right] = -\rho_{11}^2 \left[ epC_p v_1^2 v_3 + \frac{1}{8} enC_n^* (3\mu_1^2 \mu_3^* + \mu_1 \mu_2 \mu_3 + \mu_1 \mu_2^* \mu_3^* + 3\mu_2 \mu_2^* \mu_3) \right] - \sigma_{33} (\rho_{23,1})^2, \quad (1.35)$$

$$\rho_{11,33} = - \left[ \frac{\sigma_{11,33}}{(\sigma_{11})^2} \right] - \left[ \frac{(\sigma_{12,3})^2}{(\sigma_{11})^3} \right] = -\rho_{11}^2 \left[ epC_p v_1^3 + \frac{1}{2} enC_n \mu_1 \mu_2^* (\mu_1 + \mu_2^*) \right] - \sigma_{11} (\rho_{12,3})^2 \quad (1.36)$$

$$\rho_{11,23} = - \left[ \frac{\sigma_{11,23}}{(\sigma_{11})^2} \right] = - \left( \frac{1}{4} \right) enC_n \rho_{11}^2 (\mu_1 \mu_4^* (\mu_1 - \mu_2^*)) \quad (1.37)$$

$$\rho_{33,11} = - \left[ \frac{\sigma_{33,11}}{(\sigma_{33})^2} \right] - \left[ \frac{(\sigma_{23,1})^2}{\sigma_{11} (\sigma_{33})^2} \right] = \rho_{33}^2 \left[ epC_p v_1 v_3^2 + \frac{1}{2} enC_n \mu_3^* (\mu_3^* \mu_1 + \mu_2 \mu_3) \right] - \sigma_{11} (\rho_{23,1})^2 \quad (1.38)$$

$$\rho_{33,33} = - \left[ \frac{\sigma_{33,33}}{(\sigma_{33})^2} \right] = enC_n \rho_{33}^2 \mu_1 (\mu_4^*)^2 \quad (1.39)$$

$$\rho_{23,11} = - \left[ \frac{\sigma_{23,11}}{\sigma_{11} \sigma_{33}} \right] = - \left( \frac{1}{4} \right) enC_n \rho_{11} \rho_{33} \mu_4^* (\mu_1 \mu_3^* - \mu_2 \mu_3) \quad (1.40)$$

$$\rho_{23,23} = - \left[ \frac{\sigma_{23,23}}{\sigma_{11} \sigma_{33}} \right] - \left( \frac{1}{2} \right) \left[ \frac{(\sigma_{12,3})(\sigma_{23,1})}{(\sigma_{11})^2 \sigma_{33}} \right] = - \left( \frac{1}{2} \right) \rho_{11} \rho_{33} (epC_p v_1^2 v_3 + enC_n \mu_1 \mu_2^* \mu_3^*) + \left( \frac{1}{2} \right) \sigma_{11} (\rho_{12,3})(\rho_{23,1}) \quad (1.41)$$

Компоненты тензора термоэдс:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = - \left( \frac{\beta_{11}}{\sigma_{11}} \right) = \rho_{11} \left( \sigma_{11}^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_{11}^{(n)} \alpha^{(n)} \right) \quad (1.42)$$

$$\alpha_{33} = - \left( \frac{\beta_{33}}{\sigma_{33}} \right) = \rho_{33} \left( \sigma_{33}^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_{33}^{(n)} \alpha^{(n)} \right) \quad (1.43)$$

Приняты следующие обозначения:  $n$  - концентрация L - электронов;  $p$  - концентрация T-дырок;  $v_1 = v_2, v_3$  - подвижности дырок;  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  - подвижности электронов;  $\alpha^{(n)}, \alpha^{(p)}$  - парциальные термоэдс,  $\mu_2^* = \mu_2 \cos^2 \varphi + \mu_3 \sin^2 \varphi$ ;  $\mu_3^* = \mu_3 \cos^2 \varphi + \mu_2 \sin^2 \varphi$ ;  $\mu_4^* = (\mu_2 - \mu_3) \sin \varphi \cos \varphi$ ;  $\sigma_{11}^{(n)} = \left( \frac{1}{2} \right) en(\mu_1 + \mu_2^*)$ ;  $\sigma_{11}^{(p)} = epv_1$ ;  $\sigma_{33}^{(n)} = en\mu_3^*$ ;  $\sigma_{33}^{(p)} = epv_3$ ;  $\beta_{11} = \sigma_{11}^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_{11}^{(n)} \alpha^{(n)}$ ;  $\beta_{33} = \sigma_{33}^{(p)} \alpha^{(p)} + \sigma_{33}^{(n)} \alpha^{(n)}$ .

В выражения для коэффициентов переноса входят величины  $B_{n,p}, C_{n,p}$ , известные как Холл-факторы и факторы магнетосопротивления, зависящие от выбора закона дисперсии, механизмов рассеяния, степени вырождения носителей заряда. Для

квадратичного закона дисперсии эти факторы равны единице. Гальваномагнитный тензор в таком приближении для кристаллов типа висмута рассмотрен в работе [129]. Указанное приближение можно считать справедливым в условиях сильного вырождения носителей заряда, что применимо для полуметаллов при низких температурах, а также для легированных полуметаллов [122, 123].

Как видно из выражений (1.32-1.41), причиной наличия одновременно как четных, так и нечетных составляющих некоторых коэффициентов гальваномагнитного  $\rho_{ij}(B_k)$ , приводящих к коммутационным эффектам в кристаллах висмута, является отличие от нуля угла наклона электронных изоэнергетических поверхностей к плоскости (111)  $\varphi \approx 6^\circ$ . В большинстве же коэффициентов переноса в висмуте учет угла наклона  $\varphi \approx 6^\circ$  вносит лишь малую добавку, которой можно пренебречь.

В случае тонких пленок висмута, ориентированных плоскостью (111) параллельно плоскости подложки для анализа электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств, измеренных в плоскости подложки в слабом магнитном поле, обычно используют следующие 4 уравнения:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_{11} = \frac{1}{2} |e| n (u_1^- + u_2^-) + |e| p u^+, \quad (1.44)$$

$$R = R_{12,3} = \frac{1}{\sigma_{11}^2} [e n u_1^- u_2^- - e p (u^+)^2], \quad (1.45)$$

$$\frac{\Delta\rho}{B^2} = \rho_{11,33} = -\rho_{11}^2 \left[ e p u^{+3} + \frac{1}{2} e n u_1^- u_2^- (u_1^- + u_2^-) \right] - \sigma_{11} (R_{12,3})^2, \quad (1.46)$$

$$\alpha = \alpha_{11} = \frac{\frac{1}{2} \alpha^- n (u_1^- + u_2^-) + \alpha^+ p u^+}{\frac{1}{2} n (u_1^- + u_2^-) + p u^+}, \quad (1.47)$$

В различных работах используют различные вариации из системы уравнений (1.44-1.47). Однако до настоящего исследования в литературе не встречается одновременное использование всех четырех уравнений для анализа явлений переноса в одном образце тонкой пленки висмута.

Первые работы по исследованию квантовых размерных эффектов в висмуте появились в середине 60-х годов 20-го века, но продолжают выходить и в настоящее время, например [91].

Одними из первых работ в области исследования влияния квантовых размерных эффектов на гальваномагнитные явления в тонких плёнках висмута являются исследования 1966 года Ю. Ф. Огрина, В. Н. Луцкого, М. И. Елинеона [130] и V. P. Duggal, R. Rup и P. Tripathi [131], исследования 1967 года В. Б. Сандомирского [68], и исследования 1968 года Б. А. Тавгера и В. Я. Демиховского [79], а одними из последних — работы А. И. Головашкина А. Н. Жерихина, Л. Н. Жерихиной, Г. В. Кулешовой, А. М. Цховребов [92] 2005 года и E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, O. N. Nashchekina, A. V. Meriuts, M. S. Dresselhaus [132] 2009 года.

В различных работах, посвящённых исследованию гальваномагнитных явлений в тонких плёнках висмута, получены различные результаты относительно осцилляционных зависимостей удельного сопротивления, обусловленных квантовыми размерными эффектами. Так в работах [117,130,132-135] достаточно надёжно выявлены осцилляционные зависимости удельного сопротивления от толщины пленки. При этом в работах [1,120] осцилляции не наблюдаются, а в работе [136] осцилляции слабо выражены.

Также наблюдаются большие различия в оценке периода квантовых осцилляций. В работе Ю. Ф. Огрина и др. [130] при исследовании свойств плёнок висмута на слюде с толщиной образцов 20 – 160 нм наблюдались осцилляции гальваномагнитных свойств при температуре 4,2 и 78 К (рисунок 1.11 *а*). Период осцилляций для указанных температур составлял 40–50 нм.

В работе N. Garcia и др. [117] исследовались свойства плёнок висмута на подложки из слюды с толщиной образцов толщинами от 20 до 140 нм. Квантовые осцилляции наблюдались при 12 К, при этом отсутствовали при более высоких температурах 77 и 360 К (рисунок 1.11 *б*). Период осцилляций сопротивления при температуре 12 К по оценке авторов составлял 14–19 нм.

В работах E. I. Rogacheva и др. [132-134] исследовались свойства плёнок висмута толщиной от 3 до 300 нм, материал подложки также как и в

предыдущих работах – слюда. Период осцилляций гальваномагнитных свойств при 300 К составлял  $(5 \pm 1)$  нм.

Х. Duan и др. [137] исследовали свойства плёнок толщинами от 40 до 160 нм на стекле. В тексте работы не приводятся значения периода осцилляций. Однако, судя по данным представленным на графиках, период составлял около 120 нм. В работе [138] период осцилляций составлял около 37 нм.

Квантовые, интерференционные эффекты в плёнках висмута полученных методом лазерного осаждения изучены в работах А. И. Головашкина и др. [92,93,139-140]. Кристаллическая структура плёнок висмута, полученных методом лазерного осаждения имеет мелкокристаллическую структуру и описана в работе [141].

Исследованию свойств пленок висмута посвящены также работы [142-150].

Несмотря на большой накопленный экспериментальный материал, наблюдаются большие различия в экспериментальных значениях гальваномагнитных свойств и наблюдаемых в экспериментах периоде квантовых осцилляций. Таким образом наблюдается явное несоответствие в теоретических оценках периода квантовых осцилляций в тонких пленках висмута и результатов отдельных экспериментов.

В связи с квантовым размерным эффектом теоретически предсказан переход тонких плёнок висмута при уменьшении их толщины до 20–30 нм из полуметаллического в полупроводниковое состояние (переход полуметалл-полупроводник) [79, 68]. Однако, экспериментальные поиски такого перехода оказались проблематичными. Достаточно часто с уменьшением толщины пленок висмута наблюдалось не уменьшение, а рост концентрации носителей заряда. Впервые данный эффект наблюдал Ю. Ф. Комник с сотрудниками в работах [151, 152]. Указанный эффект авторы интерпретировали дополнительной поверхностной проводимостью, обусловленной изгибом зон у поверхности пленки.

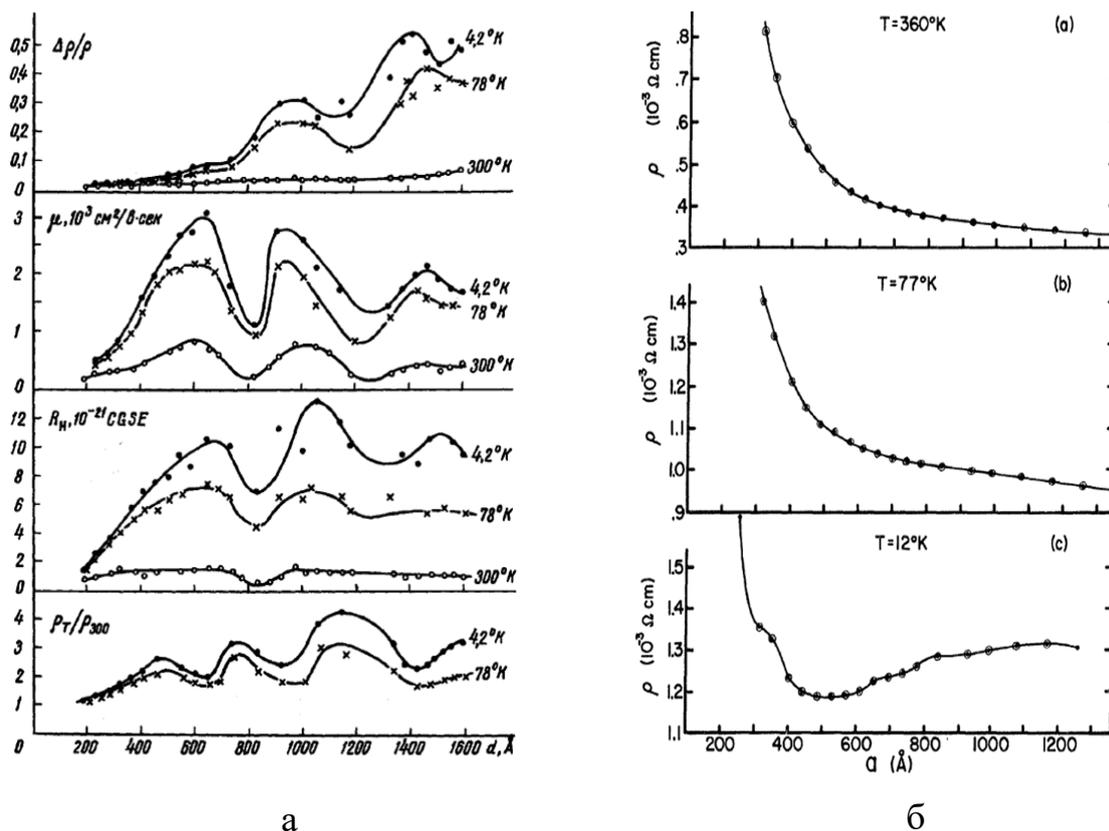


Рис. 1.11 — Зависимости электрических, гальваномагнитных свойств и подвижности электронов от толщины плёнки висмута на подложке из слюды при различных температурах: **а** — относительного магнетосопротивления, холловской подвижности, коэффициента Холла, приведённого удельного сопротивления [130]; **б** — удельного сопротивления [117].

В работе [114] сообщается о наблюдении перехода полуметалл—полупроводник в пленках висмута выращенных на CdTe толщиной около 30 нм на основе данных по удельному сопротивлению и коэффициенту Холла и их изменений в магнитном поле и при изменении температуры. Однако в работе [116] указано, что представленных экспериментальных данных недостаточно для доказательства перехода полуметалл—полупроводник в пленке висмута. В [115] авторы работы [114], приводя дополнительные аргументы в пользу своей позиции, указывают на необходимость дальнейших исследований данного вопроса.

## 1.10 Выводы к Главе 1

1. Строение и физические свойства массивного монокристаллического висмута хорошо изучены. Определены параметры зонной структуры, концентрации и подвижности носителей заряда в широком интервале температур.

2. Экспериментальное определение концентрации и подвижности носителей заряда в висмуте достаточно сложная задача вследствие большой анизотропии поверхности Ферми. Феноменологическая и электронные теории позволяют получить систему из 12 уравнений, устанавливающих связь между подвижностью, концентрацией носителей заряда и коэффициентами переноса, измеренными в различных кристаллографических направлениях в отсутствие магнитного поля и в слабом магнитном поле. Легирование висмута донорными примесями при условиях, когда в явлениях переноса принимают участие только электроны  $L$ -экстремумов зоны проводимости, может упростить данную задачу.

3. Электронный энергетический спектр висмута характеризуется малой, по металлическим меркам, концентрацией носителей заряда и большой длиной волны де Бройля электронов (порядка 50 нм). Большая по отношению к «стандартным» металлам дебройлевская длина волны носителей заряда в висмуте позволяет сравнительно легко наблюдать квантоворазмерные эффекты.

4. Изменение электронных свойств висмута в пленочном состоянии происходит вследствие влияния классического и квантового размерных эффектов, механических напряжений в структуре пленки, отличия электронной структуры поверхности от объёмной структуры, эффекта слабой локализации носителей заряда.

5. Одновременное проявление множества эффектов, большая анизотропия свойств с ограниченными возможностями проведения измерений определяют сложности интерпретации экспериментальных результатов по исследованию явлений переноса в тонких пленках висмута.

6. Несмотря на широкое исследование квантового размерного эффекта в пленках висмута можно выделить ряд проблем, не получивших точной интерпретации до настоящего времени:

– в различных экспериментах наблюдался достаточно большой разброс максимальной толщины пленок, для которой проявлялись осцилляционные зависимости электрических и гальваномагнитных коэффициентов в рамках квантового размерного эффекта;

– в различных работах наблюдается существенное различие периода осцилляций указанных коэффициентов, при этом, это не может быть обусловлено анизотропией свойств пленок висмута, т.к. в данных работах все пленки ориентированы плоскостью (111) параллельно плоскости подложки;

– одним из следствий квантового размерного эффекта является переход полуметалл – полупроводник при размерах образцов порядка половины длины волны де-Бройля носителей заряда. За последние несколько десятков лет были предприняты неоднократные попытки экспериментально установить переход полуметалл-полупроводник в тонких пленках и нитях висмута. Однако, несмотря на значительные усилия в этом направлении, экспериментальные результаты и их интерпретация остаются неоднозначными.

7. На основании анализа данных научной литературы сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, изложенные во введении к работе.

## **Глава 2. «Методы получения тонких пленок системы висмут-сурьма и исследования их структуры и состава»**

Данная глава содержит краткую теорию процессов роста тонкой пленки и описание различных методов их получения. Отражены преимущества и недостатки данных методов. Приведено описание различных возможностей улучшения структуры пленок системы висмут-сурьма, а также используемых методов контроля их состава. В данной главе приведено описание используемых методов контроля структуры тонких пленок и разработанных на основе атомно-силовой микроскопии новых способов измерения толщины блочных тонких пленок висмута, размеров кристаллитов, их взаимной кристаллографической ориентации.

### **2.1. Получение пленок висмута и пути улучшения их структуры**

Для изготовления тонких пленок используются разные технологии: вакуумное напыление из пара, молекулярная лучевая эпитаксия, газофазная эпитаксия, химическое паровое осаждение, электроосаждение, импульсное лазерное напыление. Каждый из этих методов имеет сильные и слабые стороны.

В отличие от роста объемных кристаллов выращивание тонких пленок в большинстве случаев происходит в сильно неравновесных условиях, в связи с этим теоретическое описание данного процесса является более сложным.

Вопросам получения металлических пленок посвящено большое количество работ. Показано, что качество кристаллической структуры пленок зависит как от метода получения, так и от условий формирования пленки: материал подложки, температура подложки, скорости напыления, наличие и параметры отжига и др. [128,153-161].

Установлено [154, 155, 162] наличие характеристических температур подложки, которые связаны с температурой плавления металла  $T_S$  следующим образом

$$T_m \approx \frac{1}{3}T_S, T_l \approx \frac{2}{3}T_S \quad (2.1)$$

При температуре подложки  $T_n > T_l$  конденсация металла происходит через жидкую фазу с последующей кристаллизацией. Такой механизм получил название: пар-жидкость-кристалл (ПЖК).

Если температура подложки  $T_n < T_l$ , то рост кристалла идет непосредственно из паровой фазы. Такой механизм получил название: пар-кристалл (ПК).

Температура  $T_m$  определяет температуру начала образования преимущественной кристаллографической ориентации вещества и соединения островков с рекристаллизацией (коалесценцией). При значениях температуры подложки ниже  $T_m$  преимущественная кристаллографическая ориентация вещества отсутствует, то есть все границы между кристаллитами сохраняются [163].

Для висмута характеристические температуры равны  $T_l = 360 \text{ K}$ ,  $T_m = 180 \text{ K}$  [155]. Однако в некоторых исследованиях было показано, что  $T_l$  сильно зависит от материала подложки. Например, использование подложки из NaCl повышает  $T_l$  для висмута до 425 К. Для некоторых подложек существует третья характеристическая температура  $T_3$ , которая является меньшей, чем температура плавления. При температуре  $T_3$  пленка полностью не пристает к подложке. Для висмута на слюдяной подложке значение  $T_3$  примерно равно 230°C. За последние несколько десятилетий был достигнут прогресс в теоретическом описании процесса роста тонких пленок, при этом большое внимание уделяется процессу образования новой фазы на поверхности твердых тел.

Образование тонкой пленки является фазовым переходом первого рода. Кинетика этого процесса, а также рост пленок являются сложными и многоступенчатыми и сопровождаются различными нелинейными явлениями. Такими стадиями являются стадия зародышеобразования, стадия роста зародышей новой фазы, коалесценция, стадия оствальдовского созревания (рост более крупных островков за счет более мелких), образование сплошной пленки и рост сплошной пленки. Процесс оствальдовского созревания

происходит из-за разности лапласовского давления у крупных и маленьких зародышей. Каждая из этих стадий имеет свой временной масштаб. Например, стадия зародышеобразования происходит наиболее быстро, а затем идет стадия роста зародышей и так далее [164]. Эта иерархия времен позволяет рассматривать каждую стадию независимо и использовать результаты формирования структуры предыдущей стадии в качестве начальных условий для следующей стадии.

При возникновении новой фазы на поверхности подложки влияние на этот процесс оказывают различные дефекты поверхности подложки. Дефекты могут быть точечными или линейными, включая ступени, дислокации и царапины. Даже идеальная подложка содержит дефекты Тамма на кристаллических плоскостях. Существующие теории образования новой фазы на поверхностях твердых тел основаны либо на классической теории зарождения, модифицированной для двумерного случая [165], либо на атомистической модели Уолтона – Родина [166]. В первой модели рассчитывается концентрация зародышей критического размера на основе энергии образования, которая определяется термодинамическими свойствами зародышей. Во второй модели свободная энергия зародышей выражается через потенциальную энергию атомов. Первая модель применима для зародышей, размер которых превышает 10 атомов, а вторая модель используется в случаях, когда размер критического зародыша составляет менее 10 атомов. Однако вторая модель не применима для зародышей размером один или два атома.

К настоящему времени процессы адсорбции, десорбции и диффузии атомов на поверхности подложки теоретически достаточно хорошо изучены [167]. Исследованы изотермы адсорбции для различных типов поверхностей, разработаны микроскопические теории всех основных процессов и учтено влияние заполненности подложки адатомами.

В зависимости от силы связи адатомов с атомами подложки разделяют механизмы роста тонких пленок: послойный (механизм Франка — Ван дер

Мерве), островковый (механизм Фольмера – Вебера) и промежуточный (механизм Странского – Крастанова) [168].

В случае островкового роста атомы осаждаемого материала связаны друг с другом сильнее, чем с подложкой. В островковом режиме роста зародыши с самого начала трехмерно разрастаются, формируя большие трехмерные островки. После заполнения промежутков между ними образуется сплошная шероховатая пленка.

Если происходит послойный рост, атомы напыляемого материала связываются с подложкой сильнее, чем между собой. В этом случае происходит двумерный рост островков, и их объединение приводит к образованию двумерных слоев пленки, состоящих из одного атома по толщине. Если новые островки образуются только на полностью сформированном предыдущем слое, то это называется чисто послойным ростом или ростом по механизму Франка — Ван дер Мерве. Если же островки могут возникать на не полностью заполненном предыдущем слое, то это называется полислоиным ростом [168]. Чисто послойный рост наблюдается при высоких температурах, а полислоиный – при низких температурах поверхности подложки [169].

Зародыши новой фазы начинают расти на подложке путем взаимодействия с атомами старой фазы, из которой они образовались. Старая фаза может быть представлена паром, раствором-расплавом, аморфной фазой, твердым раствором и т.д. [170]. В зависимости от этого существенно различаются механизмы роста островков.

В случае паровой фазы рост зародышей происходит благодаря диффузионному потоку атомов из старой фазы к их поверхности. В случае растворов-расплавов и аморфной среды островки могут расти как за счет отвода скрытой теплоты фазового превращения, так и за счет диффузии атомов старой фазы. В случае роста пленок из пересыщенного твердого раствора островки будут расти за счет диффузионного потока атомов старой фазы.

Важную роль в механизмах роста зародышей играет поверхность, которая отличается от роста в объеме твердых тел [171]. Современные представления различают следующие способы миграции атомов и распространения энергии на поверхности: трехмерная диффузия атомов и отвод тепла; двумерная диффузия атомов по поверхности и отвод тепла; одномерная диффузия атомов вдоль ступеней подложки, дефектов дислокаций и других линейных дефектов [170]. Островки также могут расти при прямом поступлении атомов из пара на их поверхность. Чтобы определить скорость роста островков в зависимости от их радиуса и пресыщения, необходимо решить уравнения тепломассопереноса [170].

Скорость роста островков определяется квазистационарным процессом поверхностной диффузии атомов, а также нестационарным процессом, вызванным движением границы зародыша [172]. Нестационарные процессы становятся преобладающими при малых значениях  $R/\sqrt{D\tau}$ , где  $R$  является радиусом островка, а  $\sqrt{D\tau}$  – длиной диффузионного пробега адсорбированных атомов. Согласно [163], скорость роста островка новой фазы  $U$  без учета движения границы зародыша можно записать в общем виде для каждого механизма массопереноса:

$$v = -M^{2-d'} W \frac{J \cdot \psi(\theta)}{R^{3-d'}} \quad (2.2.)$$

где  $W$  – объем, приходящийся на один атом в островках новой фазы;  $d'$  – размерность пространства, в котором распространяются диффузионные потоки (в этой формуле считается, что  $2-d'$  может принимать только неотрицательные значения);  $J$  – диффузионный поток атомов на поверхность островка, который определяется из решения соответствующих диффузионных уравнений [170];  $\psi(\theta)$  – функция, учитывающая геометрию островка. Для куполообразных островков при диффузии атомов в объемной газовой фазе  $\psi(\theta) = 2 \cdot (2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta)^{-1} \cdot (1 - \cos \theta)$ ,  $\psi(\theta) = 2 \cdot \sin \theta \cdot (2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta)^{-1}$  при диффузии атомов по поверхности подложки и  $\psi(\theta) = (2 \cdot \pi(2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta))^{-1}$  при одномерной диффузии атомов;  $M$  – число,

показывающее, сколько линейных дефектов пересекает островок в процессе роста.

Экспериментальные исследования показывают, что на ранних этапах конденсации кристаллических пленок на инородных кристаллических подложках зародыши новой фазы могут быстро перемещаться по поверхности подложки [164]. Этот процесс имеет существенное значение для формирования структуры пленки [167].

Подобные перемещения происходят под действием различных внешних сил: соударения с быстрыми частицами потока, градиента температур, электрического и магнитных полей, увлечения движущимися ступенями и т.д. Существует 3 модели механизма миграции островков, описывающие перемещение островка по поверхности [164]. В первой модели диффузия частиц происходит лишь по поверхности островка, причем частицы, прилегающие к поверхности раздела, остаются относительно нее неподвижными. Во второй модели островок считается скользящим по поверхности подложки. И первая, и вторая модель приводит к относительно низким значениям скорости миграции островков и коэффициента их диффузии по сравнению с реально наблюдаемыми в отдельных случаях [164]. В моделях первого типа это связано с низкими значениями коэффициентов самодиффузии адатомов, которые не могут обеспечить достаточно быстрое перемещение островка. В моделях второго типа это вызвано большими силами трения скольжения между островком и подложкой (т.е. высокой энергией активации скольжения), особенно при эпитаксиальном росте. В работе [172] была предложена иная модель движения ориентированно растущих островков по чужеродной подложке. Как известно, механические напряжения, возникающие в связи с несоответствием параметров решетки пленки и подложки, снимаются дислокаций несоответствия, возникающей на границе раздела островок–подложка. В том случае, когда вектор Бюргерса лежит в плоскости скольжения, движение островка может обеспечиваться движением этих дислокаций. Такой механизм выглядит предпочтительнее обычного

скольжения из-за того, что при движении дислокации в каждый момент времени почти все атомы островка остаются неподвижными относительно подложки, а двигается только очень маленькая группа атомов. Прохождение дислокации из одного конца островка в другой равносильно перемещению островка на один период решетки подложки [172]. Если скорость дислокации много меньше скорости звука в материале пленки, то потери энергии при ее движении очень малы, т.е. при таком типе перемещения практически нет трения о подложку.

Поздняя стадия роста тонких пленок характеризуется тем, что в ней начинается взаимодействие островков новой фазы, зародившихся ранее. Существуют три основных типа взаимодействий островков: 1) слияние островков за счет их миграции по поверхности, 2) слияние островков за счет их бокового роста, 3) рост больших островков за счет испарения меньших (так называемая стадия оствальдовского созревания). Последний тип взаимодействия осуществляется через обобщенное диффузионное или температурное поле [164].

Все многообразие способов слияния островков новой фазы на подложке для простоты обычно сводят к двум основным видам: жидкоподобному и твердофазному [128,163,164]. Основная проблема в теоретическом описании коалесценции (слияния) островков заключается в нелинейности и даже нелокальности данного процесса в пространстве размеров [164]. Эта нелокальность приводит к целому ряду интересных физических эффектов, реально наблюдаемых экспериментально, а именно: возникновению нескольких максимумов у функции распределения зародышей по размерам [164], немонотонной временной зависимости степени заполнения подложки, появлению ярко выраженного максимума у поверхностной концентрации островков и т.д.

В большинстве случаев именно на стадии коалесценции формируется структура растущей пленки, поэтому, управляя коалесценцией, можно управлять структурой и некоторыми свойствами пленок. Несмотря на очень

богатый экспериментальный материал, теорий коалесценции или слияния островков новой фазы практически нет из-за сложности описания нелокального нелинейного взаимодействия [164]. Имеется лишь два основных подхода к описанию этого явления: геометрическая теория твердофазного слипания, основанная на модели Авраами – Колмогорова [173], и кинетическая теория жидкоподобной коалесценции, использующая модель Смолуховского [174].

В случае слабого пересыщения может наступить стадия оствальдовского созревания, новых островков при этом больше не образуется [164]. В процессе оствальдовского созревания в ансамбле островков возникает взаимодействие, которое осуществляется через обобщенное самосогласованное диффузионное поле. На подложке это поле может быть образовано адатомами и атомами в паровой фазе. Островки, имеющие размер меньше критического, растворяются в этом поле, островки, имеющие размер больше критического, растут [164]. В обзоре [164] указывается, что структурой пленки проще всего управлять на стадии оствальдовского созревания, когда новых островков уже не образуется. Сложность управления структурой пленок на стадии зарождения связана с тем, что процессы зарождения имеют сложную нелинейную природу [164]. Однако управление структурой на этой стадии можно осуществить не всегда, т.к. стадия оствальдовского созревания может и не наступить в случае роста пленки при сильном пересыщении.

После образования сплошной пленки, помимо процессов протекающих на поверхности, возможно протекание других разнообразных процессов внутри пленки. Это связано с тем, что система подложка-пленка является существенно неравновесной. Такая неравновесность есть следствие напряжений, имеющих в пленке и подложке. При наличии надлежащего механизма переноса массы эти напряжения релаксируют. Кроме того, в поликристаллических пленках, зерна которых напряжены различным образом,

могут происходить процессы рекристаллизации. Строгая теория таких процессов в настоящее время не построена [164].

Необходимое условие для роста ориентированных структур – близость параметров подложки и пленки. Различие этих параметров не должно превышать нескольких процентов [164]. Это условие необходимо, но недостаточно, т.к. островки новой фазы участвуют в различных эволюционных процессах.

Наиболее совершенным методом для получения тонких пленок принято считать метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Молекулярно-лучевая эпитаксия (молекулярно-пучковая эпитаксия) представляет собой усовершенствованную разновидность методики термического напыления в условиях сверхвысокого вакуума. Давление остаточных газов в вакуумной камере поддерживается ниже  $10^{-8}$  Па. Потоки атомов (или молекул) необходимых элементов направляются из эффузионных ячеек на подложку и осаждаются с образованием вещества требуемого состава. В установках молекулярно-лучевой (пучковой) эпитаксии имеется возможность исследовать качество плёнок «in situ» (то есть прямо в ростовой камере во время роста).

В работах [175, 176] исследовали структуру пленок Вi рентгеноструктурным анализом и сканирующей зондовой микроскопией. В качестве подложки для пленок использовался Si(001), легированный бором. Пленки имели блочную структуру с ориентацией оси  $C_3$  перпендикулярно подложке. Соседние кристаллиты имели разориентацию  $90^\circ$  в плоскости подложки. Преимущества метода молекулярно-лучевой эпитаксии по отношению к методу термического испарения в вакууме в первую очередь наблюдаются в случае получения многокомпонентных пленок. В случае пленок, состоящих из одного элемента, метод термического испарения показывает результаты не хуже молекулярно-лучевой эпитаксии, при условии соблюдения всех необходимых параметров: глубины вакуума, контроля температуры подложки, скорости испарения и т.д.

Достаточно активно ведутся исследования возможностей получения тонких пленок висмута и сплавов висмут-сурьма методом электрохимического осаждения [177-184]. Многочисленные работы в этом направлении свидетельствуют о том, что состав материала, кристаллографическая структура и свойства зависят от условий электрохимического осаждения, в частности, от потенциала осаждения, состава электролита, подложки и т.д. В большинстве работ осажденные пленки были поликристаллическими, с размером зерна больше или равным толщине пленки. Отжиг приводил к увеличению размеров зерен.

Еще одной распространенной технологией получения пленок висмута является импульсное лазерное напыление [141, 185-188]. Основным преимуществом данного метода является высокая степень контролируемости количеством лазерных импульсов относительного значения толщины пленок в процессе роста [185].

Тонкие пленки также получают магнетронным распылением [189]. Магнетронный источник распыляет материал мишени-катода при его бомбардировке ионами рабочего газа, образующимися в плазме тлеющего разряда, возбуждаемого в скрещенных электрическом и магнитном полях. Основными характеристиками режима магнетронного распыления являются напряжение разряда (300-800 В), сила тока разряда ( $\sim 10^3$  А/м<sup>2</sup>), давление рабочего газа ( $1 \cdot 10^{-2}$  – 1 Па), магнитная индукция (0,03-0,1 Тл). В качестве рабочего газа в магнетронном распылении чаще всего используется аргон.

Пленки Bi-Te и Bi-Sb-Te с различным стехиометрическим составом полученные методом магнетронного распыления исследовались в работах [190-193]. Все пленки имели структуру с размерами блоков, не превышающими нескольких микрометров.

Несовершенство структуры пленок обусловлено большим переохлаждением и перенасыщением [159] по сравнению с условиями кристаллизации массивных тел. Конденсированные пленки при определенных условиях препарирования содержат все известные дефекты кристаллической

решетки: точечные, линейные, поверхностные и объемные. Поскольку образование пленок связано с чрезвычайно быстрой закалкой конденсирующихся пленок, эти объекты могут содержать большое число вакансий. Приближенная оценка наибольшей концентрации вакансий в пленках, производимая косвенным методом по изменению параметров кристаллической решетки, дает чрезвычайно высокие значения около 0,1-0,2% [159]. Это более чем на порядок превышает концентрацию вакансий в закаленных обычным способом массивных образцах. В пленках возможна и другая разновидность точечных дефектов – скопление остаточных газов [160].

К линейным дефектам в пленках можно отнести дислокации, плотность которых по данным работы [128] может достигать значений  $n = 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Кроме того, пленки содержат большое количество дефектов деформационного и двойникового типа [153,194].

Распространенными объемными дефектами в пленках можно считать микропоры, образование которых, как полагают авторы [160], связано с коалесценцией вакансий. Также их возникновение может произойти при неплотной стыковке автономно растущих кристаллов и при косом падении молекулярного пучка при неизбежном наличии микровыступов усиленно растущих кристаллов.

Как было указано выше, в большинстве случаев именно на стадии коалесценции формируется структура растущей пленки, поэтому, управляя коалесценцией, можно управлять структурой и некоторыми свойствами пленок. Это в полной мере относится к пленкам висмута на слюде. В работах [195-198] проведено моделирование методом Монте-Карло процесса роста тонкой пленки висмута на подложке из слюды. Особое внимание было уделено процессу коалесценции в процессе роста тонкой пленки. Именно благодаря данному процессу формируются наблюдаемые экспериментально закономерности. Сравнение закономерностей роста пленок висмута, полученных в модели и установленных экспериментально [197, 199], позволяет определить их общность:

- С увеличением толщины растущей пленки наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов, что происходит в процессе поглощения мелких кристаллитов более крупными.
- При увеличении температуры наблюдается увеличение размера кристаллитов, что связано в первую очередь с ускорением процесса коалесценции.
- При увеличении скорости потока напыляемого материала наблюдается некоторое уменьшение среднего размера кристаллитов, связанное, скорее всего, с уменьшением относительной роли процессов коалесценции.
- Текстура пленки, полученная с помощью компьютерной модели, полностью соответствует экспериментально наблюдаемой текстуре пленок висмута на слюде, полученных в широком интервале температур подложки (50-230 °С) (рис. 2.1).
- Важным результатом моделирования является рост пленок висмута на слюде с произвольными ориентациями кристаллографической оси  $C_2$  при превышении некоторого порогового значения температуры. Известно, что в процессе роста пленок методом термического напыления в вакууме, такие кристаллиты появляются при температуре примерно 425°К [199].



Рис. 2.1. Структура пленки висмута. Черным цветом обозначены кристаллиты одной устойчивой ориентации, белым – другой.  
а – структура, полученная с помощью компьютерной модели,  
б – реальная структура пленки  $Bi$  толщиной 300 нм [197].

Качество структуры и кристаллографическая ориентация пленки в значительной степени определяется материалом подложки. Изучением влияния материала подложки на структуру и свойства пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме, проводилось в работах [1, 120, 200]. В данных работах в качестве подложки для пленки висмута использовались: стекло, слюда, полиамид, окисленный тантал, ситалл, окисленный кремний, окисленный алюминий, NaCl, KBr, KCl. На аморфных подложках в большинстве своем пленки имели мелкоблочную структуру с размерами блоков порядка толщины пленки и преимущественной ориентацией оси  $C_3$  блоков перпендикулярно подложке, но при этом присутствовало большое количество блоков других ориентаций. Пленки висмута на подложках из KBr, KCl при температуре подложки меньше  $90\text{ }^\circ\text{C}$  росли преимущественно с ориентацией оси  $C_3$  в плоскости подложки, однако отжиг приводил к переориентации блоков, стремясь сориентировать ось  $C_3$  перпендикулярно подложке [200]. На слюде и на подложке из NaCl пленки висмута росли таким образом, что ось  $C_3$  всех кристаллитов ориентирована перпендикулярно подложке. Из всех перечисленных подложек наилучшая структура и наиболее стабильные результаты получались на подложке из слюды. Во многих работах показано, что пленки висмута, полученные методом термического испарения в вакууме на подложку из слюды при температуре подложки выше комнатной, имеют ориентацию оси  $C_3$  почти всех блоков перпендикулярно подложке. Такие пленки часто называют текстурированными.

С помощью отжига можно снять ряд структурных неравновесностей в тонкой пленке, связанных с малыми размерами блоков, большими углами их разориентировки, большой концентрацией дефектов упаковки, вакансий, плотностью дислокаций [163, 153].

Другим способом улучшения качества кристаллической структуры пленки является перекристаллизация этих пленок.

С этой целью делались попытки применять зонную плавку пленок электронным лучом. Так в работе [201] удалось вырастить в пленках германия, напыленных на стекло, кристаллические зерна размером 0,5 мкм. В работе [161] описывается способ перекристаллизации поликристаллических пленок под защитным покрытием из растворимого в воде или другом растворителе вещества. В методе используется нормальная кристаллизация от затравочного нерасплавленного участка пленки. Метод позволяет получать монокристаллические пленки веществ с температурой плавления менее 1000°C. Были получены монокристаллические пленки InSb.

В.А. Комаров впервые в работе [1] получил монокристаллические пленки висмута на подложках из слюды и полиимида с помощью зонной перекристаллизации (зонной плавки) под покрытием KBr в среде аргона. Сформированные таким образом монокристаллические пленки часто называют плавленными. Структура этих пленок исследовалась металлографическими методами и рентгеноструктурным анализом. В рамках дальнейшей совместной работы данная методика была распространена на пленки висмута, легированного теллуrom [202], и пленки твердого раствора висмут-сурьма [203, 204]. В этом случае равномерность компонентов обеспечивалась использованием метода дискретного термического испарения (метод вспышки) при получении исходной пленки. В случае пленок твердого раствора висмут-сурьма равномерность распределения сурьмы контролировалась электронной микроскопией с приставкой регистрации характеристического рентгеновского излучения [205]. Высокое качество получаемых рекристаллизованных пленок подтверждается также наблюдением в них осцилляций Шубникова – де Гааза [206]. Обнаружены магнитные осцилляции магнетосопротивления и Холловского напряжения в пленках висмут-сурьма, сформированных на подложках из слюды и полиимида.

Монокристаллические пленки, используемые в настоящей работе для исследования, представляли собой единый монокристалл в рамках всего

сформированного тонкопленочного образца размером несколько миллиметров.

В работе [207] предложен и апробирован способ получения монокристаллических пленок висмута с помощью плавления и последующей нормальной направленной кристаллизацией без затравки под защитным покрытием в атмосфере азота.

В рамках настоящей работы экспериментально было установлено ограничение методов зонной и нормальной рекристаллизации для получения пленок малых толщин. С помощью данных методов не удаётся получать пленки тоньше 200 нм.

В работе [208] теоретически предложен способ получения более тонких монокристаллических пленок с применением предварительно сформированного на подложке ансамбля одинаково ориентированных монокристаллических островков висмута. Однако экспериментально удалось получить только пленку с преимущественно единой кристаллографической ориентацией. Вкрапления блоков другой ориентации занимали площадь около 10-20 %. Сплошные пленки по данной методике удалось получить с наименьшей толщиной 80 нм.

В данной работе пленки получались методом термического испарения. В зависимости от задач образцы получались на одной из двух установок: с резистивным испарителем и максимальной глубиной вакуума  $1 \cdot 10^{-3}$  Па или электронно-лучевым испарителем и максимальной глубиной вакуума  $1 \cdot 10^{-7}$  Па. Обе установки позволяют менять температуру подложки, скорость испарения, проводить отжиг непосредственно в камере получения пленки при необходимой температуре. Установка с электронно-лучевым испарением позволяла получать пленки с малыми скоростями напыления, порядка 0,1 нм/с. Эмпирически было установлено, что в случае пленок висмута на слюде для получения пленок с наилучшей кристаллической структурой установка с электронно-лучевым испарением и более высоким вакуумом имеет преимущества только в случае толщин меньше 50 нм. Поэтому пленки

толщиной более 100 нм обычно получались в установке с вакуумом  $10^{-3}$  Па, а более тонкие пленки в установке с максимальной глубиной вакуума  $10^{-7}$  Па

## **2.2. Описание используемых в работе методов контроля состава тонкопленочных образцов**

В работе для контроля состава тонкопленочных образцов висмута, легированного теллуром, и пленок твердого раствора висмут-сурьма использовались времяпролетная масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ (по изменению межплоскостных расстояний в зависимости от содержания сурьмы в твердом растворе висмут-сурьма), рентренофлюоресцентный анализ.

### **2.2.1. Метод времяпролетной масс-спектрометрии**

В настоящей работе контроль концентрации теллура в пленках висмута, легированных теллуром, осуществлялся с помощью времяпролетного масс-спектрометра «ЛЮМАС-30» с импульсным тлеющим разрядом в комбинированном полом катоде [209].

Ионная оптика масс-спектрометра была рассчитана и оптимизирована сотрудниками кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Условия анализа: материал катода — алюминий, разрядный газ — аргон-гелий-водород (69,7%-30%-0,3%), давление в разрядной ячейке 1,6 Торр, длительность разрядного импульса 1,7 мкс, время задержки выталкивающего импульса 140 мкс, период следования импульсов 0,3 мс.

На рис. 2.2 приведен масс-спектр пленки висмута с 0,15 ат.% Те.

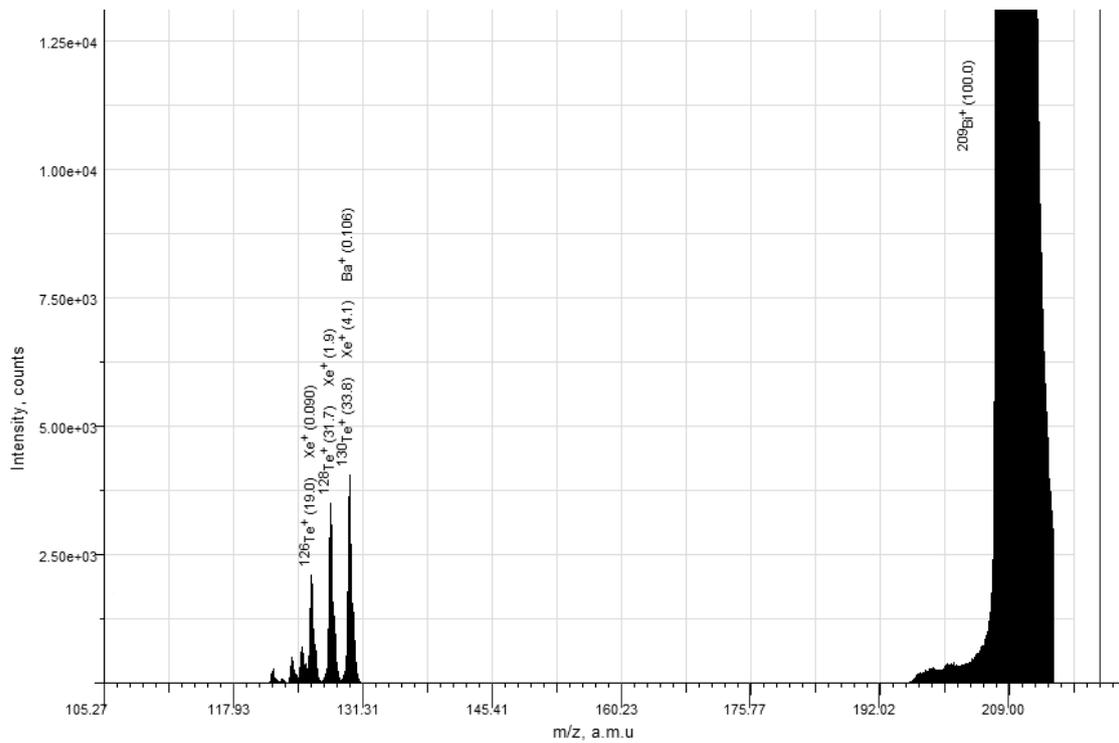


Рис. 2.2. Масс-спектр Вi с содержанием Те 0,15 ат.%.

Исследование профиля распределения примесей по толщине показало равномерность распределения теллура по образцу. Пример результатов такого исследования приведен в табл.2.1.

*Таблица 2.1. Распределение примеси теллура по толщине для пленки висмута (толщина пленки 300 нм), легированной теллуrom, по данным времяпролетной масс-спектрометрии.*

Глубина травления, нм	Интенсивность, отн. ед., Вi	Интенсивность, отн. ед., Те	ат.% Те
0-60	8691	12,51	0,144
60-120	8487	11,85	0,140
120-180	8897	12,81	0,144
180-240	7637	13,25	0,173
240-300	10060	14,66	0,146

Относительная ошибка в распределении теллура по толщине составляла около 6%, Погрешность определения концентрации примеси масс-спектрометра согласно паспортным данным –2-7 %.

### **2.2.2. Контроль состава пленок твердого раствора висмут-сурьма методом рентгеноструктурного анализа**

Межплоскостное расстояние в кристаллах висмут-сурьма согласуется с правилом Вегарда, в связи с этим контроль содержания сурьмы в пленках твердого раствора висмут-сурьма можно проводить методом рентгеноструктурного анализа по изменению положения пика пятого порядка (00 15).

Согласно [210] при температуре 300 К параметры кристаллической решетки изменяются как:

$$c_h = 11,863 - 51,66 \cdot 10^{-4} x, \quad (2.3)$$

где  $x$  — концентрация сурьмы в at.%,  $c_h$  — параметр гексагональной элементарной ячейки, выраженный в ангстремах (рис 1.3).

Таким образом, снимая положение пика (00 15) от плоскости (111) пленки висмута по схеме  $\theta - 2\theta$ , можно определить концентрацию сурьмы в тонкопленочном образце твердого раствора висмут-сурьма. Рентгеноструктурный анализ в настоящей работе проводился на дифрактометре ДРОН -7 фирмы Буревестник.

### **2.2.3. Рентгенофлуоресцентный анализ тонких пленок твердого раствора висмут-сурьма**

В настоящее время для целей определения элементного состава образцов широкое распространение получил рентгенофлуоресцентный анализ. Этот метод обладает рядом достоинств по сравнению с другими методами: оперативность, сравнительная простота, неразрушающий анализ. Проведение качественного определения состава чаще всего не вызывает затруднений. Проведение количественного анализа состава требует градуировки прибора с использованием специальных эталонов состава. Изготовление таких эталонов состава в случае тонких пленок обычно

вызывает существенные трудности. Невозможность использования прибора для тонких пленок при его градуировке, произведенной по эталону состава в виде массивного образца, определяется тем, что толщина таких пленок существенно меньше слоя половинного поглощения как для возбуждающего рентгеновского излучения, так и для излучения флуоресценции. Это приводит к зависимости соотношения интенсивностей излучения флуоресценции компонентов элементного состава пленки от ее толщины. Отсюда следует, что для градуировки прибора рентгенофлуоресцентного анализа необходимо использовать тонкопленочные эталоны состава толщиной, сопоставимой с толщиной исследуемых образцов.

Однако в общем случае изготовление таких гомогенных эталонов состава является весьма сложной технологической задачей, в связи с чем эталонирование приборов рентгенофлуоресцентного анализа для тонких пленок практически не производится или производится для некоторых элементов с использованием малого количества реперных точек [211].

В рамках данной работы совместно с В.А. Комаровым разработан достаточно простой способ изготовления тонкопленочных эталонов состава для рентгенофлуоресцентного анализа. Созданные эталоны состава тонких пленок твёрдого раствора висмут-сурьма использовались в настоящей работе для контроля концентрации сурьмы в тонкопленочных образцах.

Новизна предлагаемого способа изготовления тонкопленочных эталонов состава состоит в том, что путем вакуумного напыления наносится не гомогенный сплав, а поочередно напыляются слои металлов, моделирующих сплав. Гомогенный слой можно заменить на слоистый ввиду того, что глубина проникновения рентгеновского излучения высока по сравнению с толщинами слоев и на относительную интенсивность характеристического рентгеновского излучения исследуемых материалов существенного влияния не оказывает. Толщина слоев выбирается исходя из необходимого соотношения количества атомов в моделируемом сплаве.

Для наглядности описания предполагаемого подхода к решению поставленной задачи рассмотрим конкретный малокомпонентный сплав: твердый раствор висмут-сурьма в интервале концентраций 0 – 22 ат. % сурьмы. В данной работе использовались пленки толщиной меньше 1 мкм, что существенно меньше слоя половинного поглощения линий характеристического рентгеновского излучения висмута и сурьмы, используемых при анализе состава. На этом основании можно предположить, что при такой малой толщине пленки сигналы характеристического рентгеновского излучения при гомогенном ее составе и двухслойной структуре, с тем же соотношением количества атомов компонентов, будут одинаковыми. С помощью предложенного способа существенно упрощается процесс изготовления эталонов состава, так как сложный процесс получения многокомпонентной тонкой пленки заданного состава заменяется на получение серии однокомпонентных пленок заданной толщины [212, 213].

Рентгенофлуоресцентный анализ тонких пленок проводился на приборе «Анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный БРА-18» фирмы «Буревестник».

### **2.3. Методы исследования структуры пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма и контроля их толщины**

Исследование структуры тонких пленок требует комплексного подхода. Только совокупность экспериментальных методов позволяет извлечь максимум и получить наиболее полную картину о структуре исследуемых объектов. В настоящее время разработано огромное число различных методов и методик контроля структуры тонких пленок, среди них рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, ядерный магнитный резонанс, исследование структуры с помощью нейтронных и синхротронных источников и др. Все они успешно

применяются на практике [214 - 219]. Более подробно рассмотрим методы используемые и развитые в рамках настоящей работы.

### **2.3.1. Метод сканирующей электронной микроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов**

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) — это исследовательское оборудование, возможности которого намного шире, чем просто получение увеличенного изображения образцов. При взаимодействии электронного пучка с поверхностью генерируется большое количество сигналов. К таким сигналам относятся: электроны различных энергий и углов разлёта, характеристическое и тормозное рентгеновское излучение, наведённый ток и излучение в оптическом диапазоне. Каждый тип сигнала чувствителен к определённому свойству образца. Для регистрации различных сигналов существуют различные детекторы. С помощью сканирующего электронного микроскопа исследуются топография поверхности образца, композиционный контраст, состав микрокомпонентов, ориентационный контраст. В случае исследования структуры тонких пленок особого внимания требует рассмотрение метода дифракции обратно рассеянных электронов.

Метод дифракции обратно рассеянных электронов является хорошо апробированным средством построения карт кристаллографических ориентаций кристаллических твердых тел. Данный метод может быть применен как для массивных образцов, так и для тонких пленок. На дифракционной картине, полученной при регистрации электронов, рассеянных отдельно взятым участком образца, можно выделить так называемые линии Кикучи. Базы данных конфигураций Кикучи-линий позволяют в автоматическом режиме на основе дифракционной картины определить тип кристаллической ячейки и кристаллографическую ориентацию изучаемого участка. Исследование многих участков образца позволяет построить карту распределения кристаллографических ориентаций по площади образца.

На рис. 2.3 приведена карта кристаллографических ориентаций пленки висмута. Исследование в данной работе проводилось на растровом электронном микроскопе EVO-40 фирмы Carl Zeiss с дифракционной приставкой HKL Nordlys Nano.

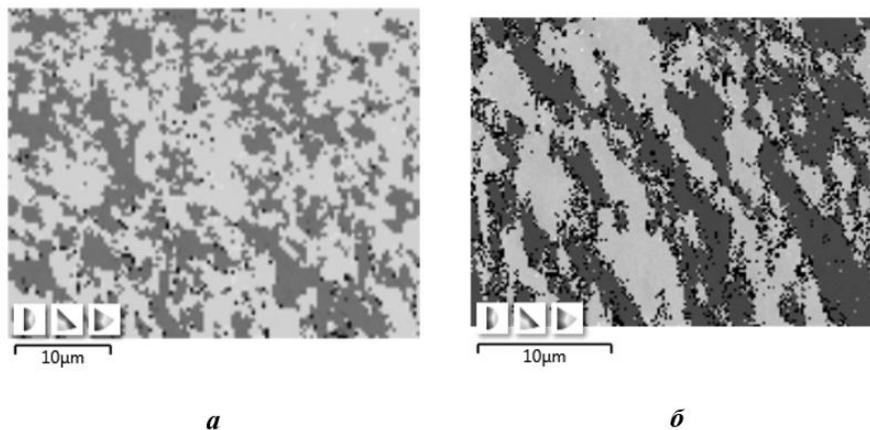


Рис. 2.3. Карты кристаллографических ориентаций пленок висмута. Толщина пленок 100 нм. Температура подложки в процессе напыления 100 °С: а — отжиг пленки не проводился; б — отжиг пленки проводился при температуре 200 °С в течение 1 часа.

Из рисунка видно, что ориентации кристаллитов у отожженных пленок и неотожженных пленок совпадают. При этом размеры блоков в отожженных пленках больше.

### 2.3.2. Метод атомно-силовой микроскопии для исследования структуры пленок системы висмут-сурьма

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования морфологии поверхности различных объектов получил в настоящее время широкое распространение [220 - 226]. Принцип атомно-силовой микроскопии заключается в сканировании поверхности образца сверхтонким зондом. Зонд с толщиной кончика порядка нескольких нанометров позиционируется непосредственно над образцом, позволяя регистрировать взаимодействие с его поверхностью. В процессе сканирования (перемещения зонда относительно образца) значение взаимодействия поддерживается постоянным за счет

изменения расстояния между образцом и зондом, регистрация которого и формирует изображение.

В рамках данной работы было разработано несколько методик по получению и обработке АСМ-изображений поверхности пленок висмута с целью определения размеров блоков и их кристаллографической ориентации. Указанные подходы в полной мере могут применяться и к тонким пленкам твердого раствора висмут-сурьма. Основные сведения о применяемых методиках содержатся в работах [227-230]. Исследования проводились с помощью прибора Solver P47-Pro фирмы NT-MDT.

В качестве характеристики высоты фигуры роста пленки в работе представлено среднее значение высоты пирамиды фигуры роста, рассчитанное по случайной выборке из сорока объектов. Шероховатость поверхности пленки определялась автоматически с помощью программного комплекса Image Analysis фирмы NT-MDT. Используемая методика расчета шероховатости поверхности приведена в ГОСТ Р ИСО 4287.

На поверхности пленок висмута на подложках из слюды, полученных методом термического испарения при температуре подложек выше 50 °С, можно выделить 2 типа структурных неоднородностей: трехмерные выпуклые образования в виде бугорков (выступов), их часто называют хиллоки, и треугольная текстура фигур роста пленки (рис. 2.4–2.6) [231, 232].

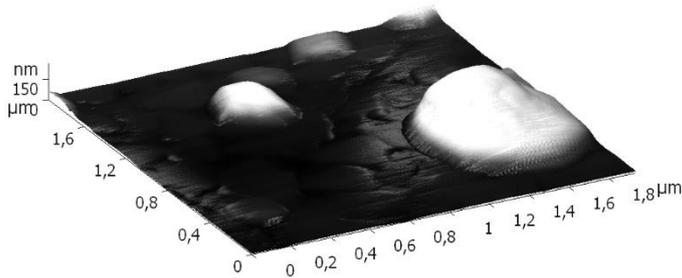


Рис. 2.4. Типичный микрорельеф поверхности пленки висмута на слюде, полученный АСМ. Толщина пленки 300 нм. Пленка получена при температуре подложки 140 °С. Размер АСМ-изображения: 2×2×0,3 мкм.

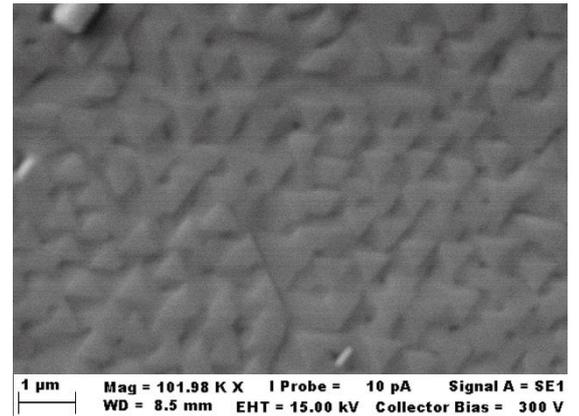


Рис. 2.5. Типичный микрорельеф поверхности пленки висмута на слюде, полученный методом сканирующей электронной микроскопии. Толщина пленки 5 мкм. Пленка получена при температуре подложки 120 °С. Размер изображения: 9×6 мкм.

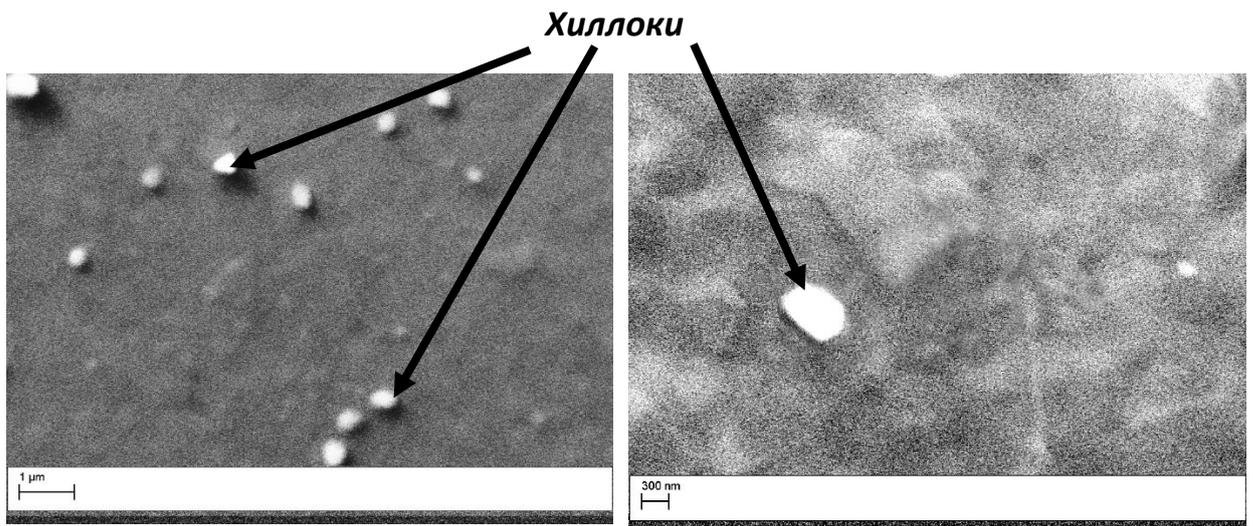


Рис. 2.6. Типичный микрорельеф поверхности пленки висмута на слюде, полученный методом сканирующей электронной микроскопии. Толщина пленок 300 нм.

Хиллоки оказываются различной высоты, с различным диаметром основания. Характерные размеры хиллоков зависят от режима получения пленки и от ее толщины и достигают высоты над поверхностью, примерно равной толщине пленки. Статистический анализ показал, что при различных размерах форма хиллоков сохраняется. Для всех пленок, полученных при температуре подложки выше 80 °С, угол при вершине хиллоков составляет около 120°. Наличие хиллоков и фигур роста на поверхности пленок висмута подтверждено исследованием поверхности на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2.5, рис. 2.6).

Треугольная текстура представляет собой фигуры роста, отражающие кристаллическую структуру висмута [229]. Фигуры роста, в большинстве случаев, представляют собой плоские треугольники, выступающие на 2–20 нм и заполняющие всю поверхность пленки (рис. 2.5, рис. 2.7).

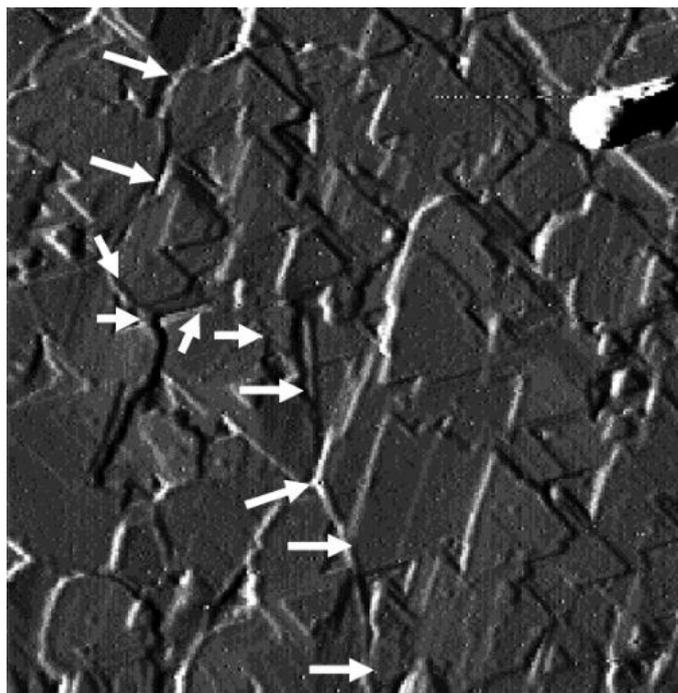


Рис. 2.7. Поверхность пленки Вi, толщина пленки 300 нм.

Материал подложки: слюда. Температура подложки 120 °С.

Отжиг проводился при температуре 240 °С в течение 30 минут.

Размер скана: 4,5×4,5 мкм.

На рис. 2.7 приведено полученное с использованием АСМ изображение поверхности пленки висмута, изготовленной при температуре подложки 120 °С. Фигуры роста упорядоченно расположены на поверхности пленки. Эта упорядоченность проявляется в ориентации тригональной оси перпендикулярно подложке, а также в согласованной ориентации бинарной и биссекторной кристаллографических осей в соседних фигурах роста.

На изображениях поверхности пленки, полученных методом АСМ (рис. 2.6), границы блоков в виде обрывов фигур роста проявляются нечетко. В связи с этим в рамках данного исследования предложено два способа обработки пленки, позволяющих четко выявить границы и определить размеры кристаллитов методом АСМ [227, 229].

Одним из таких способов выделения межкристаллитных границ является предварительное декорирование границ кристаллитов с помощью естественного оксидирования [229, 233]. Оксидирование проводилось в условиях комнатной атмосферы.

На рис. 2.8 представлены изображения пленок висмута, полученные методом АСМ, (а) через несколько часов после изготовления и (б) хранившейся в условиях комнатной атмосферы в течение 45 суток. На изображении пленки, хранившейся длительное время (рис. 2.8 (б)), четко просматриваются цепочки оксида висмута, образовавшиеся вдоль границ блоков.

Исследование процесса образования оксида висмута на поверхности пленок различной толщины показало, что минимальное время, необходимое для формирования оксида, декорирующего границы кристаллитов на поверхности пленки, зависит от ее толщины. В диапазоне толщин от 100 нм до 1 мкм оно составляет примерно 1 сутки на 8 нм толщины.

При более длительном нахождении пленки  $\text{Bi}$  на воздухе поверхность покрывается оксидом более равномерно, что затрудняет выделение и наблюдение границ кристаллитов.

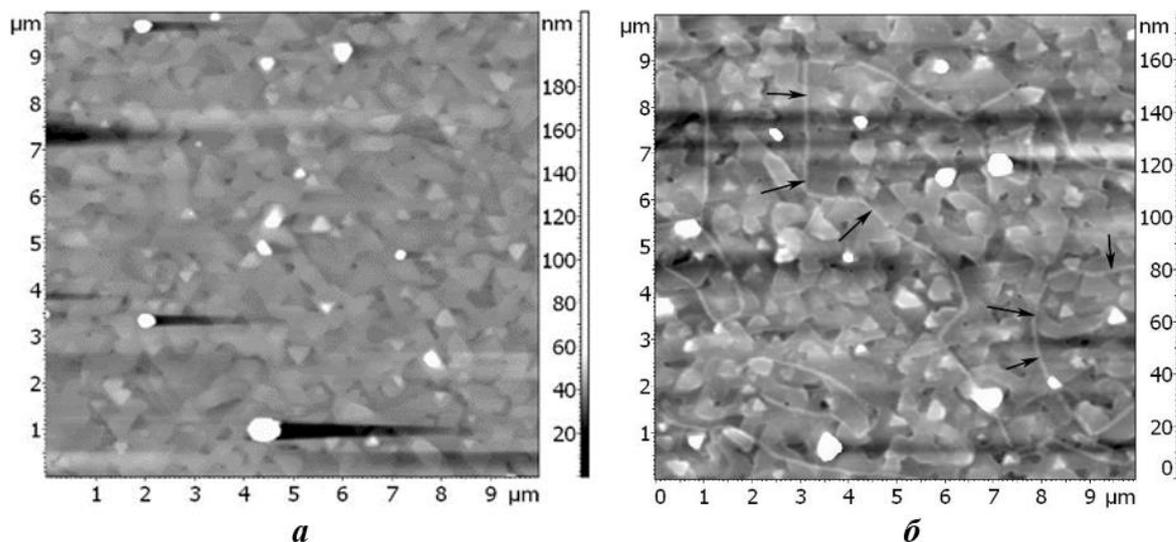


Рис. 2.8. АСМ-изображение поверхности пленки  $\text{Bi}$  толщиной 300 нм на подложке из слюды. Температура подложки 110 °С. Размер скана: 10×10 мкм. ***a*** — скан получен через несколько часов после получения пленки; ***б*** — скан получен через 45 суток после получения пленки, стрелками показаны границы кристаллитов, выделенные декорированием.

Повышение температуры хранения пленок в атмосферных условиях приводит к существенному сокращению времени формирования оксида на всей поверхности. Например, при нахождении пленки висмута в условиях атмосферы при температуре 130°С поверхность пленки покрывалась оксидом примерно в течение одного часа, так что границы кристаллитов уже не выделялись (рис. 2.9).

Вторым способом выделения межкристаллитных границ является предварительная химическая обработка поверхности пленки травителем. В качестве травителя использовалась смесь азотной и уксусной кислот в соотношении 1:200 (по объему). Время травления составляло несколько секунд. Травление выявляет рельеф, обусловленный различными дефектами структуры, который четко виден на АСМ-изображениях (рис. 2.10).

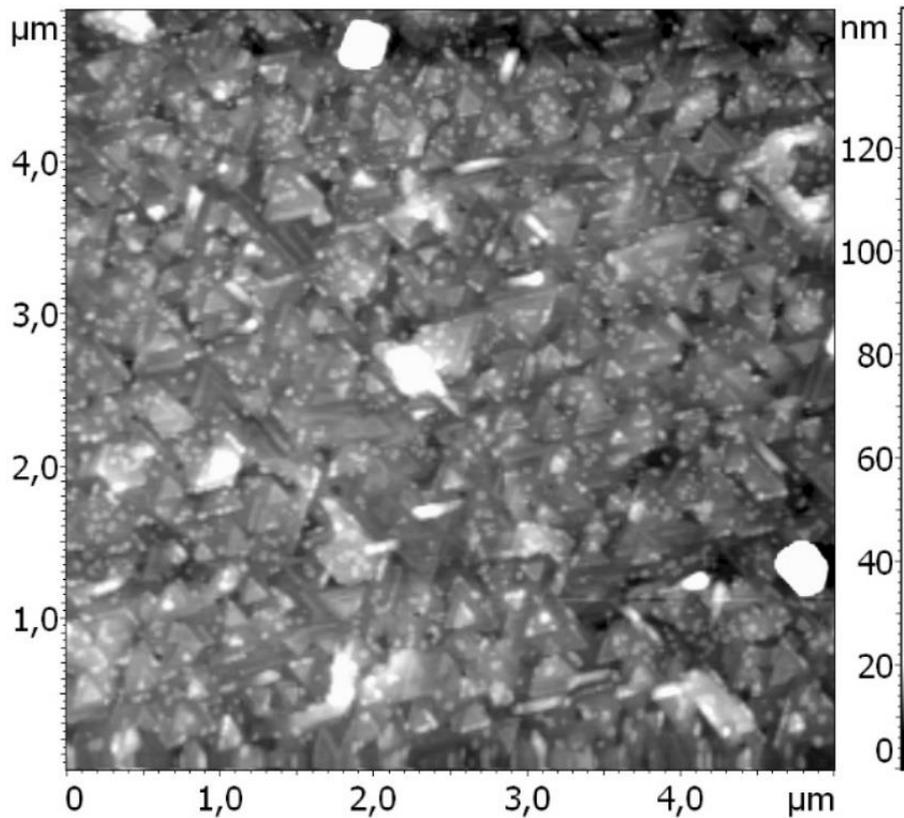


Рис. 2.9. Пленка  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , толщина пленки 100 нм. Материал подложки: слюда. Температура подложки 110 °С. Отжиг не проводился. Пленка находилась на воздухе в течение 60 минут при температуре 130°С. Размер скана: 5×5 мкм. Зерна оксида отображаются в виде светлых хаотически распределенных точек на фоне фигур роста.

На приведенном рисунке четко просматриваются границы кристаллитов, что позволяет определить их характерный размер и конфигурацию.

Для определения размеров блоков на скане размером не менее 10 мкм × 10 мкм определяется количество границ  $N_i$ , пересекающих отрезок длиной  $L_i$ , равной длине скана. В случае крупноблочных пленок размер скана увеличивается. Размер блоков для каждого отрезка характеризуется величиной  $D_i = L_i/N_i$ . Значение  $D_i$  определяется для 20 отрезков в направлении  $X$  и 20 отрезков в направлении  $Y$ , которые выбираются через равное расстояние. Средний размер блоков для каждого скана определяется как среднее арифметическое  $D_i$ .

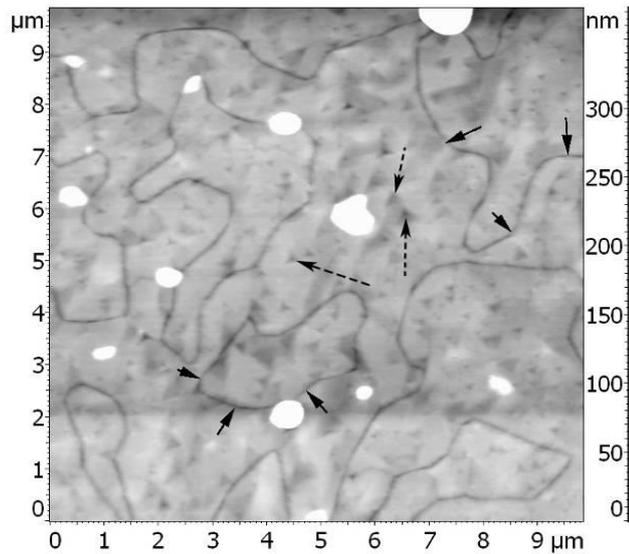


Рис. 2.10. АСМ-изображение поверхности пленки Вi толщиной 300 нм на подложке из слюды. Температура подложки 120 °С. Пленка подвергалась травлению. Сплошными стрелками указана граница кристалла, пунктирными — ямки травления.

Кроме размера кристаллитов важным параметром структуры пленки является взаимная ориентация кристаллитов. При оптимальном подборе концентрации раствора и времени травления на пленке удастся получить дислокационные ямки травления, позволяющие определить взаимную ориентацию кристаллитов (ориентацию кристаллитов также можно определить по взаимной ориентации фигур роста).

Для определения расположения кристаллографических осей относительно фигур роста и ямок травления, а также взаимной ориентации фигур роста и ямок травления было проведено АСМ-исследование поверхности пленки висмута, для которой подложкой выступал скол монокристалла висмута по плоскости, перпендикулярной оси  $C_3$ . При таком напылении пленки происходит эпитаксиальное наращивание, и пленка повторяет структуру монокристалла.

Ямки травления исследовались на монокристалле висмута, который выступал в качестве подложки пленки. Скол монокристалла производился по плоскости (111) (плоскость, перпендикулярная оси  $C_3$ ) при температуре около

100 К. Поверхность скола (111) является атомарно-гладкой с выходом на поверхность других кристаллографических плоскостей в виде линий, параллельных осям  $C_2$ . По ступеням выхода плоскостей была определена ориентация осей  $C_2$  в монокристалле, после чего методом АСМ была определена ориентация фигур роста в пленке и ямок травления в монокристалле. В результате сопоставления этих экспериментальных данных была установлена взаимная ориентация фигур роста и ямок травления: ось  $C_3$  ориентирована перпендикулярно плоскости треугольной фигуры роста, оси  $C_2$  направлены параллельно сторонам фигур роста и ямок травления, оси  $C_1$  направлены перпендикулярно  $C_3$  и  $C_2$ . При этом вершины треугольных фигур роста и ямок травления ориентированы противоположно (рис. 2.11).

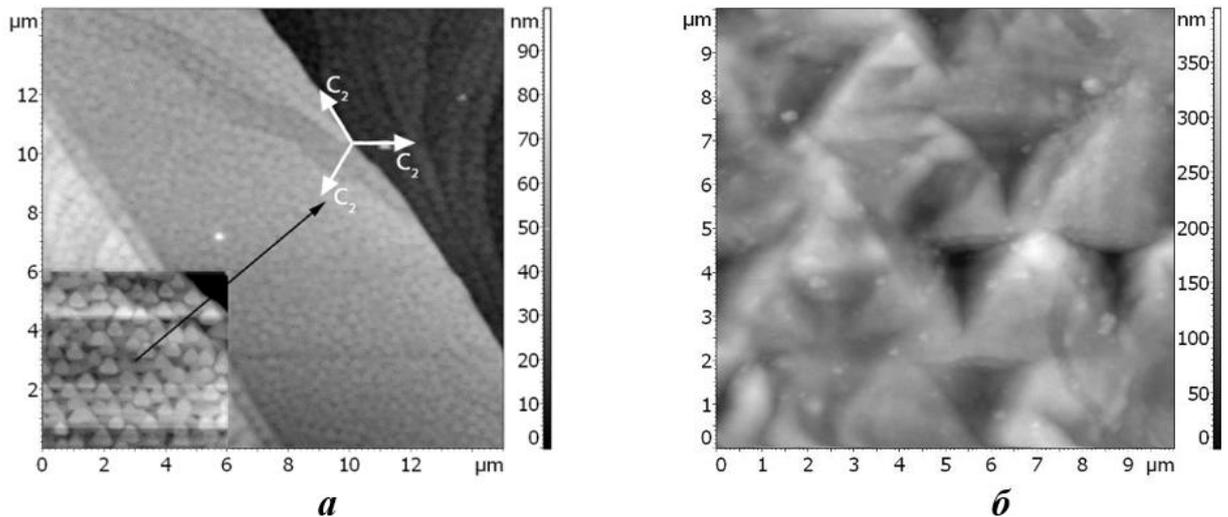


Рис. 2.11. *a* — Пленка Bi, толщина пленки 500 нм. Материал подложки: скол монокристалла висмута по плоскости (111). Температура подложки 150 °С. На вставке —увеличенная в 1,5 раза часть скана пленки. Размер скана: 15×15 мкм. *б* — Скол монокристалла висмута по плоскости (111), подвергшийся травлению. Травление производилось в растворе, состоящем из одной части  $\text{HNO}_3$  и четырех частей ледяной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Пленка *a* и монокристалл *б* имеют одну кристаллографическую ориентацию относительно координат изображения.

### **2.3.3. Метод атомно-силовой микроскопии для определения толщины тонких пленок висмута**

В настоящее время существует большое количество методов определения толщины пленок: эллипсометрические и интерференционные методы, рентгеновские дифракционные, методы определения толщины на основе энергетических спектров отраженных электронов и другие. Все они имеют свои ограничения. Поэтому, несмотря на большое количество существующих методик, поиск новых способов определения толщины тонких пленок продолжается [234].

Наиболее универсальным и проверенным методом измерения размеров в наномасштабе является атомно-силовая микроскопия. Однако для измерения толщины тонкой пленки данным методом требуется наличие резкой (четкой) ступеньки на границе пленка–подложка. При этом очень часто в процессе создания тонкой пленки методом вакуумного испарения резкая ступенька не формируется, а формируется переходная область размером в десятки или сотни микрометров, что существенно ограничивает применение АСМ для измерения толщин таких пленок.

При этом для многих веществ известны избирательные травители, скорость травления которыми дефектных участков образца существенно выше, чем совершенного кристалла. В качестве примера такого травителя для висмута можно привести смесь азотной и уксусной кислоты. Используя метод АСМ, можно выявить временную зависимость глубины протравливания границы кристаллита относительно поверхности пленки и уменьшения ступеньки пленка-подложка, образовавшейся в месте границы кристаллита при протравливании ее на всю толщину пленки. В случае линейности процесса травления границы кристаллита и основного кристалла АСМ-исследование процесса травления позволит определить скорость травления границы кристаллита ( $v_1$ ) и совершенного кристалла ( $v_2$ ), что в свою очередь позволит на основе полученных временных зависимостей рассчитать толщину пленки [230].

Поясним вышесказанное рис. 2.12. На рис. 2.12 представлена расчетная зависимость глубины границы кристаллита ( $h$ ), измеренной АСМ после избирательного химического травления пленки, от времени  $t$ . Зависимость будет иметь такой характер в случае  $v_1 = \text{const}$ ,  $v_2 = \text{const}$  и  $v_1 > v_2$ . Точка О соответствует времени  $t^*$  когда граница кристаллита протравилась на всю толщину пленки до подложки. Прямая 1 представляет собой уравнение вида  $h = A_1 t$  (для  $t \leq t^*$ ), а прямая 2 уравнение вида  $h = -A_2 t + B_2$  (для  $t \geq t^*$ ), где  $A_1 = v_1 - v_2$ ,  $A_2 = v_2$ ,  $B_2$  – толщина пленки.

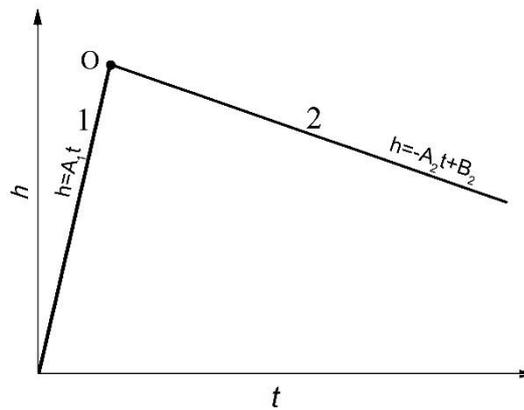


Рис. 2.12. Расчетная зависимость глубины протравленной границы кристаллита ( $h$ ) относительно поверхности пленки от времени травления  $t$ .

Наиболее простой и предпочтительной с точки зрения реализации является ситуация, когда  $v_1 \gg v_2$ . В этом случае достаточно протравить границу кристаллита до точки О и измерить толщину пленки методом АСМ. В случае, если значения скоростей  $v_1$  и  $v_2$  не сильно отличаются, можно внести корректировку в измерение высоты в точке О на основе известной скорости  $v_2$  и проконтролировать полученный результат, определив толщину пленки исходя из коэффициента  $B_2$  прямой 2.

На рис. 2.13 (а) представлен пример АСМ-изображения протравленной пленки висмута на слюдяной подложке. Травление производилось в течение 10 с. На рисунке отчетливо просматриваются границы блоков, что указывает на большую скорость травления границ кристаллитов по сравнению с самой

пленкой. Из  $z$  профиля строчки АСМ-изображения, представленного на рис. 2.13 (б), видно, что травление границы кристаллита произведено на всю толщину пленки.

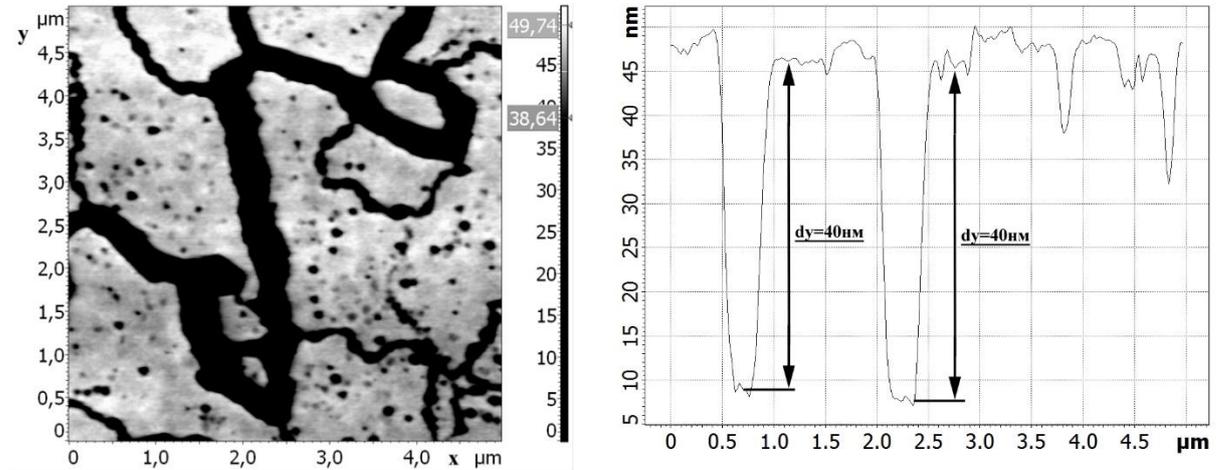


Рис. 2.13. АСМ-исследование протравленной пленки висмута на слюдяной подложке: а – АСМ изображение, б –  $z$  рельеф строчки для  $y \approx 2$  мкм.

С целью экспериментальной проверки предложенного подхода для тонких пленок висмута и определения скоростей  $v_1$  и  $v_2$  проведено исследование рельефа травления пленки висмута толщиной 400 нм в зависимости от времени травления. На рис. 2.14 приведена полученная экспериментальная зависимость высоты ступеньки пленка – подложка, измеренная на АСМ, от времени травления.

Видно близкое совпадение экспериментальной зависимости с расчетной, представленной на рис. 2.12. Определена скорость травления границы кристаллита  $v_1 = 5.1$  нм/с и скорость стравливания поверхности пленки  $v_2 = 0,38$  нм/с. Скорость травления границы кристаллита примерно на порядок больше скорости травления поверхности пленки. Решая уравнения  $h = v_1 t$  и  $h = -A_2 t + B_2$  для точки О (рис. 2.12), и вводя коэффициент  $k = v_2 / v_1$ , легко найти выражение для расчета толщины пленки  $B_2$ .

$$B_2 = h_0 \cdot (1 / (1 - k)), \quad (2.4)$$

где  $h_0$  – высота ступеньки в точке О, измеренная АСМ.

Для пленки висмута  $k=0,07 \ll 1$ , поэтому для ультратонких пленок висмута можно считать  $B_2 \approx h_0$ .

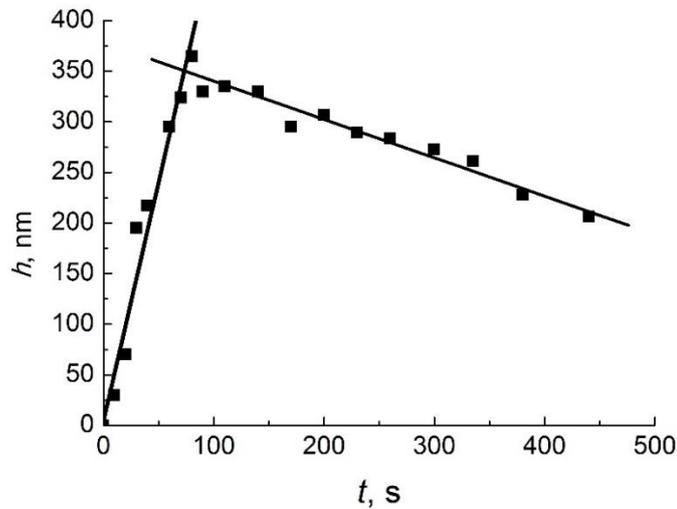


Рис. 2.14. Экспериментальная зависимость глубины протравленной границы кристаллита ( $h$ ) относительно поверхности пленки висмута от времени травления  $t$ .

Недостатком предлагаемого метода является его разрушающий характер. Этот недостаток легко компенсируется изготовлением в одном технологическом процессе нескольких эквивалентных тонких пленок для их исследования, что в случае вакуумного напыления не представляет большого труда. Несомненным же преимуществом предлагаемого способа является высокая точность определения  $z$  компоненты нанорельефа методом атомно-силовой микроскопии и соответственно, высокая точность определения толщины ультратонких пленок.

### 2.3.4 Влияние режимов термического напыления на структуру пленок висмута

Структура тонких пленок, полученных термическим напылением, существенно зависит от плотности молекулярного пучка (или скорости испарения), температуры и физико-химических свойств подложки, давления остаточных газов, режима отжига, толщины пленки. При изготовлении пленок

висмута методом термического испарения в вакууме в зависимости от параметров режима получения пленок их структура может изменяться от мелкодисперсной до близкой к монокристаллической. Исследовано влияние на структуру пленок висмута толщиной от 10 нм до 5 мкм следующих параметров режима их получения: скорость осаждения (от 0,5 нм/с до 20 нм/с), температура подложки в процессе получения пленки (от 20 °С до 235 °С). Исследовано влияние отжига, в том числе следующих его параметров: температуры отжига (от 110 °С до 270 °С), времени отжига (от 10 минут до 5 часов).

#### **2.3.4.1 Влияние скорости осаждения**

Изучение влияния скорости осаждения на структуру пленок висмута на слюде проводилось на пленках толщиной 300 нм, полученных при температуре подложки 110 °С, отжиг пленок не проводился. Глубина вакуума составляла  $10^{-3}$  Па. Скорость испарения, следовательно, и скорость конденсации или скорость осаждения пленки варьировалась в диапазоне от 0,5 нм/с до 20 нм/с путем изменения температуры испарителя. Влияние скорости конденсации на взаимную ориентацию фигур роста в исследуемом интервале скоростей не выявлено [199]. Скорость конденсации также не оказывает существенного влияния на шероховатость поверхности. Для пленок толщиной 300 нм, полученных при температуре подложки 110 °С, во всем интервале скоростей конденсации среднеквадратичная шероховатость поверхности составляла около 2,5 нм [199]. При увеличении скорости конденсации происходит уменьшение размеров фигур роста в плоскости подложки, уменьшение размеров кристаллитов (рис. 2.15), уменьшение концентрации и площади основания хиллоков и, как следствие, уменьшение площади поверхности, занимаемой хиллоками (рис. 2.16) [199].

На основании анализа проведенных исследований (рис. 2.15 и рис. 2.16) сделан вывод, что для получения пленок с большими размерами кристаллитов

и малой долей площади поверхности, занимаемой хиллоками, оптимальной является скорость осаждения пленок висмута  $\sim 5$  нм/с.

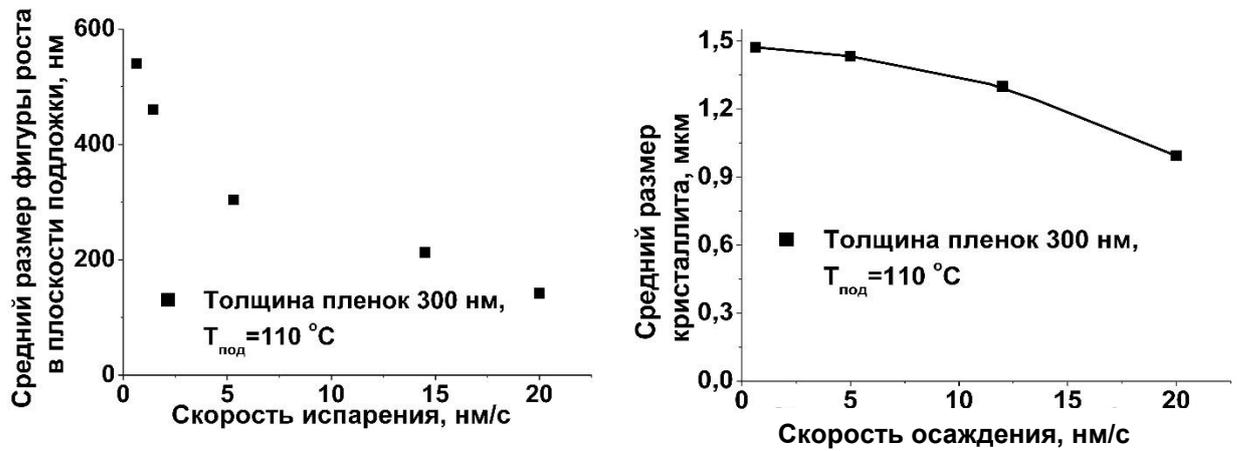


Рис. 2.15. Изменение размеров кристаллитов и фигур роста в плоскости подложки при изменении скорости осаждения висмута. Толщина всех пленок 300 нм. Температура подложки 110 °С. Отжиг пленок не проводился.

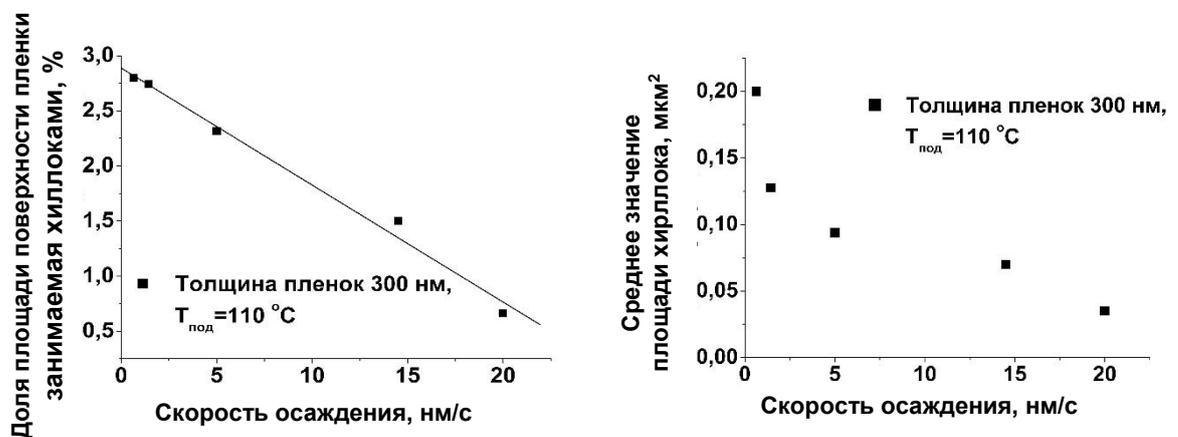


Рис. 2.16. Изменение размера площади поверхности, занимаемой хиллоками, при изменении скорости осаждения висмута. Толщина всех пленок 300 нм. Температура подложки 110 °С. Отжиг пленок не проводился.

### 2.3.4.2 Влияние температуры подложки

Исследование влияния температуры подложки на структуру пленок висмута проводятся достаточно давно. Изменение температуры подложки приводит к изменению не только количественных характеристик структуры пленок висмута, но и качественно изменяет структуру. При напылении пленки при температуре около 77 К пленка висмута может иметь аморфную структуру [153]. Как было установлено в работе [120] и подтверждено исследованиями в рамках данной работы, при температуре подложки, близкой к комнатной, пленка висмута имеет мелкокристаллическую структуру (рис. 2.17) при отсутствии корреляции в кристаллографической ориентации отдельных кристаллитов. Увеличение температуры подложки при напылении до 50°C приводит к упорядоченной структуре пленки: ось  $C_3$  ориентирована перпендикулярно подложке.

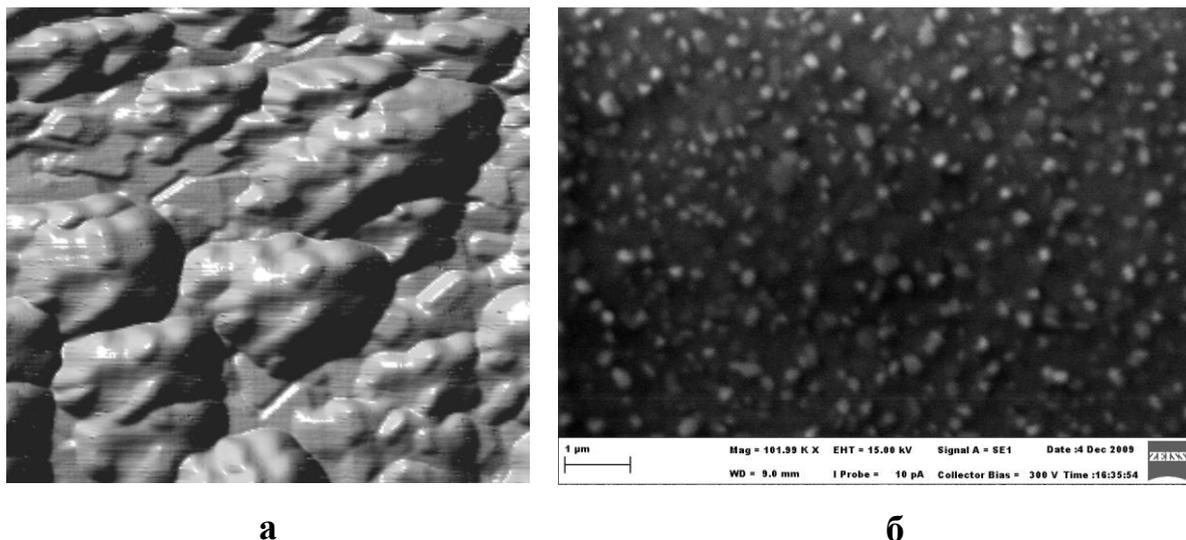


Рис. 2.17. Структура поверхности пленки Bi, полученной при температуре подложки 20°C. Толщина пленки 300 нм. Отжиг не проводился.

**а.** АСМ-изображение. Размер скана 2 × 2 мкм.

**б.** СЭМ-изображение. Размер скана 10 × 6,5 мкм.

В отличие от ранее выполненных работ, в рамках данного исследования детально изучено влияние температуры подложки на структуру пленок висмута в интервале температур 50–240 °С методом атомно-силовой микроскопии. Пленки висмута были получены при температурах подложки в

указанном диапазоне с интервалом в температуре подложки не более 30 °С. В указанном интервале температур подложки также исследовалось влияние отжига пленки. Установлено, что при увеличении температуры подложки выше 50°С упорядоченность структуры пленок висмута на слюде проявляется не только в ориентации оси  $C_3$  всех кристаллитов перпендикулярно плоскости подложки, а также в согласованной ориентации бинарных и бисекторных кристаллографических осей в соседних кристаллитах (оси  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  соседних кристаллитов антипараллельны). Такие пленки характеризуются большой концентрацией хиллоков (рис. 2.18) [199].

Дальнейшее увеличение температуры подложки приводит к быстрому уменьшению количества хиллоков, увеличению размеров кристаллитов и фигур роста. При температуре подложки, большей 140 °С, ось  $C_3$  сохраняет ориентацию относительно плоскости подложки, однако ориентация осей  $C_2$  кристаллитов в плоскости подложки становится произвольной (рис. 2.19) [199]. На рис. 2.19 (б). четко видно, что достаточно часто блоки имеют произвольную ориентацию в плоскости подложки в отличие от рис. 2.19 (а).

При приближении температуры подложки к 230 °С происходит быстрое увеличение шероховатости поверхности пленки. Вблизи  $T_{\text{подл.}}=240$  °С резко ухудшается адгезия, и пленка состоит из отдельных блоков шаровидной формы (рис. 2.20) [199]. Измерение электропроводности данных пленок показало, что в пленке не образуется бесконечный кластер. Дальнейшее увеличение температуры подложки приводит к исчезновению адгезии.

Кластеры, представленные на рис. 2.20, могут быть использованы как самостоятельные объекты для изучения или с их помощью могут быть изготовлены мелкоблочные пленки висмута с высокосовершенной внутренней структурой блоков, обладающие повышенным абсолютным значением термоэдс [235].

Изменение количественных характеристик структуры пленки висмута при изменении температуры подложки в диапазоне температур от 50°С до 230°С отражено на рис. 2.21 и рис. 2.32.

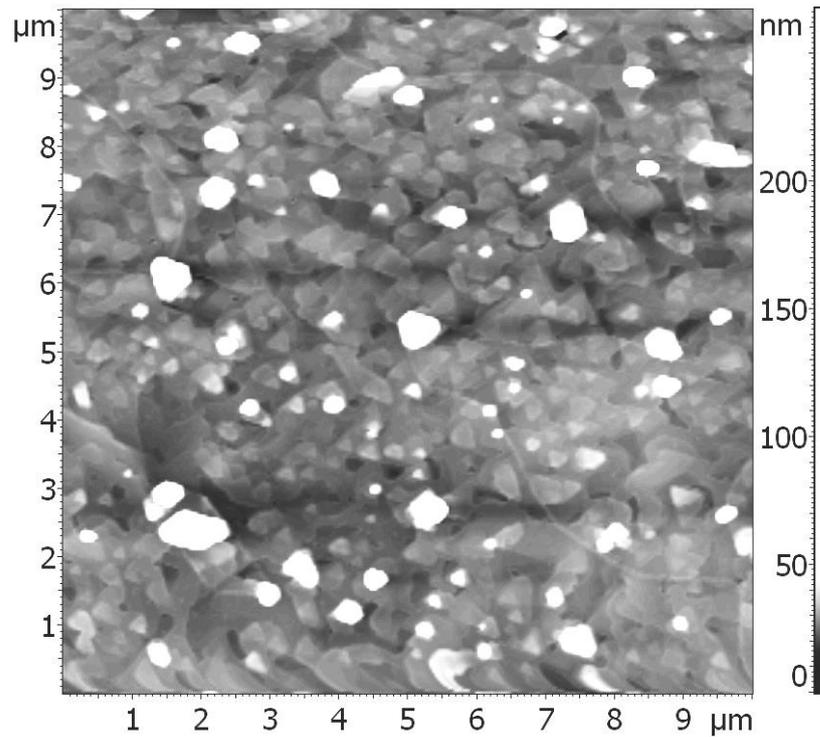


Рис. 2.18. Пленка Bi, толщина пленки 300 нм. Материал подложки: слюда. Температура подложки 50 °С. Отжиг проводился при температуре 240 °С в течение 30 мин. Пленка декорирована с помощью естественного оксидирования в течение 45 суток

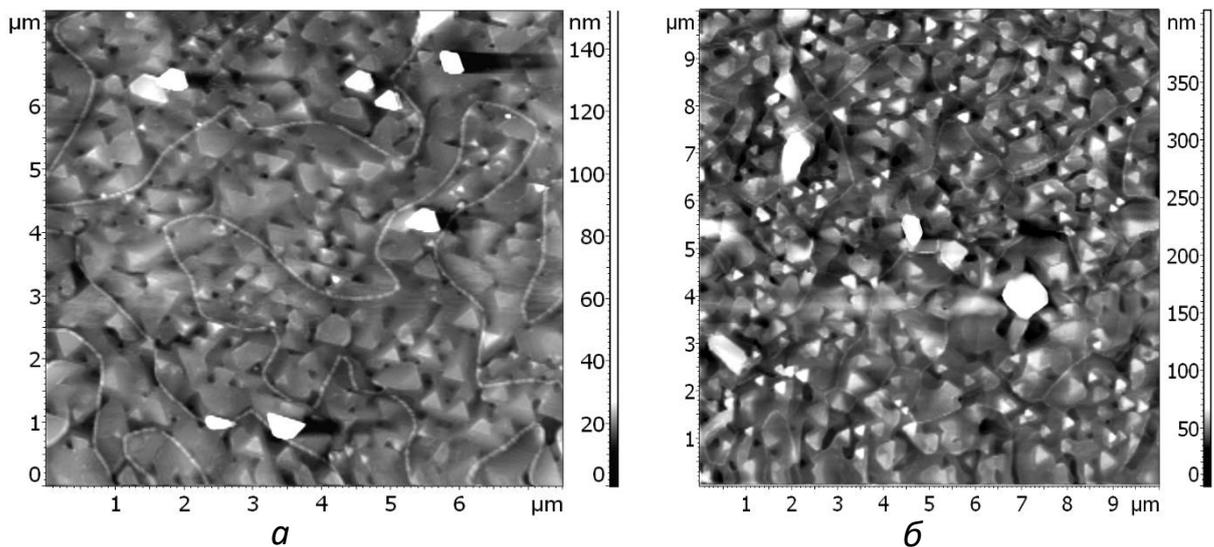


Рис. 2.19. Пленка Bi, толщина пленки 300 нм. Материал подложки: слюда. Пленка декорирована с помощью естественного оксидирования в течение 45 суток. а – температура подложки 140 °С, б – температура подложки 150 °С.

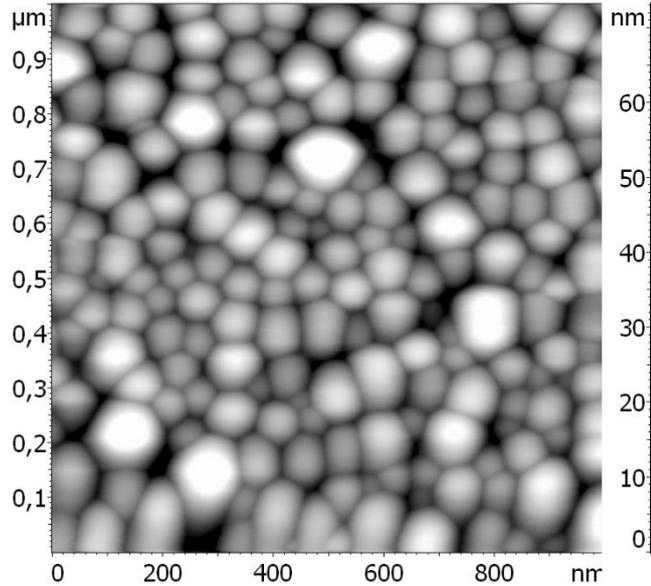


Рис. 2.20. Пленка висмута с капельной структурой. Размер капель – десятки нанометров. Материал подложки: слюда. Температура подложки 235 °С. Отжиг проводился при температуре 240 °С в течение 30 мин.

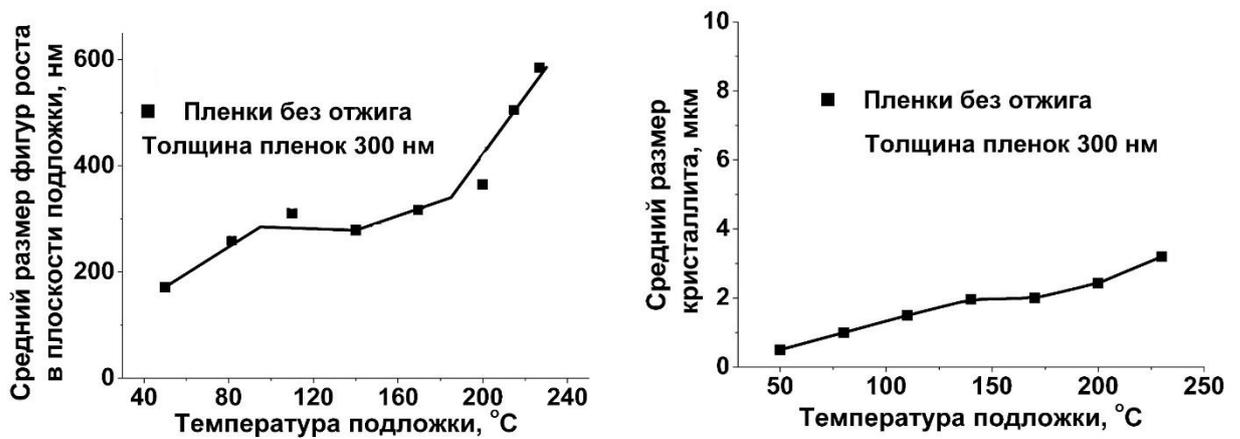


Рис. 2.21. Изменение размеров кристаллитов и фигур роста в плоскости подложки при изменении температуры подложки. Толщина всех пленок 300 нм. Скорость осаждения 5 нм/с. Отжиг пленок не проводился.

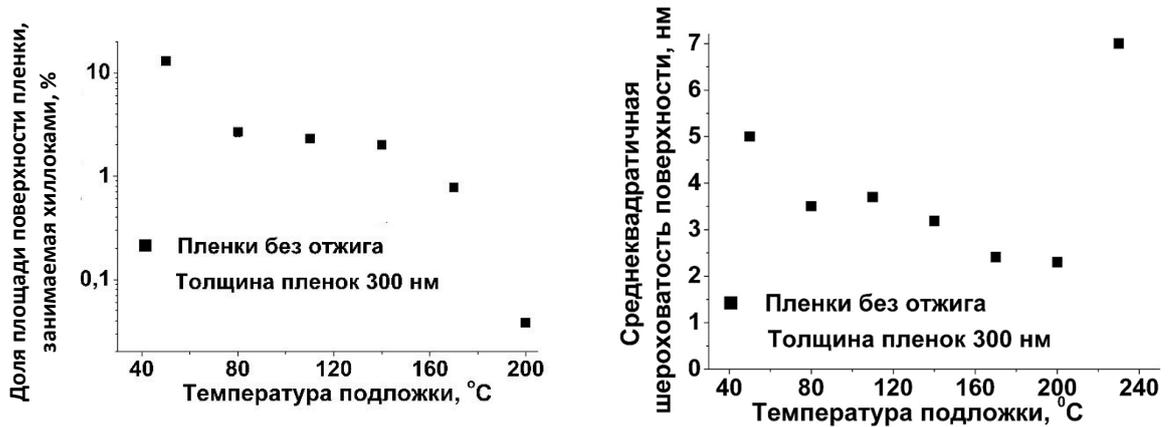


Рис 2.22. Изменение шероховатости поверхности и площади поверхности, занимаемой хиллоками, при изменении температуры подложки. Толщина всех пленок 300 нм. Скорость осаждения 5 нм/с.

Отжиг пленок не проводился.

#### 2.3.4.3 Влияние толщины пленки

В данной работе при изучении структуры пленок висмута на слюде при толщинах пленки от 2 до 20 нм и температуре подложки 110 °C методом АСМ было установлено, что сплошная пленка висмута формируется при толщине около 10 нм (рис. 2.23) [199]. Изменение количественных характеристик структуры пленки висмута при увеличении ее толщины отражено на рис. 2.24 и рис. 2.25 [199, 236].

На рисунке 2.24 показано, что при увеличении толщины пленки от 1 до 3 мкм размер кристаллитов практически не увеличивается. Детальный анализ размеров кристаллитов пленок толщиной от 15 нм до 100 нм, полученных в вакууме  $10^{-6}$  Па, показал аналогичную ситуацию в диапазоне толщин от 30 до 80 нм (рис.2.25) [237]. Образование подобных полочек на толщинной зависимости размеров кристаллитов, по-видимому, связано с накоплением внутренних напряжений в пленке в связи с формированием границ кристаллитов и снятием их при достижении определенных толщин путем формирования более крупных кристаллитов. Следует отметить, что формируемые пленки имеют небольшую шероховатость поверхности, даже в случае малых толщин. Например, для пленки 20 нм перепад высот составлял

около 2 нм. Детальная информация о шероховатости поверхности тонких пленок висмута толщиной менее 100 нм, сформированных методом термического испарения на подложке из слюды, представлена в работе [237].

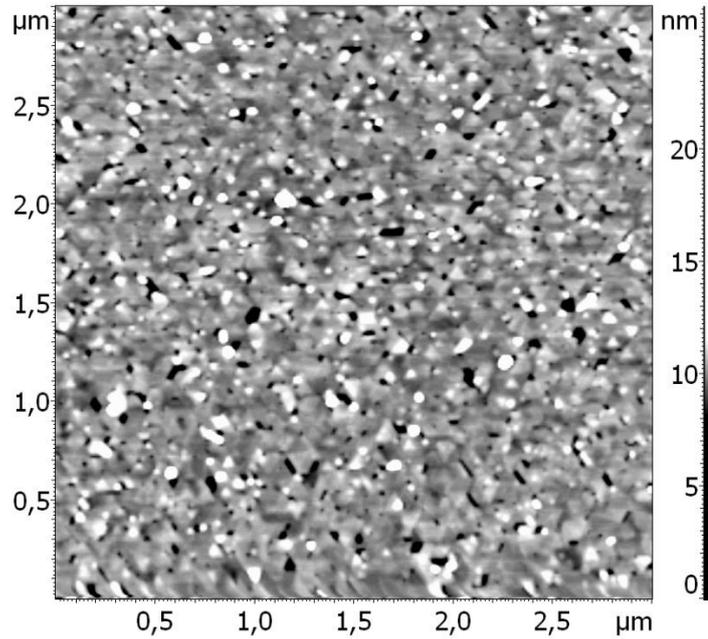


Рис. 2.23. Пленка  $\text{Bi}$ , толщина пленки 10 нм. Материал подложки: слюда. Температура подложки 110 °С. Отжиг не проводился. Черные пятна – это поры, простирающиеся на всю толщину пленки до подложки.

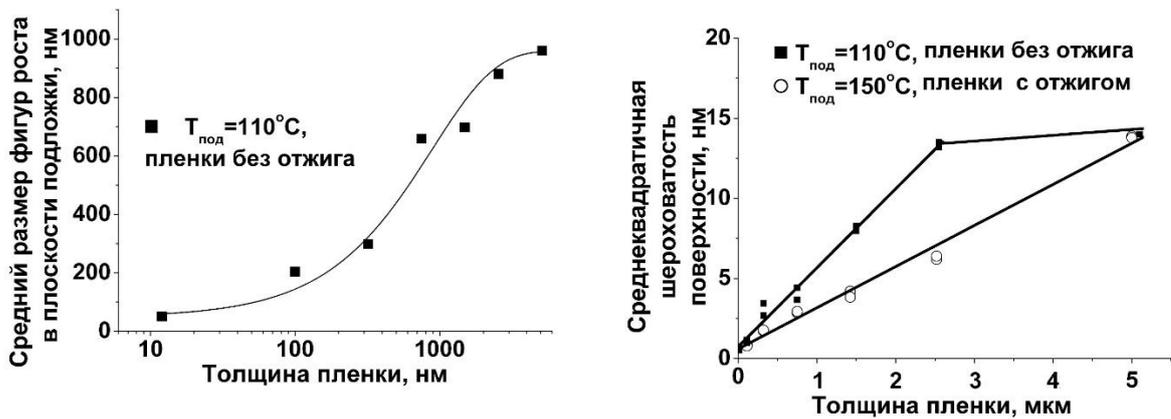


Рис. 2.24. Изменение размеров фигур роста в плоскости подложки среднеквадратичной шероховатости поверхности при изменении толщины пленки. Скорость осаждения: 5 нм/с.

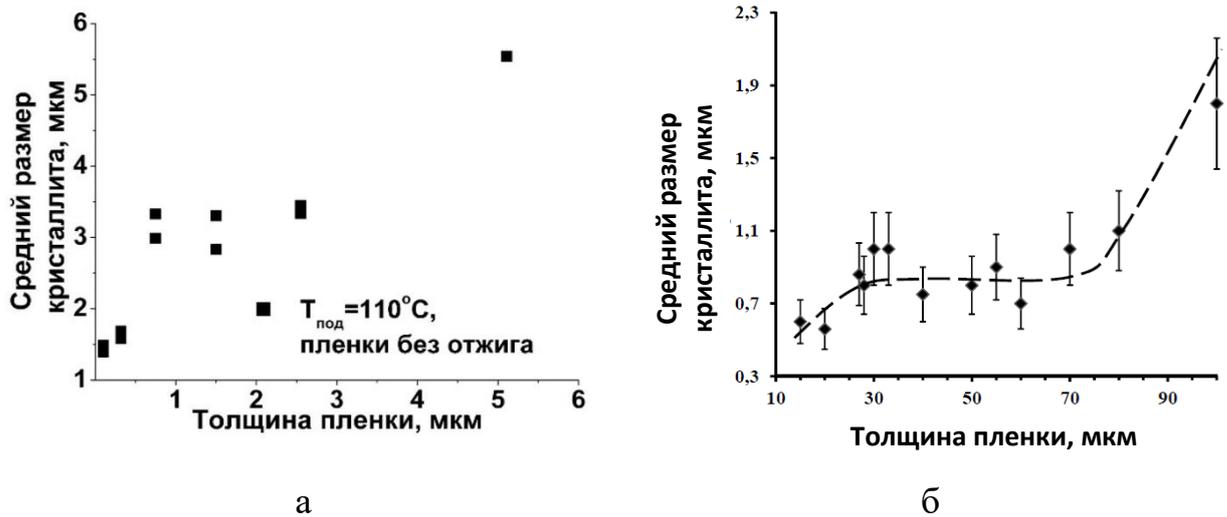


Рис. 2.25. Изменение кристаллитов в плоскости подложки при изменении толщины пленки. а – скорость осаждения: 5 нм/с, глубина вакуума  $10^{-3}$  Па, температура подложки  $110^{\circ}\text{C}$ , отжиг не проводился; б – скорость осаждения: 0,15 нм/с, глубина вакуума  $10^{-6}$  Па, температура подложки  $140^{\circ}\text{C}$ , отжиг при температуре  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа.

#### 2.3.4.4 Влияние отжига

Одним из способов улучшения структуры пленок является их отжиг. В данной работе отжиг пленок проводился в вакуумной камере, спустя 20 минут после выдержки пленки при температуре ее изготовления. Изучение влияния отжига при температуре  $240^{\circ}\text{C}$  для пленок, полученных при различной температуре подложки, проводилось на пленках толщиной 300 нм.

Процесс отжига пленок, полученных при любой температуре подложки, приводит к небольшому уменьшению шероховатости поверхности и уменьшению площади, занимаемой хиллоками (рис. 2.26 и 2.27). Небольшое увеличение размеров фигур роста при отжиге характерно для пленок, полученных при низкой температуре подложки (рис. 2.28) [199].

Температура подложки оказывает существенное влияние на эффективность отжига пленки висмута в части увеличения размеров кристаллитов (рис. 2.29) [199]. Увеличение размеров кристаллитов при отжиге наиболее значительно для пленок, полученных при температуре подложки

около 80°C. Отжиг практически не приводит к росту кристаллитов пленок, полученных при температуре подложки, большей 150°C (рис. 2.29).

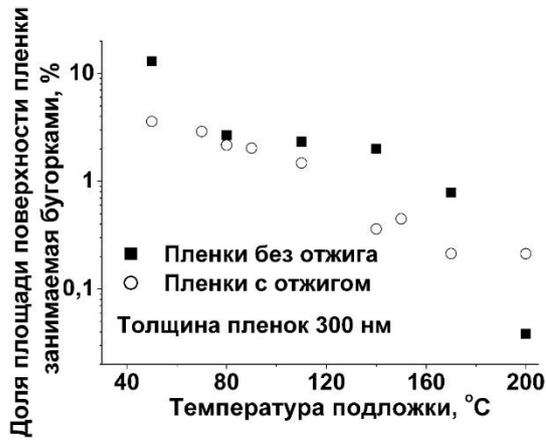


Рис. 2.26. Изменение площади поверхности, занимаемой хиллоками, при изменении температуры подложки для отожженных пленок и пленок, не подвергавшихся отжигу. Толщина пленок: 300 нм. Скорость осаждения: 5 нм/с. Отжиг проводился при температуре 240 °C в течение 30 мин.

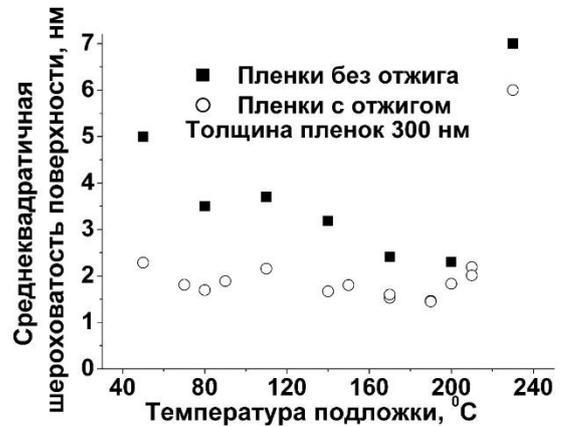


Рис. 2.27. Изменение шероховатости поверхности при изменении температуры подложки для отожженных пленок и пленок, не подвергавшихся отжигу. Толщина пленок: 300 нм. Скорость осаждения: 5 нм/с. Отжиг проводился при температуре 240 °C в течение 30 мин.

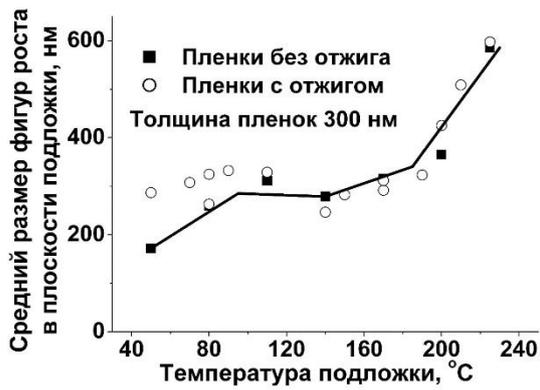


Рисунок 2.28. Изменение фигур роста и размеров кристаллитов в плоскости подложки при изменении температуры подложки для отожженных пленок и пленок, не подвергавшихся отжигу. Толщина пленок: 300 нм. Скорость осаждения: 5 нм/с. Отжиг проводился при температуре 240 °C в течение 30 мин.

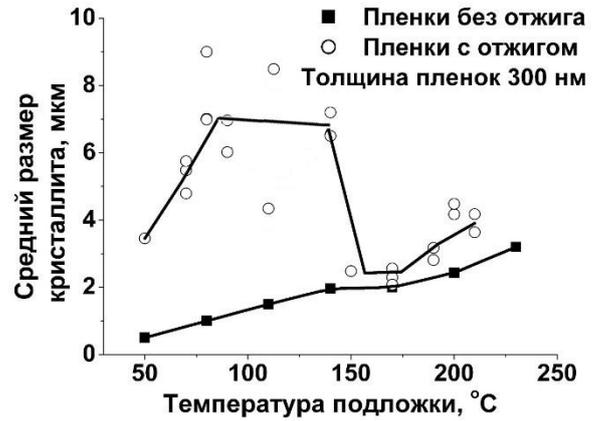


Рисунок 2.29. Изменение фигур роста и размеров кристаллитов в плоскости подложки при изменении температуры подложки для отожженных пленок и пленок, не подвергавшихся отжигу. Толщина пленок: 300 нм. Скорость осаждения: 5 нм/с. Отжиг проводился при температуре 240 °C в течение 30 мин.

Таким образом, эффективность отжига в части увеличения размеров кристаллитов для пленок, имеющих разную исходную структуру, оказывается различной. Для объяснения этого факта ниже предлагается модель процесса рекристаллизации структуры пленки при отжиге, позволяющая понять причины его различной эффективности и сформулировать рекомендации для оптимальной технологии получения качественных пленок.

В пленках висмута на слюде, в которых происходит существенный рост размеров кристаллитов при отжиге, имеет место корреляция во взаимной ориентации кристаллографических осей соседних кристаллитов. Такие пленки формируются при температуре подложки 50 – 140 °C. В случае отсутствия такой корреляции перед отжигом, при произвольной взаимной ориентации осей  $C_1$ ,  $C_2$  кристаллитов, что реализуется в пленках, полученных при

температурах подложки выше 140 °С, применяемый режим отжига не приводит к заметному изменению размеров кристаллитов [199]. Указанная закономерность хорошо проиллюстрирована на рис. 2.30. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при наличии корреляции в ориентации кристаллографических осей соседних кристаллитов процесс рекристаллизации при отжиге происходит при более низких его энергетических и временных характеристиках.

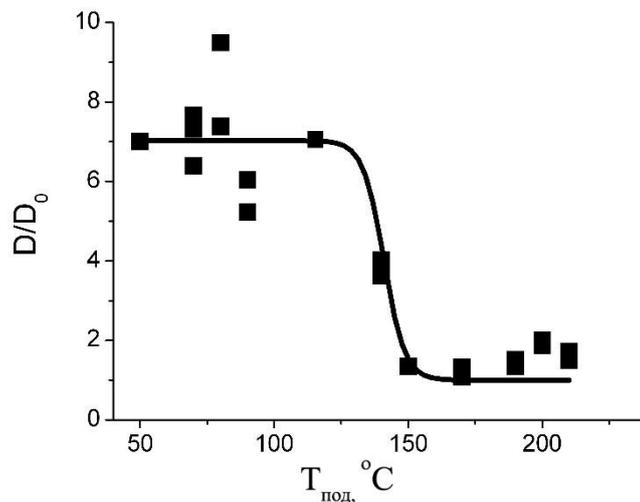


Рис. 2.30. Зависимость эффективности отжига от температуры подложки ( $T_{под}$ ) пленок висмута на слюде.  $D_0$  – размер кристаллитов до отжига,  $D$  – размер кристаллитов после отжига.

Решетку кристалла типа висмута можно представить в виде двух гранецентрированных подрешеток, вытянутых вдоль одной из пространственных диагоналей и сдвинутых относительно друг друга в направлении этой диагонали на расстояние, меньшее четверти пространственной диагонали одной из подрешеток [3].

Вследствие этого кристалл имеет структуру в виде двойных слоев, перпендикулярных оси  $C_3$ , с более сильными связями внутри слоя по сравнению со связями между атомами в соседних слоях. У каждого атома решетки есть три ближайших и три более удаленных соседних атома. Кроме того, углы валентных связей отличаются от 90°. Из-за этого в элементарной

ячейке висмута, которая имеет форму ромбоэдра и содержит два атома, один из атомов находится внутри ячейки и смещен относительно центра. Этот атом располагается на расстоянии, меньшем половины диагонали ромбоэдра. При осаждении пленки висмута на слюду при температуре подложки меньше  $140^{\circ}\text{C}$  вся пленка состоит из 2-х типов кристаллитов, различающихся противоположной ориентацией осей  $C_1$ , и  $C_3$ . Переход одного кристаллита к другому осуществляется поворотом кристаллита вокруг оси  $C_2$ . Положение атома внутри ромбоэдра различается тем, что при одной ориентации кристаллографических осей он находится на расстоянии  $0,038$  нм ниже центра ромбоэдра, а при противоположной ориентации – на расстоянии  $0,038$  нм выше центра ромбоэдра. При переходе через границу таких кристаллитов атомные плоскости с межслоевыми расстояниями переходят в двойные слои, и наоборот, двойные слои переходят в плоскости с межслоевыми расстояниями, как это показано на рис. 2.31. Это соответствует смещению четных на рис. 2.31 рядов атомов относительно их положений в монокристаллической структуре, примерно на  $0,076$  нм. При отжиге происходит перекристаллизация, при которой оба изображенные на рис. 2.31 кристаллита приобретают одинаковую структуру, что приводит к исчезновению границ и увеличению размеров кристаллитов [228].

При данном механизме отжига смещение атомов происходит на малые доли межатомного расстояния. Вследствие этого указанный механизм характеризуется малой энергией активации и происходит за относительно короткий промежуток времени, так как для его осуществления не требуется диффузионных процессов.

Резкое уменьшение эффективности отжига для пленок, исходная структура которых имеет кристаллиты случайной ориентации, обусловлено невозможностью рекристаллизации по механизму, описанному выше.

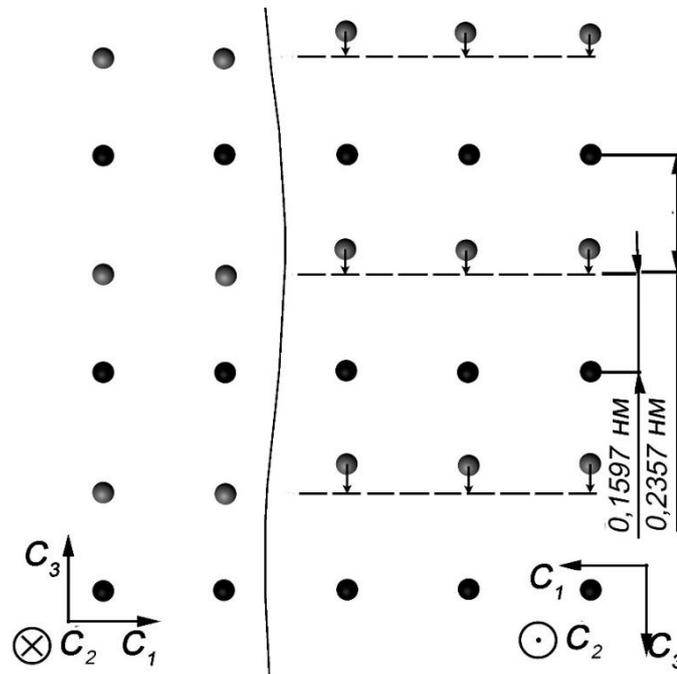


Рис. 2.31. Двойные слои висмута. Кристаллиты 2-х ориентаций. Стрелками указано смещение атомов при отжиге пленки.

Для более детального исследования механизма рекристаллизации при отжиге пленок висмута в данной работе было проведено изучение влияния температуры отжига ( $T_{отж}$ ) в интервале 110 - 270 °С на средний размер кристаллитов. Время отжига для всех этих пленок составляло 30 мин. В качестве исходных использовались пленки, полученные при температуре подложки 110 °С, толщиной 100 нм, выращенные со скоростью 5 нм/с. Пленки получены в вакууме  $10^{-3}$  Па.

В случае если увеличение размера кристаллита происходит за счет перемещения его границы, процесс можно описать уравнением [238, 239]:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D}, \quad (2.5)$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от температуры  $T_{отж}$  следующим образом:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_{отж}}\right), \quad (2.6)$$

здесь  $k_0$  не зависит от  $T_{отж}$ ,  $Q$  – энергия активации процесса,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T_{отж}$  – абсолютная температура отжига.

Решение уравнения (2.4) с учетом (2.5) для заданного интервала времени отжига  $\Delta t$  дает зависимость размера кристаллита от температуры отжига  $T_{отж}$ :

$$D(T) = \sqrt{D_0^2 + A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT_{отж}}\right)}, \quad (2.7)$$

где  $D_0$  – средний размер кристаллита пленки до отжига,  $A$  – коэффициент, зависящий от интервала времени отжига  $\Delta t$ . В случае фиксированного  $\Delta t$   $A$  является константой.

Используя выражение 2.7, можно получить уравнение:

$$\ln(D^2 - D_0^2) = \ln A - \frac{Q}{RT_{отж}}. \quad (2.8)$$

Исходя из выражения 2.8 можно сделать вывод, что зависимость размеров кристаллитов от температуры отжига, при фиксированном времени отжига, линеаризуется в координатах  $\ln(D^2 - D_0^2)$  от  $\frac{1}{T_{отж}}$ .

Полученное уравнение может быть использовано для экспериментального определения энергии активации  $Q$  процесса отжига. На рис. 2.32 представлен график зависимости размера кристаллитов от температуры отжига. Время отжига во всех экспериментах составляло 30 мин. Из графика, представленного на рис. 2.32, видно, что с увеличением температуры отжига до температуры плавления пленки размеры кристаллитов экспоненциально растут.

На рисунке 2.33 представлена зависимость в соответствии с выражением 2.8. Полученное значение энергии активации отжига составляло  $Q = 109 \pm 27$  кДж/моль. Изготовить одноблочные монокристаллические пленки не удается, по-видимому, из-за наличия дислокаций и других дефектов, препятствующих описанному механизму рекристаллизации.

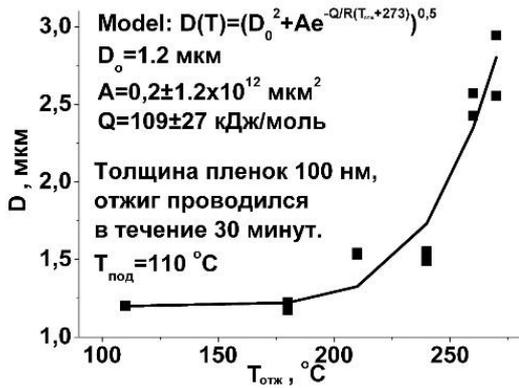


Рис. 2.32. Зависимость среднего размера кристаллитов от температуры отжига. Скорость осаждения всех пленок составляла: 5 нм/с.

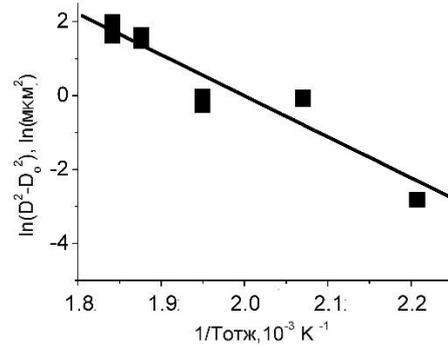


Рис. 2.33. Зависимость, представленная на рис.2.32, в линеаризованных координатах в соответствии с выражением 2.8

В случае отжига пленок висмута со случайной ориентацией осей  $C_1$ ,  $C_2$  соседних кристаллитов увеличение размеров кристаллитов требует осуществления рекристаллизации со сменой направления осей  $C_1$ ,  $C_2$  и перестройки в кристалле висмута наиболее сильных связей, энергию которых можно оценить, исходя из данных о теплоте парообразования. Теплота парообразования висмута составляет 180 кДж/моль [240]. Энергия связи в висмуте имеет несколько большее значение и составляет 207,5 кДж/моль [241]. Заметно меньшее значение энергии активации отжига, определенное в данной работе, подтверждает приведенные выше выводы: процесс рекристаллизации пленок висмута в процессе их отжига характеризуется малым смещением атомов и вследствие этого малой величиной энергии активации и длительности процесса.

Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе отжига пленок висмута в вакууме происходит рекристаллизация с ростом размеров кристаллитов одной из противоположных ориентаций за счет уменьшения числа и размеров кристаллитов противоположной ориентации, что обеспечивает уменьшение дефектности структуры. Высокая эффективность отжига для пленок висмута, имеющих в исходной структуре кристаллиты

только 2-х типов, различающихся противоположной ориентацией осей  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , подтверждена также методом дифракции отраженных электронов в растровом электронном микроскопе [242].

С целью изучения возможных различных механизмов рекристаллизации при отжиге пленок висмута интересно было рассмотреть отжиг плёнок с небольшими размерами кристаллитов и слабой текстурой [243]. Такие пленки получаются при использовании в качестве подложки стекла. В случае аморфных подложек пленки висмута, полученные термическим напылением, не обладают текстурой, в которой все кристаллиты ориентированы осью  $C_3$  перпендикулярно плоскости подложки.

Изучение влияния времени отжига на размеры кристаллитов пленок висмута на стекле производилось при температуре отжига  $270\text{ }^\circ\text{C}$ , близкой к температуре плавления висмута. Толщина пленок составляла  $300\text{ нм}$ . Все пленки получены при температуре подложки  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученная зависимость размеров кристаллитов от времени отжига представлена на рис. 2.34. Из графика видно, что увеличение времени отжига более 50 минут не приводит к увеличению размеров кристаллитов.

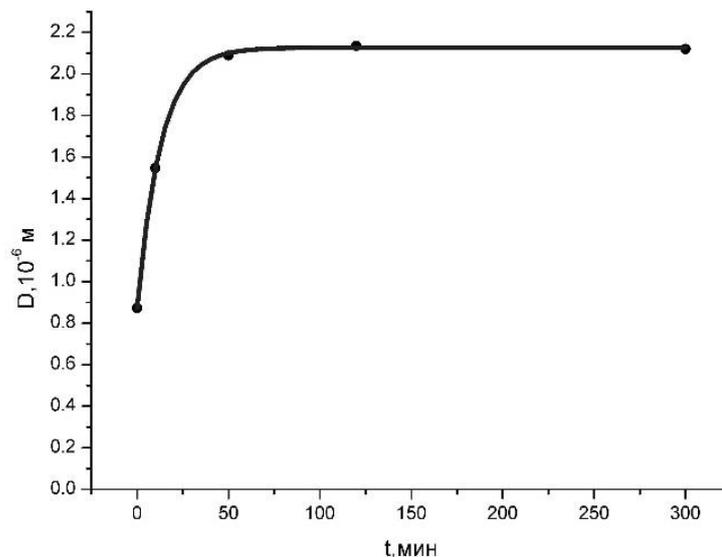


Рис. 2.34. Зависимость размеров кристаллитов от времени отжига пленок висмута на стекле. Температура отжига  $270\text{ }^\circ\text{C}$ .

Далее при времени отжига  $t=50$  минут были определены размеры кристаллитов пленок, полученных при различной температуре отжига. Толщина пленок также составляла 300 нм. Результаты проведенного исследования представлены на рис 3.35. Из графика видно увеличение размеров кристаллитов при приближении температуры отжига к температуре плавления висмута. На основании полученных результатов построена зависимость  $\ln(D^2 - D_0^2)$  от  $\frac{1}{T_{\text{отж}}}$  (рис. 3.36), исходя из которой определена энергия активации отжига  $Q=50\pm 15$  кДж/моль. Полученная величина энергии активации хорошо согласуется с аналогичными результатами, полученными в работе [239].

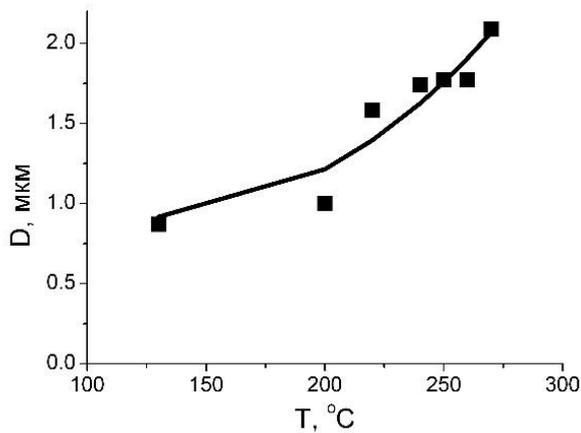


Рис. 2.35. Зависимость размеров кристаллитов от температуры отжига пленок висмута на стекле. Время отжига 50 мин.

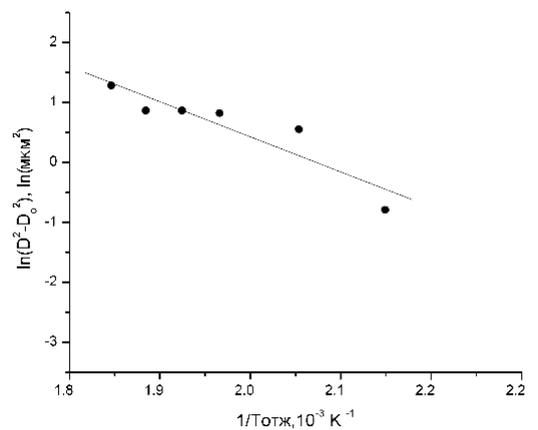


Рис. 2.36. Зависимость  $\ln(D^2 - D_0^2)$  от  $\frac{1}{T_{\text{отж}}}$  для пленок висмута на стекле.

Полученное меньшее значение энергии активации отжига в случае пленок висмута, сформированных на стекле, по отношению к пленкам висмута, сформированным на слюде, вероятно обусловлено рекристаллизацией двойниковых прослоек при отжиге пленок висмута на

стекле, формирование которых невозможно в случае параллельной ориентации оси  $C_3$  в соседних кристаллитах.

Следует отметить, что отжиг пленок многокомпонентных составов может иметь свои особенности по отношению к чистым элементам.

В работе [244] было выполнено исследование воздействия температуры отжига в определенном интервале температур на структуру пленок, состоящих из твердого раствора  $Bi_{92}Sb_8$ . Исследование показало, что для получения пленок с большими размерами блоков методом термического испарения в вакууме необходимо проводить отжиг при температуре, превышающей температуру солидуса раствора. Оказалось, что такие пленки обладают минимальным удельным сопротивлением, наибольшим относительным магнетосопротивлением и наибольшей подвижностью носителей заряда. Однако, если температура отжига приближается к температуре ликвидуса, вероятность образования дендритной структуры в пленке и обогащения участков пленки сурьмой возрастает. Это приводит к увеличению концентрации носителей заряда и уменьшению удельного сопротивления, но при этом уменьшается относительное магнетосопротивление и подвижность носителей заряда.

## 2.4 Выводы к Главе 2

1. Атомно-силовая микроскопия в сочетании с избирательным химическим травлением и декорированием позволяет выявлять границы кристаллитов пленок висмута.

2. Атомно-силовая микроскопия в сочетании с избирательным химическим травлением позволяет определять толщину блочных пленок висмута.

3. Методом термического испарения в вакууме на подложке из слюды (мусковит) возможно получение пленок висмута с хорошей кристаллической структурой: ось  $C_3$  всех кристаллитов параллельна, и их размеры более чем на порядок превышают толщину пленки.

4. Методом зонной перекристаллизации под защитным покрытием возможно получение монокристаллических пленок толщиной больше 200 нм.

5. Структура поверхности и объемная структура пленок висмута существенно зависят от режимов их изготовления. Эта зависимость оказывается различной для пленок различной толщины.

6. Изменение одних и тех же параметров технологического режима получения пленок висмута методом термического испарения по-разному влияет на различные структурные характеристики. Так, например, уменьшение скорости осаждения пленки приводит к увеличению размеров блоков и фигур роста, но при этом увеличивается площадь поверхности пленки, занимаемой хиллоками. В случае неотожженных пленок увеличение температуры подложки приводит к уменьшению концентрации хиллоков, увеличению размеров блоков и фигур роста. Однако для пленок, полученных при различной температуре подложки, эффективность отжига в увеличении размеров блоков различна. Наибольшие размеры кристаллитов после отжига получаются при температуре подложки около 80 °С, при этом пленка содержит большое количество хиллоков. Следует отметить возможность разного влияния различных структурных элементов на кинетические коэффициенты пленки.

7. На основании разработанной модели процесса рекристаллизации при отжиге пленок висмута можно сформулировать рекомендацию: для выращивания крупноблочных пленок висмута на ориентирующей подложке в сочетании с отжигом оптимальным является использование пленок с исходной структурой, имеющей кристаллиты только с двумя противоположными ориентациями кристаллографических осей.

8. Применяемые методы исследования структуры поверхности обеспечивают возможность оптимизации процесса изготовления пленок с наиболее совершенной структурой.

9. Проведенные комплексные исследования влияния параметров режима получения тонких пленок висмута методом термического испарения в

вакууме, а также разработанная модель процесса рекристаллизации при отжиге позволяют рекомендовать следующие условия получения пленок висмута (111), содержащих наименьшую концентрацию границ кристаллитов и хиллоков: использование подложки из слюды (мусковит), температура подложки в процессе получения пленки около  $140^{\circ}\text{C}$ , отжиг при температуре около  $240^{\circ}\text{C}$  в течение не менее 30 минут.

### **Глава 3. «Явления переноса в пленках висмута и сплавах висмут-сурьма»**

Изменение физических характеристик вещества в пленочном состоянии происходит из-за нескольких основных причин. Одна из таких причин - различные структурные характеристики тонких пленок. В зависимости от условий конденсации, структура образующихся пленок может меняться от неупорядоченного мелкодисперсного состояния до структуры монокристаллического слоя (эпитаксиальные пленки). Другая причина, которая отличает физические свойства тонких пленок от массивных кристаллов, – это влияние малой толщины пленки по сравнению с различными параметрами, которые определяют эти свойства. Это приводит к появлению размерных эффектов.

В данной главе представлены результаты исследования гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок висмута. Диапазон исследованных толщин пленок составлял от 10 нм до 1,2 мкм. Исследованы пленки как с блочной структурой, так и с монокристаллической структурой. Средний размеры кристаллитов в блочных пленках варьировался от размеров порядка толщины пленок, до размеров превышающих толщину более чем на порядок. Отдельные результаты приведены для электрических свойств пленок висмута, легированного теллуrom и пленок твердого раствора висмут-сурьма, которые являются важными для данного диссертационного исследования.

#### **3.1. Описание используемых методов исследования явлений переноса в пленках висмута и сплавах висмут-сурьма**

При исследовании явлений переноса в тонких пленках измерялись зависимости удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла от температуры и магнитного поля. Также измерялся коэффициент термоэдс и его зависимость от температуры образца.

Для проведения исследований использовались 2 установки:

– автоматизированная установка для измерений гальваномагнитных и термоэлектрических свойств в пленках полуметаллов, позволяющая проводить измерения в диапазоне температур 77-320К и магнитного поля до 0,65 Тл.

– автоматизированная установка для измерений гальваномагнитных свойств на базе криомагнитной безжидкостной системы с индукцией 8 Тл Cryo-Free 404 российской фирмы РТИ, позволяющая проводить измерения в диапазоне температур 5-300К и магнитного поля до 8 Тл .

Система измерения гальваномагнитных свойств 2-х установок устроена аналогичным образом, с отличием в организации задания температуры образца и максимальным значением магнитного поля. В первой установке образец с нагревателем находится в вакуумной капсуле, помещенной в жидкий азот. Вторая установка сделана на базе криомагнитной безжидкостной системы замкнутого цикла Cryo-Free 404. Исследуемые образцы помещались на специально конструируемых вставках в рабочую область магнита. Магнитное поле с максимальным значением 8Тл создавалось с помощью соленоида, изготовленного из сверхпроводника на основе ниобий-титана. Однородность магнитного поля в центре соленоида в сфере, диаметром 1 см, не хуже  $3 \cdot 10^{-3}$ . Охлаждение сверхпроводящего магнита и образца осуществлялось посредством работы криорефрижератора. Образец находится в тепловом контакте с нагревателем, что позволяет регулировать температуру образца в диапазоне 5-300К.

В обеих установках организован идентичный принцип измерения свойств тонких пленок, поэтому рассмотрим его на примере 1-й установки. Блок - схема установки приведена на рис.3.1. Для измерения исследуемых сигналов использовался вольтметр с системой сбора данных и коммутации Agilent 34970А.

Работа установки построена по точечному принципу: измерения проводятся при постоянной температуре, постоянном магнитном поле, постоянном градиенте температур.

Для исключения сигналов термоэдс, Нернста – Эттингсгаузена и погрешности, связанной с неэквипотенциальностью контактных площадок, измерения проводились в двух направлениях тока и двух направлениях магнитного поля.

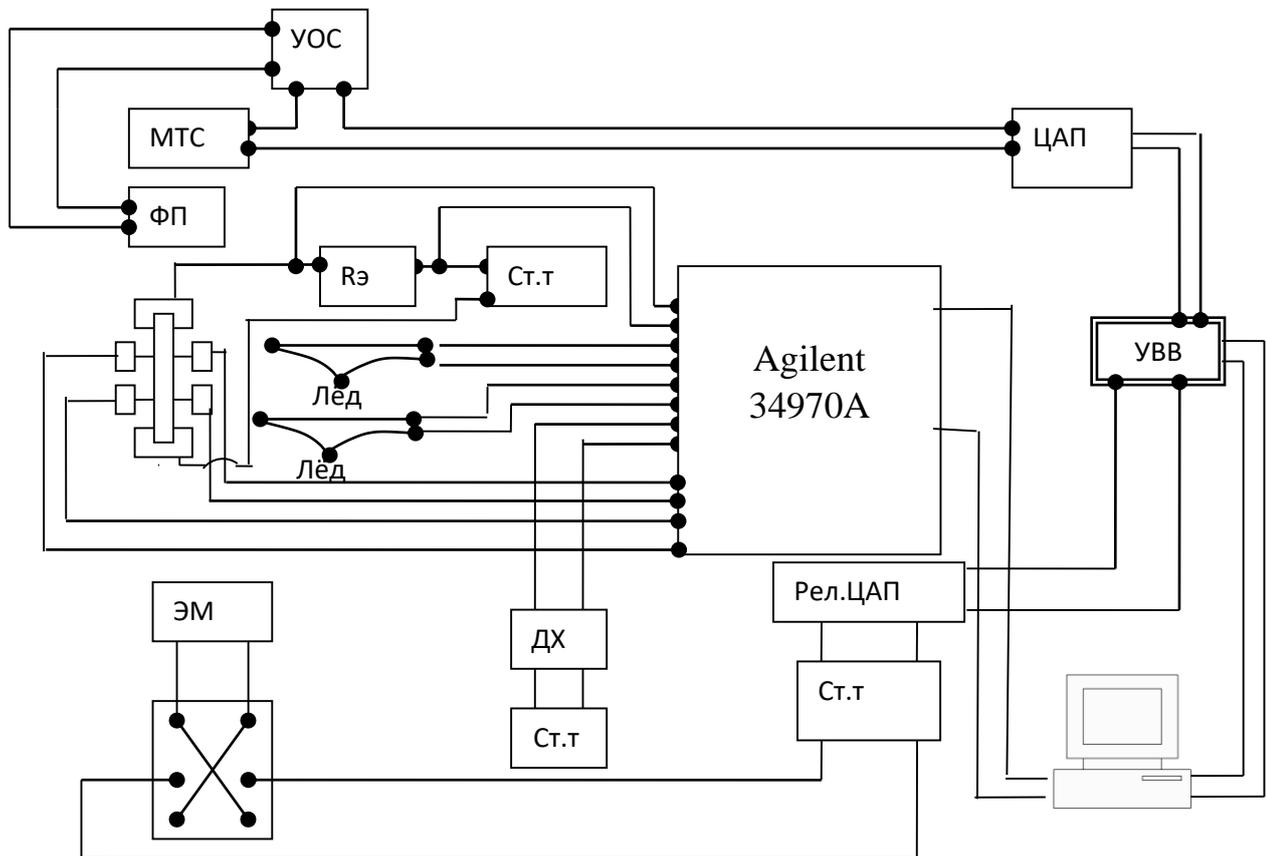


Рис.3.1 Блок- схема измерительной установки

ЭМ- электромагнит

Ст.т- стабилизатор тока

ДХ- датчик Холла

ФП- фоновая печь (константановый провод)

МТС- медный термометр сопротивлений (медный провод)

Rэ- эталонное сопротивление (1 или 10 Ом)

ЦАП- цифровой- аналоговый преобразователь

УОС – усилитель обратной связи

Рел. ЦАП- релейный цифровой- аналоговый преобразователь

УВВ- устройство ввода- вывода

Система задания и стабилизации температуры образца включает в себя цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП), управляемый ЭВМ, медный термометр сопротивления (МТС), нагревательный элемент, намотанный на МТС, усилитель обратной связи, стабилизатор тока МТС. Использование медного термометра сопротивления в системе электронного управления мощностью печки обусловлено возможностью лучшего согласования со схемой управления нагревателем по причине более высокого полезного сигнала по сравнению с сигналом медь-константановой термопары. Расположение нагревательного элемента поверх медного термометра сопротивления обеспечивает уменьшение постоянной времени реакции системы управления на изменение температуры. Усилитель обратной связи управляет током нагревательного элемента, поддерживает равенство напряжений на МТС и ЦАП. Таким образом, изменяя напряжение, выдаваемое ЦАП, можно управлять температурой образца. Система обеспечивает стабилизацию температуры не хуже 0,5 К.

Система задания и стабилизации тока обмотки электромагнита построена аналогично системе задания и стабилизации температуры. Усилитель обратной связи сравнивает сигнал с задающего цифро-аналогового преобразователя и эталонного сопротивления, включенного последовательно с электромагнитом. При неравенстве этих сигналов происходит увеличение или уменьшение тока обмотки электромагнита. В системе задания и стабилизации тока обмотки электромагнита использован релейный цифро-аналоговый преобразователь на 10 значений аналоговых сигналов. Таким образом, может быть задано 10 значений магнитного поля.

Система стабилизации и коммутации тока образца состоит из стабилизированного источника постоянного тока с хорошей развязкой от сети, как по постоянному, так и по переменному току, стабилизатора тока образца, коммутатора тока образца.

Измерение магнитного поля осуществляется датчиком Холла ПХЭ 602817Б. Ток датчика Холла стабилизирован. Погрешность измерения магнитного поля 2%.

Измерение температуры образца осуществляется с использованием термопар из меди и константана, которые были откалиброваны по реперным точкам. Измерительная система позволяла проводить измерения зависимости удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс при семи значениях магнитного поля в температурном диапазоне от 77 до 300 К для четырнадцати значений температур.

На рисунке 3.2 представлена схема держателя образца для измерения электрических и гальваномагнитных коэффициентов. Для измерений свойств плёнок на них наносились контактные площадки из меди или манганина методом термического испарения в высоком вакууме. Напыление контактных площадок проводилось в отдельной вакуумной установке, которая не использовалась для получения плёнок висмута. Маски, через которые проводилось напыление плёнки и контактных площадок, изготавливались с помощью лазерной резки с точностью задания геометрических размеров плёнки не хуже 1 %. На рисунке 3.2 также приведена схема геометрии тонкопленочного образца с контактами. Контакт подводящих проводов и контактных площадок осуществлялся с помощью пайки.

Основная часть держателя состоит из медной болванки, в центре которой было изготовлено углубление, служившее местом для крепежа пленки. С одной стороны пленки размещалась фоновая печка. Печь представляет собой бифилярно намотанную константановую проволоку.

Температура образца измерялась двумя медь-константановыми термопарами, вмонтированными по краям медной болванки, на которой находилась пленка. Точность измерения температуры порядка 1 К.

Медная болванка, с укрепленной на ней пленкой и фоновой печью, крепилась к несущей трубке, изготовленной из нержавеющей стали. По полости трубки проходили подводящие провода.

Для поддержания постоянства температуры, пленка помещалась под медный экран, который накручивался на медную болванку. Вся эта конструкция помещалась под колпак из нержавеющей стали и запаивалась сплавом Розе. Этот колпак играл роль вакуумной колбы, так как из рабочей области держателя откачивался воздух. Рабочий вакуум в процессе измерения был около 5 Па.

Важной частью для измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла тонкопленочных образцов является определение их толщины. Толщина пленок задавалась либо по массе загрузке напыляемого материала, либо с использованием кварцевого измерителя толщины напыляемых пленок. Далее толщина каждого образца толщиной больше 200 нм контролировалась на интерферометре Линника. Толщина более тонких пленок контролировалась методом атомно-силовой микроскопии по методике, описанной в параграфе 2.3.3. диссертации.

Погрешность в установке плоскости образца перпендикулярно магнитному полю не превышала двух градусов. Ошибки в измерении гальваномагнитных свойств тонких пленок связаны в основном с определением их геометрических размеров. Наибольшая ошибка допускается при измерении толщины. Она составляет, около 10%. Другие геометрические размеры определяются с точностью не хуже 1%. Ошибка измерения индукции магнитного поля составляет 2 %. Суммарные ошибки измерения электрических величин менее 1%.

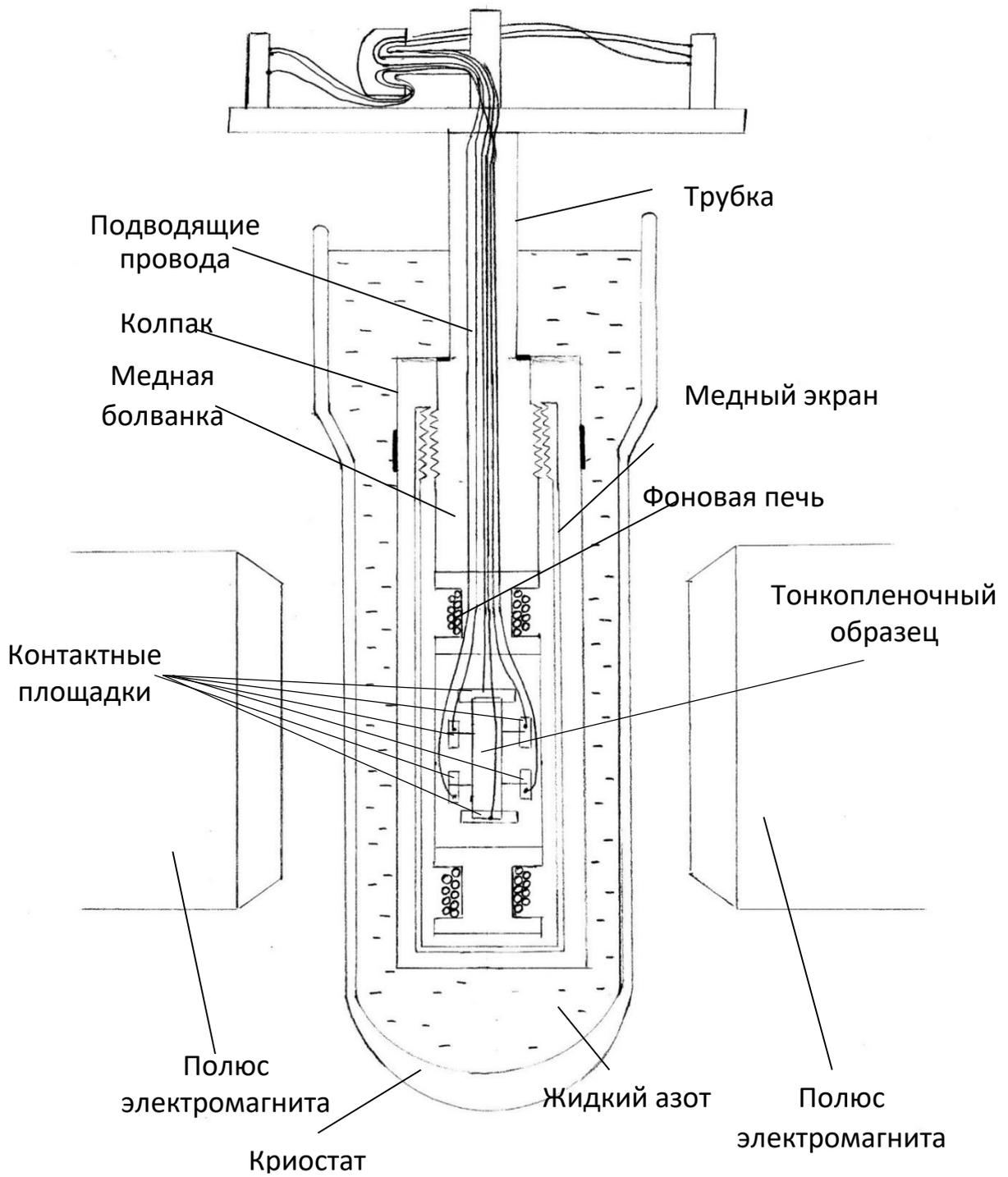


Рис.3.2. Схема держателя для измерения электрических и гальваномагнитных коэффициентов пленок.

В итоге погрешности измерений составляли: для удельного сопротивления 12%, для относительного магнетосопротивления 4%, для коэффициента Холла 14%.

Особо стоит остановиться на используемой в работе методике измерения термоэдс [245 – 247].

Исследования термоэдс систем пониженной размерности представляет собой сложную задачу, поскольку необходимо создать и точно измерить разность температур между «холодным» и «горячим» контактами для достаточно миниатюрных объектов. Сложность этих исследований значительно возрастает при исследовании тонких пленок на тонких подложках (5–40 мкм) в широком интервале температур. Классическим методом создания контролируемого градиента температуры вдоль пленки является размещение ее на достаточно толстой металлической пластине, вдоль которой создан и измеряется градиент температуры. Для улучшения теплового контакта подложки с пленкой и пластины используется жидкая смазка. Однако этот метод дает удовлетворительные результаты только в области температур, в которой сохраняется пластичность теплопроводящей смазки. При проведении измерений термоэдс при температуре меньше 200 К, особенно пленок узкозонных полупроводников и полуметаллов, могут быть получены существенно искаженные результаты. Как известно, на свойства этих материалов сильное влияние оказывают механическая деформация [248–254]. Затвердевшая смазка жестко связывает подложку с пленкой и «градиентную» пластину, что вследствие различных коэффициентов термического расширения (КТР) используемых материалов приводит к возникновению деформации в этой системе, а значит и в пленке, что приводит к искажению экспериментальных результатов.

Суть используемого в данной работе метода заключается в создании дополнительной пленочной структуры с обратной стороны подложки по отношению к пленке. Эта структура содержит медный термометр сопротивления с возможностью четырех зондового метода измерения

сопротивления и пленочный нагреватель (рис. 3.3). Термометр сопротивления располагается точно под горячими контактами к пленке. Пленочный нагреватель располагается рядом с термометром сопротивления. Учитывая малую толщину подложки, температура термометра сопротивления и пленки в области контакта равны между собой.

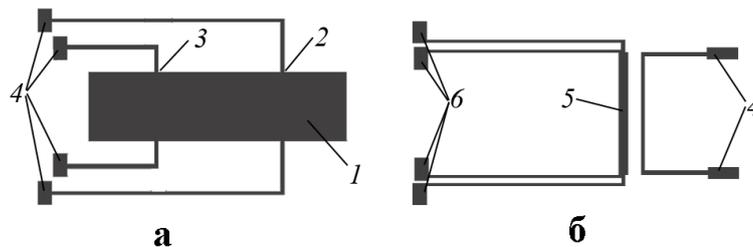


Рис. 3.3 Топология образца.

а – лицевая сторона: 1 – исследуемая пленка; 2 – «горячий» контакт; 3 – «холодный» контакт; 4 – подводящие контакты для измерения термоэдс.

б – Обратная сторона: 4 – пленочный нагреватель; 5 – термосопротивление; 6 – подводящие контакты к термосопротивлению для 4-зондового измерения.

В качестве материала для пленочного термометра сопротивления выбрана медь, поскольку данный материал в широком интервале температур имеет температурную зависимость сопротивления близкую к линейной. Подводящие контакты и пленочный нагреватель выполнены из манганина, который имеет низкое значение термоэдс в паре с медью и малый температурный коэффициент сопротивления. Дополнительная тонкопленочная структура изготавливается методом термического испарения в вакууме.

Плоская поверхность держателя, на которую монтируется пленка, имеет уступ высотой 0,5–1 мм. Пленка монтируется на этой поверхности так, что над уступом находится только «горячий» контакт пленки, термометр сопротивления и нагреватель. Крепление подложки с пленкой к держателю

осуществляется либо слабым механическим прижимом в области контактных площадок, либо маленькой каплей клея так же в области контактов. Процесс измерения температурной зависимости термоэдс при реализации предлагаемого метода осуществляется по алгоритму, представленному ниже.

1. Пленочный нагреватель выключен.
2. Температура держателя стабилизируется в соответствии с исследуемой температурной точкой.
3. Измеряется ток и падение напряжения на термометре сопротивления.
4. Измеряется значение термоэдс исследуемой пленки при выключенном нагревателе.
5. Включается пленочный нагреватель и выдерживается пауза для достижения стационарного состояния (~5 с).
6. Измеряется ток и падение напряжения на термометре сопротивления.
7. Измеряется значение термоэдс исследуемой пленки при включенном нагревателе.
8. Пленочный нагреватель выключен.
9. Температура держателя стабилизируется в соответствии со следующей температурной точкой. Далее алгоритм повторяется.

Используя значения температуры держателя в температурных точках и значения сопротивления термометра сопротивления (ТС) в этих точках, строится зависимость сопротивления ТС от температуры (рис. 3.4). Аппроксимируя ее прямой, рассчитывается температурный коэффициент сопротивления ТС.

Далее в каждой температурной точке находится разность сопротивлений ТС при включенном и выключенном нагревателе и, используя температурный коэффициент ТС, рассчитывается разность температур, возникающая при включении нагревателя (рис. 3.4). Относительная погрешность измеренной разности температур составляла не более 5%. Далее рассчитывается разность термоэдс пленочного образца при включенном и выключенном нагревателе и, используя значение разности температур, определяется значение дифференциальной термоэдс. Погрешность измерения термоэдс на подложках из слюды и пленки полиимида, толщиной 5-40 мкм при разности температур на образце 5-8 К составляла порядка 5 %.

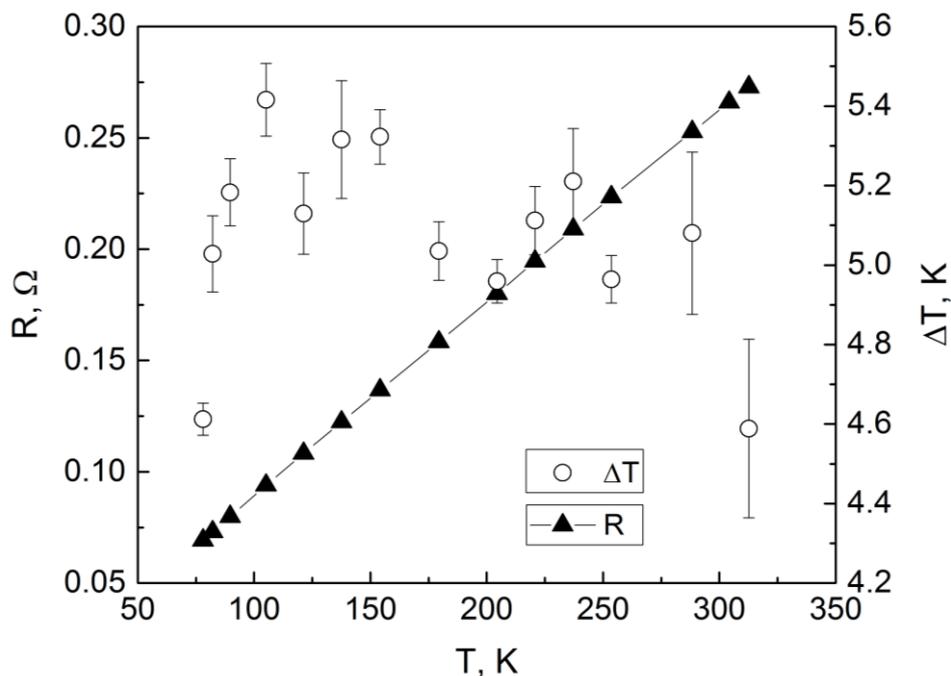


Рис. 3.4: Температурная зависимость сопротивления ( $R$ ) пленочного медного ТС и разность температур ( $\Delta T$ ) вдоль образца при неизменном токе пленочного нагревателя в процессе исследования температурной зависимости термоэдс.

### 3.2. Влияние дефектов структуры на гальваномагнитные и термоэлектрические свойства пленок висмута

Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства в тонких пленках в значительной степени определяются структурой пленки — кристаллографической ориентацией осей блоков относительно подложки и степенью совершенства структуры (размерами блоков, их взаимной ориентацией, количеством точечных дефектов).

Для определения вклада различных элементов структуры в рассеяние носителей заряда в пленках висмута в работе [255] были измерены удельное сопротивление  $\rho$ , магнетосопротивление  $\Delta\rho/\rho$  и коэффициент Холла  $R$  в интервале магнитных полей от 0 до 0,6 Тл на пленках висмута толщиной 300 нм (полученных при температуре подложки от 80 до 170 °С). Скорость

осаждения всех пленок составляла 5 нм/с. Отжиг проводился при температуре 240 °С в течение 30 минут.

Для исследования гальваномагнитных свойств выбирались пленки, имеющие различную структуру. Акцент делался в первую очередь на исследование зависимости подвижности носителей заряда от размеров кристаллитов. Для разделения вкладов в рассеяние носителей заряда границ кристаллитов и поверхности пленки была изготовлена (методом зонной перекристаллизации под покрытием) монокристаллическая пленка такой же толщины, что и блочные пленки.

На графиках рисунков 3.5–3.7 представлены зависимости магнетосопротивления, сопротивления, и коэффициента Холла от температуры для пленок, имеющих различные размеры кристаллитов. Критерием совершенства пленки может служить магнетосопротивление.

Из рис. 3.5 видно, что при низких температурах наибольшее магнетосопротивление имеет пленка с малой концентрацией хиллоков и достаточно большими размерами кристаллитов. Однако, эта зависимость магнетосопротивления от размеров кристаллитов ( $D$ ) не является монотонной, в частности, для пленки с размерами кристаллитов  $D = 8$  мкм магнетосопротивление меньше, чем у пленки с  $D = 6,5$  мкм (рис 3.5).

Этот факт указывает на вклад в рассеяние носителей заряда не только границ кристаллитов, но и хиллоков. В связи с этим в качестве критерия совершенства структуры, использовалась величина  $G$ , учитывающая размер и кристаллитов, и концентрацию хиллоков в пленке висмута.

Величина  $G$  рассчитывалась из предположения независимости разных вкладов в рассеяние носителей заряда. Тогда в соответствии с правилом Маттиссена:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{D} + \frac{1}{l}, \quad (3.1)$$

где  $D$  — средний размер кристаллита,  $l$  — среднее расстояние между границами хиллоков. Зависимость  $G$  от температуры подложки приведена на рис. 3.8.

Результаты измерения сопротивления показывают, что с улучшением структуры пленок уменьшается их удельное сопротивление (рис. 3.6). При этом минимум температурного хода удельного сопротивления для более совершенных пленок смещается в область более низких температур.

На графике рис. 3.7 представлена температурная зависимость коэффициента Холла для пленок, имеющих различный структурный параметр  $G$ . Эффект Холла является разностным эффектом и в случае одинаковой концентрации электронов и дырок зависит от разности их подвижностей. Для всех пленок в исследуемом температурном интервале знак коэффициента Холла положителен. Это свидетельствует о более высоких подвижностях дырок в сравнении с подвижностями электронов.

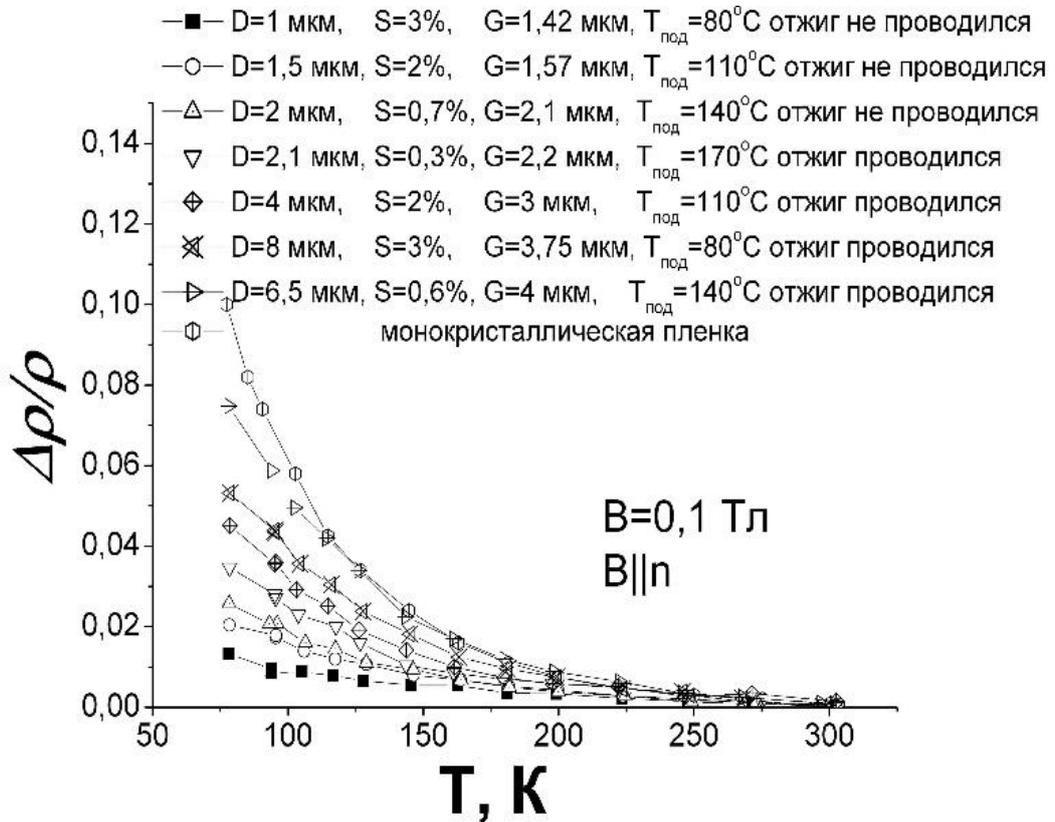


Рис. 3.5. Зависимости  $\Delta\rho/\rho$  от  $T$  для различных пленок в слабом магнитном поле

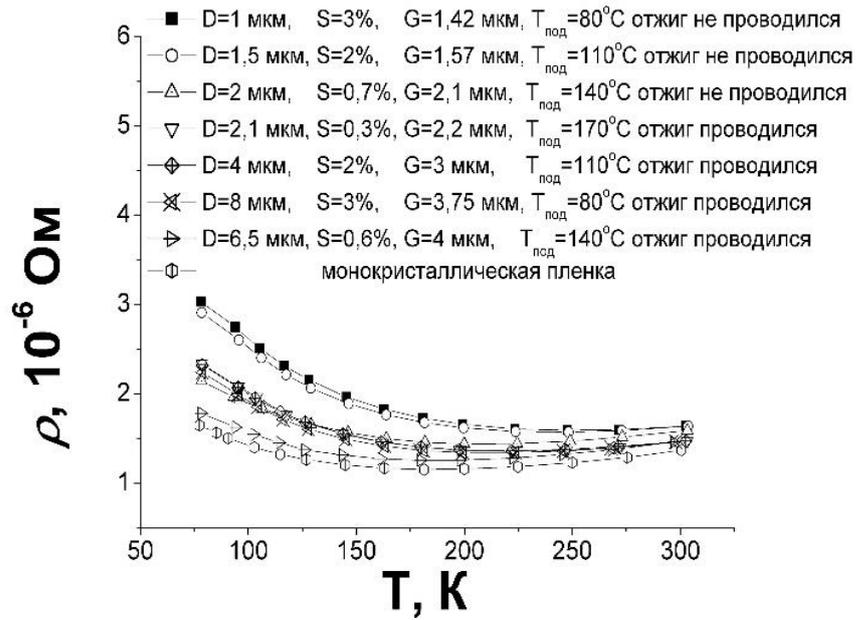


Рис. 3.6. Зависимости  $\rho$  от  $T$  для различных пленок

В случае отожженных пленок с увеличением  $G$  значение коэффициента Холла при низких температурах увеличивается, что указывает на увеличение разности подвижностей электронов и дырок в сторону подвижности дырок. Не отожженные пленки, полученные при низкой температуре подложки ( $80$  и  $110^{\circ}\text{C}$ ), имеют несколько большее значение коэффициента Холла чем не отожженная пленка, полученная при температуре подложки  $140^{\circ}\text{C}$  и отожженные пленки, полученные при температурах подложки  $170$  и  $110^{\circ}\text{C}$ .

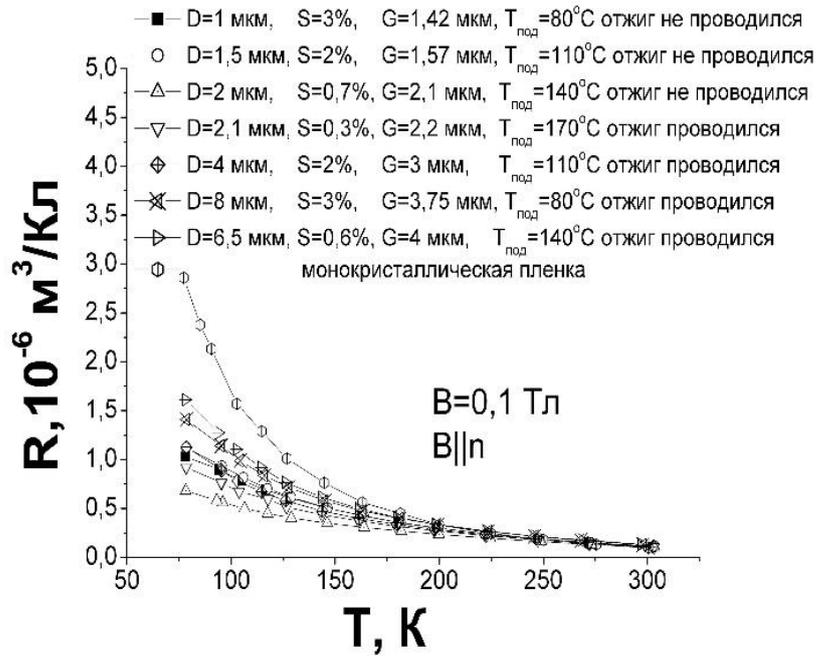


Рис. 3.7. Зависимости  $R$  от  $T$  для различных пленок в слабом магнитном поле

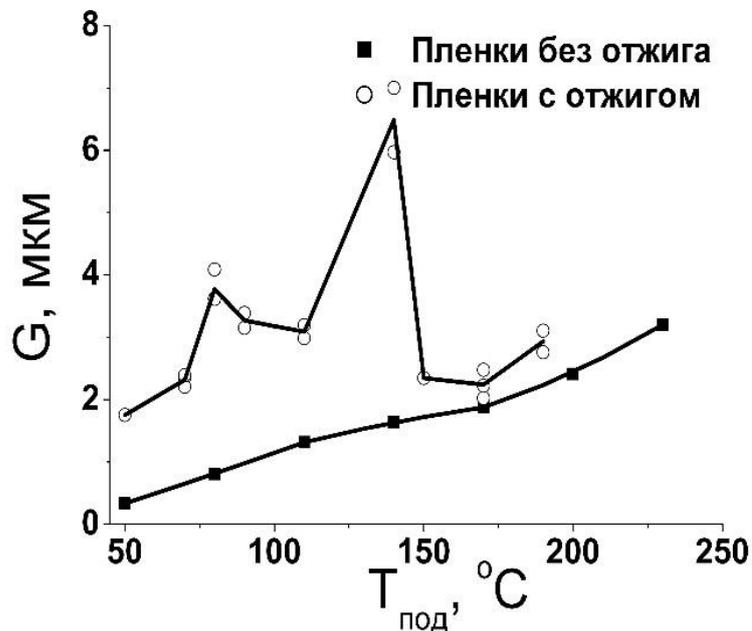


Рис. 3.8. Зависимости  $G$  от температуры подложки для отожженных и не отожженных пленок.

Толщина пленок 300 нм

Вполне вероятно, что пленки, полученные при низкой температуре подложки и не подвергавшиеся отжигу, имеют более высокую концентрацию

дефектов (например, точечных дефектов), не учитываемых в данной работе, концентрация которых не входит в структурный параметр  $G$ . Эти дефекты смещают разницу подвижностей электронов и дырок в сторону дырок, в отличие от границ кристаллитов, что приводит даже в случае низких значений структурного параметра  $G$  и, в целом, более низкого совершенства структуры по данным магнетосопротивления к более высоким значениям коэффициента Холла.

В работе [256] проведено измерение дифференциальной термоэдс для пленок висмута различной кристаллической структуры и толщины. Пленки были получены на подложке из слюды. На рис. 3.9 и 3.10 представлены результаты проведенного исследования.

На рис. 3.9 приведено сравнение дифференциальных термоэдс монокристаллических и блочных пленок. Как видно из рис. 3.9, для монокристаллических пленок наблюдается уменьшение термоэдс по абсолютной величине при понижении температуры, а для пленки толщиной 0,2 мкм наблюдается смена знака на положительный при температуре около 90 К. Для блочных пленок той же толщины величина термоэдс при низкой температуре имеет значительно большее значение по абсолютной величине. Для пленки 0,8 мкм термоэдс значительно превышает значение соответствующей компоненты в монокристалле висмута.

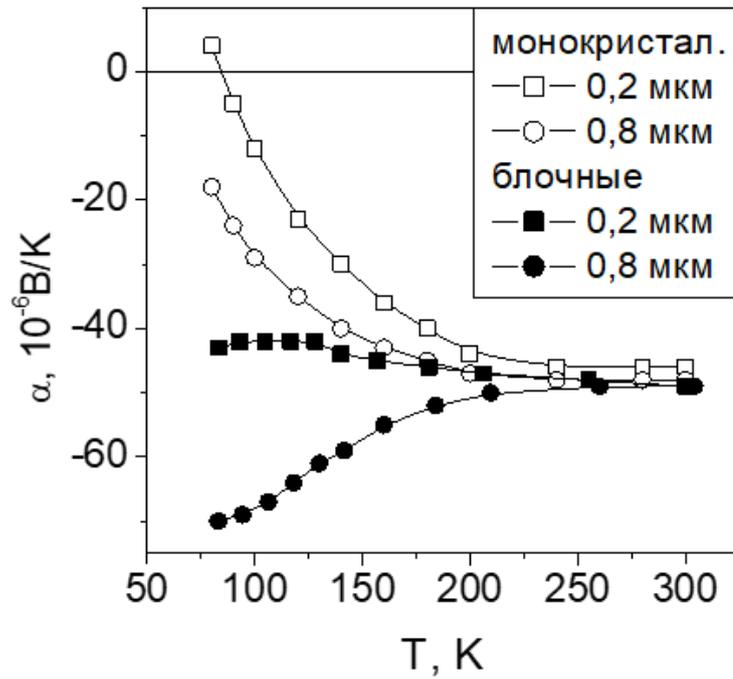


Рис. 3.9. Зависимость термоэдс от температуры монокристаллических и блочных пленок Bi на слюде.

На рис. 3.10 приведено сравнение термоэдс блочных пленок при различных размерах блоков. Как видно из рис. 3.10, для пленок при больших размерах блоков (много больше толщины пленки) также наблюдается уменьшение термоэдс по абсолютному значению, но при значительно меньшей толщине, чем в монокристаллических пленках. Когда размеры кристаллитов в пленках малы, значение термоэдс близко к соответствующей компоненте в монокристалле, даже при толщине пленки в 0.047 мкм. Это говорит о том, что уменьшение размеров кристаллитов по отношению к толщине пленки приводит к увеличению абсолютного значения термоэдс в пленках висмута. Если создать пленку висмута на нанокластерах висмута, которые формируют мелкокристаллическую структуру (размеры блоков не превышают толщину пленки), возможно получить абсолютное значение термоэдс, которое превышает значение в массивном монокристалле [257,258].

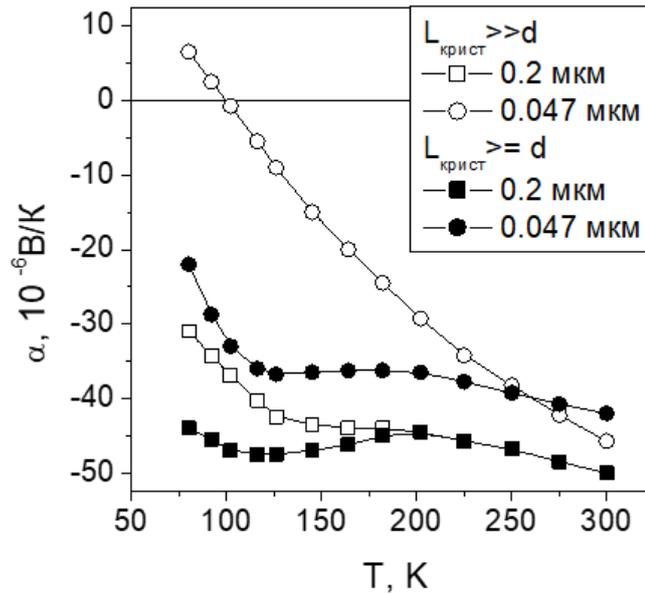


Рис. 3.10. Зависимость термоэдс от температуры пленок Bi различной толщины и размеров блоков.

### 3.3. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в монокристаллических пленках висмута

Для изучения влияния толщины пленки висмута на гальваномагнитные и термоэлектрические свойства лучше использовать монокристаллические пленки висмута, полученные методом зонной перекристаллизации под покрытием, т.к. в большинстве случаев, размеры кристаллитов в пленках висмута полученных термическим напылением в вакууме зависят от толщины пленки [255]. Использование монокристаллических пленок позволяет исследовать влияние толщины пленки на явления переноса, не учитывая изменение структурных характеристик.

Рассмотрим основные различия гальваномагнитных и термоэлектрических свойств монокристаллических пленок висмута по сравнению с текстурированными, а также их изменение в зависимости от толщины пленки.

В работах [259-262] проведены измерения удельного сопротивления ( $\rho_{11}$ ), магнетосопротивления ( $\Delta\rho/\rho$ ), коэффициента Холла ( $R_{12,3}$ ) и

коэффициента термоэдс ( $\alpha_{11}$ ) на монокристаллических пленках висмута в магнитном поле до 0,5 Тл. Результаты измерений представлены на рисунках 3.11–3.18. Для сравнения на графиках приведены данные нескольких текстурированных пленок, полученных без применения зонной перекристаллизации. Текстурированные пленки получались при оптимальных условиях, позволяющих получать методом термического вакуумного напыления структуру с наибольшими размерами кристаллитов [255].

По графикам можно сделать вывод, что поведение удельного сопротивления монокристаллических пленок висмута с изменением температуры качественно схоже с текстурированными пленками, не подвергнутых зонной перекристаллизации.

В отличие от массивного висмута, удельное сопротивление которого увеличивается вместе с увеличением температуры, у тонких пленок висмута сначала сопротивление падает при повышении температуры, а затем в области высоких температур начинает расти. Однако, следует отметить, что монокристаллические пленки имеют более низкое удельное сопротивление по сравнению с текстурированными, имеющими одинаковую толщину. Переход к полуметаллической зависимости  $\rho(T)$  происходит в монокристаллических пленках при более малых толщинах. Например, для монокристаллических пленок почти линейная зависимость удельного сопротивления уже наблюдается для пленки толщиной 1,18 мкм (рис. 3.12), в то время как для текстурированной пленки такая зависимость становится возможной только при пленках толщиной более 5 мкм [120].

На рис. 3.13 представлены графики температурных зависимостей относительного магнетосопротивления ( $\Delta\rho/\rho$ ) монокристаллических и текстурированных пленок висмута. Из графиков видно, что при низких температурах магнетосопротивление в плавленых пленках значительно выше, чем в текстурированных пленках такой же толщины. Этот результат указывает на более высокую подвижность носителей заряда в плавленых пленках висмута по сравнению с пленками, которые не были подвергнуты зонной

перекристаллизации. Это является следствием более совершенной структуры плавящихся пленок.

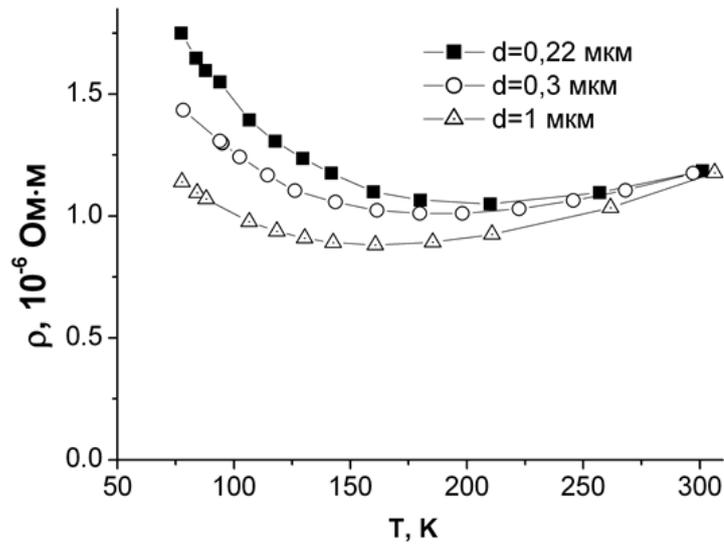


Рис. 3.11. Зависимость удельного сопротивления от температуры для блочных пленок висмута различной толщины.

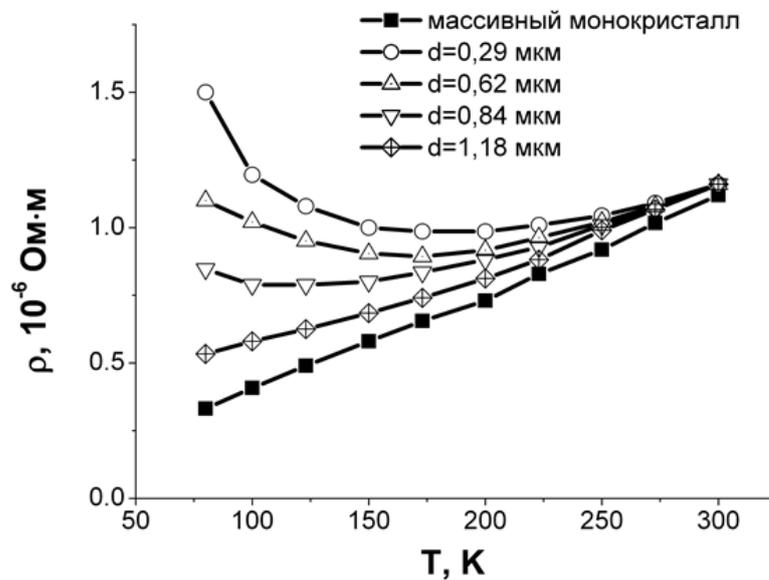


Рис. 3.12. Зависимость удельного сопротивления от температуры для монокристаллических пленок висмута различной толщины и массивного монокристалла висмута.

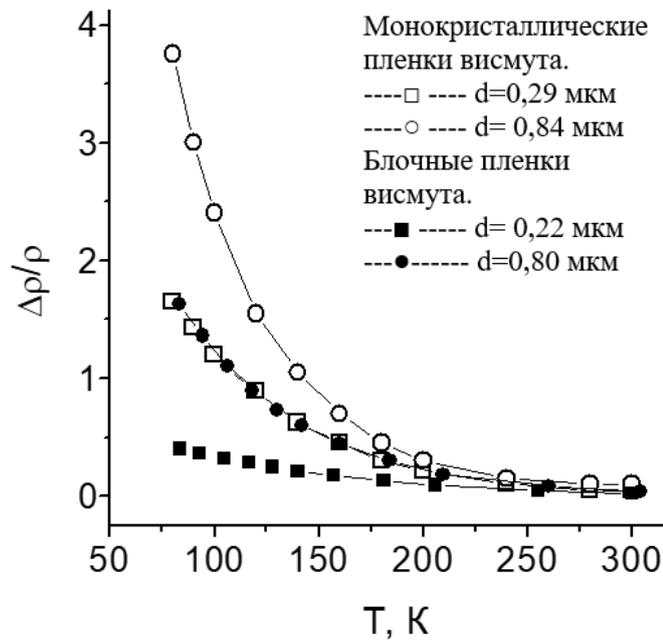


Рис. 3.13. Зависимость магнетосопротивления от температуры для монокристаллических и блочных пленок висмута различной толщины.

$$B = 0.5 \text{ Тл}$$

На рисунках 3.14 и 3.15 представлены графики, иллюстрирующие изменение коэффициента Холла в зависимости от температуры для различных значений магнитного поля в плавленых пленках висмута разной толщины.

По графикам видно, что коэффициент Холла для всех плавленых пленок висмута положительный и уменьшается с ростом магнитного поля. При увеличении толщины пленки значение коэффициента Холла уменьшается при низких температурах. Кроме того, коэффициент Холла в монокристаллических пленках оказывается выше, по сравнению с блочными пленками той же толщины (см. рисунок 3.16).

В блочных пленках висмута при низких температурах в некоторых случаях коэффициент Холла может быть и отрицательным [1, 120]. Однако, с ростом размеров кристаллитов значение коэффициента Холла стремится к более положительным значениям.

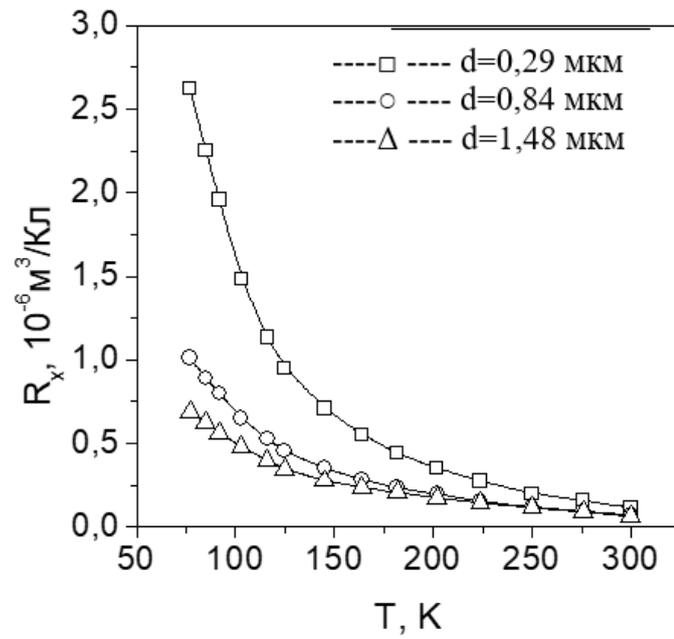


Рис. 3.14. Зависимость коэффициента Холла от температуры для монокристаллических пленок висмута различной толщины

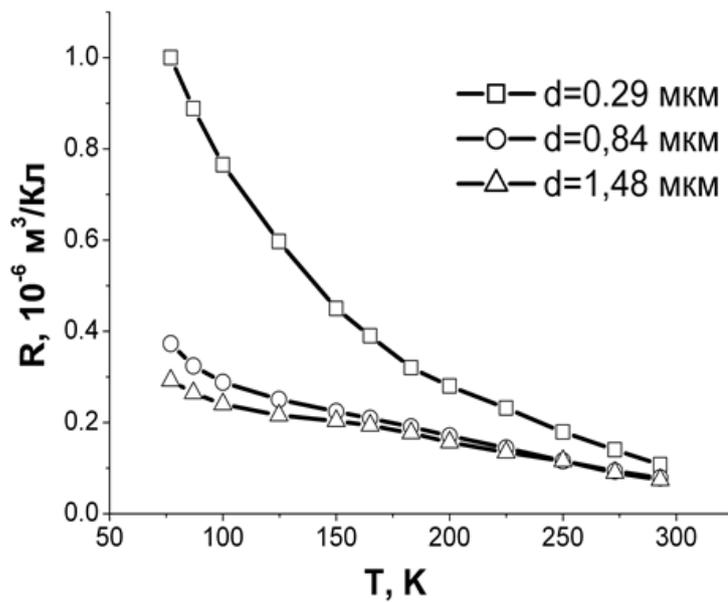


Рис. 3.15. Зависимость коэффициента Холла от температуры для монокристаллических пленок висмута различной толщины.  $B = 0,5$  Тл

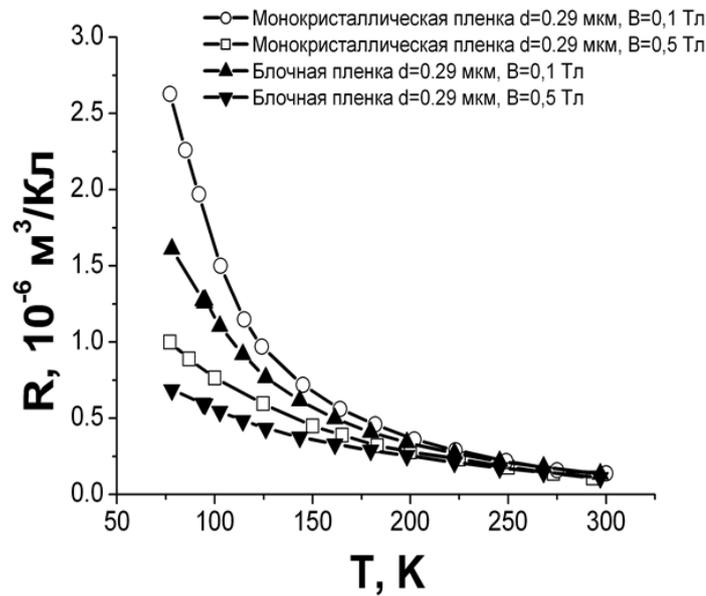


Рис. 3.16. Зависимость удельного сопротивления от температуры для монокристаллических пленок висмута различной толщины и массивного монокристалла висмута

Положительное значение коэффициента Холла, определяемого для монокристаллических пленок любой толщины с ориентацией оси  $C_3$  пленки перпендикулярно подложке, указывает на то, что отрицательное значение коэффициента Холла, наблюдаемое в пленках, полученных методом термического испарения, связано с их блочной структурой.

Интересные результаты были получены при изучении термоэдс в монокристаллических пленках висмута (см. рис. 3.17). Значения термоэдс в монокристаллических пленках при низких температурах зависит от толщины пленок.

Коэффициенты термоэдс термически напыленных пленок висмута имеет значения близкие к  $\alpha_{11}$  массивного монокристалла висмута (см. рисунок 3.18) в интервале температур от 180 до 300 К.

При более низких температурах значения термоэдс различных пленок расходятся. Они могут быть близкими к  $\alpha_{11}$  массивного монокристалла или значительно отличаться. Конкретное значение коэффициента термоэдс пленок

висмута на слюде в термически напыленных пленках при низких температурах зависит от соотношения размеров кристаллитов и толщины пленки [263 – 265].

В отличие от текстурированных пленок, коэффициент термоэдс монокристаллических пленок снижается по абсолютной величине при снижении температуры в диапазоне от 80 до 300 К по сравнению с  $\alpha_{11}$  монокристаллом. Это происходит, начиная с определенной температуры (рис. 3.17). С уменьшением толщины пленки точка, где коэффициент термоэдс начинает снижаться, перемещается к области более высоких температур. У пленок толщиной менее 0,3 мкм приблизительно в районе 100 К наблюдается переход коэффициента термоэдс к положительным значениям.

Следует отметить, что для блочных пленок висмута на слюде, полученных путем термического испарения в вакууме, обычно не наблюдается положительный коэффициент термоэдс (рис. 3.18). Однако, положительный коэффициент термоэдс можно достичь в пленках висмута с толщиной меньше 50 нм [263], при этом формируются пленки с кристаллитами размером в несколько десятков раз превышающими толщину пленки.

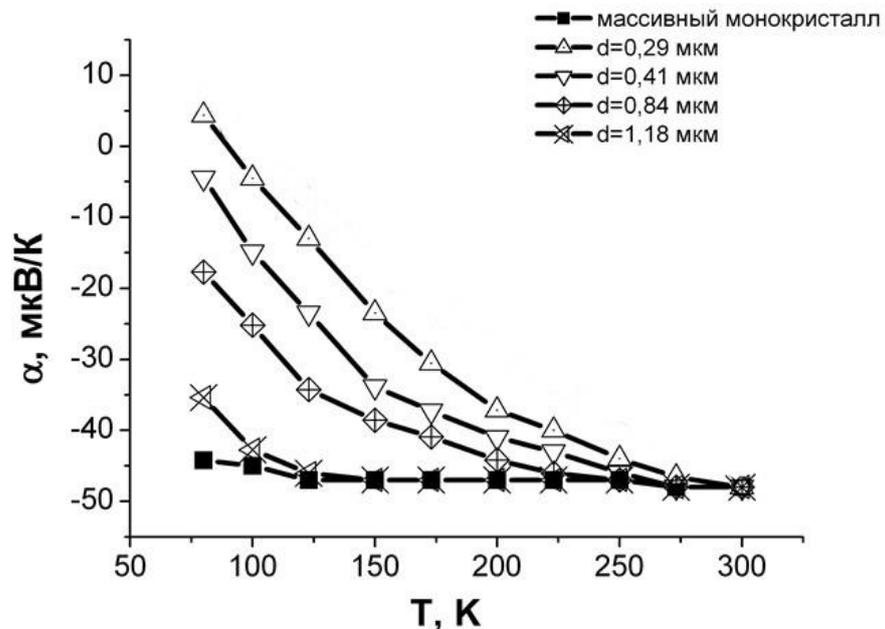


Рис. 3.17. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры для монокристаллических пленок висмута различной толщины.

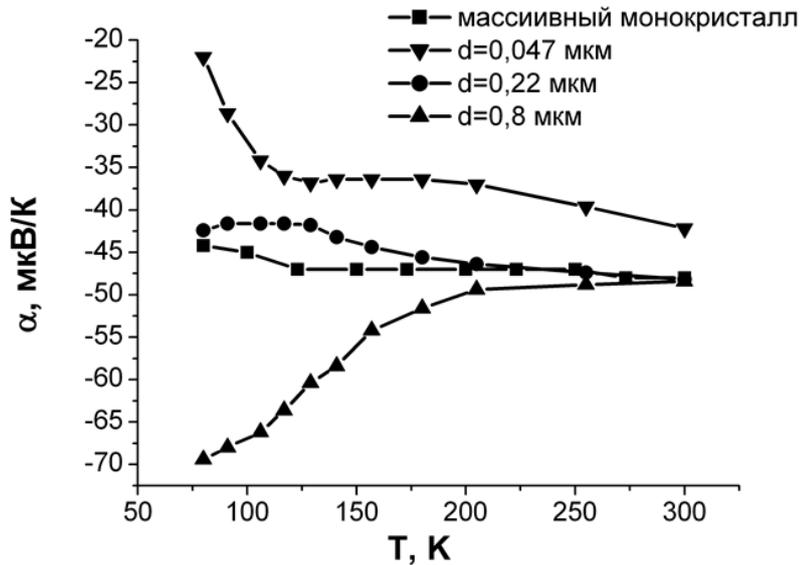


Рис. 3.18. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры для блочных пленок висмута различной толщины.

Таким образом, можно сделать, что в гальваномагнитных и термоэлектрических эффектах проявляется более совершенная структура плавленных пленок висмута, а также о смещении соотношения вкладов электронов и дырок в дырочную область в разностных эффектах.

При увеличении толщины монокристаллической пленки висмута при низких температурах наблюдается снижение удельного сопротивления и коэффициента Холла, увеличение магнетосопротивления, а значение термоэдс приближается к значению для массивного монокристалла висмута. Все эти явления обусловлены особенностями рассеяния носителей заряда на границах блоков и поверхности пленок висмута.

### 3.4. Явления переноса в пленках висмута толщиной менее 100 нм в широком интервале температур и магнитных полей

В данном исследовании были измерены гальваномагнитные свойства пленок толщиной менее 100 нм и в более широком диапазоне температур от 300 К до 5 К и магнитных полей до 8 Тл. Исследование

проводилось из-за возникновения в таких пленках квантовых эффектов, которые проявляются преимущественно при низких температурах.

На рисунке 3.19 (а) представлены графики зависимостей удельного сопротивления от температуры для пленок висмута толщиной от 15 нм до 100 нм. Удельное сопротивление пленок толщиной от 40 нм до 100 нм увеличивается с уменьшением температуры в области высоких температур и переходит к насыщению при низких температурах. Для пленок толщиной менее 40 нм в области низких температур появляется участок характеризующийся уменьшением удельного сопротивления при уменьшении температуры [266, 267]. Для пленок толщиной менее 40 нм с уменьшением толщины пленки максимум температурной зависимости сдвигается в область более высоких температур (рис. 3.19 (б)).

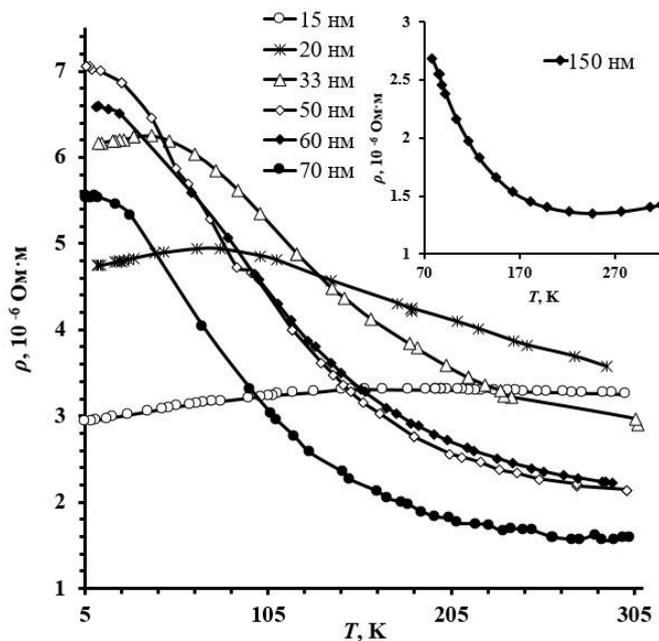


Рис. 3.19 (а). Температурные зависимости удельного сопротивления пленок висмута различной толщины на слюдяной подложке.

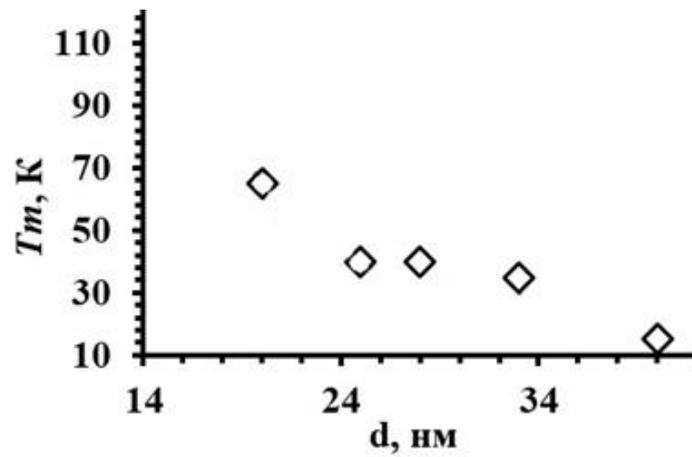


Рис. 3.19 (б). Температура максимума на температурной зависимости удельного сопротивления в зависимости от толщины пленки.

В области низких температур существенное уменьшение удельного сопротивления тонких пленок при уменьшении их толщины характерно и для твердого раствора висмут-сурьма, по крайней мере до концентрации сурьмы 12 ат. % [268]. В случае полупроводниковых пленок висмут-сурьма данный переход наблюдается для более высоких толщин, чем в висмуте. Например, в составе  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  такой переход наблюдается при толщине порядка 300 нм (см. рис. 3.20). По-видимому, это связано с более низкой концентрацией носителей заряда в объеме пленки.

На зависимости удельного сопротивления от температуры для пленок висмута толщиной 150 нм и выше (рис. 3.6., рис. 3.19 (а), вставка) наблюдается минимум. Данный минимум при уменьшении толщины пленки смещается в область высоких температур. В целом эта закономерность сохраняется и при сравнении с результатами других работ. В работе [269] для пленки толщиной 29 нм данный минимум наблюдался при температуре около 400 К. Аналогичный минимум наблюдался и в работе [121] для пленок висмута толщиной около 2 мкм при температуре около 150 К. Для пленок толщиной меньше 100 нм, в исследованном интервале температур (ниже 320 К), на температурном ходе удельного сопротивления минимум не наблюдался.

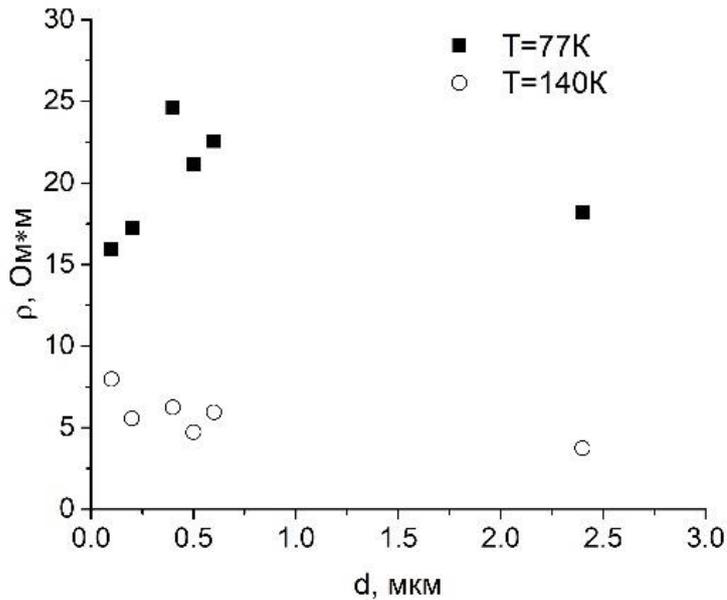


Рис. 3.20. Зависимость удельного сопротивления от толщины пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  для температур 77К и 140К.

На рис. 3.21 приведены значения удельного сопротивления пленок висмута в зависимости от толщины пленки. Графики построены для температур 7 К, 78 К и 295 К. В середине исследованного интервала толщин для всех температур, в том числе и комнатной, наблюдается участок осциллирующего с толщиной значения удельного сопротивления. Этот участок находится в интервале толщин  $d$  от 25 нм до 55 нм. При толщинах  $d \approx 23, 32, 43$  и 55 нм наблюдаются максимумы, а при  $d \approx 29, 40$  и 50 нм — минимумы. Таким образом, период осцилляций составляет величину 9 - 12 нм.

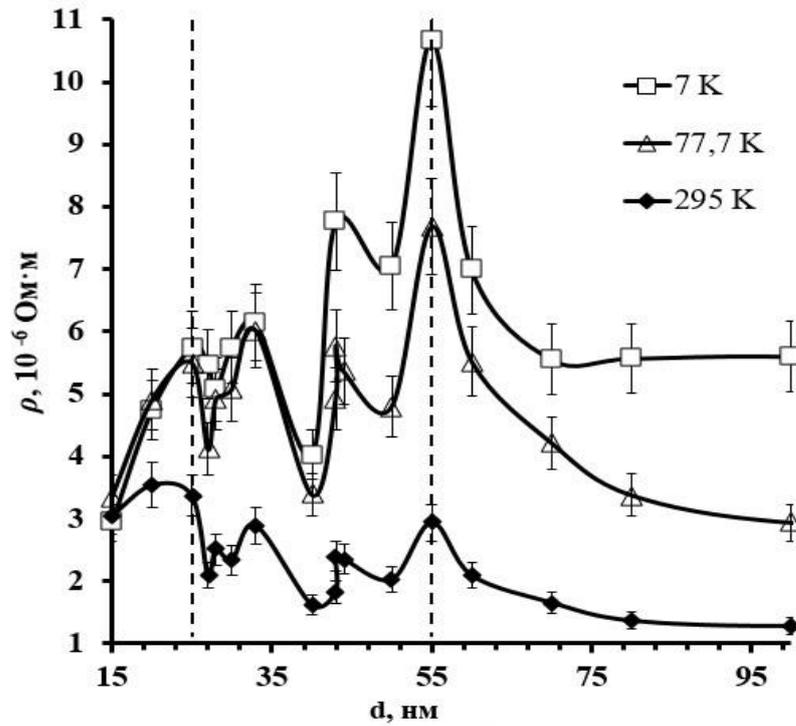


Рис. 3.21. Зависимости удельного сопротивления пленок висмута на слюде от толщины пленки [266].

Результаты исследования относительного магнетосопротивления ( $\Delta\rho/\rho$ ) для данных пленок представлены на рис. 3.22.

Отметим изменение характера температурной зависимости  $\Delta\rho/\rho$  для пленок толщиной 50 нм и менее. Для данных пленок на температурной зависимости магнетосопротивления наблюдается максимум не характерный для более толстых пленок и для монокристаллов висмута [270, 271]. Данный максимум при уменьшении толщины пленки смещается в область более высокой температуры.

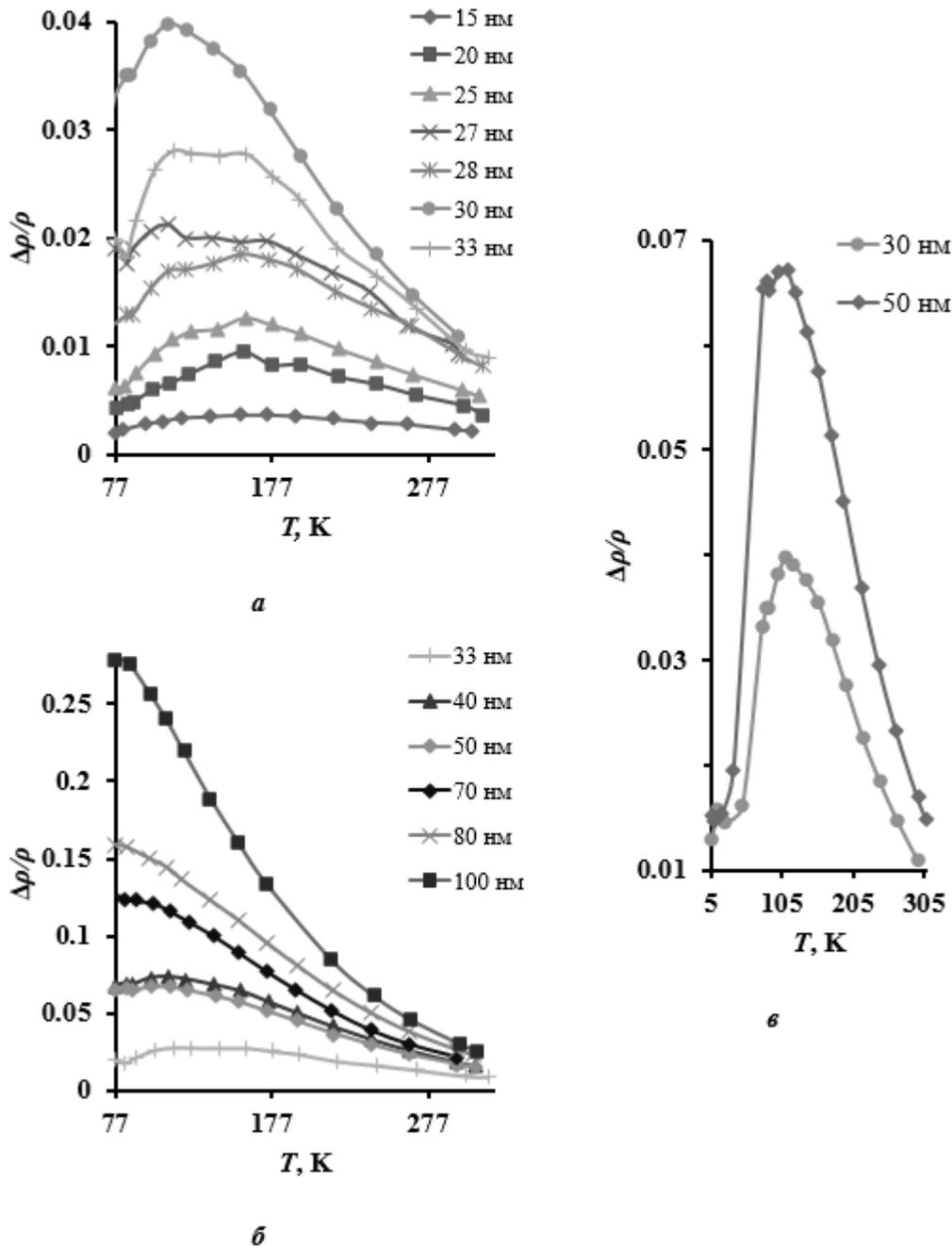


Рис. 3.22. Температурная зависимость относительного магнетосопротивления пленок висмута. *а* — толщина пленок от 15 нм до 33 нм; *б* — толщина пленок от 33 нм до 100 нм; *в* — исследования проведены в более широком диапазоне температур до 5 К для пленок толщиной 30 нм и 50 нм. Величина вектора индукции магнитного поля 0.65 Тл. Материал подложки — слюда [262, 266].

Указанная аномалия может быть проявлением эффекта слабой локализации, экспериментально обнаруженного в висмуте Комником с соавторами в работах [101, 272]. Данный эффект представляет собой проявление квантово-механической интерференции электронов самих с собой в слабо разупорядоченных материалах с металлическим типом проводимости. Слабая локализация приводит к снижению подвижности носителей заряда, а следовательно, к повышению сопротивления. Проявление эффекта увеличивается с уменьшением температуры. В магнитном поле эффект слабой локализации разрушается, поэтому одной из характерных черт слабой локализации является отрицательное магнетосопротивление, т.е. уменьшение удельного сопротивления в магнитном поле.

При анализе эффекта слабой локализации в тонких пленках висмута в перпендикулярном магнитном поле [102] было показано, что отрицательное магнетосопротивление в пленках висмута в перпендикулярном магнитном поле не наблюдается, а может наблюдаться только в параллельном магнитном поле. В тонких висмута на слюде нами обнаружено отрицательное магнетосопротивления в параллельном магнитном поле, при этом для пленок висмута толщиной меньше 100 нм положение максимума магнетосопротивления зависит от толщины пленки (рис. 3.23).

Существует несколько возможных причин возникновения немонотонных полевых зависимостей магнетосопротивления в случае ориентации магнитного поля параллельно току. Во-первых, максимум продольного магнетосопротивления в тонких пленках может возникать при реализации гальваномагнитного размерного эффекта. Однако, в этом случае его положение на магнетополевой зависимости должно смещаться в область больших магнитных полей при уменьшении толщины. В нашем эксперименте для пленок толщиной меньше 100 нм наблюдается обратная ситуация.

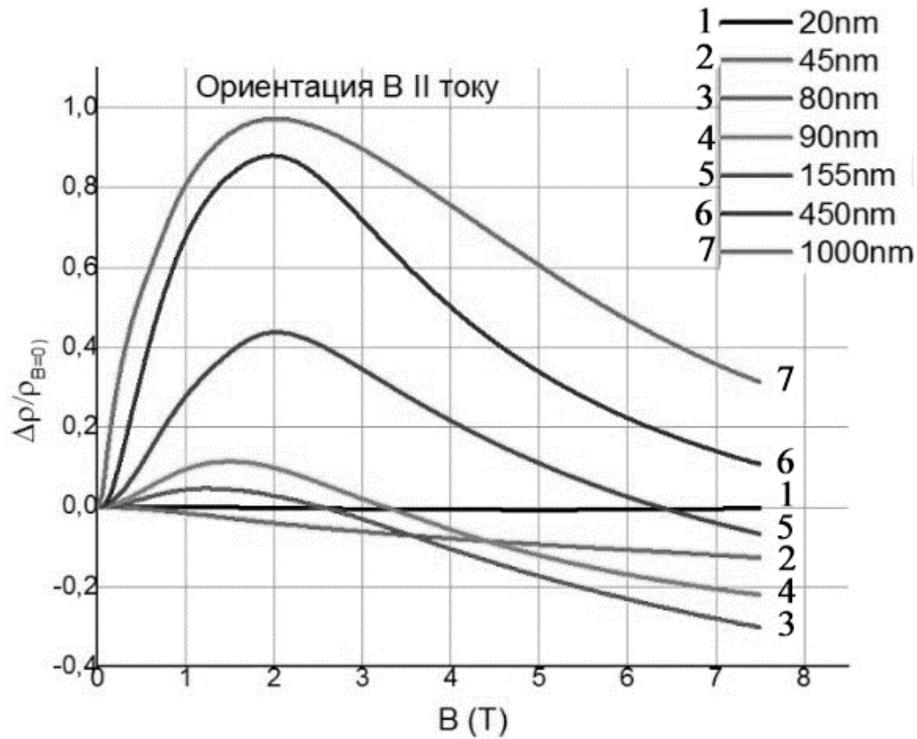


Рис. 3.23. Магнетополевая зависимость магнетосопротивления пленок висмута при  $T=10\text{K}$ . Вектор индукции магнитного поля лежит в плоскости подложки и его ориентация параллельна току.

Второй причиной, немонотонной зависимости магнетосопротивления при реализации продольного эффекта может быть увеличение концентрации носителей заряда в полуметалле в ультраквантовой области магнитных полей [273, 274]. Под ультраквантовой областью здесь понимается область магнитных полей, в которой выполняется условие  $\hbar\omega_H \geq E_F$ . Где  $\omega_H$  – ларморовская частота, пропорциональная величине магнитного поля,  $E_F$  – энергия Ферми. Достижение квантового предела определяется исключительно ориентацией магнитного поля относительно кристаллографических осей и концентрацией носителей заряда и не зависит от длины свободного пробега носителей заряда, причем, при увеличении концентрации носителей заряда положение максимума будет смещаться в область более высоких полей. Как будет показано в пятой главе в пленках висмута при уменьшении их толщины меньше 50 нм наблюдается рост концентрации носителей заряда.

На основании изложенного можно сделать вывод, что вид продольного магнетосопротивления на магнетополевой зависимости в исследованных пленках висмута определяется достижением ультраквантовой области магнитных полей для пленок больше 100 нм, а для пленок меньших толщин возможным механизмом его формирования является эффект слабой локализации.

Стоит отметить, что объем исследований, выполненных в данной работе, не является достаточным, чтобы достоверно утверждать, что наблюдаемая аномалия на температурной зависимости магнетосопротивления (рис. 3.20) и отрицательное продольное магнетосопротивление в пленках меньше 100 нм является следствием проявления слабой локализации. Для точного установления механизма требуются дополнительные эксперименты, в том числе исследования влияния концентрации носителей заряда на наблюдаемые эффекты путем создания пленок висмута, легированных донорными и акцепторными примесями или формированием пленок с температурных коэффициентом расширения большим или меньшим чем в висмуте.

На рис. 3.24 и 3.25 представлены графики зависимостей магнетосопротивления  $\rho(B)/\rho(B=0)$  от величины индукции магнитного поля ( $B$ ) для пленок различной толщины. Значение магнетосопротивления увеличивается с увеличением индукции магнитного поля и слабо зависит от температуры в температурном интервале от 5 до 20–30 К в магнитном поле приблизительно до 2 Тл.

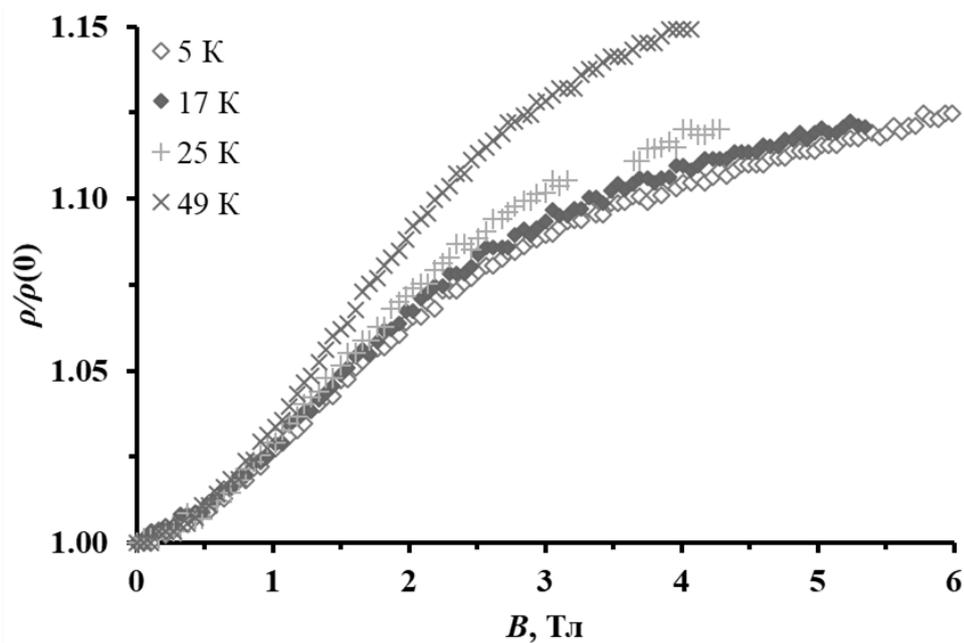


Рис. 3.24. Зависимость магнетосопротивления от величины индукции магнитного поля для пленки висмута толщиной 30 нм при различных температурах [262].

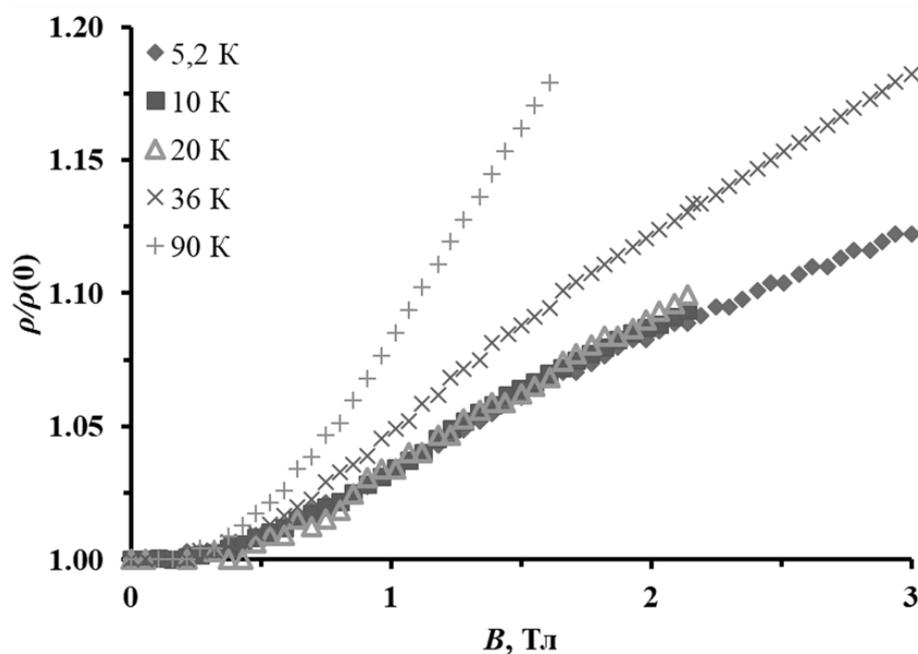


Рис. 3.25. Зависимость магнетосопротивления от величины индукции магнитного поля для пленки висмута толщиной 50 нм при различных температурах [262].

Коэффициент Холла в монокристалле висмута сильно анизотропен. При  $T \approx 80 \text{ K}$  отношение компонент его тензора  $R_{321}/R_{123} \approx 50$  [270]. Для пленок висмута (111) коэффициент Холла соответствует компоненте  $R_{123}$  и как следствие оказывается малым по величине и чувствительным к структурным изменениям.

На рис. 3.26. представлены графики температурных зависимостей коэффициента Холла для пленок висмута различных толщин. Для всех исследованных пленок коэффициент Холла ( $R_{Hall}$ ) положителен.

На температурных зависимостях коэффициента Холла наблюдается максимум (рис. 3.26). При уменьшении толщины пленки температура максимума увеличивается (рис. 3.27) и для пленки 15 нм составляет около 200 К.

На рисунке 3.28 представлена зависимость коэффициента Холла от толщины пленки. Значения коэффициента Холла осциллирует аналогично значениям удельного сопротивления, в том числе и при комнатной температуре.

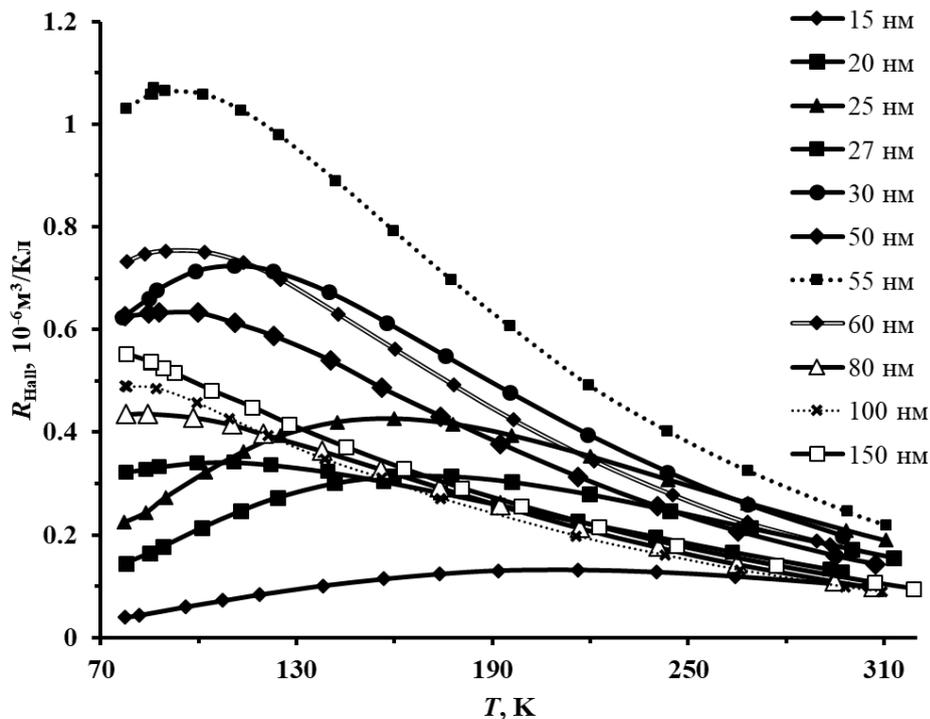


Рис. 3.26. Температурная зависимость коэффициента Холла пленок висмута,  $B=0,65 \text{ Тл}$ . [262, 266]

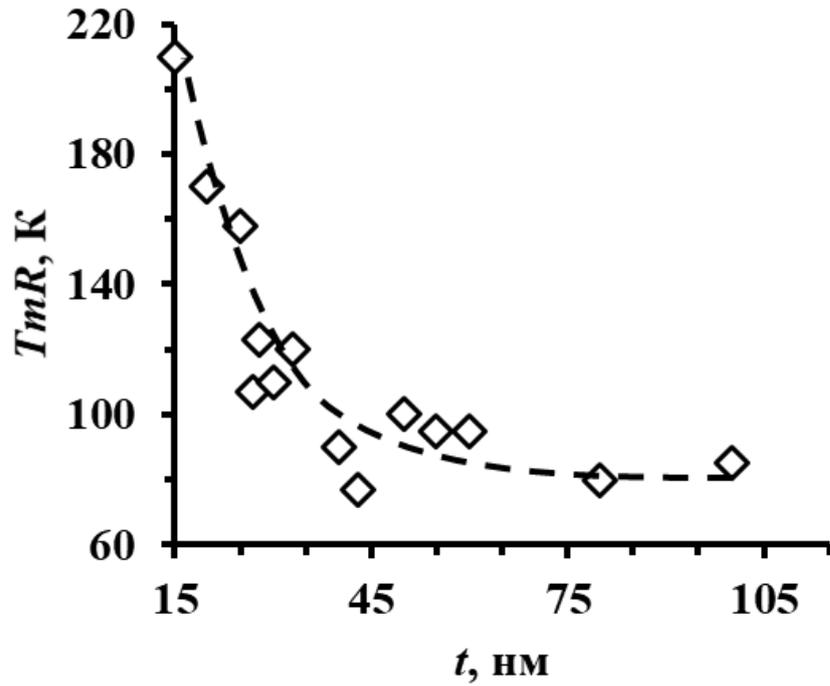


Рис. 3.27. Зависимость от толщины пленки температуры максимума температурной зависимости коэффициента Холла для пленок висмута [262, 266].

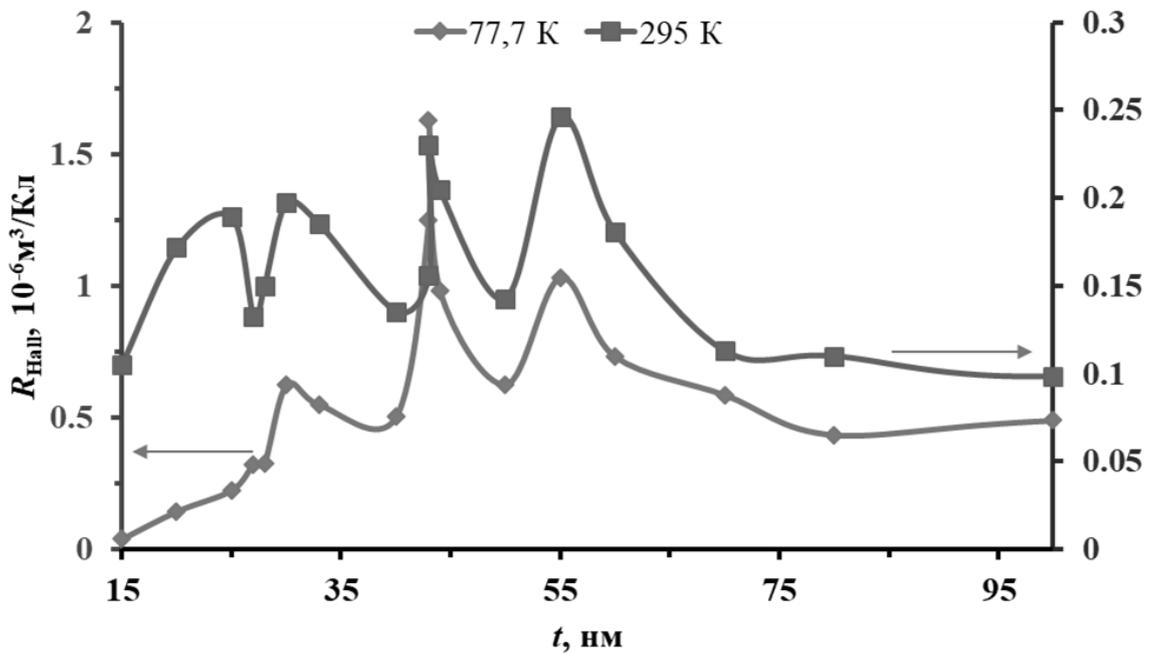


Рис. 3.28. Зависимость коэффициента Холла пленок висмута от толщины пленки  $B = 0.65$  Тл [262]

На магнетопольных зависимостях коэффициента Холла пленок всех исследованных толщин наблюдается максимум. Данный максимум смещающийся в область более сильных полей с возрастанием температуры образца (рис. 3.29 и 3.30).

Из приведенных графиков следует, что коэффициент Холла тонких пленок висмута существенно зависит от толщины пленки и от значения индукции магнитного поля.

Значительная зависимость коэффициента Холла тонких пленок висмута от величины индукции магнитного поля может быть использована при разработке тонкопленочных преобразователей сигналов, например, создании датчиков магнитного поля.

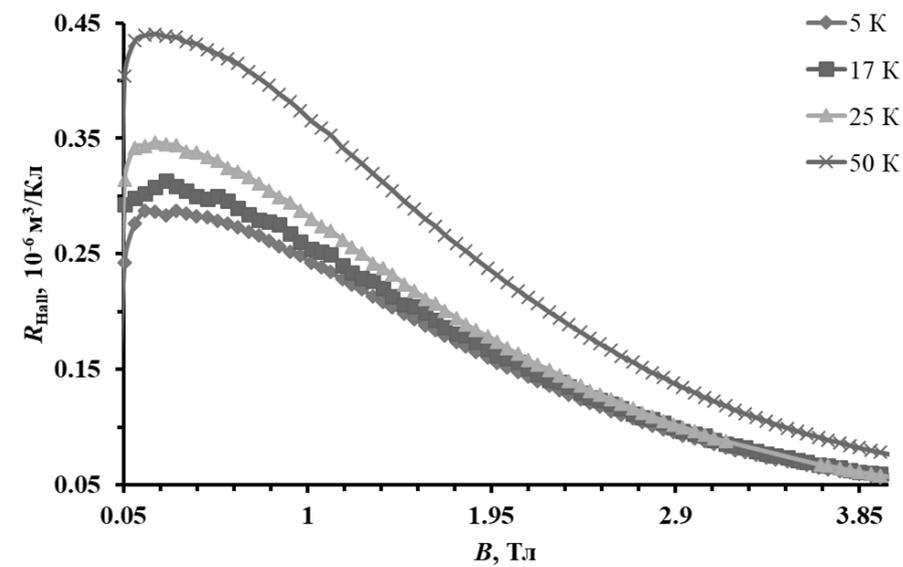


Рис. 3.29. Зависимость коэффициента Холла пленки висмута толщиной 30 нм от величины индукции магнитного поля.

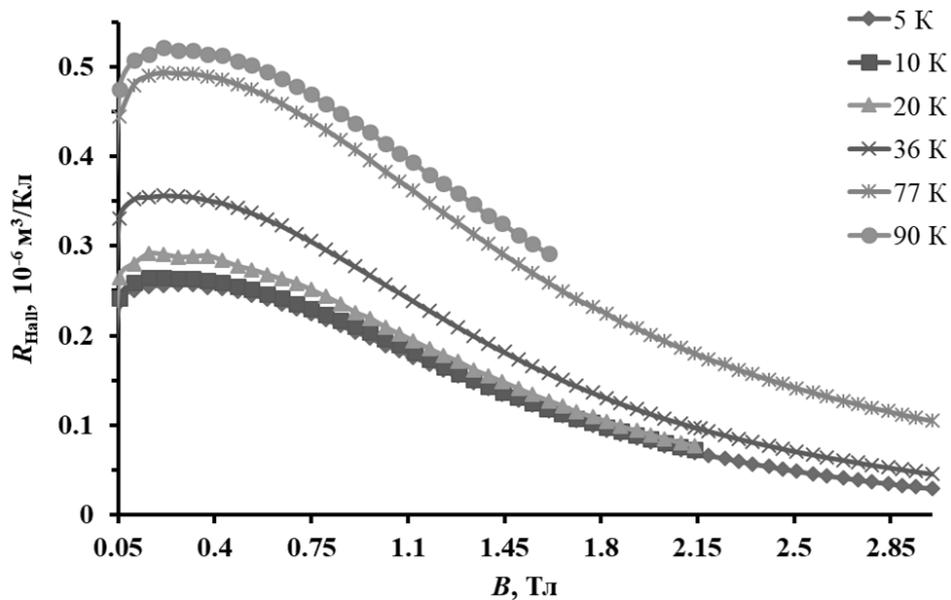


Рис. 3.30. Зависимость коэффициента Холла пленки висмута толщиной 50 нм от величины индукции магнитного поля.

На рис. 3.31 приведены температурные зависимости термоэдс пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм [275]. Из представленных зависимостей видно, что при низких температурах для пленок толщиной от 1 мкм до 27 нм происходит уменьшение абсолютного значения отрицательной по знаку термоэдс с уменьшением толщины пленки, а для самой тонкой пленки термоэдс при низкой температуре переходит в положительную область.

При этом (вследствие особенностей формирования структуры тонких пленок) уменьшение толщины пленок приводит к росту отношения размеров кристаллитов по отношению к толщине пленки ( $D/h$ ). Как было указано выше, в этом случае при уменьшении  $D$  более существенно ограничивается подвижность электронов по отношению к подвижности дырок, что и приводит к уменьшению вклада электронов в термоэдс и уменьшению ее абсолютного значения для более тонких пленок. Однако, для пленок толщиной меньше 27 нм при низких температурах начинается рост абсолютного значения термоэдс (вставка рис. 3.31), при этом зависимость  $D/h$  от толщины остается такой же, как и для пленок большей  $D$ , поэтому изменение характера толщиной зависимости термоэдс для пленок толщиной меньше 27 нм не может быть

обусловлено различным ограничением подвижности электронов и дырок, поверхностью и границами кристаллитов.

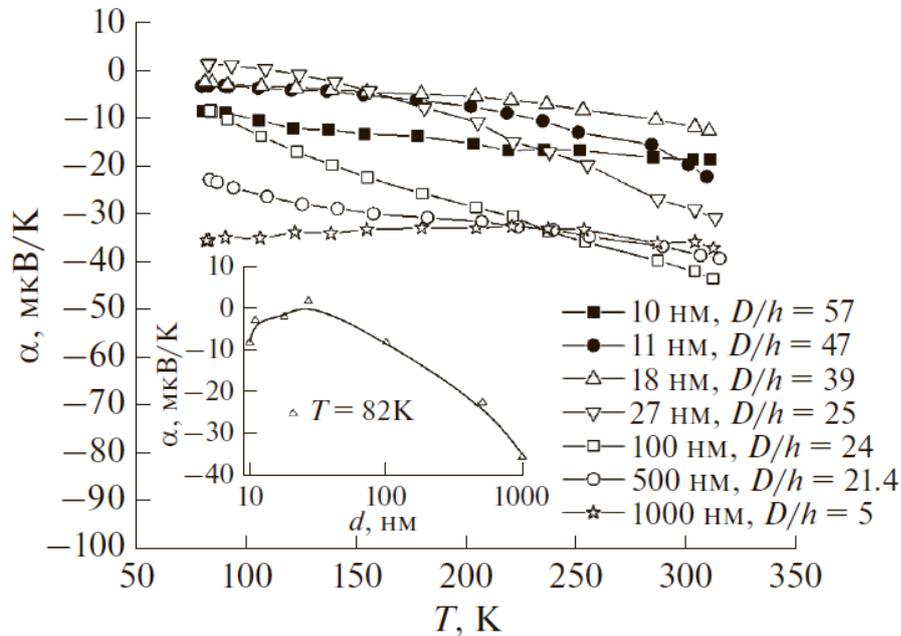


Рис. 3.31. Термоэдс пленок висмута толщиной от 10 нм до 1  $\mu\text{м}$  в диапазоне температур 80–310 К.  $D/h$  – отношение размеров кристаллитов к толщине пленки. На вставке зависимость термоэдс пленок висмута от их толщины при температуре 82 К.

Вероятно, увеличение абсолютного значения термоэдс при уменьшении толщины пленок висмута связано с изменением электронного энергетического спектра. Более подробно данный вопрос будет рассматриваться в главах 5 и 6.

### 3.5 Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута, легированных теллуром

Наличие в висмуте нескольких типов носителей заряда и большая анизотропия свойств с одновременными ограниченными возможностями проведения измерений в тонких пленках определяют сложности корректной интерпретации экспериментальных результатов по исследованию явлений переноса в тонких пленках висмута. Одним из способов преодоления указанных трудностей является исследование легированных тонких пленок.

Процесс легирования позволяет регулировать концентрацию электронов или дырок, что облегчает интерпретацию результатов экспериментов и расширяет возможности изучения параметров носителей заряда в пленках полуметаллов. В данной работе были исследованы пленки висмута с добавлением теллура [276]. Концентрация теллура в этих пленках варьировалась от 0.005 ат% до 0.15 ат%.

На рис. 3.32-3.34 показаны температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициента Холла и магнетосопротивления исследуемых пленок, а также удельного сопротивления массивных монокристаллов висмута, содержащих ту же концентрацию теллура [202, 277].

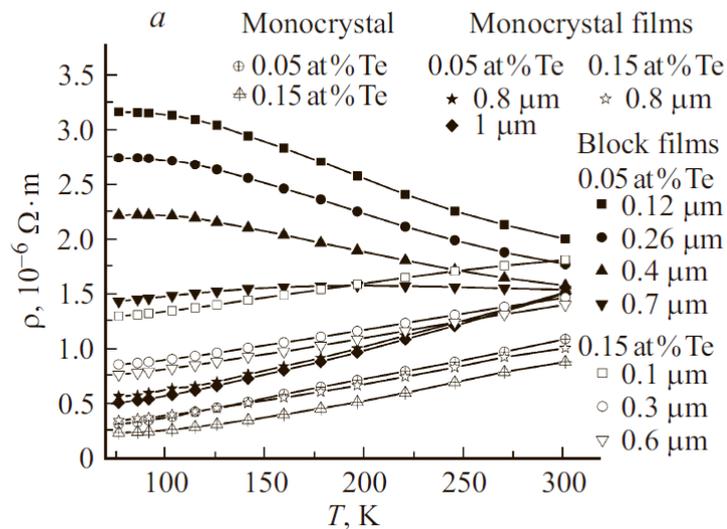


Рис. 3.32. Температурные зависимости удельного сопротивления блочных и монокристаллических пленок висмута, легированного теллуром в количестве 0,05 и 0,15 ат%, различной толщины.

Температурная зависимость удельного сопротивления и коэффициента Холла у блочных и монокристаллических пленок  $\text{Bi}$  с содержанием теллура 0.15 ат% имеет такой же характер, как у монокристаллов того же состава. Линейная зависимость удельного сопротивления от температуры, характерная для металлов, и сходные значения коэффициента Холла в монокристаллах, монокристаллических и блочных пленках, а также отсутствие зависимости от

температуры указывают на то, что носителями заряда являются только электроны из зоны проводимости, чья концентрация одинакова в пленках и монокристаллах и не зависит от температуры в исследуемом диапазоне [20, 44, 271].

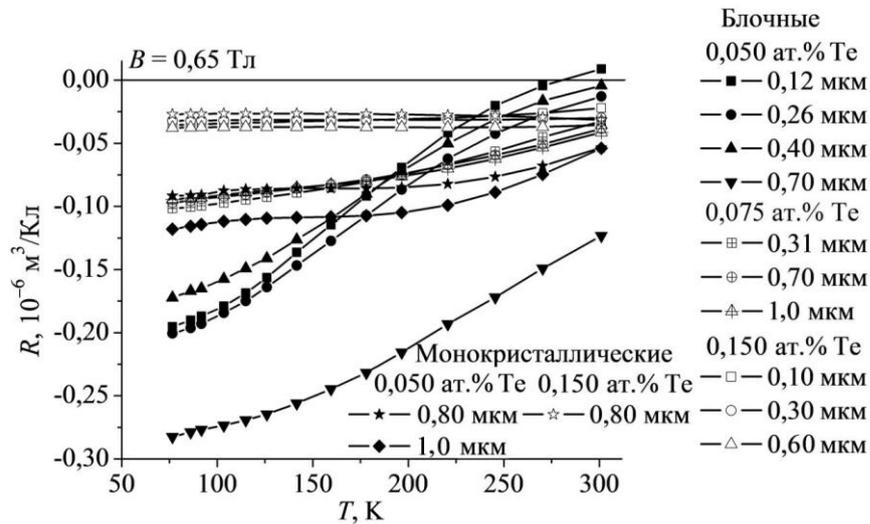


Рис. 3.33 Температурные зависимости коэффициента Холла блочных и монокристаллических пленок висмута, легированного теллуром в количестве 0,05 и 0,15 ат%, различной толщины.

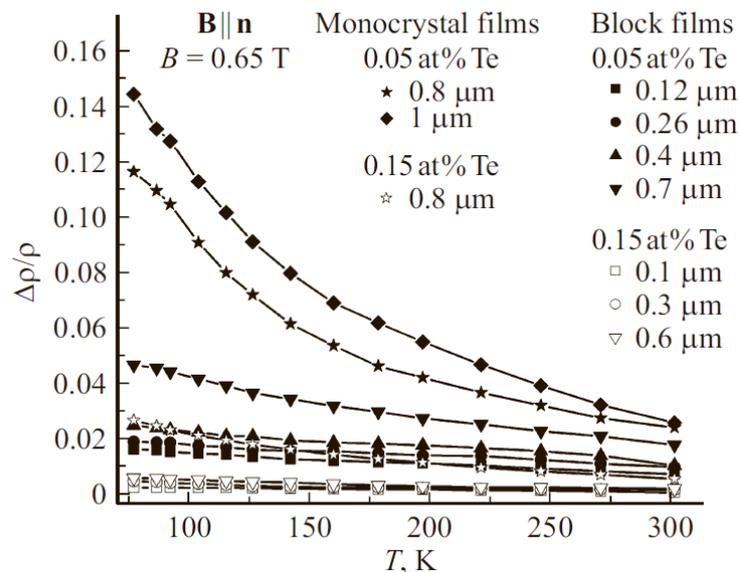


Рис. 3.34. Температурные зависимости магнетосопротивления блочных и монокристаллических пленок висмута, легированного теллуром в количестве 0,05 и 0,15 ат%, различной толщины.

При увеличении концентрации теллура до 0,05 ат% в блочных пленках висмута, в отличие от соответствующих монокристаллов и монокристаллических пленок, наблюдается постепенное увеличение удельного сопротивления и коэффициента Холла при понижении температуры. В интервале от 77 до 110К на графике зависимости удельного сопротивления от температуры для блочных пленок толщиной менее 0,4 мкм наблюдается «плато», что указывает на то, что в этом диапазоне температур носителями заряда являются только электроны зоны проводимости, концентрация которых не зависит от температуры. В этом интервале подвижность электронов также не зависит от температуры из-за преобладания рассеяния на поверхности пленок, границах кристаллитов и дефектах структуры.

Относительное магнетосопротивление и подвижность носителей заряда в пленках висмута с легированием 0,05 ат.% теллура и толщиной менее 0,4 мкм практически не изменяются при изменении температуры. Поэтому уменьшение удельного сопротивления и абсолютного значения коэффициента Холла при повышении температуры свыше 110 К указывает на увеличение концентрации носителей заряда за счет температурного возбуждения электронно-дырочных пар. Это явление наблюдается только в тонких пленках, где существенно ограничены подвижности носителей заряда, вследствие классического размерного эффекта. Влияние температуры на концентрацию носителей заряда не заметно в монокристаллах и достаточно толстых пленках висмута, легированных теллуrom, из-за значительной зависимости подвижности носителей заряда от температуры при рассеянии на фононах при температурах выше температуры Дебая [20, 44, 271].

Коэффициенты Холла в пленках висмута, легированных теллуrom, в области концентраций теллура, где носители заряда являются только электронами из зоны проводимости, могут быть использованы для определения соотношения подвижностей электронов  $u_1^-/u_2^-$  в пленках висмута разной толщины. Более подробная информация об этом будет представлена в

4 главе, посвященной методам расчета подвижностей и концентраций носителей заряда в тонких пленках полуметаллов.

### 3.6 Выводы к Главе 3

1. На гальваномагнитные свойства пленок висмута на слюде, полученных методом термического испарения в вакууме, оказывают существенное влияние не только размеры кристаллитов, но и концентрация хиллоков, увеличение которой приводит к увеличению электрического сопротивления и уменьшению магнетосопротивления пленок.

2. Уменьшение толщины пленки висмута на слюде менее 40 нм, сопровождается появлением области с металлическим температурным ходом удельного сопротивления. С уменьшением толщины пленок образовавшийся максимум сдвигается в область более высоких температур.

3. Для пленок висмута на слюде при толщинах менее 50 нм на температурной зависимости магнетосопротивления появляется максимум, не характерный для монокристаллов висмута. Указанный максимум смещается в область более высокой температуры с уменьшением толщины пленки. В этих же пленках наблюдается отрицательное магнетосопротивление при ориентации тока параллельно магнитному полю. Эти аномалии могут быть проявлением эффекта слабой локализации носителей заряда.

4. В пленках висмута, при толщинах сравнимых с длиной волны де Бройля электронов, в случае ориентации плоскости (111) параллельно плоскости подложки и больших размеров кристаллитов по отношению к толщине пленки, могут наблюдаться осцилляции значений удельного сопротивления и коэффициента Холла в зависимости от толщины пленки, являющиеся проявлением квантового размерного эффекта.

5. Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства пленок висмута, полученных методом зонной перекристаллизации под покрытием и имеющим монокристаллическую структуру отличаются от пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме и имеющих блочную структуру,

даже в случае размеров блоков более чем на порядок превышающих толщину пленки. Отличия в гальваномагнитных и термоэлектрических эффектах плавленных пленок проявляются в смещении соотношения вкладов электронов и дырок в дырочную область в разностных эффектах и отсутствии рассеяния на границах кристаллитов и хиллоков.

6. Отличия обусловлены дополнительным различным рассеянием электронов и дырок границами кристаллитов и хиллоков в пленках висмута, полученных методом термического испарения в вакууме.

7. В гальваномагнитных и термоэлектрических эффектах проявляется более совершенная структура монокристаллических пленок висмута, а также увеличение вклада дырок в разностных эффектах.

8. В пленках висмута с большими размерами кристаллитов и плавленных монокристаллических пленках висмута классический размерный эффект, приводящий к более сильному ограничению поверхностью подвижности электронов по сравнению с подвижностью дырок, в большей степени увеличивает парциальный вклад дырочной составляющей в гальваномагнитных и термоэлектрических свойствах.

## **Глава 4 «Концентрации и подвижности носителей заряда в тонких пленках висмута»**

Изменение электронных свойств узкозонных полупроводников и полуметаллов в пленочном состоянии происходит вследствие изменения концентрации и подвижности носителей заряда по отношению к массивному монокристаллу. На их значения влияют множество факторов: температура, соотношение компонентов, толщина, качество кристаллической структуры пленки, материал подложки, концентрация и тип легирующей примеси и т. д.

Для корректной интерпретации экспериментальных результатов в данной работе используются данные комплексного исследования, учитывающего влияние различных факторов, обуславливающих те или иные закономерности явлений переноса в тонких пленках висмута, детальный контроль их структуры и обоснованное применение дополнительных приближений при расчете концентрации и подвижности носителей заряда [278]. В первую очередь рассмотрим используемые подходы для расчёта концентраций и подвижностей носителей заряда на основе измеренных коэффициентов переноса: удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициентов Холла и термоэдс.

### **4.1. Методы расчета подвижностей и концентраций носителей заряда в тонких пленках полуметаллов**

Для определения подвижности и концентрации носителей заряда в пленках системы висмут-сурьма обычно используют их связь с коэффициентами переноса.

Наиболее часто тонкие пленки данных материалов имеют ориентации плоскости (111) параллельно плоскости подложки. Именно такая ориентация пленок использовалась в данной работе при измерении коэффициентов переноса для расчёта подвижностей и концентраций носителей заряда. В этом случае измеряемые в пленке удельное сопротивление ( $\rho$ ), магнетосопротивление ( $\Delta\rho/B^2$ ), коэффициент Холла ( $R$ ) и термоэдс  $\alpha$

соответствуют следующим компонентам тензоров коэффициентов переноса монокристалла типа висмута:  $\rho_{11}$ ,  $\rho_{11,33}$ ,  $R_{12,3}$ ,  $\alpha_{11}$ . Индексы указывают на обозначение осей в кристаллографической системе координат (ось 1 параллельна оси симметрии кристалла  $C_2$ , ось 3 параллельна оси симметрии  $C_3$ , а ось 2 перпендикулярна осям  $C_2$  и  $C_3$ )

Коэффициенты переноса  $\rho_{11}$ ,  $\rho_{11,33}$ ,  $R_{12,3}$  в слабом поперечном магнитном поле обычно выражаются через концентрацию электронов и дырок, а также компоненты подвижности носителей заряда в системах координат, связанных с осями симметрии электронных и дырочного эллипсоидов  $u_1^-, u_2^-, u_1^+ = u_2^+ = u^+$  [44] через следующие уравнения:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_{11} = \frac{1}{2} |e| n (u_1^- + u_2^-) + |e| p u^+, \quad (4.1)$$

$$R = R_{12,3} = \frac{1}{\sigma_{11}^2} [B_n e n u_1^- u_2^- - B_p e p (u^+)^2], \quad (4.2)$$

$$\frac{\Delta\rho}{B^2} = \rho_{11,33} = -\rho_{11}^2 \left[ C_p e p u^{+3} + \frac{1}{2} C_n e n u_1^- u_2^- (u_1^- + u_2^-) \right] - \sigma_{11} (R_{12,3})^2, \quad (4.3)$$

$$\alpha = \alpha_{11} = \frac{\frac{1}{2} \alpha^- n (u_1^- + u_2^-) + \alpha^+ p u^+}{\frac{1}{2} n (u_1^- + u_2^-) + p u^+}, \quad (4.4)$$

где  $B_n$ ,  $B_p$  — Холл-факторы и  $C_n$ ,  $C_p$  — факторы магнетосопротивления (для квадратичного закона дисперсии и времени релаксации, не зависящего от энергии, эти факторы равны единице, что в первом приближении справедливо для висмута и твердого раствора висмут-сурьма);  $e$  — элементарный электрический заряд;  $n$  и  $p$  — концентрация электронов и дырок в пленке соответственно. В уравнение для термоэдс, помимо подвижностей и концентраций входят парциальные термоэдс электронов ( $\alpha^-$ ) и дырок ( $\alpha^+$ ), которые являются изотропными [44]).

Уравнения (4.2) и (4.3) справедливы только в слабом магнитном поле. Поэтому при использовании их в расчетах необходимо убедиться, что при измерении гальваномагнитных коэффициентов выполняется данное условие, критерием которого может служить независимость коэффициента Холла от величины магнитного поля.

Система уравнений (4.1)–(4.4). состоит из четырех уравнений с семи неизвестными:  $n$ ,  $p$ ,  $u_1^-, u_2^-, u^+, \alpha^-$  и  $\alpha^+$ , в связи с этим, при определении концентраций и подвижностей необходимо использовать дополнительные приближения. Использование различных приближений является частой практикой при анализе явлений переноса в системе висмут-сурьма [44, 279].

#### 4.1.1. Расчет подвижности носителей заряда в пленке в приближении соответствия концентраций электронов и дырок концентрациям в массивном монокристалле

Наиболее простым является случай достаточно толстых и высокосовершенных пленок, когда концентрация носителей заряда совпадает с концентрацией в массивном монокристалле [280].

Тогда, в случае нелегированного висмута при  $n = p$  в результате решения системы уравнений (4.1)–(4.3) можно получить аналитические выражения для расчета в пленке подвижности электронов

$$\begin{aligned} u_1^- &= -\frac{-\sigma + u^+ |e| n - \sqrt{\sigma^2 - 2\sigma u^+ |e| n + |e| n R \sigma^2}}{en}, \\ u_2^- &= -\frac{-\sigma + u^+ |e| n + \sqrt{\sigma^2 - 2\sigma u^+ |e| n + |e| n R \sigma^2}}{en} \end{aligned} \quad (4.5)$$

и дырок

$$u^+ = \frac{1}{2} R \sigma - \frac{1}{2} \frac{\sqrt{5R^2 \sigma^2 e^2 n^2 + 4|e| n R \sigma^2 + 4e^2 n^2 \frac{\Delta\rho}{\rho_0 B^2}}}{|e| n}. \quad (4.6)$$

При соответствии концентрации носителей заряда в пленке значениям массивного кристалла для расчета подвижностей носителей заряда также можно использовать выражения (4.1) и (4.4).

В этом случае можно учесть, что для висмута выполняется соотношение  $u_2 \ll u_1$  [44]. Тогда, в случае нелегированного висмута или твердого раствора висмут-сурьма при  $n = p$  в результате решения системы уравнений (4.1), (4.4) можно получить аналитические выражения для расчета  $u_1^-$  и  $u^+$ :

$$u_1^- = \frac{2\sigma}{en} \frac{(\alpha - \alpha_{11}^+)}{(\alpha_{11}^- - \alpha_{11}^+)}, \quad (4.7)$$

$$u^+ = \frac{\sigma}{en} \frac{(\alpha_{11}^- - \alpha)}{(\alpha_{11}^- - \alpha_{11}^+)}. \quad (4.8)$$

При известных значениях  $n$ ,  $\alpha^+$ ,  $\alpha^-$  из данных по массивному кристаллу, с помощью выражений (8) и (9) можно рассчитать  $u_1^-$  и  $u^+$ .

Преимуществом данного метода расчета является отсутствие необходимости магнитных полей при исследовании свойств. Недостатком является отсутствие данных об  $u_2^-$  и необходимость информации не только о концентрации носителей заряда, но и о парциальных термоэдс массивного кристалла.

При расчете подвижности с использованием параметров массивного кристалла, необходимо учитывать, что даже относительно толстые пленки, при температуре отличной от температуры их формирования, находятся в состоянии плоскостной деформации подложкой. Это происходит из-за несоответствия температурного коэффициента расширения материала пленки и подложки [252 – 254, 281,282]. В связи с этим, указанные подходы можно использовать только в случае подложек с температурным коэффициентом расширения, не сильно отличающемся от материала пленки. При этом для получения более точных результатов, даже в этом случае, необходимо учитывать влияние данной деформации на  $n$ ,  $\alpha^+$ ,  $\alpha^-$ .

#### **4.1.2. Расчет концентрации и подвижности носителей заряда в пленке в предположении равенства концентраций электронов и дырок**

При уменьшении толщины пленки условие независимости концентрации носителей заряда от толщины пленки может нарушаться, тогда предположение о соответствии концентрации носителей заряда в пленке и в массивном монокристалле не будет соответствовать действительности и описанные выше подходы становятся неприменимыми. Однако, несмотря на отличие значения концентрации носителей заряда в пленке от значения в массивном монокристалле, условие равенства концентраций электронов и дырок ( $n = p$ ) может сохраняться аналогично массивному монокристаллу нелегированного висмута.

В этом случае для расчета концентрации и подвижности в пленке можно воспользоваться уравнениями (4.1)–(4.3) с дополнительным предположением о соотношении компонентов подвижности электронов.

При анализе явлений переноса в высокосовершенных массивных кристаллах висмута часто используют приближение изотропности времени релаксации. Однако, в высокодефектных образцах более применимо приближение изотропности длины свободного пробега, поэтому в случае пленок, при толщинах много меньших длины свободного пробега электронов в массивном кристалле, возможно применение приближения изотропности длины свободного пробега электронов  $L$  в плоскости подложки, т. е.  $L_1 = L_2$ .

Оценим длину свободного пробега электронов  $L = v_F \tau$  в висмуте в плоскости (111) при 77 К в массивном монокристалле, т. е. длину свободного пробега, обусловленную рассеянием на фононах [283].

$$L = \frac{1}{|e|} u \sqrt{2E_F m^*}, \quad (4.9)$$

где  $u$  — подвижность;  $E_F$  — энергия Ферми;  $m^*$  — эффективная масса.

Для расчета были взяты данные из работы [44] для температуры 77 К, представленные в таблице 4.1 (результаты расчета представлены в последнем столбце).

*Таблица 4.1. Энергия Ферми, составляющие тензора эффективных масс и подвижности электронов по главным осям поверхности Ферми монокристалла висмута в плоскости (111) при температуре 77 К, а также соответствующие им длины свободного пробега ( $m_0$  — масса свободного электрона)*

Ось	$u, \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$E_F, \text{ мЭВ}$	$m^*$	$L, \text{ мкм}$
1	75	14,4	$6 \cdot 10^{-3} \cdot m_0$	1,7
2	3,7	14,4	$1,27 \cdot m_0$	1,2

Таким образом, длины свободного пробега электронов в висмуте в плоскости (111), обусловленные рассеянием на фононах при температуре

77 К составляют более 1 мкм, в связи с этим, в случае преимущественно диффузного рассеяния носителей заряда поверхностью, даже для пленок толщиной 300 нм можно использовать приближение изотропности длины свободного пробега.

В этом случае для пленки  $L_1 = L_2$  и, соответственно, для пленки висмута

$$\frac{u_1^-}{u_2^-} = \sqrt{\frac{m_2^*}{m_1^*}} \approx 14,5. \quad (4.10)$$

Для дополнительной экспериментальной проверки данного приближения можно использовать значения коэффициента Холла для пленок висмута, легированного теллуром в области концентраций теллура, при которой носителями заряда являются только электроны зоны проводимости. Как было показано в третьей главе, минимальное значение концентрации теллура, при котором выполняется данное требование, составляет 0,15 ат.%. В этом случае исключив из выражений (4.1) и (4.2) дырки, учитывая, что  $u_1^- \gg u_2^-$ , можно получить зависимость коэффициента Холла от концентрации электронов и соотношения подвижностей  $u_1^-/u_2^-$

$$R = -\frac{4}{en} \frac{u_2^-}{u_1^-} \quad (4.11)$$

Используя данные коэффициента Холла в пленках висмута, легированного теллуром, с концентрацией теллура 0,15 ат.%,  $n=3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  (рис. 3.33), для пленок толщиной меньше 500 нм при низких температурах, получены близкие к (11) значения соотношения подвижности электронов.

Таким образом, с помощью численного решения системы уравнений (4.1)–(4.3), с учетом выражения (4.10), можно рассчитать концентрацию и подвижность носителей заряда в пленках висмута.

Еще раз стоит обратить внимание на расчет концентрации носителей заряда в пленках висмута легированного теллуром. В случае пленок висмута, легированного теллуром в области концентраций теллура, при которой носителями заряда являются только электроны зоны проводимости расчет концентрации и подвижности носителей заряда может быть легко

осуществлен на основе измеренных удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла. А в приближении соответствия концентраций электронов концентрациям в массивном монокристалле расчет подвижности электронов можно осуществить и с использованием всего двух из тех вышеуказанных коэффициентов переноса. Однако и в случае более низкой концентрации теллура, при которой при низкой температуре в определенном диапазоне температур носителями заряда являются только электроны зоны проводимости, но при увеличении температуры наблюдается рост концентрации носителей заряда, обусловленный возбуждением электронно-дырочных пар, расчет концентрации и подвижности носителей в широком интервале температур возможен с использованием измеренных удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла. Однако для этого необходимо создание эталонного тонкопленочного образца с той же концентрацией теллура и с сильным ограничением толщиной пленки и дефектами структуры подвижности носителей заряда. В этом случае преимущественное рассеяние носителей заряда должно осуществляться поверхностью пленки и дефектами структуры, а не фононами во всем исследуемом интервале температур. В случае такого сильного ограничения подвижности носителей заряда можно предположить одинаковую и не зависящую от температуры подвижность электронов и дырок и найти концентрацию носителей заряда, обусловленную возбуждением электронно-дырочных пар при повышении температуры в данном эталонном образце. И далее ее использовать для расчета подвижности носителей заряда в пленках больших толщин. Более подробное описание методики приведено в работе [202].

#### **4.1.3. Расчет концентрации и подвижности носителей заряда в пленке в случае нарушения равенства концентрации электронов и дырок**

В случае достаточно тонких пленок, в которых реализуется размерное квантование или возрастает роль поверхностной электронной структуры,

приближение равенства концентрации электронов и дырок может нарушаться, и описанный выше подход может быть неприменим.

В этом случае для расчета концентрации и подвижности носителей заряда можно использовать уравнения (4.1)–(4.4) и приближение (4.10), при этом необходима информация о парциальных термоэдс  $\alpha^+$ ,  $\alpha^-$  и их изменении относительно массивного монокристалла.

Парциальные термоэдс электронов и дырок в случае квадратичного закона дисперсии определяются следующим выражением:

$$\alpha^\pm = \frac{\pi^2 k}{3 e} \left( r^\pm + \frac{3}{2} \right) \left( \frac{kT}{E_F^\pm} \right), \quad (4.12)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $E_F^\pm$  – энергии Ферми электронов и дырок,  $r$  – параметр рассеяния, определяющий зависимость времени релаксации носителей заряда ( $\tau$ ) от энергии ( $E$ ),

$$\tau \sim \tau_0 \left( \frac{E}{kT} \right)^r. \quad (4.13)$$

Например, для рассеяния на акустических фононах в массивном монокристалле висмута  $r = -1/2$ . В зависимости от механизмов рассеяния в полупроводниках параметр рассеяния принимает значения от  $-1/2$  до  $1/2$ . Для двумерного случая параметр рассеяния отличается. Различия в параметрах рассеяния в трехмерном ( $r$ ) и двумерном ( $r + 1/2$ ) случаях возникают из-за разной энергетической зависимости плотности состояний [284].

Зависимость энергии Ферми от концентрации носителей заряда имеет следующий вид:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (4.14)$$

Подставляя (4.14) в (4.12) получаем следующую зависимость парциальных термоэдс от концентрации носителей заряда при фиксированной температуре.

$$\begin{cases} \alpha^- \sim \frac{\left( r^- + \frac{3}{2} \right)}{n^{2/3}}, \\ \alpha^+ \sim \frac{\left( r^+ + \frac{3}{2} \right)}{p^{2/3}}. \end{cases} \quad (4.15)$$

Записав (4.15) для пленки и массивного кристалла и найдя их отношение, можно получить выражения для связи парциальных термоэдс пленки ( $\alpha_{\text{пл}}^{\pm}$ ), массивного кристалла ( $\alpha_{\text{масс}}^{\pm}$ ) и концентрации носителей заряда в них:

$$\begin{cases} \alpha_{\text{пл}}^{-} = \alpha_{\text{масс}}^{-} \frac{(r_{\text{пл}}^{-} + \frac{3}{2})}{(r_{\text{масс}}^{-} + \frac{3}{2})} \left( \frac{n_{\text{масс}}}{n_{\text{ПЛЕН}}} \right)^{2/3}, \\ \alpha_{\text{пл}}^{+} = \alpha_{\text{масс}}^{+} \frac{(r_{\text{пл}}^{+} + \frac{3}{2})}{(r_{\text{масс}}^{+} + \frac{3}{2})} \left( \frac{p_{\text{масс}}}{p_{\text{ПЛЕН}}} \right)^{2/3}. \end{cases} \quad (4.16)$$

При известных значениях  $n_{\text{масс}}$ ,  $p_{\text{масс}}$ ,  $\alpha_{\text{масс}}^{-}$ ,  $\alpha_{\text{масс}}^{+}$ ,  $r_{\text{пл}}^{\pm}$  и  $r_{\text{масс}}^{\pm}$  численно решая систему уравнений (4.1)–(4.4), (4.16) и дополнив ее выражением (4.10), полученным исходя из приближения изотропности длины свободного пробега, можно найти концентрации и подвижности носителей заряда в пленке, даже в случае нарушения равенства концентрации электронов и дырок.

#### 4.2. Зависимость подвижности носителей заряда от размеров блоков в пленках висмута

В блочных пленках висмута подвижность носителей заряда уменьшается вследствие их взаимодействия с границами кристаллитов [285]. Для достаточно толстых пленок, толщиной 300 нм и более, при расчете подвижностей носителей заряда использовались значения концентрации носителей заряда для объемного висмута [44], которые уточнялись в связи с несоответствием температурного расширения висмута и подложки из слюды, исходя из данных, полученных в работе [252]. Значения концентрации электронов  $n_0$  и дырок  $p_0$  объемного висмута и отношение концентрации носителей в пленке висмута на слюде к концентрации носителей в объемном висмуте ( $n/n_0 = p/p_0$ ) приведены в таблице. 4.2.

Результаты расчета подвижностей носителей заряда пленок в интервале температур 77–300 К с использованием измеренного удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла приведены на рис. 4.1–4.3. Совершенство структуры пленок висмута определяется

размерами кристаллитов, а также концентрацией хиллоков и может характеризоваться параметром  $G$  в соответствии с (3.1) (см. главу 3).

Таблица 4.2. Значения концентрации электронов и дырок объемного висмута и отношение концентрации носителей в пленке висмута на слюде к концентрации носителей в объемном висмуте [252]

T, K	77	80	100	120	123	173	200	223	250	273	300
$n_0=p_0,$ $10^{23}\text{M}^{-3}$	3,94	—	4,9	—	6,3	10,2	12,7	15,2	19,7	22,7	26,5
$n/n_0= p/p_0$	—	0,72	0,79	0,85	—	—	0,96	—	0,98	—	1

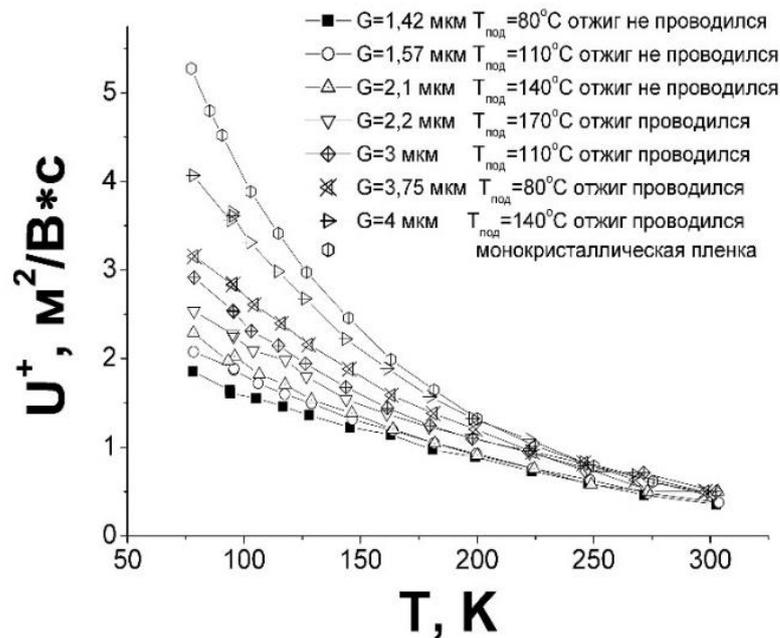


Рис. 4.1. Зависимость подвижностей дырок в плоскости (111) от температуры для различных пленок. Толщина пленок 300 нм.

Необходимо отметить, что определение подвижности  $u_2^-$  носит оценочный характер в связи с ее малыми значениями.

Из графиков, представленных на рисунках 4.1–4.3, видно, что подвижность носителей заряда возрастает с понижением температуры, как и для монокристалла висмута. При этом во всем температурном интервале

подвижность носителей заряда в пленках меньше, чем в монокристалле (таблица 4.3).

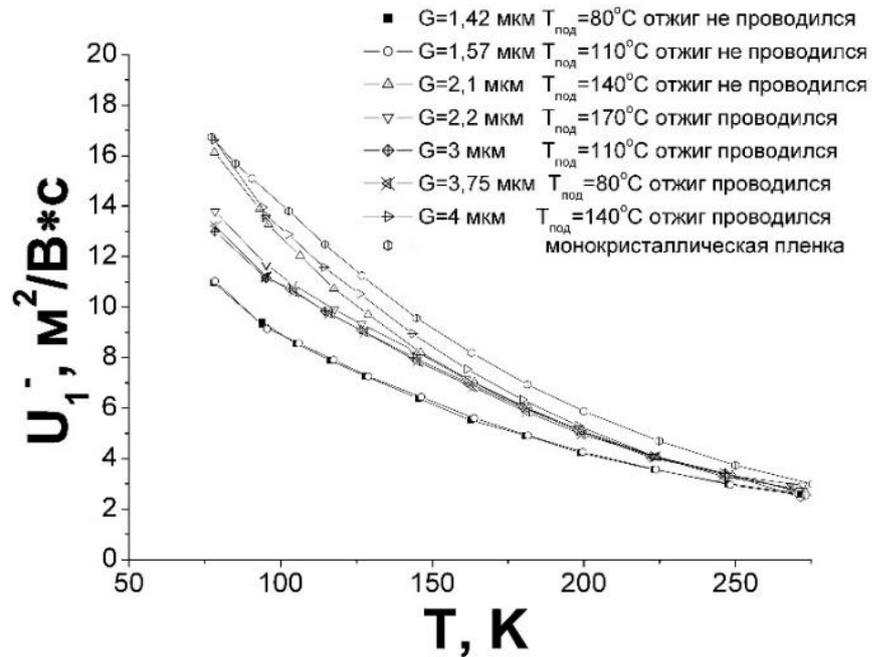


Рис. 4.2. Зависимость подвижностей электронов  $u_1^-$  от температуры для различных пленок. Толщина пленок 300 нм.

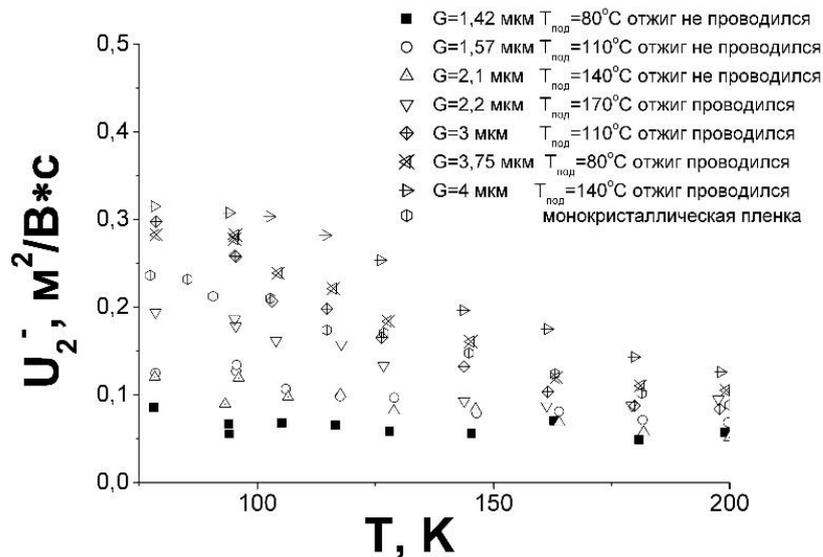


Рис. 4.3. Зависимость подвижностей электронов  $u_2^-$  от температуры для различных пленок. Толщина пленок 300 нм.

Для справки, в таблице. 4.3 приведены значения подвижностей носителей заряда в монокристалле висмута, взятые из работы [286]. Здесь значения подвижности приведены, исходя из соотношения  $u_1^- : u_2^- : u_3^- = 1.91 : 0.094 : 1$ , полученного в широком интервале температур для легированного теллуром висмута, когда в явлениях переноса принимают участие только электроны  $L$ -экстремумов зоны проводимости (состояние однозонности).

Таблица 4.3. Подвижности носителей заряда в монокристалле висмута при различных температурах

$T, K$	$u_1^+ = u_2^+ = u^+, m^2/V \cdot c$	$u_3^+, m^2/V \cdot c$	$u_1^-, m^2/V \cdot c$	$u_2^-, m^2/V \cdot c$	$u_3^-, m^2/V \cdot c$
77	11,26	2,68	75,44	3,71	39,500
80	10,24	2,44	67,42	3,32	35,300
100	4,64	1,10	30,56	1,50	16,000
123	4,18	0,99	27,69	1,36	14,500
150	2,64	0,57	17,72	0,87	9,280
173	1,89	0,38	12,70	0,62	6,650
200	1,38	0,25	9,43	0,46	4,940
223	1,07	0,18	7,33	0,36	3,840
250	0,81	0,13	5,61	0,28	2,940
273	0,64	0,10	4,49	0,22	2,350
300	0,51	0,07	3,63	0,18	1,900

Как указано в [286], полученное соотношение между компонентами подвижностей  $L$ -электронов можно считать независимым от конкретной модели закона дисперсии и использовать при расчете концентрации и подвижностей носителей заряда в массивных кристаллах типа висмута с собственной проводимостью.

Из анализа графика, представленного на рис. 4.1, можно сделать вывод, что подвижность дырок в блочных пленках висмута зависит от размеров

кристаллитов и концентрации хиллоков, характеризующимися параметром  $G$ , оставаясь во всем температурном интервале ниже, чем для объемных монокристаллов и ниже, чем у монокристаллической пленки такой же толщины. С увеличением  $G$  значение подвижности дырок возрастает.

При температуре 80 К подвижность дырок самой дефектной пленки и монокристаллической отличается более чем в 2,5 раза. При этом подвижность электронов  $u_1^-$  при данной температуре в этих пленках отличается всего в 1,5 раза. Это свидетельствует о том, что в данных образцах границы кристаллитов в меньшей степени влияют на подвижность электронов в сравнении с подвижностью дырок.

Неконтролируемый разброс по толщине между различными пленками может достигать 10 %, что осложняет сравнение зависимостей подвижностей электронов от  $G$ . Несмотря на это, из графика, приведенного на рис. 4.2, можно проследить тенденцию увеличения подвижности  $u_1^-$  при низких температурах с увеличением  $G$ . Подвижность  $u_2^-$  определяется с еще большей погрешностью, и достоверно можно говорить только об ее изменении с температурой. Здесь также просматривается более быстрый рост подвижности  $u_2^-$  при понижении температуры для пленок, имеющих большее значение структурного параметра  $G$  (рис. 4.3).

Наряду с рассеянием носителей заряда на поверхности и границах блоков в пленках висмута имеет место рассеяние на фононах. В случае независимости вкладов различных механизмов рассеяния в ограничение подвижностей носителей заряда фононами  $1/u_{ph}$ , поверхностью  $1/u_s$ , границами блоков и хиллоками  $1/u_G$  можно использовать правило Маттиссена:

$$1/u = 1/u_{ph} + 1/u_s + 1/u_G . \quad (4.17)$$

На рис. 4.4 и 4.5 приведены зависимости  $1/u$  от  $T^{5/2}$  для дырок и для средней подвижности электронов в плоскости подложки.

Линейность зависимостей  $1/u$  от  $T^{5/2}$  в широком диапазоне температур указывает на зависимость  $u \sim T^{-5/2}$ , характерную для объемных монокристаллов [44]. Экстраполяция температурной зависимости подвижности при  $T \rightarrow 0$  позволяет получить значения подвижностей носителей заряда в пленке, обусловленные вкладами дефектов структуры и поверхности пленки, т. е. значения  $1/u_s + 1/u_G$ .

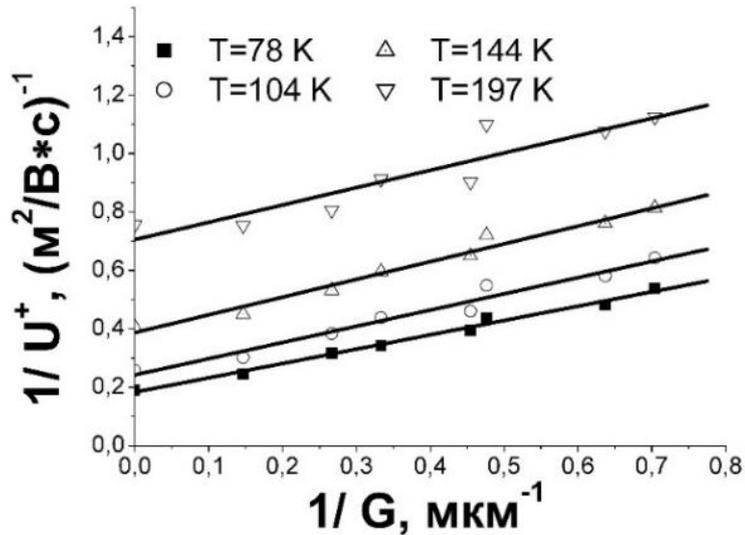


Рис. 4.4. Зависимость  $1/u^+$  от  $1/G$  при различных температурах.  
Толщина пленок 300 нм.

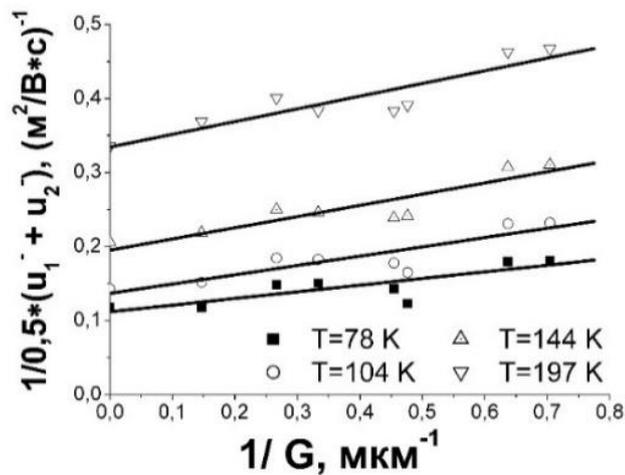


Рис. 4.5. Зависимость обратных значений средней подвижности электронов в плоскости подложки от  $\frac{1}{G}$  при различных температурах.

Толщина пленок 300 нм.

Для анализа влияния параметра  $G$  на подвижности дырок и электронов были построены зависимости  $1/u = f(1/G)$  для пленок толщиной 300 нм. Как видно из рис. 4.6 и 4.7, эти зависимости близки к линейным. Экстраполяция этих зависимостей при данной температуре к  $1/G \rightarrow 0$  дает значение подвижности носителей заряда, обусловленное рассеянием на поверхности и на фононах, т.е. значения  $1/u_{ph} + 1/u_s$ .

Эти значения хорошо согласуются со значениями подвижностей носителей заряда монокристаллической пленки такой же толщины, как для электронов, так и для дырок (рис. 4.6, 4.7). Указанные результаты свидетельствуют о вкладе дополнительного механизма рассеяния дырок и электронов в блочных пленках висмута, который существенно зависит от размеров кристаллитов пленки и концентрации хиллоков.

Угол наклона прямой  $1/u = f(1/G)$  для электронов меньше, чем для дырок, что указывает на более существенное ограничение подвижности дырок границами кристаллитов и хиллоками. Однако, в пленках висмута, границы кристаллитов и хиллоки все же ограничивают и подвижность электронов. Это проявление классического размерного эффекта наблюдается для всех типов носителей заряда.

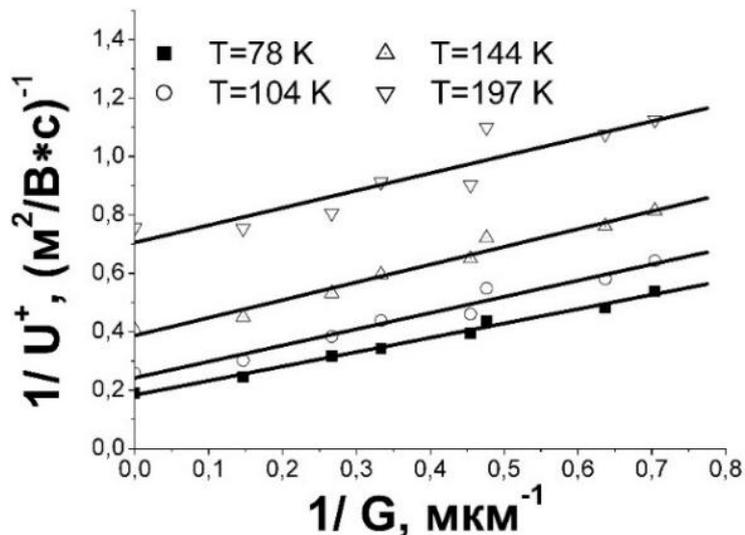


Рис. 4.6. Зависимость  $1/u^+$  от  $1/G$  при различных температурах.

Толщина пленок 300 нм.

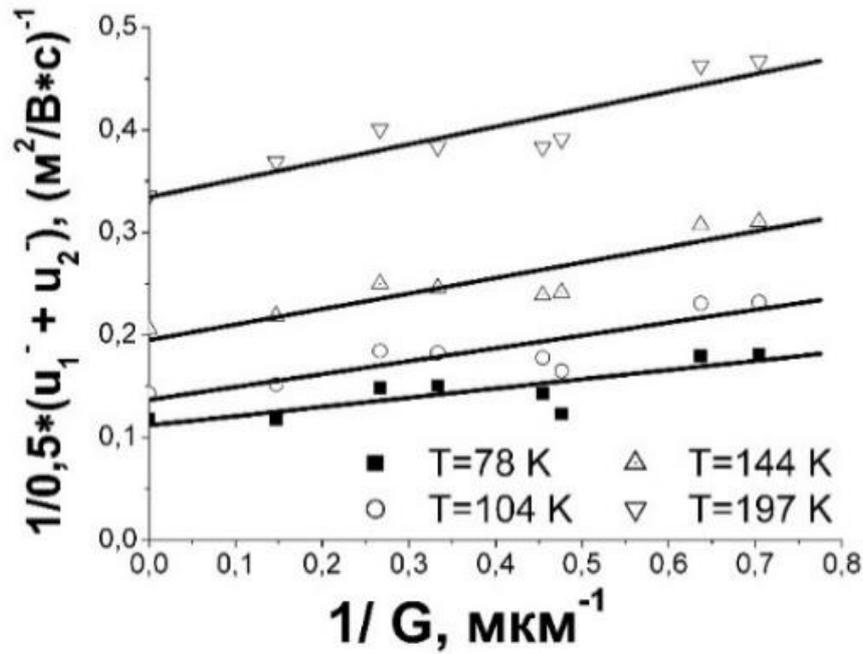


Рис. 4.7. Зависимость обратных значений средней подвижности электронов в плоскости подложки от  $1/G$  при различных температурах.

Толщина пленок 300 нм

Таким образом, показана существенная роль границ блоков и хиллоков в уменьшении подвижностей носителей заряда в тонких пленках висмута. В пленках висмута реализуется классический размерный эффект, заключающийся в ограничении подвижностей носителей заряда при взаимодействии с границами блоков и хиллоками. В пленках висмута с кристаллитами, размер которых существенно больше по сравнению с толщиной пленки, подвижность дырок в большей степени ограничивается границами кристаллитов по сравнению с подвижностью электронов.

#### 4.3. Зависимость подвижности носителей заряда от толщины пленок висмута

Приведем результаты расчета подвижностей электронов и дырок в монокристаллических пленках на слюдяной подложке на основе экспериментальных данных по электропроводности, термоэдс.

Для расчета были использованы данные для массивного висмута: значения концентрации носителей заряда, приведенные в таблице 4.2.

Таблица 4.4. Значения парциальных термоэдс электронов и дырок объемного висмута в интервале температур 80–300 К [270].

T, К	80	100	123	150	173	200	223	250	273	300
$\alpha_{\text{масс}}^-$ , мВ/К	-100	-110	-114	-116	-116	-116	-115	-114	-114	-112
$\alpha_{\text{масс}}^+$ , мВ/К	140	156	172	174	174	172	171	170	166	162

Результаты расчета подвижностей в монокристаллических пленках различной толщины в интервале температур 80–300 К приведены на рис. 4.8, 4.9. Отметим, что при обсуждении результатов приняты следующие обозначения  $u^- = 0,5(u_1^- + u_2^-)$ .

Подвижность электронов и дырок в монокристаллических пленках висмута зависит от толщины, оставаясь во всем температурном интервале ниже, чем для объемных монокристаллов. При этом подвижность электронов ограничивается более существенно, чем подвижность дырок.

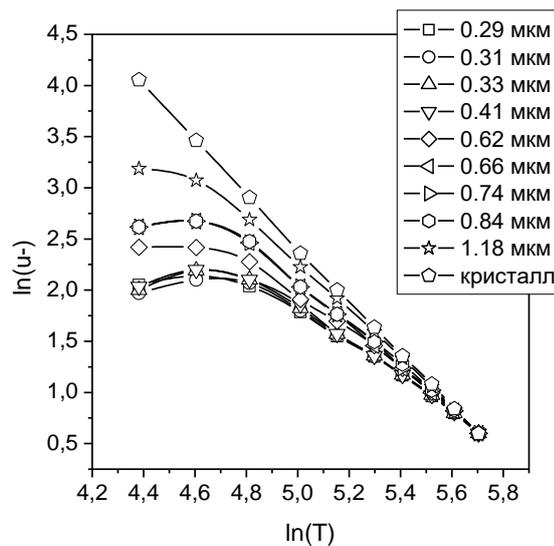


Рис. 4.8. Зависимость подвижности электронов от температуры для пленок различной толщины.

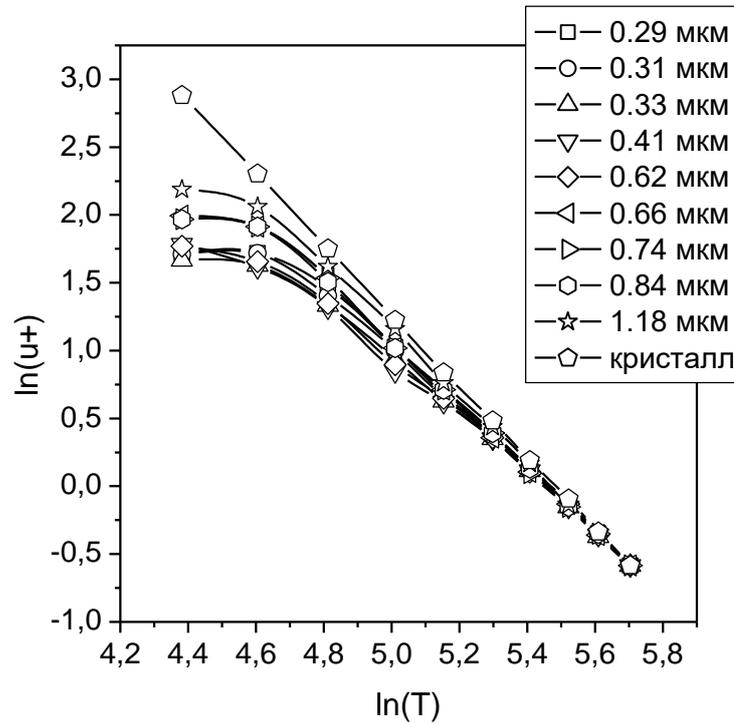


Рис. 4.9. Зависимость подвижности дырок от температуры для пленок различной толщины.

Для выявления взаимосвязи подвижности носителей заряда и толщины пленки  $d$  были построены графики зависимости  $1/u = f(1/d)$  для различных значений температуры.

Эти зависимости представлены на рис. 4.10 и 4.11. Как видно из рисунков, зависимость  $1/u = f(1/d)$  близка к линейной как для электронов, так и для дырок.

Результаты экстраполяции на  $1/d \rightarrow 0$  соответствуют подвижностям носителей заряда в объемных монокристаллах при данной температуре.

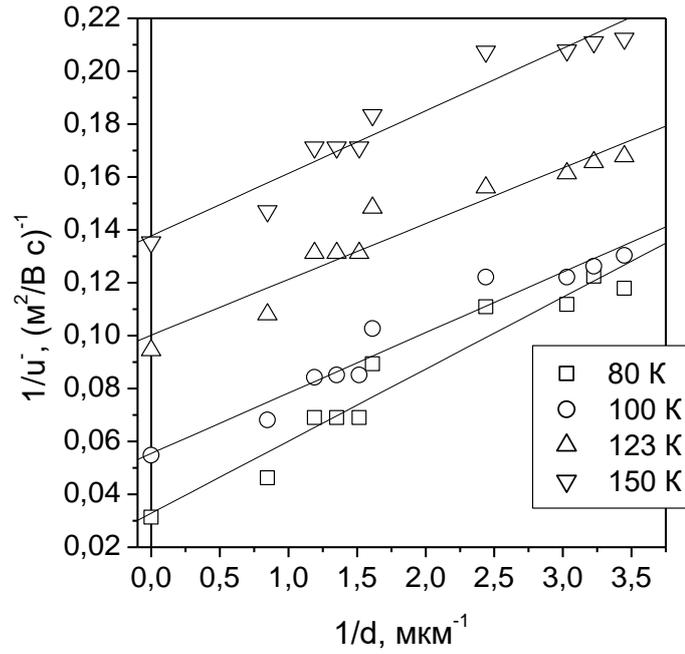


Рис. 4.10. Зависимость обратных значений подвижности электронов от обратной толщины пленки висмута.

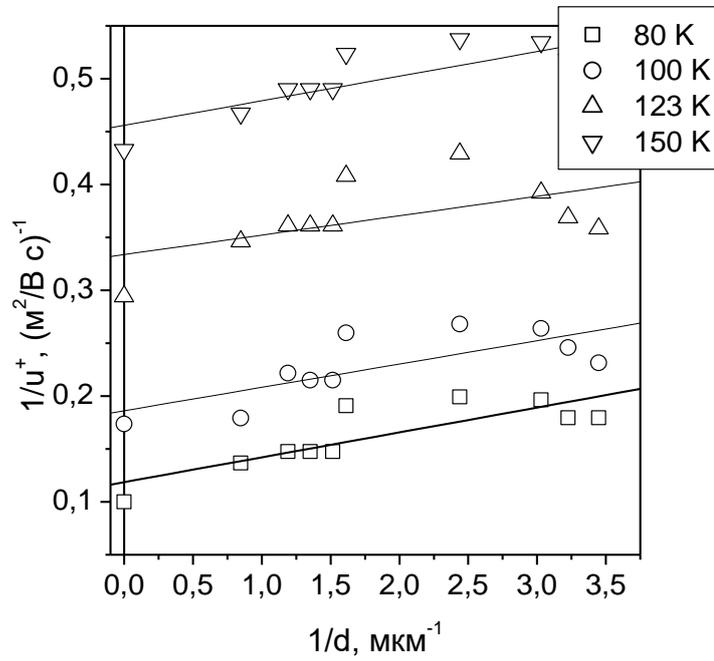


Рис. 4.11. Зависимость обратных значений подвижности дырок от величины, обратной толщины пленки висмута.

Графики зависимости  $1/u = f(T^{5/2})$ , приведенные на рис. 4.12, 4.13, в широком интервале температур близки к линейным, что указывает на характерную для объемных монокристаллов линейную зависимость  $u = f(T^{-5/2})$ , характерную для рассеяния носителей заряда на фононах.

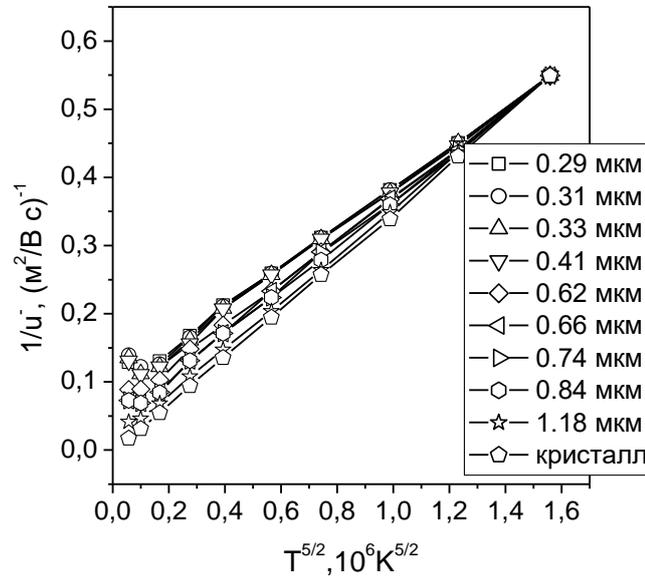


Рис. 4.12. Зависимость  $1/u$  электронов от  $T^{5/2}$  для монокристаллических пленок висмута.

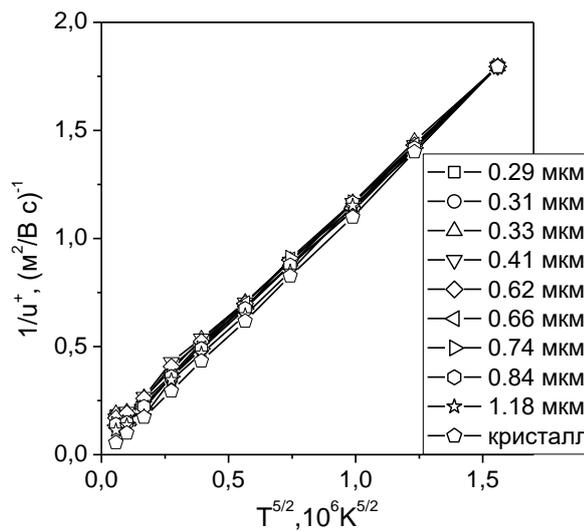


Рис. 4.13. Зависимость  $1/u$  дырок от  $T^{5/2}$  для монокристаллических пленок висмута.

Указанные результаты свидетельствуют о вкладе в ограничение подвижности носителей заряда в пленках дополнительного механизма рассеяния, который слабо зависит от температуры, но существенно зависит от толщины пленки. Как следует из графиков, рис. 4.10, 4.11, подвижность электронов и дырок хорошо описывается правилом Маттисена:

$$1/u = 1/u(T) + 1/u(d) \quad (4.18).$$

Обратим внимание на то, что  $1/u(d)$  для электронов существенно больше, чем  $1/u(d)$  для дырок. Это существенно изменяет соотношение подвижностей  $u_1^-/u_1^+$  в зависимости от толщины для монокристаллических пленок, в то время как для полученных термическим напылением и не подвергнутых перекристаллизации пленок висмута это соотношение от толщины зависит значительно слабее.

Отсюда можно сделать вывод, что дополнительное рассеяние носителей заряда в монокристаллических пленках висмута обусловлено, в основном, не дефектами кристаллической структуры, а поверхностью пленки.

Данные по  $1/u(d)$  для электронов и дырок позволяют, руководствуясь теорией Фукса-Зондхаймера [163], определить параметр зеркальности  $p$  при взаимодействии электронов и дырок с поверхностью пленки.

Изменение удельного сопротивления с толщиной пленки согласно теории Фукса-Зондхаймера можно записать [163], что

$$\frac{\rho(d)}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{l}{d} (1 - p) \quad (4.19)$$

или

$$\frac{u_0}{u(d)} = 1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{l}{d} (1 - p), \quad (4.20)$$

где  $\rho(d)$  — удельное сопротивление в пленке толщиной  $d$ ;  $\rho_0$  — удельное сопротивление в массивном монокристалле;  $u(d)$  — подвижность носителей заряда в пленке толщиной  $d$ ;  $u_0$  — подвижность носителей заряда в монокристалле;  $l$  — длина свободного пробега в массивном монокристалле;  $d$  — толщина монокристаллической пленки;  $p$  — коэффициент зеркальности

отражения носителей заряда от поверхности пленки. Коэффициент зеркальности может принимать значения от 0 до 1.

Зная длину свободного пробега носителей заряда в массивном висмуте  $l$ , на основании выражения (4.20) можно произвести оценку коэффициента зеркальности:

$$p = 1 - \frac{8d}{3l} \left( \frac{u_0}{u(d)} - 1 \right). \quad (4.21)$$

По данным работы [163] в висмуте длина свободного пробега в направлении оси  $C_3$   $l = 3,5$  мкм при 77 К. Тогда для электронов для пленки  $d = 0,31 \cdot 10^{-6}$  м, при 80 К,  $u^-(d) = 8$  м<sup>2</sup>/В·с,  $u_0^- = 39,48$  м<sup>2</sup>/В·с получаем  $p_{эл} \approx 0,1$

Для дырок для пленки  $d = 0,31 \cdot 10^{-6}$  м, при 80 К,  $u^+(d) = 5,9$  м<sup>2</sup>/В·с,  $u_0^+ = 11,95$  м<sup>2</sup>/В·с получаем  $p_{дыр} \approx 0,8$ .

Полученные данные коэффициентов зеркальности для электронов и дырок позволяют сделать вывод, что для данного метода получения пленки на подложке из слюды приповерхностный изгиб зон имеет вид, схематично изображенный на рис. 4.14, что приводит к большей диффузности рассеяния электронов по сравнению с дырками в приповерхностном слое.

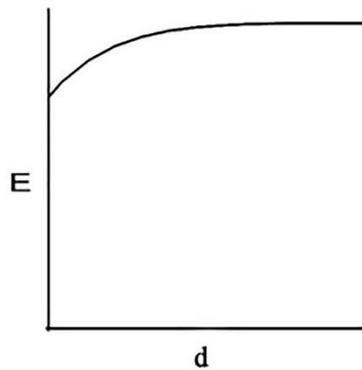


Рис. 4.14. Приповерхностный изгиб зон в пленках висмута.

#### **4.4. Контроль ограничения подвижности электронов и дырок с целью модификации значения термоэдс пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма**

В настоящее время активно ведутся исследования возможностей увеличения термоэлектрической эффективности различных низкоразмерных объектов, в том числе материалов с нетривиальной электронной структурой [284, 287–289].

Висмут и твердый раствор висмут-сурьма являются высокоэффективными термоэлектрическими материалами в области азотных температур [290]

В разделах 4.3 и 4.4 диссертации показано, что в крупноблочных пленках висмута (111) вблизи азотных температур ограничение подвижностей электронов связано, в основном, с взаимодействием с поверхностью пленки, а подвижностей дырок — с взаимодействием с границами блоков.

Данную особенность можно использовать для регулирования значения термоэдс в пленках висмута, определяющую термоэлектрическую эффективность данного термоэлектрического материала.

Создавая относительно толстые пленки висмута с малыми размерами кристаллитов, можно существенно ограничить подвижность дырок и увеличивать абсолютное значение термоэдс, имеющее отрицательное значение в массивном висмуте.

Создавая тонкие пленки висмута с относительно большим размером кристаллитов, ограничивая тем самым подвижность электронов, возможно уменьшить абсолютное значение термоэдс и даже перевести ее в положительную область, что может быть использовано для создания р-ветви термоэлектрических преобразователей энергии в области низких температур.

В рамках данной работы проведена апробация предложенных подходов. Предложен способ получения пленок висмута на слюде, содержащих большую концентрацию границ кристаллитов, но при этом имеющие и достаточно совершенную внутреннюю структуру блоков [263, 264]. Способ

состоит из двух этапов. Первый этап заключается в получении системы кластеров висмута, представляющей собой отдельные кластеры висмута размером порядка 100 нм. Данные объекты можно получить, проводя напыление пленки висмута при температуре подложки около 200°C. В связи с размерным эффектом температуры плавления [163], температура плавления в момент образования зародыша несколько меньше, чем температура плавления массивного висмута, в связи с этим он находится в жидкой фазе и имеет форму капли. При разрастании зародыша температура плавления увеличивается, и капля висмута быстрой кристаллизацией переходит в твердую фазу. На этой стадии процесс испарения материала можно прекратить. Полученные образования не образуют сплошного конденсата и имеют нулевую проводимость. На полученную структуру производилось напыление висмута при более низкой температуре. В процессе напыления происходило эпитаксиальное разрастание кластеров до их соединения и образования сплошного слоя.

Описанный процесс выращивания тонкой пленки висмута имеет ряд преимуществ. Сформированные кластеры имеют достаточно совершенную внутреннюю структуру в связи с их малым размером. При этом ориентирующее действие материала подложки должно практически отсутствовать в связи с жидкофазным формированием зародыша, что обеспечивает формирование большой концентрации границ кристаллитов для будущей сплошной пленки. При напылении пленки эпитаксиальное разрастание кластеров приводит к формированию сплошной пленки с малыми размерами блоков и совершенной их внутренней структурой. Напыление висмута производилось методом термического испарения в вакууме около  $3 \cdot 10^{-3}$  Па. Скорость напыления составляло около 5 нм/с.

Предложенным методом получена серия пленок висмута. Исследована структура полученных пленок методом рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопией. Исследованы гальваномагнитные и термоэлектрические свойства.

Пленки висмута на слюде, полученные данным способом, могут иметь 2 типа структуры. К первому типу относятся пленки с ориентацией оси  $C_3$  перпендикулярно подложке (рис. 4.15) Ориентация блоков в плоскости подложки произвольная. Поверхность пленки имеет малую шероховатость, около 2,5 нм при толщине пленки  $h=200$  нм, т.е. близкую к шероховатости пленок висмута на слюде, полученную обычным способом. При этом фигуры роста имеют другую форму, и представляют собой трехгранные пирамиды с острой вершиной (рис. 4.15), в отличие от пленок висмута на слюде, полученных стандартным методом термического напыления.

К пленкам второго типа относятся пленки, ориентированные осью  $C_3$  под некоторым углом к плоскости подложки. Наличие данной текстуры видно из огранки фигур роста на АСМ-изображении (рис. 4.16), а также исходя из рентгеноструктурного анализа рис. 4.17. Шероховатость поверхности в пленках второго типа существенно выше и составляет около 15-20 нм для пленки толщиной  $h=200$  нм.

Причиной формирования пленок висмута с различной структурой является кристаллографическая ориентация предварительно сформированного подслоя из кластеров висмута.

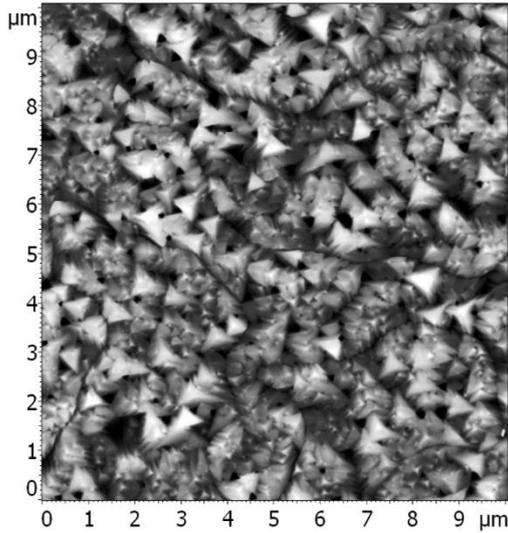


Рис 4.15. АСМ-изображение пленки  
1-го типа

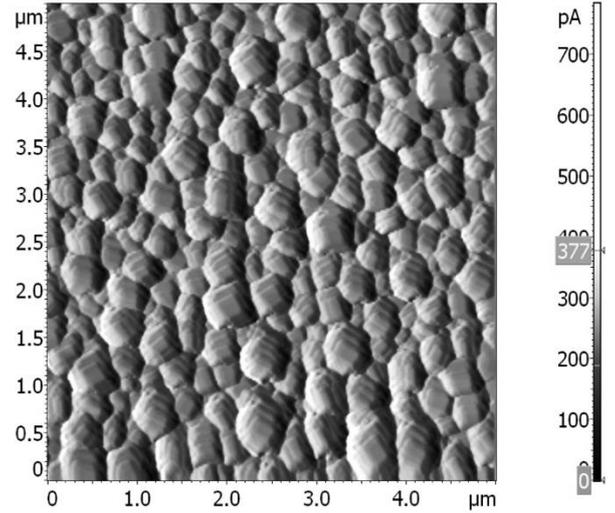


Рис 4.16. АСМ-изображение пленки  
висмута 2-го типа. (изображение  
получено в режиме «Полуконтактного  
метода рассогласования»)

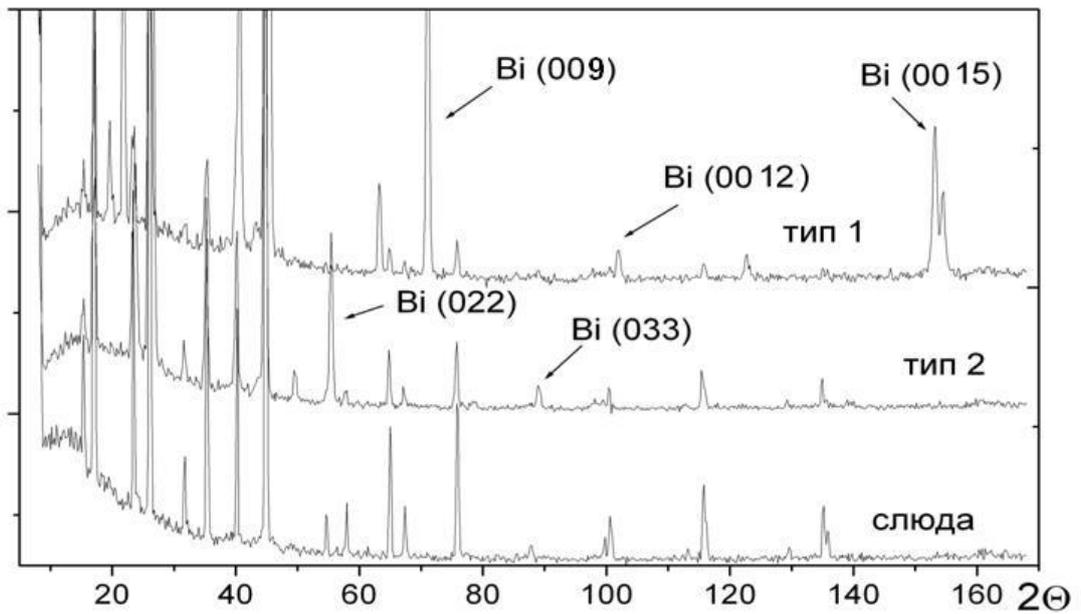


Рис. 4.17 Рентгенограммы слюды и пленок висмута 1-го и 2-го типа на слюде.

Кристаллографическая ориентация кластеров висмута на слюде зависит от температуры подложки в процессе их формирования. Так при температуре подложки 180-190 °С формируются нанокластеры (рис 4.18), при напылении на которые висмута, образуется пленка с ориентацией оси  $C_3$  перпендикулярно плоскости подложки (ориентация (111), тип пленки 1). При температуре подложки 195-240°С формируются кластеры (рис 4.19), при напылении на которые висмута, формируется пленка со структурой 2-го типа.

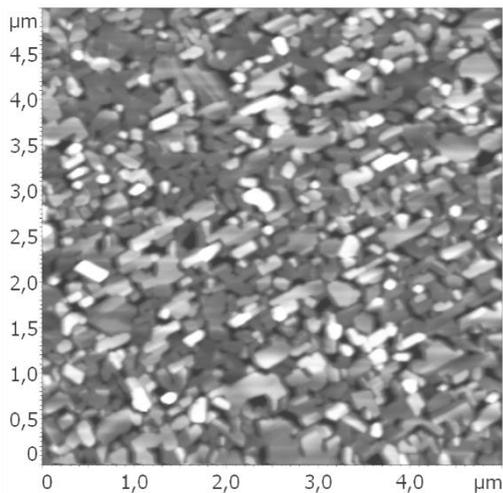


Рис. 4.18 Кластеры висмута, сформированные методом вакуумного напыления при температуре подложки 185 °С.

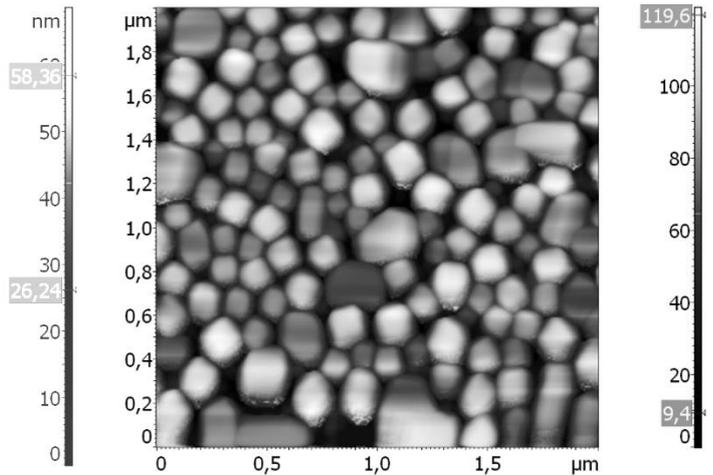


Рис. 4.19 Кластеры висмута, сформированные методом вакуумного напыления при температуре подложки 215 °С.

На рис. 4.19. приведены результаты исследования гальваномагнитных и термоэлектрических свойств пленок висмута со структурой 1-го типа. Пленки создавались различной толщины, при этом размер исходных кластеров был примерно одинаковым. Таким образом, варьировался размер кристаллитов ( $D$ ) от значения примерно равного толщине пленки ( $d$ ) до существенно меньшего значения по сравнению с толщиной. Для сравнения также исследовались свойства пленки висмута, полученной обычным способом методом термического испарения при оптимальных условиях [228].

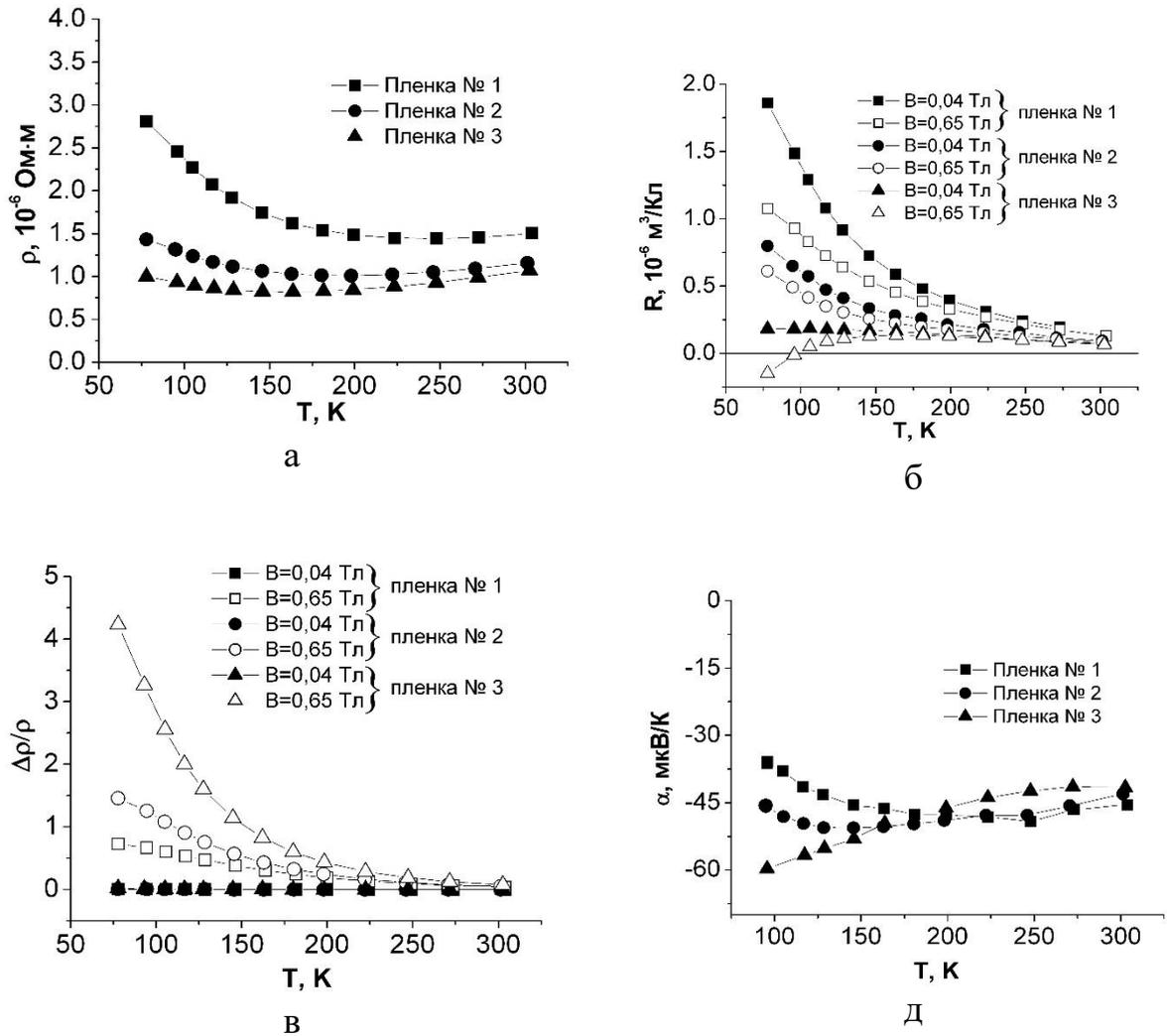


Рис 4.20. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  (а), магнетосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  (б), коэффициента Холла  $R$  (в), и коэффициента термоэдс  $\alpha$  (д) в пленках висмута со структурой 1.

Пленка №1 – пленка получена обычным способом при оптимальных условиях.  $d=200 \text{ нм}$ ,  $d>D$ .

Пленка №2 – пленка получена напылением на кластеры.  $d=200 \text{ нм}$ ,  $d\approx D$ .

Пленка №3 – пленка получена напылением на кластеры.  $d=1,2 \text{ мкм}$ ,  $d<D$ .

При анализе результатов воспользуемся тем, что в пленках висмута в случае ориентации (111), поверхностью ограничиваются больше подвижности электронов по сравнению с подвижностью дырок, а границами блоков больше ограничивается подвижность дырок по сравнению с подвижностями электронов.

Анализируя изменение удельного сопротивления и магнетосопротивления пленок висмута толщиной 200 нм (Пленка №1,2, рис. 4.20), можно сделать вывод, что пленка, полученная напылением на кластеры, имеет более совершенную структуру, т.к. у нее более высокое магнетосопротивление и минимум температурной зависимости расположен в более низкой области температур. При этом, исходя из значений коэффициента Холла и термоэдс при низкой температуре (Пленка №1,2, рис. 4.20), можно сделать вывод, что отношение подвижности электронов к подвижности дырок при низкой температуре имеет более высокое значение в пленке, напыленной на кластеры, по сравнению с пленкой, полученной обычным способом. Это обусловлено очень мелкими блоками в пленке напыленной на кластеры и, как следствие, более сильным ограничением подвижности дырок по сравнению с электронами.

Дальнейшее уменьшение размеров блоков по отношению к толщине пленки приводит к усилению выше указанного эффекта и, как следствие, к смене знака коэффициента Холла с положительного на отрицательный, и увеличению по модулю значения термоэдс при низкой температуре до значения большего, чем в монокристалле висмута (Пленка №3 рис. 4.20).

Таким образом, предложенный новый способ получения пленок с большой концентрацией границ кристаллитов и с совершенной внутренней структурой блоков, основанный на выращивании пленки на предварительно сформированных нанокластерах, позволяет получать мелкоблочные пленки висмута и увеличивать в них значения термоэдс вблизи азотных температур.

Получением тонких пленок висмута с большими размерами кристаллитов или монокристаллической структурой можно существенно ограничить подвижность электронов и перевести термоэдс в положительную область. Пример такой монокристаллической пленки приведен на рисунке 3.17. Монокристаллическая пленка толщиной 0,29 мкм при температуре 80 К имеет значение термоэдс 0,5 мкВ/К. Аналогичное значение термоэдс можно получить и в блочной пленке висмута, при этом толщина пленки должна быть

существенно меньше. Температурная зависимость термоэдс такой пленки толщиной 27 нм приведена на рис. 3.31. К сожалению, дальнейшее уменьшение толщины пленки не приводит к увеличению положительного значения термоэдс, и, в конечном итоге, переводит термоэдс назад в отрицательную область (рис. 3.31). Однако, для получения больших значений положительной термоэдс в тонкопленочных образцах в области низких температур можно использовать твердый раствор висмут-сурьма.

На Рис. 4.21. приведена температурная зависимость термоэдс и удельного сопротивления для пленок  $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$  толщиной 18 нм и 13 нм. Значение термоэдс существенно зависит от температуры, в районе 200 К составляет около 20 мкВ/К [267].

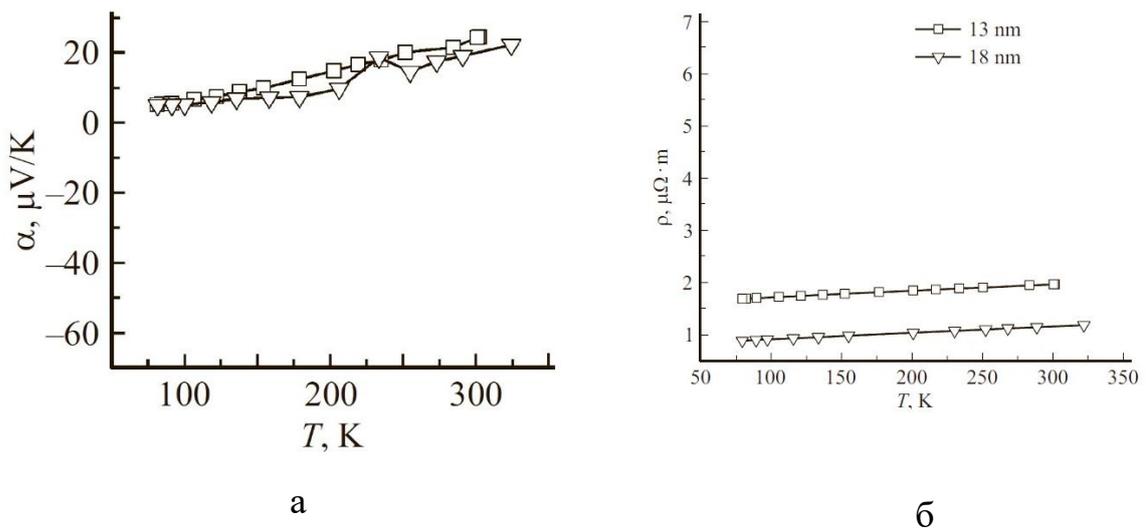


Рис. 4.21. Температурная зависимость термоэдс (а) и удельного сопротивления (б) пленок  $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$  толщиной 18 нм (треугольные маркеры) и толщиной 13 нм (квадратные маркеры).

Изменение знака термоэдс в  $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$  в случае ультратонких пленок может быть обусловлено не только существенным ограничением подвижности электронов, но и проявлением вклада дырок в  $H$ -точке зоны Бриллюэна.

Таким образом, контролируя ограничения подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов, можно изменять значения

термоэдс пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма в широком диапазоне. Созданием мелкокристаллической структуры относительно толстых пленок висмута в области низких температур можно увеличить абсолютное значение термоэдс данных пленок по отношению к значению массивного висмута. А созданием тонких монокристаллических или крупноблочных пленок висмута или твердого раствора висмут-сурьма можно перевести термоэдс в положительную область.

#### **4.5. Переход полуметалл-полупроводник и рост концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута**

В работах [68, 69, 291] теоретически предсказано, что благодаря квантовому размерному эффекту в кристаллах висмута должен наблюдаться переход полуметалл-полупроводник при размерах образцов порядка длины волны де-Бройля носителей заряда.

За последние несколько десятков лет были предприняты неоднократные попытки экспериментально установить переход полуметалл-полупроводник в тонких пленках и нитях висмута. Однако несмотря на значительные усилия в этом направлении экспериментальные результаты и их интерпретация остаются неоднозначными.

В рамках настоящего исследования предпринята попытка установить причины данного противоречия в информации о свойствах тонких пленок висмута.

В отдельных работах сообщается, что причиной роста концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута может быть дополнительная концентрация, обусловленная наличием свободной поверхности [61, 292-295]. Это вполне разумное предположение, т. к. данная ситуация достаточно часто встречается в полупроводниках. Поскольку пленки висмута в большинстве случаев блочные, то дополнительная концентрация носителей заряда может

формироваться и вследствие наличия границ кристаллитов. Тогда концентрация в пленке будет определяться выражением.

$$n_{film} = n_{bulk} + n_{surface} \cdot d_{surface} \cdot \frac{1}{d} + n_{crystal\ bounder} \cdot d_{crystal\ bounder} \cdot 1/G \quad (4.22)$$

где:  $n_{bulk}$  — концентрация в массивном монокристалле висмута;  $n_{surface}$  — дополнительная концентрация носителей заряда вследствие наличия свободной поверхности;  $d_{surface}$  — толщина поверхностного слоя, в котором формируется дополнительная концентрация носителей заряда;  $n_{crystal\ bounder}$  — дополнительная концентрация носителей заряда вследствие наличия границ кристаллитов;  $d_{crystal\ bounder}$  — толщина границ кристаллитов, в котором формируется дополнительная концентрация носителей заряда;  $d$  — толщина пленки;  $G$  — размер кристаллитов, с учетом хиллоков.

Таким образом, в случае формирования дополнительной концентрации носителей заряда на границах кристаллитов в пленке висмута для пленок фиксированной толщины, но имеющих различные размеры кристаллитов ее значения будут линеаризовываться в координатах  $n_{film}$  от  $1/G$ , а тангенс угла наклона прямой будет равен  $n_{crystal\ bounder} \cdot d_{crystal\ bounder}$ .

Аналогичная ситуация будет и в случае фиксированного значения размеров кристаллитов для пленок переменной толщины. В этом случае значения концентрации носителей заряда будут линеаризовываться в координатах  $n_{film}$  от  $1/d$ .

В соответствии с правилом Маттисена (уравнение (4.17)) линейный вид зависимостей значений подвижностей в координатах  $1/u$  от  $1/G$  или  $1/u$  от  $1/d$  в случае фиксированной толщины или размеров кристаллитов (соответственно) может являться критерием справедливости используемых приближений, в том числе предположения равенства концентраций электронов и дырок.

Технологически гораздо более просто изготовить серию пленок с фиксированной толщиной и переменным значением размеров кристаллитов

по сравнению с серией пленок с фиксированным размером кристаллитов и переменной толщиной. В связи с этим, для экспериментальной проверки выражения (4.22) была получена серия пленок висмута толщиной 300 нм, имеющих размеры кристаллитов от 0,9 до 6,3 мкм, а также монокристаллическая пленка, полученная зонной перекристаллизацией под покрытием. Для получения пленок с различными размерами кристаллитов использовались различные температуры подложки в диапазоне от 353 до 473 К и наличие или отсутствие отжига в процессе получения пленки. Гальваномагнитные свойства данных пленок приведены в 3 главе.

Расчёт концентраций проводился в предположении их равенства для электронов и дырок в соответствии с методикой, описанной в параграфе 4.1. Во всех формулах, отражающих полученные линейные зависимости концентрации и подвижностей носителей заряда, подразумевается использование международной системы единиц.

На рис. 4.22 приведены зависимости подвижности электронов и дырок в координатах  $1/u$  от  $1/G$ . С учетом небольшого статистического разброса эти зависимости хорошо линейризуются, что указывает на справедливость используемых для расчета предположений, в том числе предположения равенства концентраций носителей заряда для пленок толщиной 300 нм.

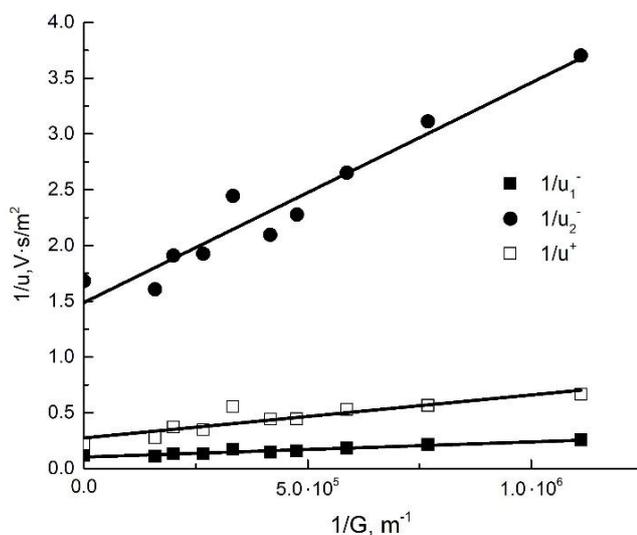


Рис. 4.22. Зависимость обратных значений подвижности электронов и дырок от  $1/G$  для пленок висмута толщиной 300 нм при 77 К.

Уравнения аппроксимирующих прямых, представленных на рис. 4.22, имеют следующий вид:

$$\frac{1}{u_1} = 0,1 + 1,36 \cdot 10^{-7} \frac{1}{G}, \quad (4.23)$$

$$\frac{1}{u_2} = 1,49 + 1,97 \cdot 10^{-6} \frac{1}{G}, \quad (4.24)$$

$$\frac{1}{u^+} = 0,27 + 3,86 \cdot 10^{-7} \frac{1}{G}, \quad (4.25)$$

На рис. 4.23 приведена зависимость концентрации носителей заряда в координатах  $n$  от  $1/G$ . Статистический разброс значения концентрации более выражен по сравнению подвижностями.

Несмотря на это, хорошо прослеживается увеличение концентрации носителей заряда при уменьшении размеров кристаллитов. Уравнение аппроксимирующей прямой имеет следующий вид:

$$n_{film} = 3,8 \cdot 10^{23} + 1,7 \cdot 10^{17} \frac{1}{G}. \quad (4.26)$$

Сопоставляя выражения (4.22) и (4.26), можно получить, что произведение  $n_{crystal\ bounder} \cdot d_{crystal\ bounder} = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ , стандартная ошибка составляет  $0,2 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ .

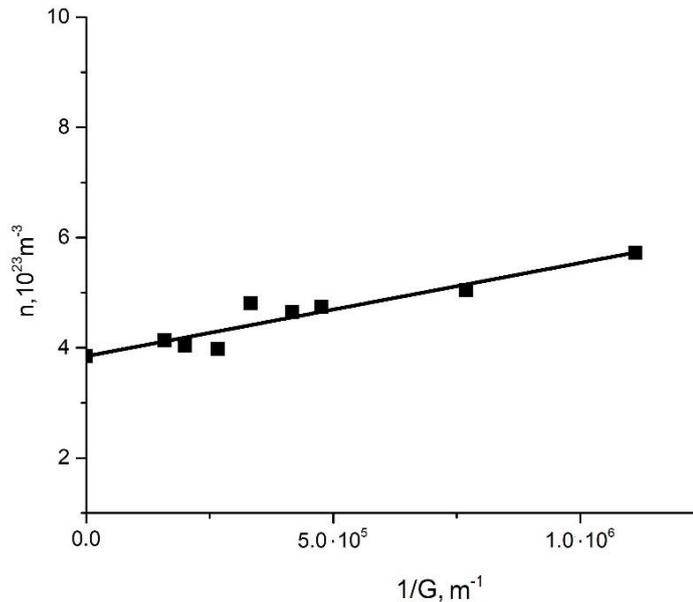


Рис. 4.23. Зависимость концентрации носителей заряда от  $1/G$  для пленок висмута толщиной 300 нм при 77 К.

Для определения влияния поверхности на концентрацию носителей заряда в пленках висмута была получена серия пленок висмута толщиной от 15 до 300 нм. Гальваномагнитные свойства данных пленок представлены в разделе 3. На основе измеренных коэффициентов переноса рассчитаны подвижности и концентрации носителей заряда в предположении равенства концентраций для электронов и дырок в соответствии с методикой, описанной в параграфе 4.1. Для пленки с «бесконечной» толщиной ( $l/d=0$ ) использовались данные о подвижности и концентрации носителей заряда в монокристалле висмута из работы [44] с учетом уменьшения концентрации носителей в висмуте в связи с его механической деформацией вследствие несоответствия коэффициента температурного расширения висмута и слюды [252].

На рисунке 4.24 приведены зависимости подвижности электронов и дырок в координатах  $1/\mu$  от  $l/d$ , обусловленные рассеянием фононами и поверхностью. Исключение из подвижностей рассеяния, обусловленного границами блоков, осуществлялось с использованием полученных коэффициентов при  $\frac{1}{G}$  из уравнений (4.23-4.25) и измеренными размерами кристаллитов в пленках.

На полученных зависимостях (рис. 4.17) для электронов в середине исследованного интервала толщин хорошо прослеживается уменьшение обратных подвижностей относительно линейной зависимости, характерной для более толстых пленок, что обусловлено проявлением квантового размерного эффекта [296], который приводит к росту энергии Ферми [163] и соответственно уменьшению обратной подвижности электронов. В пленках толщиной менее 25 нм значения обратных подвижностей для электронов и дырок несколько выше по сравнению с указанной линейной зависимостью. Причины этого будут обсуждаться после анализа концентрации носителей заряда.

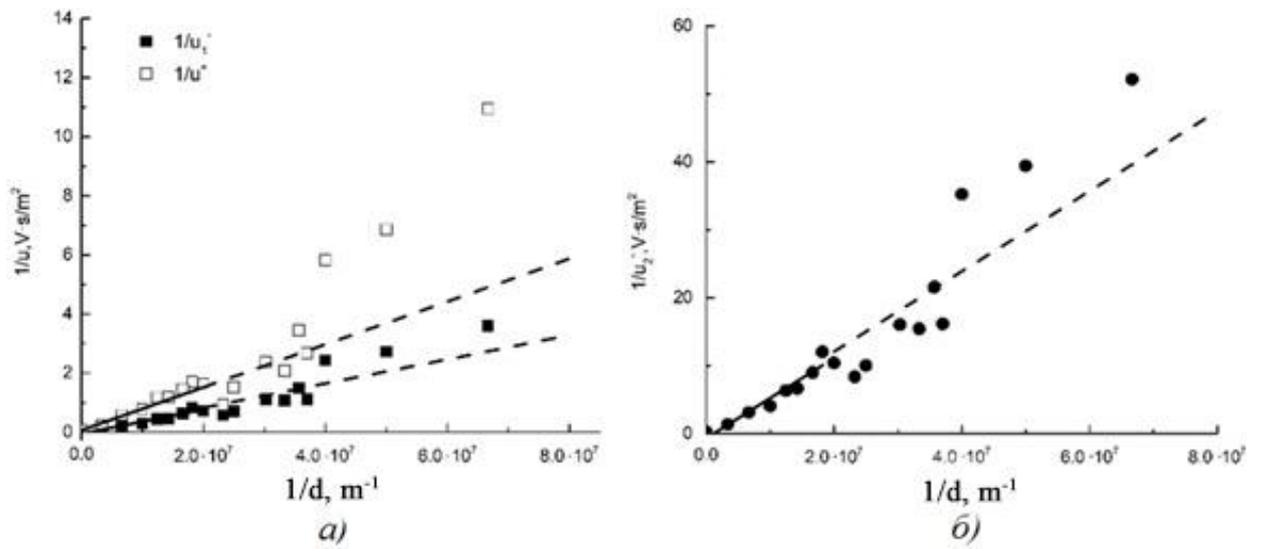


Рис. 4.24. Зависимость обратных значений подвижностей дырок (а) и электронов (б) от  $1/d$ , обусловленных рассеянием фононами и поверхностью при 77 К.

Уравнения аппроксимирующих прямых, представленных на рис. 4.24, имеют следующий вид:

$$\frac{1}{u_1} = 1,17 \cdot 10^{-2} + 4,09 \cdot 10^{-8} \frac{1}{d}, \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{u_2} = 0,24 + 5,91 \cdot 10^{-7} \frac{1}{d}, \quad (4.28)$$

$$\frac{1}{u^+} = 7,47 \cdot 10^{-2} + 7,28 \cdot 10^{-8} \frac{1}{d}. \quad (4.29)$$

На рисунке 4.25 приведены зависимости концентрации носителей заряда от обратной толщины пленки. Так как пленки имели различные размеры кристаллитов в диапазоне от 0,4 до 6,3 мкм, с целью анализа экспериментальных данных из рассчитанных на основе измеренных коэффициентов переноса значений концентраций носителей заряда были исключены концентрации носителей заряда, обусловленные блочной структурой пленки в соответствии с полученным из выражения (4.26) значением  $n_{crystal\ bounder} \cdot d_{crystal\ bounder}$  и фактическим размером кристаллитов в пленке.

С уменьшением толщины пленок наблюдается существенный рост концентрации носителей заряда. На участке, соответствующем пленкам

толщиной больше 60 нм, хорошо выполняется выражение (4.22). Далее, как и в случае подвижности электронов, в середине исследованного интервала толщин хорошо прослеживается уменьшение концентрации носителей заряда относительно линейной зависимости, характерной для более толстых пленок. При этом значения концентрации для более тонких пленок, кроме пленки толщиной 15 нм, возвращаются на указанную прямую, в отличие от подвижности электронов.

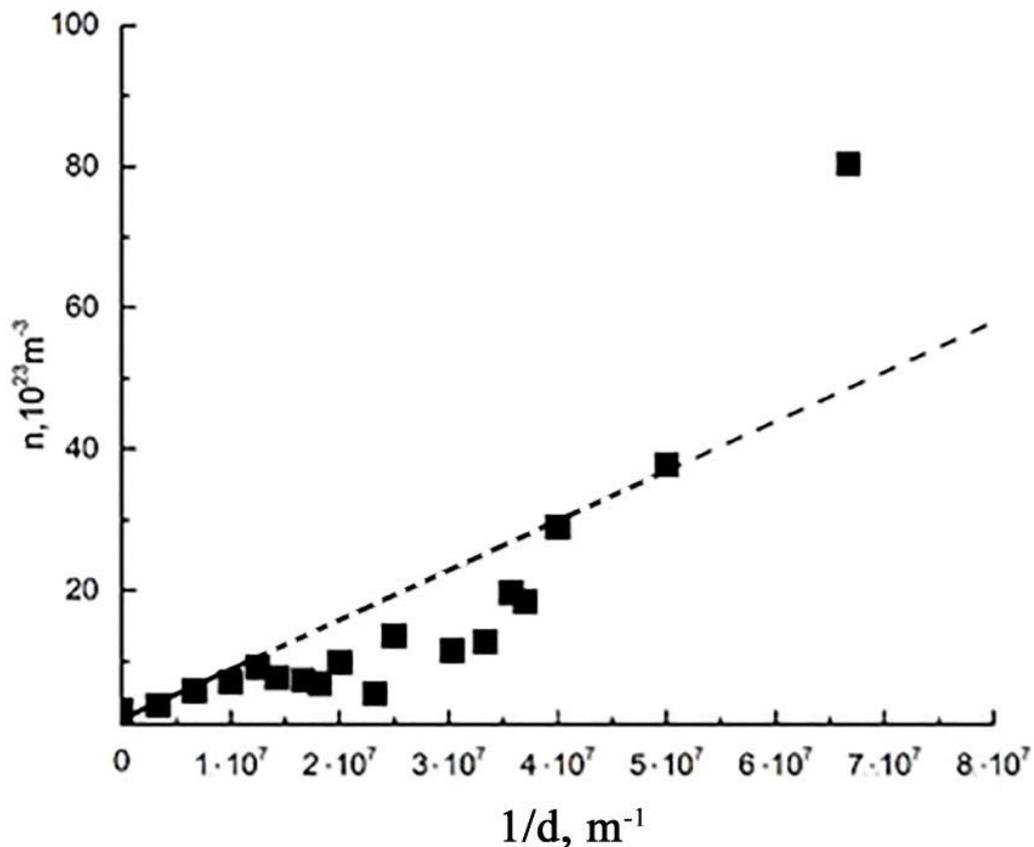


Рис. 4.25. Зависимость концентрации носителей заряда от  $1/d$  для пленок висмута при 77 К без дополнительной концентрации носителей заряда вследствие блочной структуры пленок.

Уменьшение концентрации носителей заряда в середине интервала толщин обусловлено проявлением квантового размерного эффекта, который приводит к уменьшению концентрации носителей заряда в пленках полуметаллов [68, 69, 297]. Для пленок толщиной 25 нм и менее, пленка

переходит в «ультраквантовую область» с возможным изменением электронного энергетического спектра носителей заряда.

Уравнение аппроксимирующей прямой, представленной на рис. 4.25, имеет следующий вид:

$$n_{film} = 3 \cdot 10^{23} + 0,7 \cdot 10^{17} \frac{1}{d}. \quad (4.30)$$

Сопоставляя выражения (4.22) и (4.30), можно получить значение произведения  $n_{surface} \cdot d_{surface} = 0,7 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ , стандартная ошибка составляет:  $0,02 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ .

Концентрация носителей заряда в пленке толщиной 15 нм существенно выше по сравнению с линейной зависимостью  $n(1/d)$ , полученной для пленок большей толщины, что, вероятно, обусловлено существованием других, по отношению к обсуждаемым в данной статье, механизмов, обеспечивающих рост концентрации носителей заряда.

Вернемся к вопросу о низких значениях подвижности носителей заряда для пленок толщиной 15–25 нм (рис. 4.17).

Для висмута известно, что в случае рассеяния на фононах при увеличении концентрации носителей заряда пропорционально уменьшается их подвижность [44]. При этом данная закономерность сохраняется при росте концентрации как вследствие повышения температуры, так и вследствие легирования. Можно предположить, что увеличение концентрации вследствие влияния поверхности и границ кристаллитов также будет приводить к уменьшению подвижности носителей заряда. Однако, наблюдаемое увеличение концентрации носителей заряда в данных пленках и значения подвижности электронов и дырок при рассеянии их на фононах в массивном монокристалле при 77 К не дает таких низких значений подвижности, наблюдаемых в данной работе, для пленок толщиной 25–15 нм. Низкие значения подвижностей носителей заряда могут быть обусловлены формированием менее совершенных границ кристаллитов по сравнению с более толстыми пленками. Однако исследования структуры пленок не

выявили отличий в структуре границ кристаллитов для пленок с толщинами менее и более 25 нм.

Полученные низкие значения подвижностей могут быть обусловлены нарушением предположения равенства концентрации электронов и дырок для пленок висмута толщиной менее 25 нм. В ряде предыдущих работ также сообщалось о возможном нарушении равенства концентрации электронов и дырок в пленках висмута [114, 298].

С целью проверки данного предположения был проведен расчёт концентраций и подвижностей носителей заряда в пленках висмута с использованием измеренных значений удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс пленок висмута в диапазоне толщин 15–250 нм при температуре 80 К. В данном случае уже не использовалось предположение равенства концентрации электронов и дырок. Более подробное описание используемого подхода приведено в разделе 4.1. диссертации.

Были использованы данные для массивного висмута при 80 К: концентрация носителей заряда ( $n_{\text{масс}} = 4,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ), парциальные термоэдс электронов и дырок ( $\alpha_{\text{масс}}^- = -100 \text{ мкВ/К}$ ,  $\alpha_{\text{масс}}^+ = 140 \text{ мкВ/К}$ ), а также параметр рассеяния  $r_{\text{мас}} = -0,5$ . Выбор этого значения обусловлен преимущественным рассеянием носителей заряда на акустических фононах в массивном висмуте при температуре 80 К [44]. При толщинах пленки меньше 27 нм, согласованные для различных толщин результаты расчета концентрации и подвижности носителей заряда, наблюдаются только в случае  $r_{\text{пленк}} = 0$  как для электронов, так и для дырок. Для более толстых пленок в случае электронов параметр рассеяния также равен нулю, а в случае дырок необходимо его постепенное уменьшение. Для пленки толщиной 250 нм оно составляло  $-0,3$ , что, по-видимому, обусловлено большей зеркальностью поверхности в случае дырок по сравнению с электронами. Значения параметров рассеяния носителей заряда представлены на рис. 4.26.

На рис. 4.27 приведены зависимости концентрации электронов и дырок от толщины пленки. Видно, что в случае пленок толщиной меньше 30 нм рост концентрации носителей заряда происходит с нарушением равенства концентрации электронов и дырок и более сильным ростом концентрации дырок по отношению к электронам.

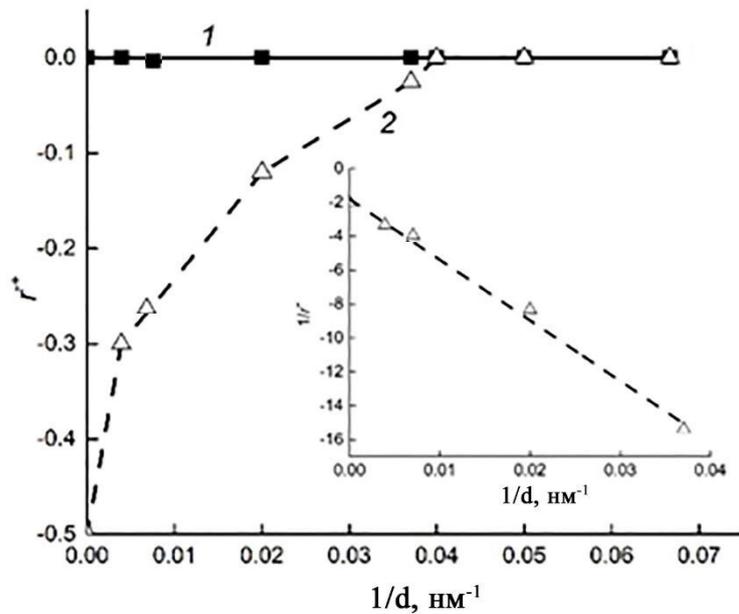


Рис. 4.26. Зависимость параметра рассеяния электронов  $r^-$  (1) и дырок  $r^+$  (2) от обратной толщины пленок висмута. На – вставке зависимость обратного значения параметра рассеяния дырок от обратной толщины пленок висмута.

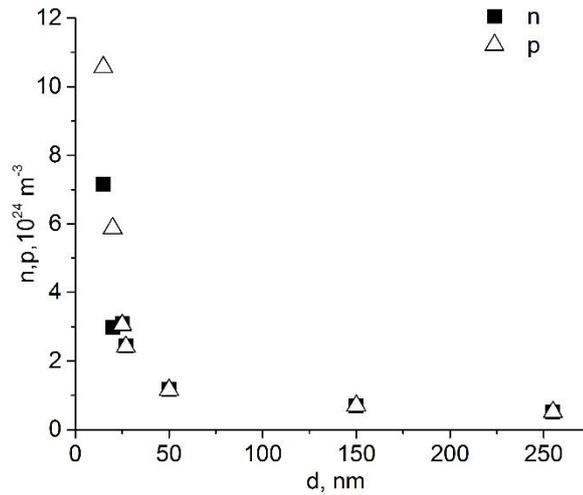


Рис. 4.27. Зависимость концентрации электронов и дырок для пленок висмута от толщины.

Корректность полученных зависимостей концентраций носителей заряда от толщины пленок висмута можно проверить, используя полученные в расчетах значения подвижности и их изменения с толщиной пленки с учетом рассеяния на границах кристаллитов и данных о размерах кристаллитов. При этом если концентрации носителей заряда зависит от толщины пленки, то рассеяние на фононах также становится функцией толщины пленки аналогично тому, как это происходит при росте концентрации носителей заряда в массивном висмуте вследствие повышения температуры или вследствие легирования [44]. В этом случае для электронов и дырок соответственно:

$$u_{\text{фон}}^- \sim \frac{1}{n}, u_{\text{фон}}^+ \sim \frac{1}{p}. \quad (4.31)$$

Линейный вид зависимостей значений подвижности тонких пленок висмута в координатах  $1/u$  от  $1/d$  с учетом описанных дополнительных вкладов в рассеяние носителей заряда может являться критерием справедливости используемых подходов для расчета концентрации носителей заряда в тонких пленках.

На рис. 4.28-4.30 (заполненные символы) представлены полученные в рамках численного решения системы уравнений (4.1)–(4.4), (4.10), (4.16), зависимости обратных значений подвижности электронов и дырок от обратной толщины пленок висмута. Пунктирной линией приведены зависимости, характерные для достаточно толстых пленок висмута на слюде. Видно, что в случае малых толщин, полученные значения подвижности отклоняются от зависимости, характерной для толстых пленок. Однако, если исключить из обратных значений подвижности вклад рассеяния, обусловленного границами блоков, используя при этом размеры кристаллитов в данных пленках и дополнительное рассеяние фононами, обусловленное ростом концентрации носителей заряда, то полученные обратные значения подвижности электронов (рис. 4.28, 4.29) (квадратные незаполненные символы) в большинстве случаев достаточно хорошо соответствуют линейным зависимостям. В случае дырок (рис. 4.30, квадратные незаполненные символы) учет описанных механизмов не дает полного согласия подвижности пленок толщиной меньше 25 нм и более толстых пленок висмута. Оставшееся небольшое несоответствие, по-видимому, обусловлено формированием менее совершенных границ блоков в пленках толщиной менее 25 нм по сравнению с более толстыми аналогами. Вследствие более сильного подавления границами блоков подвижности дырок по сравнению с подвижностью электронов это изменение становится заметным именно в случае дырок.

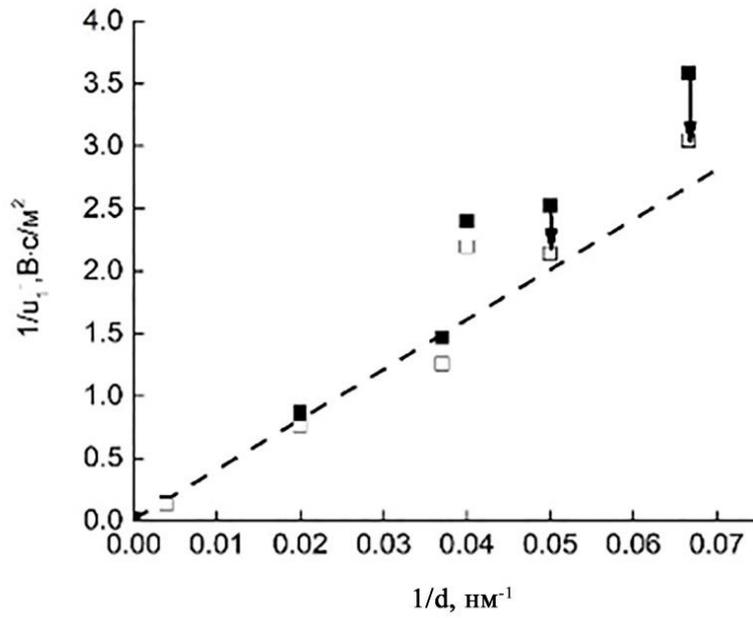


Рис. 4.28. Зависимость обратных значений подвижности электронов  $1/u_1$  от обратной толщины.

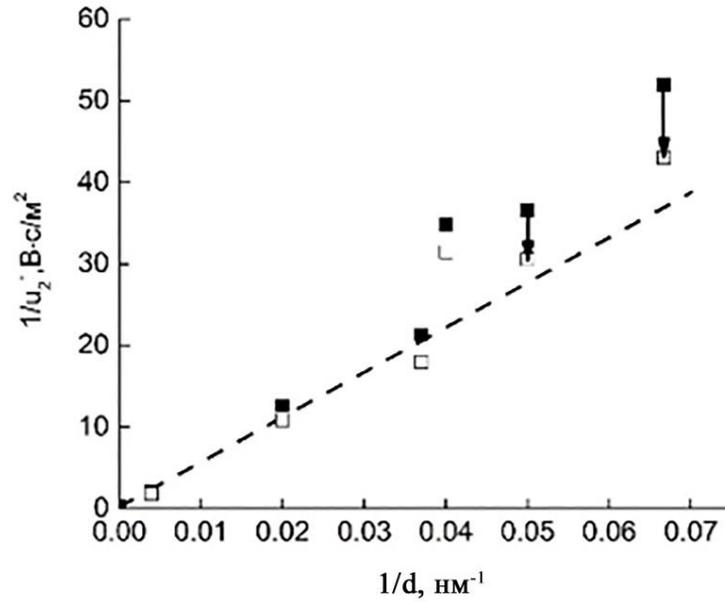


Рис. 4.29. Зависимость обратных значений подвижности электронов  $1/u_2$  от обратной толщины.

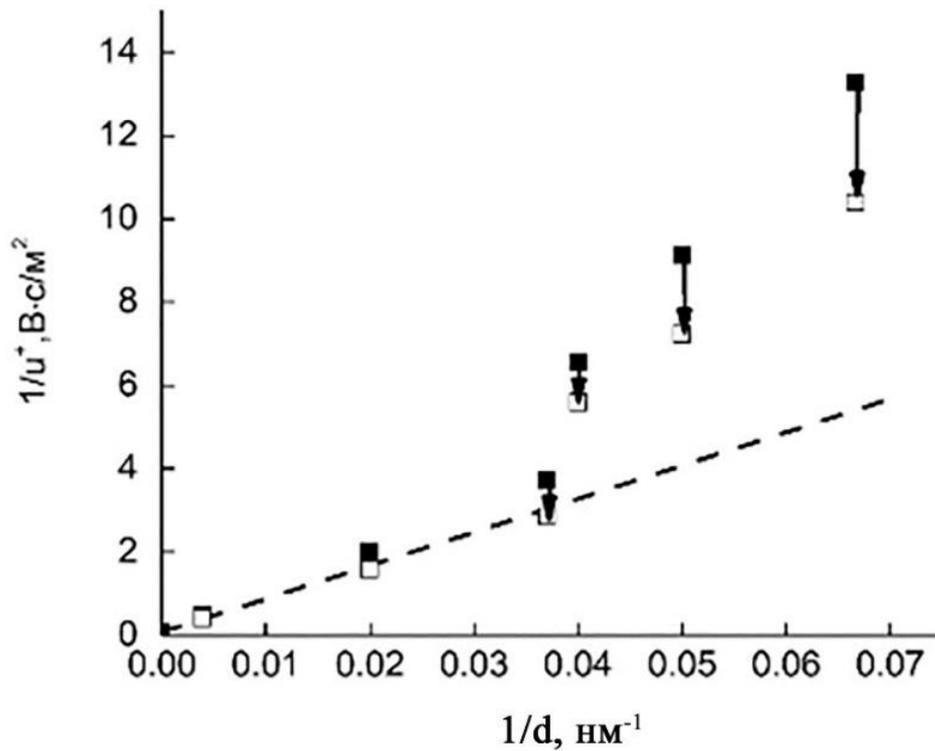


Рис. 4.30. Зависимость обратных значений подвижности дырок  $1/u^+$  от обратной толщины.

Таким образом, анализ гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок висмута на слюде при температуре 80 К указывает на возрастание концентрации носителей заряда при уменьшении толщины пленки и нарушение равенства концентрации электронов и дырок при толщинах меньше 30 нм.

Подводя итог, скажем, что в пленках висмута при толщинах порядка длины волны де Бройля и существенно меньших ее значений переход полуметалл-полупроводник в электрических и гальваномагнитных явлениях не наблюдался, что соответствует большинству ранее выполненных исследований пленок висмута. Наблюдалась обратная ситуация — рост концентрации носителей заряда при уменьшении толщины пленки. Однако, при построении зависимости концентрации носителей заряда от  $1/d$  в области действия квантового размерного эффекта можно обнаружить уменьшения

концентрации носителей заряда относительно ее линейного изменения, характерного для области толщин, где квантовый размерный эффект не проявляется.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных результатов указывает на то, что причиной роста концентрации носителей заряда в пленках висмута при уменьшении толщины является дополнительная концентрация, обусловленная наличием поверхности и перпендикулярно ей расположенными границами кристаллитов [299]. При этом при уменьшении толщины пленок висмута, ранее предсказанный, как следствие квантового размерного эффекта переход полуметалл-полупроводник, проявляется в более медленной скорости роста концентрации носителей заряда при уменьшении толщины пленок для образцов характеризующихся осцилляционными зависимостями гальваномагнитных свойств от толщины пленок, являющиеся проявлением квантового размерного эффекта. Для ультратонких пленок висмута (толщиной меньше 25 нм) существенное возрастание концентрации носителей заряда осуществляется с нарушением равенства концентрации электронов и дырок.

#### **4.6. Выводы к Главе 4**

1. Для определения подвижности и концентрации носителей заряда в массивных кристаллах системы висмут-сурьма используют их связь с коэффициентами переноса. В случае тонких пленок данных материалов использование системы уравнений, применяемой для массивных кристаллов, затруднительно вследствие невозможности измерения всех коэффициентов тензора электропроводности, термоэдс и гальваномагнитного тензора. В рамках данной работы предложен и апробирован для пленок висмута подход позволяющий решить данную проблему. Подход заключается в численном решении системы 3 уравнений, включающих связь концентрации и подвижности носителей заряда с удельным сопротивлением, магнетосопротивлением и коэффициентом Холла с учетом приближения

равенства концентрации электронов и дырок и приближения изотропности длины свободного пробега электронов в плоскости подложки или численным решением системы 4 уравнений, включающих связь концентрации и подвижности носителей заряда с удельным сопротивлением, магнетосопротивлением, коэффициентом Холла и термоэдс с учетом приближения изотропности длины свободного пробега электронов в плоскости подложки, можно рассчитать концентрацию и подвижность носителей заряда в пленках висмута (111).

2. В рамках данной работы установлено, что в пленках висмута реализация классического размерного эффекта связана с уменьшением подвижностей носителей заряда при взаимодействии с поверхностью, границами блоков и хиллоков.

3. В рамках данной работы установлено, что в пленках висмута, имеющих размер кристаллитов на порядок больше, чем толщина пленки, ограничение подвижностей электронов связано, в основном, с взаимодействием с поверхностью пленки, а подвижностей дырок — с взаимодействием с границами блоков.

4. В данной работе установлено, что, контролируя ограничение подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов, можно изменять значения термоэдс пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма в широком диапазоне и даже перевести ее из отрицательной в положительную область.

5. В данной работе установлено, что, уменьшение толщины пленок висмута на слюде приводит к возрастанию концентрации носителей заряда, обусловленной увеличением вклада дополнительной концентрации, связанной с наличием свободной поверхности, границами кристаллитов и хиллоков. При этом возрастание концентрации носителей заряда, для толщин меньше 25 нм, происходит с более сильным ростом концентрации дырок, по отношению к электронам.

6. Квантовый размерный эффект уменьшает концентрацию носителей заряда, что, как было установлено в данной работе, проявляется в уменьшении концентрации носителей заряда относительно линейной зависимости  $n$  от  $1/d$ , характерной для толщин пленок, при которых квантовый размерный эффект не проявляется.

## **Глава 5 «Особенности проявления квантового размерного эффекта и изменение зонного спектра носителей заряда в тонких пленках висмута»**

В висмуте, вследствие большой длины волны фермиевских электронов  $\lambda_F$  ( $\sim 40$  нм), очень широко исследуется квантовый размерный эффект (КРЭ). Несмотря на экспериментальное подтверждение квантового размерного эффекта на качественном уровне, количественная интерпретация экспериментальных результатов в полуметаллах типа висмута вызывает большие трудности.

Трудности наблюдения и интерпретации КРЭ в висмуте обусловлены многодолинной зонной структурой, большой анизотропией физических свойств и сложностью получения монокристаллических пленок с заданной контролируемой кристаллографической ориентацией. В пленках висмута (111) размерное квантование определяется энергетическим спектром электронов и дырок в направлении оси  $C_3$ , длина волны де Бройля  $\lambda_3 = h/\sqrt{2E_F m_3^*}$  для которых при 77 К составляет 67 и 11 нм соответственно.

В случае пленок висмута можно выделить 3 проблемы в рамках квантового размерного эффекта, не получившие общепризнанной интерпретации.

Первая проблема, связанная с неэффективными попытками экспериментального наблюдения перехода полуметалл – полупроводник в тонких пленках висмута, являющегося следствием квантового размерного эффекта, подробно обсуждалась в параграфе 4.3.

Вторая проблема – это наблюдаемое в различных работах существенное различие периода осцилляций указанных коэффициентов, при этом это не может быть обусловлено анизотропией свойств пленок висмута, т.к. в данных работах все пленки ориентированы плоскостью (111) параллельно плоскости подложки.

Третья проблема заключается в том, что в различных экспериментах наблюдался достаточно большой разброс максимальной толщины пленок, для

которой проявлялись осцилляционные зависимости электрических и гальваномагнитных коэффициентов в рамках квантового размерного эффекта.

Остановимся на рассмотрении последних двух проблем.

### **5.1. Период осцилляций в рамках квантового размерного эффекта**

Теория квантового размерного эффекта рассмотрена в параграфе 1.7. настоящей работы. По мере изменения толщины плёнки происходит периодическое изменение плотности состояний носителей заряда. Это вызывает аналогичное периодическое изменение электрических и гальваномагнитных свойств, зависящих от плотности состояний.

В 3 главе представлены зависимости гальваномагнитных свойств от толщины пленки при температуре 77 К. Для пленок, толщиной меньше 60 нм, зависимость указанных свойств от толщины пленки носит осциллирующий характер с периодом 12–13 нм, что существенно меньше предполагаемых значений для электронов, соответствующих  $\lambda_3/2 \sim 30$  нм для массивного висмута.

Отдельно следует отметить, что осцилляционные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла находятся в фазе. Это указывает на то, что осцилляции обусловлены размерным квантованием энергетического спектра электронов. В случае дырок эти зависимости находились бы в противофазе. Этот вывод легко сделать, учитывая то обстоятельство, что при реализации квантового эффекта причина для осцилляционных зависимостей электрических и гальваномагнитных коэффициентов общая: скачки плотности состояний. При этом в проводимость электроны и дырки вносят суммарный вклад, а в коэффициент Холла разностный.

Как было показано в 4 главе, в пленках висмута, толщиной более 50 нм, концентрация носителей заряда близка к ее значениям в массивном монокристалле висмута. При уменьшении толщины пленок висмута концентрация носителей заряда возрастает по отношению к массивному

висмуту, и ее значение для пленки толщиной 15 нм увеличивается более чем на порядок, как для электронов, так и для дырок.

Очевидно, что такой рост концентрации должен сказаться на длине волны де Бройля  $\lambda$  носителей заряда. С использованием соотношения энергии Ферми  $E_F$ , концентрации  $n$  и эффективной массы  $m^*$  носителей заряда для вырожденного электронного газа в трехмерном случае

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (5.1)$$

и выражения для длины волны де Бройля:  $\lambda = h/\sqrt{2E_F m^*}$  получим, что

$$\lambda = 2\pi/(3\pi^2 n)^{1/3}, \text{ т. е. } \lambda \sim 1/\sqrt[3]{n}. \quad (5.2)$$

При росте концентрации носителей заряда на порядок,  $\lambda$  для электронов уменьшается более, чем в 2 раза и составляет в направлении оси  $C_3$  примерно 30 нм, таким образом, период квантовых осцилляций в этом случае должен составлять порядка 15 нм. С учетом грубости представленных оценок полученное значение  $\lambda$  можно считать находящимся в удовлетворительном соответствии с периодом осцилляций, наблюдаемом в экспериментах в рамках данной работы.

Электронный спектр кристаллов висмута весьма чувствителен к различным воздействиям, помимо толщины пленок на него оказывают влияние и деформации, обусловленные различным температурным расширением материала пленки и подложки. Поэтому при сравнении периода осцилляций в пленках висмута (111) следует проводить с учетом как минимум 2 факторов:

- диапазон толщин, в которых наблюдаются квантовый размерный эффект,
- температурный коэффициент материала подложки.

Наиболее часто используемая подложка для получения пленок висмута при исследовании квантового размерного эффекта является слюда. Значение длины де Бройля электронов в пленке висмута на слюде с учетом деформации пленки, обусловленной различным температурным расширением висмута и слюды, приводящий к уменьшению на 20% концентрации носителей заряда

[252], в соответствии с формулой 5.2 составляет 72 нм. В работе Ю. Ф. Огрини и др. осцилляции наблюдались в диапазоне толщин от 70 до 150 нм с периодом осцилляций около 40 нм [130]. В более поздней работе [300] диапазон толщин пленок висмута, при которых наблюдались осцилляции был расширен почти до 400 нм, период осцилляций так же составлял около 40 нм. В работе Ю.Ф. Комника и др. [151] отчетливые осцилляции сопротивления в пленках висмута на этой же подложке наблюдались в диапазоне толщин пленок 250 – 320 нм, более слабые в диапазоне 150-250 нм с периодом около 35 нм. Указанный период осцилляций примерно соответствует длине де Бройля электронов в пленке висмута на слюде при отсутствии влияния поверхности на концентрацию носителей заряда. При этом, как было показано выше, рост концентрации носителей заряда в пленках висмута вследствие влияния поверхности происходит при меньших толщинах.

В работе [117] исследовалось сопротивление плёнок висмута на слюде в диапазоне толщин от 20 до 140 нм. Наиболее выраженные осцилляции наблюдались в пленках в диапазоне толщин от 25 до 55 нм с периодом около 14 нм, что соответствует уменьшению длины де Бройля электронов (формула 5.2) вследствие роста концентрации носителей заряда в пленке в связи с влиянием ее поверхности и границами кристаллитов. Зависимость периода осцилляций от толщины пленки также была получена в работе [301].

При анализе наблюдаемого периода осцилляций в рамках квантового размерного эффекта обязательным является учет кристаллографической ориентации пленок висмута. Предыдущий анализ проведен для пленок с ориентацией плоскости (111) параллельно плоскости пленки. Однако в работе [302] показано, что осцилляции вследствие квантового размерного эффекта могут наблюдаться и в нетекстурированных поликристаллических пленках висмута. При этом в модели сформировавшейся изотропии свойств висмута период осцилляций составляет 22 нм для электронов и 16 нм для дырок [302].

Приведенный анализ показывает, что причиной существенного расхождения периода осцилляций у разных авторов при наблюдении

квантового размерного эффекта является различная степень изменения электронного спектра тонких пленок по отношению к массивному висмуту. Так как электронный спектр кристаллов висмута весьма чувствителен к различным воздействиям, в частности, к деформациям [303], в том числе обусловленным различным температурным расширением материала пленки и подложки одной из причин существенного расхождения периода осцилляций у разных авторов при наблюдении квантового размерного эффекта является различная степень изменения электронного спектра тонких пленок по отношению к массивному висмуту.

Используя выражение 5.2 и диапазон изменения концентраций носителей заряда в пленках висмута вследствие вышеуказанных причин можно сделать вывод, что в пленках висмута период осцилляций гальваномагнитных свойств, обусловленный размерным квантованием электронного спектра, может изменяться до 2,5 раз.

## **5.2. Границы наблюдения осцилляционные зависимости электрических и гальваномагнитных коэффициентов в рамках квантового размерного эффекта**

Теперь обратимся к третьей проблеме, указанной вначале данной главы. Для дальнейшего рассмотрения, понадобится информация об изменении размеров кристаллитов при уменьшении толщины исследуемых пленок. Исследование структуры пленок висмута толщиной от 15 до 150 нм показало, что с увеличением толщины пленки  $d$  происходит увеличение среднего размера кристаллитов  $D$ , при этом в диапазоне толщин 25–70 нм на зависимости наблюдается плато с размером кристаллитов около 0,8 мкм (рис. 5.1). Для пленок толщиной менее 50 нм с ростом толщины происходит значительное уменьшение соотношения размеров кристаллитов и толщины пленки. Для более толстых пленок это соотношение уменьшается с существенно меньшей скоростью.

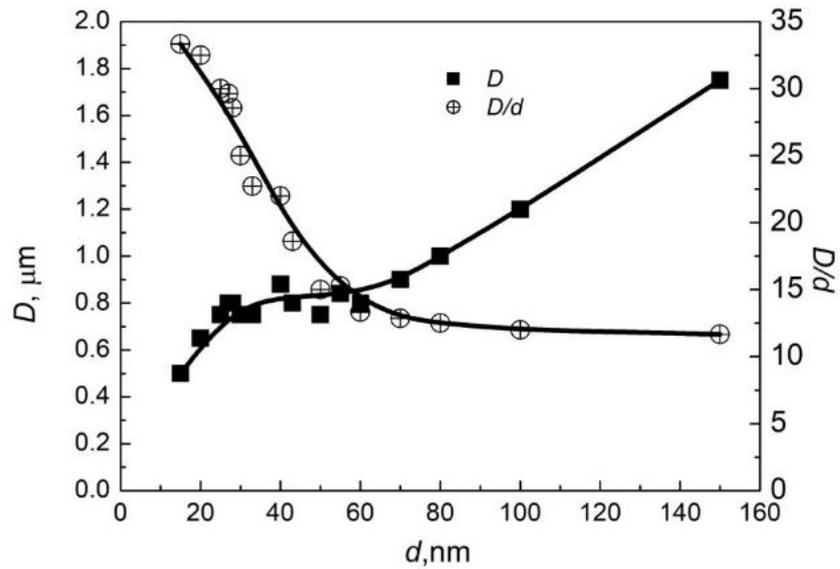


Рис. 5.1. Зависимость размеров кристаллитов  $D$  и соотношения  $(D/d)$  от толщины  $d$  пленки висмута

Проведем оценку длины свободного пробега  $L$  электронов в плоскости (111) пленок висмута, параллельной плоскости подложки. Для этого используем полученные значения подвижностей в 4 главе и следующее выражение:

$$L = \frac{1}{|e|} u_1^- \sqrt{2E_F m_1^-^*}. \quad (5.3)$$

На рис. 5.2 представлена зависимость отношения длины свободного пробега электронов к толщине пленки от толщины пленки висмута.

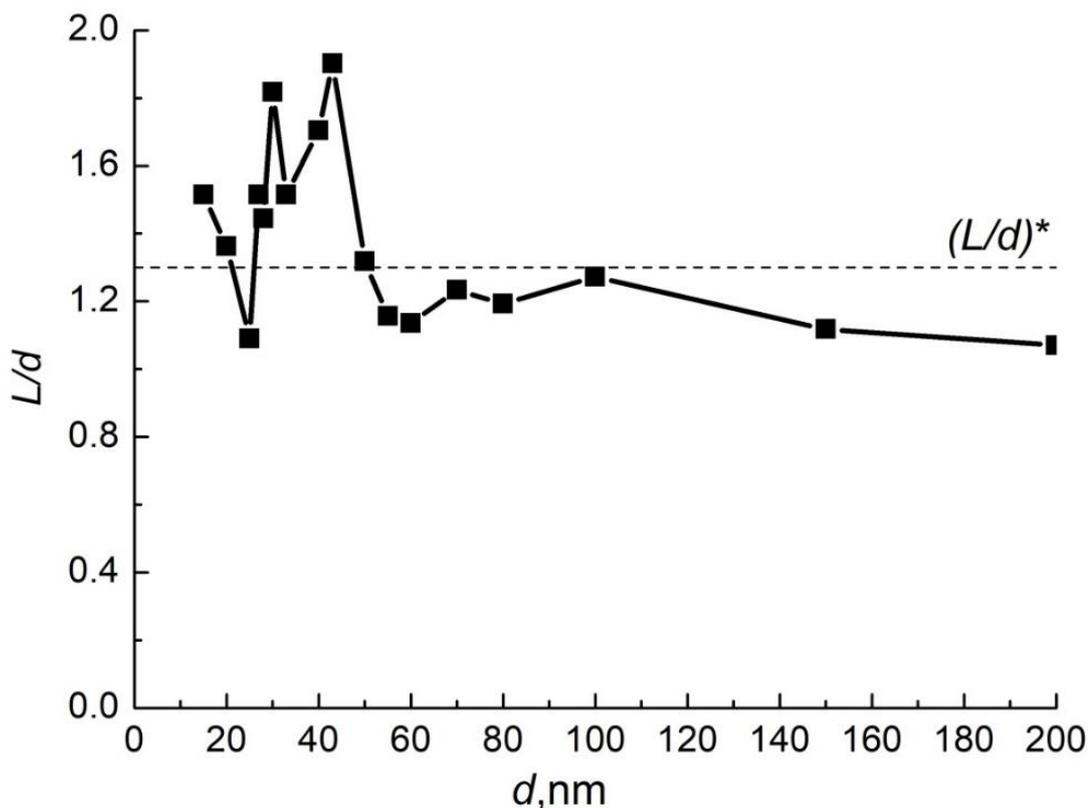


Рис. 5.2. Зависимость отношения длины свободного пробега к толщине от толщины пленки висмута

Несмотря на существенный разброс полученных значений, хорошо просматривается слабая тенденция к уменьшению отношения длины свободного пробега электронов к толщине пленки при увеличении последней. Эта тенденция находится в полном согласии со структурными исследованиями полученных пленок, представленных на рис. 5.21.

На рис. 5.2 можно выделить некий уровень  $(L/d)^*$ , обозначенный пунктирной линией, ниже которого КРЭ перестает наблюдаться. В нашем эксперименте это наблюдается для пленок толщиной больше 50 нм. Уменьшение соотношения  $L/d$  с толщиной и достижение некоторого критического его значения, по-видимому, и является причиной резкого прекращения проявления квантового размерного эффекта. Попробуем произвести количественную оценку высказанного предположения.

В соответствии с выражением (5.2) мы оценили длину свободного пробега электронов в плоскости подложки, а размерное квантование

определяется энергетическим спектром электронов в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. КРЭ исчезает, если толщина пленки превышает длину свободного пробега вдоль оси  $C_3$ , но из-за анизотропии свойств значение отношения  $(L/d)^*$  должно отличаться от 1, что и наблюдается в эксперименте. Оценим соотношение длины свободного пробега в плоскости пленки и перпендикулярно ей.

Используя приближение изотропности времени релаксации для висмута и значения эффективных масс электронов в массивном висмуте, легко получить:

$$\frac{L_1^-}{L_3^-} = \sqrt{\frac{m_3^*}{m_1^*}} \approx 1,35 \quad . (5.4)$$

Видно, что полученное значение хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемым критическим значением  $(L/d)^*$ , при котором толщина пленки становится больше длины свободного пробега электронов и пропадает проявление квантового размерного эффекта.

Вследствие малой скорости уменьшения  $L/d$  при увеличении толщины пленки небольшое изменение качества структуры тонких пленок будет приводить к существенному изменению максимальной толщины, при которой проявляется КРЭ в тонких пленках висмута. По-видимому, это является одной из причин большого разнообразия в различных экспериментальных работах интервала толщин, при которых наблюдается КРЭ для пленок висмута, полученных даже в схожих условиях.

### **5.3. Положения экстремумов зонного спектра носителей заряда в тонких пленках висмута**

Основываясь на полученных в разделе 4.3. значениях концентрации электронов ( $n$ ) и дырок ( $p$ ) (рис. 4.24.), можно определить положения энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня химпотенциала. При этом закон дисперсии  $L$ -электронов

и  $T$ -дырок может быть аппроксимирован простой квадратичной моделью. Для электронов:

$$n = 3 \frac{2(2m_{n1}^* m_{n2}^* m_{n3}^*)^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} (kT)^{3/2} \cdot F_{1/2}(\mu_n), \quad (5.5)$$

где  $F_{1/2}(\mu)$  – интеграл Ферми. Для электронов интеграл Ферми равен:

$$F_{1/2}(\mu_n) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\varepsilon - \mu_n} + 1} d\varepsilon, \quad (5.6)$$

где  $\varepsilon = E/kT$ ,  $\mu_n = E_{Fn}/kT$ ,  $E$  — энергия,  $E_{Fn}$  — энергия Ферми электронов,  $m_{ni}^*$  — компоненты эффективной массы электронов, в системе координат осей электронного эллипсоида, где  $i = 1, 2, 3$ .

Для дырок:

$$p = \frac{2(2m_{p1}^* m_{p2}^* m_{p3}^*)^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} (kT)^{3/2} \cdot F_{1/2}(\mu_p), \quad (5.7)$$

где

$$F_{1/2}(\mu_p) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\varepsilon - \mu_p} + 1} d\varepsilon \quad (5.8)$$

Аналогично электронам, в случае дырок  $\mu_p = E_{Fp}/kT$ ,  $E_{Fp}$  — энергия Ферми дырок,  $m_{pi}^*$  — компоненты эффективной массы дырок, где  $i = 1, 2, 3$ .

Значения компонент эффективных масс брались равными соответствующим значениям для массивных монокристаллов из работы [44].

Численно решая уравнения (5.5), (5.6) и (5.7), (5.8), зная концентрации электронов и дырок в тонкой пленке висмута, можно найти положения энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости.

На рис. 4.24 представлены значения концентраций электронов и дырок, на основе которых были определены положения энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня химпотенциала [304]. Данные результаты представлены на рис. 5.3.

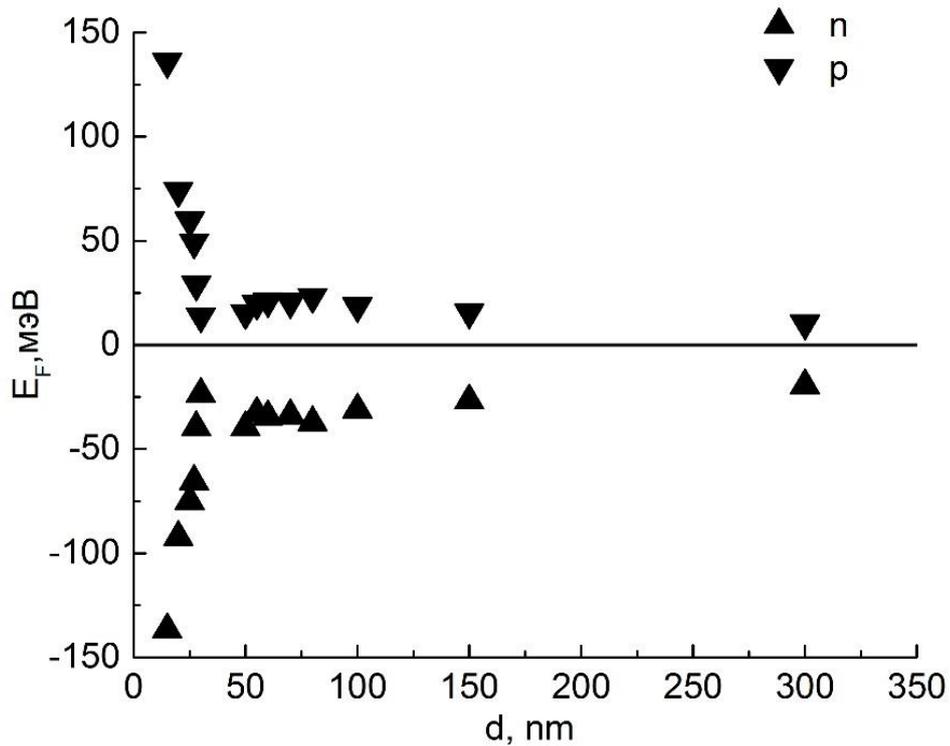


Рис.5.3. Положения энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня химпотенциала для пленок висмута различной толщины при температуре 80К.

Из рисунка видно, что для пленки чистого висмута имеется перекрытие энергетических экстремумов для всех толщин, причем его величина увеличивается при уменьшении толщины пленки. Наиболее сильный рост перекрытия начинается для пленок толщиной меньше 30 нм.

Интересно отметить, что для самой тонкой пленки толщиной 15 нм потолок валентной зоны и дно зоны проводимости расположены симметрично относительно уровня химпотенциала, что может указывать на актуализацию дополнительных экстремумов зоны Бриллюэна, не характерных для массивного состояния. В кристаллах висмута в массивном состоянии экстремумами валентной зоны и зоны проводимости с близкими энергетическими параметрами носителей заряда являются экстремумы в точке L зоны Бриллюэна. Таким образом можно предположить актуализацию

дырочного экстремума в точке L, для ультратонких пленок висмута в отличие от более толстых пленок и монокристаллов висмута, где актуальным является экстремум валентной зоны в точке T зоны Бриллюэна. Аналогичная ситуация, возможно, реализуется в пленках твердого раствора  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  при температуре 77К, полученных на различных подложках с температурным коэффициентом расширения от  $1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  до  $4 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$  и находящихся вследствие этого в состоянии плоскостного растяжения или сжатия (температурный коэффициент расширения висмута  $1,05 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ) [305]. При этом, в случае пленок твердого раствора  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщина образцов в работе [305] составляла 1 мкм, а в массивном кристалле данного материала такого эффекта не наблюдалось.

Для плёнки висмута толщиной 15 нм перекрытие валентной зоны и зоны проводимости составляет почти 300 мэВ, что соответствует усилению металлических свойств поверхности (111) висмута по отношению к его объему, о котором сообщается во многих работах, посвящённых расчёту зонной структуры поверхности (111) висмута из первых принципов, а также ее исследованию методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [61]. В обзоре [61] указано, что структура поверхностных состояний плоскостей (111), (110) и (100) существенно отличается, от объёмной зонной структуры висмута. Важный вклад в формирование зонной структуры висмута вносит сильное спин-орбитальное взаимодействие. Данные поверхностные состояния формируют существенно более сильные металлические свойства поверхности висмута по сравнению с его объёмом.

Одним из проявлений отличий зонной структуры поверхности (111) висмута и его объема может быть наблюдаемая в данной работе симметрия потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, для пленок толщиной 15 нм.

Необходимо отметить, что в висмуте ни одна из трех исследованных до сих пор поверхностей (111), (110) и (100) не имеет реконструкции. Для

поверхности (111) висмута это ожидаемый результат, если рассматривать данный кристалл как слабо связанную систему плоскостей, каждой из которых является бислой висмута. В этом случае поверхность должна вести себя как объем, как это имеет место для большинства слоистых материалов. Однако для поверхности (110) и (100) висмута отсутствие каких-либо реконструкций является неожиданным и резко контрастирует с ситуацией на большинстве поверхностей полупроводников. Объяснить отсутствие реконструкции простыми аргументами невозможно, но в соответствии с работой [61] определенную роль в этом играет сильное спин-орбитальное расщепление зон поверхностных состояний.

На рисунке 5.4. приведена структура зоны Бриллюэна кристалла висмута и ее проекция на плоскость (111). Из рисунка видно, что точка L объемной зоны Бриллюэна переходит в точку M поверхностной (111) зоны Бриллюэна.

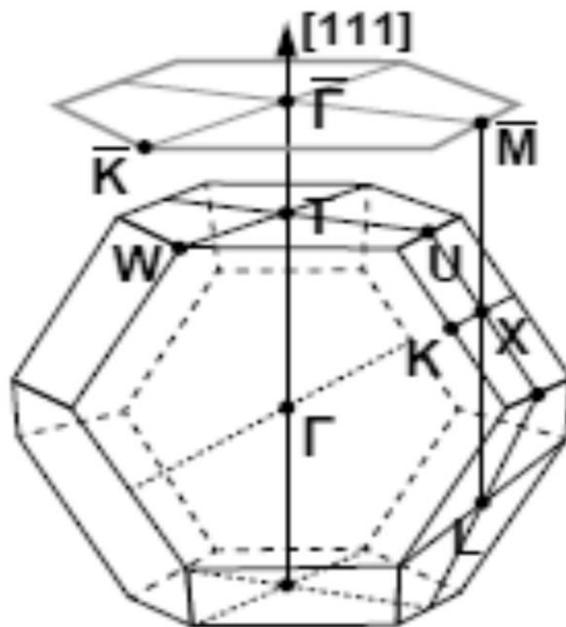


Рис.5.4. Схематическое изображение объемной и поверхностной (111) зоны Бриллюэна кристалла Bi [306]

В работе [307] проведен расчет из первых принципов электронной структуры поверхности (111) висмута и проекции объемной зонной структуры, рассчитанной с использованием модели сильной связи [308].

Результаты расчёта приведены на рисунке 5.5.

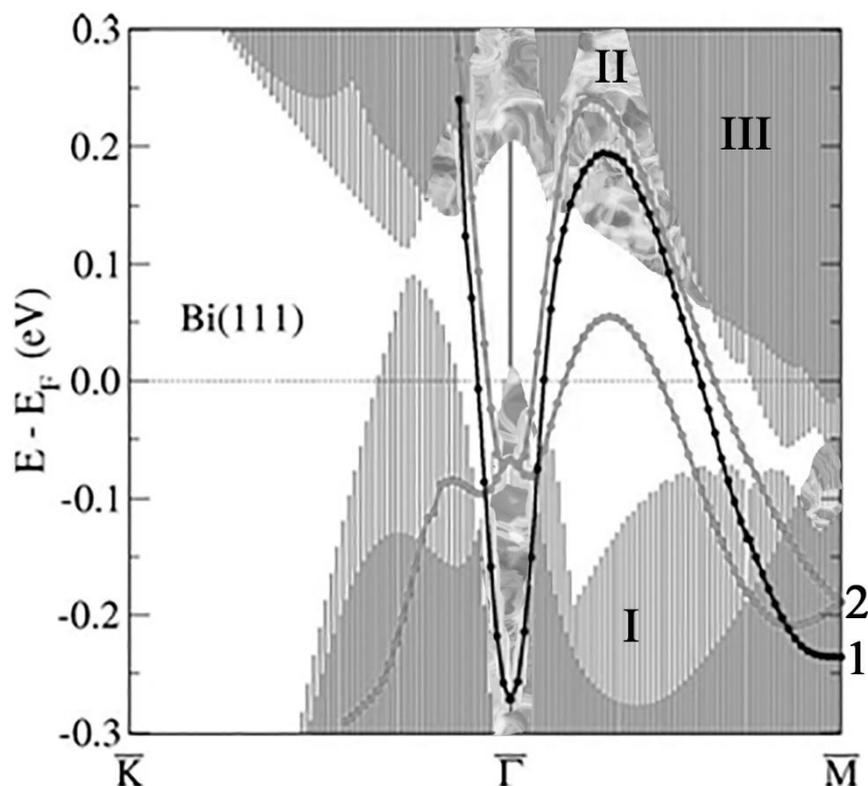


Рис.5.5. Поверхностные состояния Bi (111), рассчитанные без (1) и с учетом (2) спин-орбитального расщепления. Серые области показывают проекцию объемных зон, полученных без учета спин-орбитального взаимодействия (заливка I) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (заливка II), и их наложение (заливка III) [307].

Видно, что в точке  $\bar{M}$ , поверхностной (111) зоны Бриллюэна, являющейся проекцией точки L объемной зоны Бриллюэна значение  $E_F$  для электронов составляет около  $-200$  мэВ. Данное значение близко к значению положения энергетического экстремума зоны проводимости относительно уровня химпотенциала в пленке висмута толщиной 15 нм, полученного в данном параграфе из расчёта на основе данных о концентрации электронов (рис. 4.24. и 5.3), что также может быть свидетельством о высокой роли поверхности в формировании свойств ультратонких пленок висмута.

#### 5.4. Выводы к Главе 5

1. Рост концентрации носителей заряда при уменьшении толщины пленки висмута приводит к уменьшению длины волны де Бройля электронов и соответственно уменьшению периода осцилляций гальваномагнитных свойств вследствие квантового размерного эффекта.

2. При достижении толщины пленки висмута (111) большего значения, чем длина свободного пробега электронов, в данной пленке, в направлении оси  $C_3$  квантовый размерный эффект пропадает. Данная толщина достаточно чувствительна к структуре пленки висмута и условиям ее получения.

3. На основании данных об увеличении концентрации носителей заряда при увеличении толщины пленок висмута (111), установлено изменение положения энергетических экстремумов зонной структуры тонких пленок висмута толщиной меньше 100 нм. Наиболее сильный рост перекрытия начинается для пленок толщиной меньше 30 нм.

4. Близость значений положения энергетического экстремума зоны проводимости в пленке висмута толщиной 15 нм, полученного в рамках квадратичной модели на основе измеренных электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств, и соответствующего ему значения для поверхности (111) висмута, полученного расчетом из первых принципов электронной структуры с учетом спин-орбитального взаимодействия, указывает на то что в пленках висмута (111) основным механизмом формирования дополнительной концентрацией носителей заряда, обусловленной наличием поверхности, является поверхностные состояния описываемые зонной структурой поверхности (111) висмута.

5. Обнаружена симметрия потолка валентной зоны и дна зоны проводимости для пленок висмута толщиной 15 нм.

## Заключение

В заключении кратко представлены основные результаты и выводы по проведенному исследованию.

1. В результате впервые проведенных комплексных исследований квантового размерного эффекта, в том числе с детальным контролем структуры и концентрации дефектов (границ кристаллитов и хилоков) тонких пленок, показано, что учет вкладов поверхности, границ кристаллитов и хилоков в изменение подвижности носителей заряда, учет вкладов поверхности, границ кристаллитов, хилоков и механических деформаций в изменение концентрации носителей заряда, позволяет непротиворечиво объяснить наблюдаемые в рамках данной работы и описанные в литературе закономерности проявления квантового размерного эффекта в гальваномагнитных свойствах тонких пленок висмута.

2. Установлено влияние хилоков на гальваномагнитные свойства пленок висмута, заключающееся в ограничении подвижности носителей заряда. Таким образом, классический размерный эффект в пленках висмута на слюде, полученных методом термического испарения в вакууме, приводит к ограничению подвижностей носителей заряда при взаимодействии с поверхностью, границами блоков и хилоков.

3. Показано, что в тонких пленках висмута (111) подвижность электронов в большей степени ограничивается поверхностью пленки, а подвижность дырок — границами блоков и хилоков. Указанный эффект может быть использован для значительного изменения термоэдс пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма вблизи азотных температур путем создания образцов заданной толщины с заданными размерами кристаллитов и концентрацией хилоков. Контролируя ограничение подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов, можно как увеличить, так и уменьшить значения термоэдс для пленок висмута по отношению к значениям термоэдс массивного кристалла висмута. Для пленок висмута при температуре около 100 К увеличение абсолютного значения термоэдс в

плоскости (111) может достигать 30%. В случае пленок висмута или твердого раствора висмут-сурьма малой толщины с высокосовершенной кристаллической структурой возможно перевести термоэдс из отрицательных значений в положительную область.

4. Обнаружено, что уменьшение толщины пленки висмута на слюде менее 40 нм сопровождается появлением области с металлическим температурным ходом удельного сопротивления при низких температурах, которая при уменьшении толщины пленок сдвигается в область более высоких температур.

5. На температурной зависимости магнетосопротивления тонких пленок висмута на слюде впервые обнаружен максимум, не характерный для монокристаллов висмута. Указанный максимум смещается в область более высокой температуры с уменьшением толщины пленки. Обнаруженная аномалия может быть проявлением эффекта слабой локализации электронов.

6. В рамках данной работы показано, что осцилляции значений удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла на функциональных зависимостях этих параметров от толщины пленки в крупноблочных пленках висмута, синтезированных на слюде с ориентацией плоскости (111) кристаллитов пленки параллельно плоскости подложки, являются проявлением квантового размерного эффекта при толщинах пленок, сравнимых с длиной волны де Бройля электронов в направлении оси  $C_3$  и не могут быть обусловлены различным качеством структуры пленок висмута.

7. Показано, что концентрация носителей заряда в тонких пленках висмута на слюде увеличивается при уменьшении их толщины, что приводит к меньшему значению периода осцилляций по отношению к половине длины волны де Бройля электронов в массивном висмуте на функциональных зависимостях электрических и гальваномагнитных свойств от толщины пленки вследствие квантового размерного эффекта. Уменьшение концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута, например, вследствие ее механической деформации, возникающей при низкой

температуре в случае меньшего температурного расширения материала подложки по отношению к висмуту, приводит к обратному эффекту – увеличению периода осцилляций. Таким образом, период осцилляций гальваномагнитных свойств пленок, обусловленный квантовым размерным эффектом, может изменяться до 2,5 раз вследствие указанных причин.

8. Возрастание концентрации носителей заряда для толщин пленок меньше 25 нм происходит с более сильным ростом концентрации дырок по отношению к электронам.

9. В рамках данной работы показано, что интервал толщин, в которых наблюдаются осцилляции квантового размерного эффекта, ограничивается со стороны малых толщин условием меньшей толщины пленки по отношению к половине длины волны де Бройля носителей заряда в данных пленках, а со стороны больших толщин – условием меньшей толщины пленки по отношению к длине свободного пробега носителей заряда в данных пленках в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, при этом реализация последнего условия достаточно чувствительна к структуре пленки висмута, определяемой условиями ее получения.

### Список литературы

1. Комаров В.А. Исследование кинетических свойств пленок висмута на различных подложках: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: специальность: 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков: защищена в 1989 г. / Комаров В. А.; ЛГПИ им. А. И. Герцена; научный руководитель Грабов В. М. – Ленинград, 1989. – 117 с.
2. Абрикосов А. А. Новые состояния вещества / А. А. Абрикосов, Н. Б. Брандт // Вестник Академии Наук СССР. – 1973. - № 2. – С. 3–13.
3. Фальковский Л. А. Физические свойства висмута / Фальковский Л. А. // Успехи физических наук. – 1968. - № 1 (94). - С. 3–41.
4. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. / Джонс Г. - Москва: Мир, 1968. - 264 с.
5. Абрикосов А. А. Некоторые вопросы теории полуметаллов / Абрикосов А. А. // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1973. - № 5 (65). – С. 2063–2074.
6. Эдельман В. С. Свойства электронов в висмуте / Эдельман В. С. // Успехи физических наук. – 1977. - № 2 (123). – С. 257–287.
7. Bi-Sb - новый полупроводниковый материал / В. Г. Алексеева, Т. М. Лифшиц, Е. Г. Чиркова, А. Я. Шульман // Радиотехника и электроника. – 1978. - № 9 (23). – С. 1926–1939.
8. Гантмахер В. Ф. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках / Гантмахер В. Ф., Левинсон И. Б – Москва: Наука, 1984. – 350 с.
9. Явления переноса в висмуте и его сплавах / Д. В. Гицу, И. М. Голбан, В. Г. Канцер, Ф. М. Мунтяну. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 266 с.
10. Соболев В. В. Энергетическая структура узкозонных полупроводников / Соболев В. В. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 288 с.

11. Электроны проводимости / Алексеевский Н. Е., Гайдуков Ю. П., З.С. Грибников; редактор Кайганова М. И., Эдейльмана В. С. – Москва: Наука, 1984. – 416 с.
12. Boyle W. Progress in Semiconductors / W. S. Boyle, G. E. Smith. – London: Heywood, 1963. – Т. 7. – P. 1–44.
13. Crystal chemistry and band structures of the group V semimetals and the IV-VI semiconductors / M. H. Cohen, L. M. Falicov, S. Golin // IBM Journal of Research and Development. – 1964. - № 3 (8). – P. 215–227.
14. Mavroides J. H. Magneto-optics / J. H. Mavroides // High Magnetic Fields and Their Applications: Conference Digest, Nottidham, October 1, 1969 / Institute of Physics. – Nottidham, 1969. – P. 16–70.
15. Goldsmid H. J. Bismuth-antimony alloys / Goldsmid H. J. // Physica Status Solidi (a). – 1970. - № 1 (1). – P. 7–28.
16. Dresselhaus M. S. Electronic Properties of the group V semimetals / Dresselhaus M. S. // The Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1971. Vol. 32, № 1. P. 3–33.
17. Saunders G. A. Semimetals and narrow gap semiconductors / Saunders G. A. // Contemporary Physics. – 1973. - № 2 (14). – P. 149–166.
18. Issi J. P. Low temperature transport properties of the group V semimetals / Issi J. P. // Australian Journal of Physics. – 1979. - № 6 (32). – P. 585–628.
19. Holl I. J. Transport Properties and Band Structure in Bi, Sb and Bi-Sb Alloys / I. J. Holl, S. H. Koenig // IBM Journal of Research and Development. – 1964. - № 3 (8). – P. 241–246.
20. Иванов Г. А. Физические свойства кристаллов типа висмута / Г. А. Иванов, В. М. Грабов // Физика и техника полупроводников. – 1995. - № 5/6 (29). – С. 1040–1050.
21. В. С. Эдельман. Магнитоплазменные волны в висмуте / Эдельман В. С. // Успехи физических наук. – 1970. - № 1 (102). – С. 55–85.

22. Степанов Н. П. Взаимодействие электромагнитного излучения с кристаллами висмута и сплавов висмут-сурьма в области плазменных эффектов / Степанов Н. П., Грабов В. М. – Санкт-Петербург: РГПУ им. А. И. Герцена, 2003. – 169 с.
23. Кондаков О. В. Магнитооптический эффект в висмуте / Кондаков О. В. – Санкт-Петербург: РГПУ им. А. И. Герцена, 2002. – 249 с.
24. Goldsmid H. J. Transport Effect in Semimetals and Narrow Gap Semiconductors / Goldsmid H. J. // *Advances in Physics*. – 1965. - № 55 (14). – P. 273–326.
25. Костов И. Кристаллография / Костов И. – Москва: Мир, 1965. – 528 с.
26. Cucka P. The Crystal Structure of Bi and of Solid Solution of Pb, Sn, Sb and Te in Bi / P. Cucka, C. S. Barret // *Acta Crystallographica*. – 1961. - № 2 (121). – P. 387–395.
27. Дивин Н. П. Физические основы управляемого выращивания монокристаллов висмута для анизотропных термоэлементов и их применения: диссертация на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук: специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния: защищена в 1982 г. / Дивин Н. П.; ЛГПИ им. А. И. Герцена - Ленинград, 1982. – 173 с.
28. Пористое стекло в качестве реактора синтеза наночастиц висмута / В. Н. Пак, О. В. Голов, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. М. Стожаров // *Журнал общей химии*. – 2015. - № 10 (85). - С. 1600-1604.
29. Harrison W. A. Bismuth Fermi surface / Harrison W. A. // *The Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1960. - № 17. - P. 171-173.
30. Шенберг Д. Магнитные осцилляции в металлах / Д. М. Шенберг. - Москва: Мир, 1986. – 680 с.
31. Крэкнелл А. Поверхность Ферми / А. Крэкнелл, К. Уонг. – Москва: Атомиздат, 1978. – 350 с.

32. Tilt of the Electron Fermi Surface in Bi / R. N. Brown, R. L. Hartmann, S. H. Koenig // *Physical Review*. – 1968. - № 3 (172). – P. 598–602.
33. Fermi Surface and Helicons in Semiconducting  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Alloys / G. Oelgart, R. Herrmann, H. Krüger, R. Stegmann // *Physica Status Solidi (b)*. – 1976. - № 2 (73). - P. 615–624.
34. Атомно-силовая микроскопия поверхности кристаллов и пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // *Термоэлектричество*. – 2009. - №1. - С. 42-47.
35. Исследование структуры и дефектов пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии / В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов // *Термоэлектрики и их применения: Доклады XI Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 25-26 ноября 2008 г.* – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2008. – С. 322-326.
36. McClure J.W. Energy band model and properties of electrons in bismuth / J. W. McClure, K. H. Choi // *Solid State Communications*. – 1977. - № 11 (21). – P. 1015–1018.
37. Волков Б.А. Электронная структура полуметаллов группы V / Б. А. Волков, Л. А. Фальковский // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. - 1983. - № 6 (85). – С. 2135–2151.
38. Infrared Magnetoreflexion in Bismuth. I. High Fields / B. Lax, J. G. Mavroides, H. J. Zeiger, J. Keyes // *Physical Review Letters*. – 1960. - № 6 (5). - P. 241.
39. Interband Magnetoreflexion in Bismuth. II. Low Fields / R. N. Brown, J. G. Mavroides, M. S. Dresselhaus, and B. Lax // *Physical Review Letters*. – 1960. № 6 (5). – P. 243.
40. Абрикосов А. А. Теория электронного энергетического спектра металлов с решеткой типа висмута / А. А. Абрикосов, Л. А. Фальковский // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1962. - № 3 (43). С. 1089–1101.

41. Cohen M. H. Energy bands in the bismuth structure. 1. A Nonellipsoidal model for electrons in Bi // *Physical Review*. – 1961. - № 2 (121). – P. 387–395.
42. Электронная поверхность Ферми у полуметаллических сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0.23 < x < 0.56$ ) / Н. Б. Брандт, Р. Герман, Т. И. Гольшева, Л. И. Девяткова, Д. Кусник, В. Краак, Я. Г. Пономарев // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1982. - № 6 (83). – С. 2152–2169.
43. Определение параметров закона дисперсии носителей у полупроводниковых сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  n-типа / Е. П. Буянова, В. В. Евсеев, Г. А. Иванов, Я. Г. Пономарев, Г. А. Миронова // *Физика твердого тела*. – 1978. - № 7 (20). – С. 1937–1946.
44. Грабов В. М. Энергетический спектр и механизмы релаксации носителей заряда в легированных кристаллах висмута, сурьмы и сплавов висмут-сурьма: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: специальность: 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков: защищена 10 марта 1999. / Грабов В. М.; Санкт-Петербургский Технический Университет. – Санкт-Петербург, 1998. – 603 с.
45. Спектор С. А. Электрические измерения физических величин / Спектор С. А. - Ленинград: Энергоатомиздат, 1987. - 320 с.
46. Иванов Г.А. Сравнение действия олова и свинца на зонную структуру висмута / Г. А. Иванов, А. Н. Суровцев // *Физика твердого тела*. – 1973. - № 11 (15). - С. 3412–3413.
47. Грабов В. М. Магнитная восприимчивость сплавов висмут-сурьма, легированных оловом / В. М. Грабов, Г. А. Иванов // *Физика твердого тела*. – 1974. - № 10 (16). – С. 3153–3154.
48. Грабов В.М. Магнитная восприимчивость сплавов висмут-сурьма и висмута, легированных оловом и свинцом / Грабов В. М. // *Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы IV Всесоюзного симпозиума, Львов 1975 г.* - Львов: Изд-во Львовский государственный университет им. Ивана Франко, 1975. – С. 31–35.

49. Влияние межзонных переходов на затухание плазменных колебаний в сплавах висмут-сурьма / Н. П. Степанов, В. М. Грабов, Б. Г. Вольф // Физика и техника полупроводников. – 1989. - № 7 (23). - С. 1312–1314.

50. Грабов В. М. Анизотропия плазменного отражения и закон дисперсии электронов в висмуте, легированном донорными примесями / В. М. Грабов, А. С. Мальцев // Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы VI Всесоюзного симпозиума, Львов 1983 г. - Львов: Изд-во Львовский государственный университет им. Ивана Франко, 1983. - С. 231–232.

51. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах / Гроссе П. - Москва: Мир, 1982. – 270 с.

52. Анизотропия плазменного отражения и закон дисперсии электронов в сплавах висмут-сурьма, легированных донорными примесями / В. М. Грабов, В. В. Кудачин, А. С. Мальцев // Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы VII Всесоюзного симпозиума, Ч. 2. Львов 1986 г. - Львов: Изд-во Львовский государственный университет им. Ивана Франко, 1986. – С. 167–169.

53. Иванов Г.А. Электрические свойства сплавов висмута / Г. А. Иванов, А. Р. Регель // Журнал технической физики. - 1955. - № 1 (25). – С. 49–65.

54. Мокиевский Л. И. Электрические свойства сплавов висмута. III. Тройные сплавы, «возвращенные» к свойствам висмута / Л. И. Мокиевский, Г. А. Иванов // Журнал технической физики. - 1957. - № 8 (27). - С. 1695–1706.

55. Иванов Г. А. Электрические свойства сплавов висмута. IV. К расчету электрических свойств двойных сплавов висмута / Иванов Г. А. // Физика твердого тела. – 1959. - № 10 (1). – С. 1600–1608.

56. Иванов Г. А. Электрические свойства монокристаллов твердых растворов теллура в висмуте в интервале температур 77-300 К / Иванов Г. А. // Физика твердого тела. – 1963. - № 11 (5). – С. 3173–3178.

57. Иванов Г. А. К расчету концентрации и подвижности носителей тока в висмуте / Иванов Г. А. // Физика твердого тела. – 1964. - № 3 (6). - С. 938–940.

58. Грабов В. М. Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы / Грабов В. М. // Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы VII Всесоюзного симпозиума, Ч. 2. Львов 1986 г. - Львов: Изд-во Львовский государственный университет им. Ивана Франко. – С. 194–196.

59. Левицкий Ю.Т. Высокотемпературные исследования электрических и гальваномагнитных свойств сплавов Bi-Sb / Ю. Т. Левицкий, Г. А. Иванов // Физика Металлов и Metallovedenie. - 1969. - № 3 (28). - С. 804–812.

60. Грабов В. М. Общие закономерности в температурной зависимости удельного сопротивления полуметаллов / Грабов В. М. // Материалы для термоэлектрических преобразователей: Тезисы докладов III Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, ноябрь 1992 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1993. – С. 42–43.

61. Hofmann P. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties / Hofmann P. // Progress in Surface Science. – 2006. - № 5 (81). – P. 191-245.

62. Ast C. R. Fermi surface of Bi (111) measured by photoemission spectroscopy / C. R. Ast, H. Höchst // Physical Review Letters. – 2001. - № 17 (87). – P. 177602.

63. Ast C. R. Two-dimensional band structure and self-energy of Bi (111) near the  $\bar{\Gamma}$  point / C. R. Ast, H. Höchst // Physical Review Letters. – 2002. - № 12 (66). - P. 1–9.

64. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals / Fuchs K. // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1938. - № 1 (34). – P. 100-108.

65. Lucas M. S. P. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike surfaces / Lucas M. S. P. // *Journal of Applied Physics*. – 1965. - № 36. - P. 1632 – 1635.
66. Cottey A. A. The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces / Coettey A. A. // *Thin Solid Films*. – 1967. - № 1. – P. 297.
67. Кулик И. О. О размерных осцилляционных эффектах в металлах при произвольном законе дисперсии / Кулик И. О. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1967. - № 6. – С. 652.
68. Sandomirskii V. B. Quantum Size Effect in a Semimetal Film / Sandomirskii V. B. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1967. - № 1 (52). – P. 158.
69. Луцкий В. Н. Об особенностях оптического поглощения металлических пленок в области превращения металла в диэлектрик / Луцкий В. Н. // *Письма в ЖЭТФ*. – 1965. - № 2 (8). – С. 391.
70. Chu H. T. Quantum size effect and electric conductivity in thin films of pure bismuth / H. T. Chu, W. Zhang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1992. - № 53 (8). – P. 1059–1065.
71. К теории квантовых размерных эффектов / М. И. Каганов, С. С. Недорезов, А. М. Рустамова // *Физика твердого тела*. – 1970. - № 8 (12). - С. 2277.
72. Рытова Н. С. Кулоновское взаимодействие электронов в тонкой пленке / Рытова Н. С. // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1965. - № 5 (163). – С. 1118.
73. Shik A. Ya. Scattering of carriers by charge centers under conditions of quantum size effect / Shik A. Ya. // *Physica status solidi*. – 1969. - № 2 (34). - P. 661-664.
74. Quantum size effect in thin bismuth films / H. Asahi, T. Humoto, A. Kawazu // *Physical Review B*. – 1974. - № 8 (9). – P. 3347–3356.

75. Some electrical properties and structural investigations of thin bismuth films evaporated in a high vacuum / S. Konczak, S. Kochowski, Z. Ziółowski // *Thin Solid Films*. – 1973. - № 2 (17). – P. 199–205.

76. Lutskii V. N. Quantum size effect in films and new methods for investigating the band structure of solids / V. N. Lutskii, T. N. Pinsker // *Thin Solid Films*. – 1980. - № 1 (66). – P. 55–69.

77. Сандомирский В. Б. К теории квантовых эффектов в электропроводности полупроводниковых пленок / В. Б. Сандомирский // *Радиотехника и электроника*. – 1962. - № 7. – С. 1971.

78. Комник Ю. Ф. Наблюдение квантового и классического размерных эффектов в поликристаллических тонких пленках висмута / Ю. Ф. Комник, Е. И. Бухштаб // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1968. – № 1 (54). – С. 63–68.

79. Тавгер Б. А. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках / Б. А. Тавгер, В. Я. Демиховский // *Успехи физических наук*. – 1968. - № 9 (96). – С. 61-86.

80. Chu H. T. Quantum size effect in ultra-thin bismuth films / Chu H. T. // *The Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1987. - № 9 (48). - P. 845–851.

81. Role of Quantum and Surface-State Effects in the Bulk Fermi-Level Position of Ultrathin Bi Films / T. Hirahara, T. Shirai, T. Hajiri, M. Matsunami, K. Tanaka, S. Kimura, S. Hasegawa, K. Kobayashi // *Physical Review Letters*. – 2015. - № 10 (115) – P. 106803.

82. Sandomirskii V. Quantum size effect in a semimetal film / V. Sandomirskii // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1967. - № 1 (25). – P. 101–106.

83. Hirahara T. The Rashba and quantum size effects in ultrathin Bi films / T. Hirahara // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2015. - № 201. - P. 98–104.

84. Riikonen K.-P. Quantum size effect in low dimensional bismuth nanostructures: Master Thesis: 08.04.09 / K.-P. Riikonen // University of Jyvaaskylaa, 2009. — 63 p.
85. De Quantum size effects and temperature dependence of low-energy electronic excitations in thin Bi crystals / V. De Renzi, M. G. Betti, C. Mariani // *Physical Review B*. – 1993. - № 7 (48). - P. 4767–4776.
86. Kumar A. Electrical resistivity of thin bismuth films / A. Kumar, O. P. Katyal // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 1990. - № 1 (1). – P. 51–56.
87. Favennec M. P. Effets de taille quantiques dans le pouvoir thermoelectrique decouches minces de Bi et de BixSb1 / M. P. Favennec, M. Le Contellec // *Solid State Communications*. – 1973. - № 2 (13). – P. 141–146.
88. Quantum well states in ultrathin Bi films: Angle-resolved photoemission spectroscopy and first-principles calculations study / T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, S. Hasegawa // *Physical Review B*. – 2007. - № 3 (75). – P. 035422.
89. Mondal M. Effect of Size Quantization on the Effective Electron Mass in Ultrathin Bi Films / M. Mondal, K. P. Ghatak // *Physica Status Solidi*. – 1985. – № 2 (128). – P. K133–K137.
90. Combet H. A. Transition a l’etat semi-conducteur de couches minces de bismuth / H. A. Combet, J. Y. Le Traon // *Solid State Communication*. – 1968. - № 2 (6) – P. 85–87.
91. Quantum size phenomena in single-crystalline bismuth nanostructures / E. A. Sedov, K.-P. Riikonen, K. Y. Arutyunov // *npj Quantum Materials*. – 2017. - № 1 (2). – P. 18.
92. Интерференционные эффекты в двумерных системах на основе ультратонких висмутовых пленок / А. И. Головашкин, А. Н. Жерихин, Л. Н. Жерихина, Г. В. Кулешова, А. М. Цховребов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2005. - №. 10. – С. 3–15.

93. О наблюдении скрытых когерентных эффектов в хаотизированных системах / А. И. Головашкин, А. Н. Жерихин, Л. Н. Жерихина, Г. В. Кулешова, А. М. Цховребов // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2004. - № 2 (126). – С. 415–425.

94. Магнетосопротивление тонких пленок, обусловленное слабой локализацией, в условиях изменения размерности системы под действием магнитного поля и температуры / О. В. Реукова, В. Г. Кытин, В. А. Кульбачинский, Л. И. Бурова, А. Р. Кауль // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – № 3-4 (101). – С. 207-211.

95. Ioffe A. F. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors / A. F. Ioffe, A. R. Regel // Prag. Semicond. – 1960. - № 4. – P. 237-291.

96. Полянская Т. А. Квантовые поправки к проводимости в полупроводниках с двумерным и трехмерным электронным газом. Эксперимент / Т. А. Полянская, Ю. В. Шмарцев // Физика и техника полупроводников. – 1989. - № 1 (23). – С. 3-32.

97. Абрикосов А. А. Основы теории металлов / А. А. Абрикосов. – Москва: Наука, 1987. – 520 с.

98. Гантмахер В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В. Ф. Гантмахер. – Москва: Физматлит, 2013 – 232 с.

99. Anomalous magnetoresistance in semiconductors / B. L. Al'tshuler, A. G. Aronov, A. I. Larkin, D. E. Khmel'nitskii // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1981. - № 2 (81). – P. 768.

100. Особенности электронных свойств  $\delta(\text{Sb})$ -слоев в эпитаксиальном кремнии / В. Ю. Каширин, Ю. Ф. Комник, О. А. Миронов, Ч. Дж. Эмелеус, Т. Э. Волл // Физика низких температур. – 1996. - № 10 (22). – С. 1174.

101. Проявление спин-орбитального взаимодействия в пленках висмута в параллельном магнитном поле / Ю. Ф. Комник, В. В. Андриевский, И. Б. Беркутов // Физика низких температур. – 2007. - № 1 (33). – С. 105–114.

102. Спин-орбитальное взаимодействие в пленках висмута малой толщины. Электронные свойства металлов и сплавов / Ю. Ф. Комник, И. Б. Беркутов, В. В. Андриевский // Физика низких температур. – 2005. - № 03-04 (31). – С. 429.

103. Electron localization and interaction in bismuth thin films / Yu. F. Komnik, E. I. Bukhshtab, V. V. Andrievskii, A. V. Butenko // Journal of Low Temperature Physics. – 1983. - № 3-4 (52). – С. 315-333.

104. Эффект локализации электронов в пленках висмута: влияние поверхностного рассеяния / А. В. Бутенко, Ю. Ф. Комник, Е. И. Бухштаб // Физика низких температур. – 1983. - № 11 (9). – С. 1171-1177.

105. Кайданов В. И. О влиянии толщины пленок висмута на их электрические свойства / В. И. Кайданов, А. Р. Регель // Журнал технической физики. – 1958. - Т. 28. – С. 403.

106. Особенности температурной зависимости сопротивления тонких пленок висмута и сурьмы / Ю. Ф. Комник, Е. И. Бухштаб, Ю. В. Никитин, В. В. Андриевский // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. - 1971. - № 2 (60). – С. 669.

107. Temperature Dependence of the Resistivity and of the Hall Coefficient of Size-quantized Bismuth Films / Yu. F. Ogrin, V. N. Lutskii, M. U. Arifova, V. I. Kovalev, V. B. Sandomirskii, M. I. Elinson // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1967. – № 4 (53). – С. 1218.

108. Goswami A. Electrical properties of vacuum deposited Bismuth films / A. Goswami, S. M. Ojha // Indian Journal of Physics. - 1975. - № 49. - P. 847-855.

109. Явления переноса в нитях висмута полученных с применением электронно-лучевой литографии / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Е. В. Константинов // Физические явления в конденсированном состоянии вещества: сборник статей II Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 18-19 июня 2013 г. – С. 21-26.

110. Методы получения, структура и свойства нитей висмута и сплавов висмут-сурьма / В. М. Грабов, А. А. Николаева, Е. В. Демидов, В. А. Комаров,

Е. В. Константинов, Г. И. Пара // Термоэлектрики и их применения: Доклады XIII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 13-14 ноября 2012 г. – СПб: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013. – С. 67-72.

111. Le Traon J. Y. Conductivité électrique et effet Hall dans des couches minces de bismuth entre 4,2 K et 300 K / J. Y. Le Traon, H. A. Combet // Journal de Physique. – 1969. - № 5-6 (30). – P. 419-426.

112. Michon P. Influence de la taille des grains et de l'onde de de broglie sur les propriétés de transport des couches minces de bismuth / P. Michon // Thin Solid Films. – 1973. - № 3 (16). – P. 335-344.

113. Комник Ю. Ф. Кинетические свойства пленок висмута / Ю. Ф. Комник, В. В. Андриевский // Физика низких температур. – 1975. - № 1. – С. 104-109.

114. Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films / C. A. Hoffman, J. R. Meyer, F. J. Bartoli, A. D. Venere, J. Yi X, C. L. Hou, H. C. Wang, J. B. Ketterson, G. K. Wong // Physical Review B. – 1993. - № 48. – P. 11431-11434.

115. Reply to “Comment on ‘Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films’” / C. A. Hoffman, J. R. Meyer, F. J. Bartoli, A. D. Venere, J. Yi X., C. L. Hou, H. C. Wang, J. B. Ketterson, G. K. Won // Physical Review Journals. – 1995. - № 51. – P. 5535-5537.

116. Chu H. T. Comment on “Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films” / H. T. Chu // Physical Review B. – 1995. - № 51. – P. 5532-5534.

117. Galvanomagnetic Studies of Bismuth Films in the Quantum-Size-Effect Region / N. Garcia, Y. Kao, M. Strongin // Physical Review B. – 1972. - № 6 (5). – P. 2029–2039.

118. Магнетосопротивление тонких слоев висмута / И. З. Окунь, Б. С. Фрайман, А. Ф. Чудновский // Физика и техника полупроводников. - 1972. - № 6. – С. 715-717.

119. Large Magnetoresistance and Finite-Size Effects Electrodeposited in Single-Crystal Bi Thin Films / F. Y. Yang, Liu Kai, C. L. Chien, P. C. Searson // *Physical Review Letters*. – 1999. - № 82. – P.3328-3331

120. Михайличенко Т. В. Условия получения и электрические свойства пленок висмута: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: специальность: 01.04.10- физика полупроводников и диэлектриков: защищена в 1973 г. / Михайличенко Т. В.; Ленинградский государственный педагогический институт им. А. И. Герцена. – Ленинград, 1973. - 135 с.

121. Влияние дефектов структуры на гальваномагнитные явления в пленках висмута / Г. А. Иванов, В. М. Грабов, Т. В. Михайличенко // *Физика твердого тела*. – 1973. - Т.15. – С. 573.

122. Иванов Г. А. Электрические и гальваномагнитные свойства висмута и его сплавов (твердые растворы) в широком температурном интервале: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: защищена в 1964 г. / Иванов Г. А.; Ленинградский государственный педагогический институт им. А. И. Герцена. – Ленинград, 1964. - 241 с.

123. Гицу Д. В. Комплексное исследование явлений переноса в висмуте и сплавах висмут-сурьма, легированных донорными примесями: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: специальность: 01.04.10- физика полупроводников и диэлектриков: защищена в 1973 г. / Гицу Д. В.; Ленинградский государственный педагогический институт им. А. И. Герцена. – Ленинград, 1973. – 438 с.

124. Casimir H. B. G. On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility / H. B. G. Casimir // *Reviews of Modern Physics*. – 1945. - № 17. – P. 343 - 350.

125. Kohler M. Magnetischer Halleffekt in kristallinen Medien / M. Kohler // *Annalen der Physik*. – 1934. - № 8 (412). – P. 878-890.

126. Kohler. M. Magnetische Widerstandsänderung in kristallinen Medien / M. Kohler // *Annalen der Physik*. – 1934. - № 8 (412). – P. 891-908.

127. Kao L. P. Phenomenological theory of anisotropic isothermal galvanomagnetic effects / L. P. Kao, E. Katz // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. - № 2-3 (6) – P. 223-235.
128. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. - Москва: Наука, 1972. – 320 с.
129. Zitter R. H. Small-field galvanomagnetic tensor of Bi at 4.2 K / R. H. Zitter // *Physical Review Journals*. – 1962. - № 5 (127). – P. 1471-1480.
130. О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках Bi / Ю. Ф. Огрин, В. Н. Луцкий, М. И. Елинеон // *Письма в ЖЭТФ*. – 1966. - № 3 (3). – С. 114.
131. Quantum Size Effect in Thin Bismuth Films / V. P. Duggal, R. Rup, P. Tripathi // *Applied Physics Letters*. – 1966. - № 8 (9) – P. 293–295.
132. Quantum size effects and transport phenomena in thin Bi layers / E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, O. N. Nashchekina, A. V. Meriuts, M. S. Dresselhaus // *Microelectronics Journal*. – 2009. - № 4-5 (40). – P. 728–730.
133. Semimetal–semiconductor transition in thin Bi films / E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, M. S. Dresselhaus // *Thin Solid Films*. – 2008. - № 10 (516) - P. 3411–3415.
134. Quantum-size effects in n-type bismuth thin films / E. I. Rogacheva, S. N. Grigorov, O. N. Nashchekina, S. Lyubchenko, M. S. Dresselhaus // *Applied Physics Letters*. – 2003. - № 16 (82). – P. 2628–2630.
135. Wu K. S. Electrical transport properties of n-type (110)-oriented bismuth thin films grown at 110 K on glass substrates / K. S. Wu, M. Y. Chern // *Journal of Applied Physics*. – 2008. - № 3 (104). – P. 33704.
136. Duggal V. P. Thickness-Dependent Oscillatory Behavior of Resistivity and Hall Coefficient in Thin Single-Crystal Bismuth Films / V. P. Duggal, R. Rup // *Journal of Applied Physics*. – 1969. - № 40. – P. 492-495.
137. Structure and electrical properties of bismuth thin films prepared by flash evaporation method / X. Duan, J. Yang, W. Zhu, X. Fan, C. Xiao // *Materials Letters*. – 2007. - № 22 (61). – P. 4341–4343.

138. Quantum-size oscillations of the electric field effect (EFE) in thin Bi films / A. V. Butenko, D. Shvarts, V. Sandomirsky, Y. Schlesinger // *Physica B: Condensed Matter*. – 2000. - № 284–288, Part 2. – P. 1942–1943.

139. Квантование сопротивления: связь с нестационарным эффектом Джозефсона / А. И. Головашкин, А. Н. Жерихин, Л. Н. Жерихина, Г. В. Кулешова, А. М. Цховребов // *Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева Российской академии наук*. – 2006. - № 1. – С. 23–34.

140. Кулешова Г. В. Когерентные эффекты в ультратонких плёнках висмута: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 – физика конденсированного состояния: защищена в 2006 г. / Кулешова Г. В.; Московский инженерно-физический институт (Государственный университет). – Москва, 2006. — 133 с.

141. Pulsed laser deposition of bismuth in the presence of different ambient atmosphere / M. O. Boffoué, B. Lenoir, H. Scherrer, A. Dauscher // *Thin Solid Films*. – 1998. - № 1-2 (322). - P. 132–137.

142. Electronic structure of the Bi(111) surface / G. Jezequel, Y. Petroff, R. Pinchaux, F. Yndurain // *Physical Review B*. – 1986. - № 6 (33). – P. 4352–4355.

143. Bulk and surface electronic structures of the semimetal Bi studied by angle-resolved photoemission spectroscopy / A. Tanaka, M. Hatano, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Suzuki, S. Sato // *Physical Review B*. – 1999. - № 3 (59). – P. 1786–1791.

144. Ast C. R. High-resolution photoemission mapping of the three-dimensional band structure of Bi(111) / C R. Ast, H. Höchst // *Physical Review B*. – 2004. - № 24 (70) – P. 1–8.

145. Photoemission study of the Bi(111) surface / F. Patthey, W. D. Schneider, H. Micklitz // *Physical Review B*. – 1994. - № 16 (49). - P. 11293–11296.

146. MacDonald D. K. C. Influence of a Magnetic Field on the Size-Variation of Electrical Conductivity / D. K. C. MacDonald // Nature. – 1949. - № 163. - P. 637.

147. Stone I. On the Electrical Resistance of Thin Films / I. Stone // Physical Review (Series I). – 1898. - № 1 (6). – P. 1–16.

148. Longden A. C. Electrical Resistance of Thin Films Deposited by Kathode Discharge. I / A. C. Longden // Physical Review (Series I). – 1900. - № 1 (11). – P. 40–55.

149. Longden A. C. Electrical Resistance of Thin Films Deposited by Kathode Discharge. II / A. C. Longden // Physical Review (Series I). – 1900. - № 2 (11). – P. 84–94.

150. Thomson J. J. On the theory of electric conduction through thin metallic films / J. J. Thomson // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1901. - № 11. — P. 120–123.

151. Features of Temperature Dependence of the Resistance of Thin Bismuth Films / Yu. F. Komnik, E. I. Bukhshtab, Yu. V. Nikitin, V. V. Andrievskii // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1971. - № 2 (33). – P. 364.

152. Комник Ю. Ф. Кинетические свойства тонких пленок висмута / Ю. Ф. Комник, В. В. Андриевский // Физика низких температур. – 1975. – № 1(1). – С. 104-119.

153. Палатник Л. С. Эпитаксиальные пленки / Л. С. Палатник, И. И. Папилов. - Москва: Наука, 1971. – 480 с.

154. Палатник Л. С. К вопросу о механизме конденсации металлов в вакууме / Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник // Доклады Академии Наук СССР. – 1959. - № 4 (124). – С. 808-811.

155. О второй (нижней) граничной температуре конденсации In, Sb, Pb и Bi / Л. С. Палатник, Н. Г. Гладких, М. Н. Набока // Физика твердого тела. – 1962. - Т. 4. - С. 202-206.

156. О форме частиц металлических конденсатов на начальных стадиях роста / В. М. Косевич, Л. С. Палатник, С. И. Шевченко, В. А. Антонова // Физика твердого тела. - 1964. - Т. 6. – С. 3240-3244.

157. Влияние продолжительного отжига на морфологию и оптические свойства пленок ZnO, полученных магнетронным напылением / В. В. Томаев, В. А. Полищук, Н. Б. Леонов, Т. А. Вартанян // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2023. – № 10 (87). – С. 1446-1451.

158. Влияние температуры подложки и толщины слоя на структуру конденсатов висмута / Л. С. Палатник, В. М. Косевич, Ю. Г. Литвиненко // Физика Металлов и Металловедения. – 1963. - Т. 15. – С.371-378.

159. Палатник Л. С. Механические свойства металлических пленок / Л. С. Палатник, А. И. Ильинский // Успехи физических наук. – 1968. - № 4 (95). – С.613-645.

160. Поры в пленках / Л. С. Палатник, П. Г. Черемской, М. Я. Фукс. - Москва: Энергоиздат, 1982. – 215 с.

161. Выращивание монокристаллических пленок под защитным покрытием / Л. С. Палатни, А. И. Федоренко, В. Я. Едыки, В. Ф. Гамаюнов // Приборы и техника эксперимента. – 1975. - № 6. – С. 243-245.

162. Комник Ю. Ф. Электронографические наблюдения процесса образования тонких металлических пленок / Ю. Ф. Комник // Физика Металлов и Металловедение. – 1963. – Т.16. – С. 867-871.

163. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Комник Ю. Ф. – Москва: Атомиздат, 1979. – 264 с.

164. Кукушкин С. А. Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Успехи физических наук. – 1998. - № 10 (168). – С.1083-1116.

165. Хирс Д. Испарение и конденсация / Д. Хирс, Г. Паунд. – Москва: Металлургия, 1966. – 196 с.

166. Walton D. Nucleation of Vapor Deposits / D. Walton // The Journal of Chemical Physics. – 1962. - № 10 (37). – P. 2182-2188.

167. Современная кристаллография / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров; редактор Б. К. Вайнштейн. - Москва: Наука, 1980. – 408 с. Том 3.

168. Дубровский В. Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур / В. Г. Дубровский. - Москва: Физматлит, 2009. – 352 с.

169. Дубровский В. Г. Кинетика роста тонких пленок при зародышевом механизме формирования слоев / В. Г. Дубровский, Г. Э. Цырлин // Физика и техника полупроводников. – 2005. - № 11 (39). – С. 1312-1319.

170. Кукушкин С. А. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход) / С. А. Кукушкин, В. В. Слезов. – Санкт-Петербург: Наука, 1996. – 304 с.

171. Слезов В. В. Диффузионный распад твердых растворов / В. В. Слезов, В. В. Сагалович // Успехи физических наук. – 1987. – № 1 (151). – С. 67-104.

172. Kukushkin S. A. Soliton model of island migration in thin films / S. A. Kukushkin, A. Osipov // Surface Science. – 1995. - № 1 (329). – P.135-140.

173. Беленький В. З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации / В. З. Беленький. – Москва: Наука, 1980. – 84 с.

174. Волощук В. М. Кинетическая теория коагуляции / В. М. Волощук. - Ленинград: Гидрометеоздат, 1984. – 284 с.

175. Epitaxial Bi (111) films on Si(001): Strain state, surface morphology, and defect structure / H. Hattab, E. Zubkov, A. Bernhart, G. Jnawali, C. Bobisch, B. Krenzer, M. Acet, R. Möller, M. Horn-von Hoegen // Thin Solid Films. – 2008. - № 23 (516). - P. 8227-8231.

176. Lattice accommodation of epitaxial Bi(111) films on Si(001) studied with SPA-LEED and AFM / G. Jnawali, H. Hattab, B. Krenzer, M. Horn von Hoegen // Physical Review B. – 2006. - № 74. – P. 195340-195345.

177. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films / F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien // Science. – 1999. - № 5418 (284). – P. 1335-1337.

178. Yang M. Electrodeposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solutions / M. Yang, Z. Hu // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2005. - № 1 (583). – P. 46-55.

179. Preparation of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  films by electrodeposition / F. Besse, C. Boulanger, J. M. Lecuire // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2000. - № 30. – P. 385-392.

180. Electrodeposition of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  thin films / P. M. Vereecken, S. Ren, L. Sun, P. C. Searson // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2003. - № 150. - P. C131-C139.

181. Influence of electrochemical deposition conditions on the texture of bismuth antimony alloys / F. Besse, C. Boulanger, B. Boll, J. J. Heizmann // *Scripta Materialia*. – 2006. - № 6 (54). – P. 1111-1115.

182. Very large magnetoresistance in electrodeposited single-crystal Bi thin films (invited) / C. L. Chien, F. Y. Yang, K. Liu, D. H. Reich, P. C. Searson // *Journal of Applied Physics*. – 2000. - № 9 (87). – P. 4659-4664.

183. Magnetotransport properties of bismuth films on p-GaAs / P. M. Vereecken, L. Sun, P. C. Searson, M. Tanase, D. H. Reich, C. L. Chien // *Journal of Applied Physics*. – 2000. - № 11 (88). – P. 6529-6535.

184. Sadale S. B. Nucleation and growth of bismuth thin films onto fluorine-doped tin oxide-coated conducting glass substrates from nitrate solutions / S. B. Sadale, P. S. Patil // *Solid State Ionics*. - 2004. - № 3-4 (167). – P. 273-283.

185. Импульсное лазерное напыление квантоворазмерных пленок висмута / А. Н. Жерихин, Г. Ю. Шубный, Л. Н. Жерихина, Е. Г. Прокопьев, А. М. Цховребов, В. В. Воронов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2000. - № 6. – С. 79-83.

186. Wu K. S. Electrical transport properties of n-type (110) - oriented bismuth thin films grown at 110 K on glass substrates / K. S. Wu, M. Y. Chern // *Journal of Applied Physics*. – 2008. - № 3 (104). – P. 033704.

187. Unusual growth of pulsed laser deposited bismuth films on Si(100) / A. Dauscher, M. O. Boffoué, B. Lenoir, R. Martin-Lopez, H. Scherrer H // Applied Surface Science. – 1999. – V. 138-139. – P. 188-194.

188. Optical properties of pulsed laser deposited bismuth films / J. C. G. de Sande, T. Missana, C. N. Afonso // Journal of Applied Physics. – 1996. - № 12 (80). – P. 7023-7027

189. Формирование пленок Zn магнетронным напылением на подложках из стекла, кварца и кремния / В. А. Полищук, В. В. Томаев, Н. Б. Леонов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – № 5. – С. 31-35.

190. Thermoelectric properties of bismuth telluride thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering / J. Tan, K. Kalantar-zadeh, W. Wlodarski, S. Bhargava, D. Akolekar, A. Holland, G. Rosengarten // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. – 2005. – № 85 (5836). – P. 711-718.

191. Crystalline structure and thermoelectric properties versus growing conditions of sputtering-deposited  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  films with  $0 \leq x \leq 0.85$  / M. Stoelzer, V. Bechstein, J. Meusel // International Conference on Thermoelectrics: 16th International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany, 26-28 August 1997. - Proceedings ICT, 1997. – P. 93-96.

192. Thermoelectric properties of n-type Bi-Te thin films with various compositions / H. J. Lee, S. Hyun, H. S. Park, S. W. Han // Microelectronic Engineering. – 2011. - № 5 (88). – P. 593-596.

193. Characterization of thermoelectric properties of layers obtained by pulsed magnetron sputtering / K. Wojciechowski, E. Godlewska, K. Mars, R. Mania, G. Karpinski, P. Ziolkowski, C. Stiewe, E. Müller // Vacuum. – 1982. - № 10 (82). – P. 1003-1006.

194. Александров Л. Н. Проблемы эпитаксии полупроводниковых пленок / Л. Н. Александров. – Новосибирск: Наука, 1972. – 226 с.

195. Моделирование процесса роста пленок висмута на подложке из слюды / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, Е. В. Усынин // Известия Российского

государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. - 2011. - № 138. – С. 35-44.

196. Влияние стратегии выбора направления диффузии на формирование зародышей при моделировании процесса роста тонких пленок висмута методом Монте-Карло / В. А. Комаров, Е. В. Усынин, Е. В. Демидов // Неравновесные процессы в природе: материалы Всероссийской научно - практической конференции, Елец, 30 ноября 2009 г. – Елец: Изд-во ЕГУ им. И.А. Бунина, 2010. – С. 38-41.

197. Моделирование процесса формирования и роста островков висмута на подложке из слюды / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Усынин, Е. В. Демидов // Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 23-24 ноября 2010 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2010. – С. 338-343.

198. Моделирование процесса коалесценции пленок висмута на подложке из слюды / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Е. В. Усынин // Термоэлектрики и их применения: Доклады XI Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 25-26 ноября 2008 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2008. – С. 316-321.

199. Особенности структуры пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов, Д. Ю. Матвеев, С. В. Слепнев, Е. В. Усынин, Е. Е. Христич, Е. В. Константинов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. - 2009. № 95. – С. 105-120.

200. Бурчакова В. И. Исследование структуры и физические свойства тонких пленок висмута в зависимости от условий конденсации: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: специальность: 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков: защищена в 1973 г. / Бурчакова В. И.; Академия Наук Молдавской ССР. Отделение физико-технических и математических наук. – Кишинёв, 1973. – 130 с.

201. Франкомб М.Х., Джонсон Дж.Е. Получение и свойства полупроводниковые пленок // Физика тонких пленок / под ред. Г.Хасса и Р.Э.Туна; Перев. с англ. М.: Мир, 1972. Т.5. С.140-244.

202. Размерный эффект в гальваномагнитных явлениях в пленках висмута, легированного теллуrom / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Д. Ю. Матвеев, А. А. Николаева, Д. Маркушевс, Е. В. Константинов, Е. Е. Константинова // Физика и техника полупроводников. – 2014. - №5 (48). - С. 648-653.

203. Пат. № 2507317 Российская Федерация, МПК Н 01 L 35/34. Способ создания на подложках монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Н. С. Каблукова; заявитель и патентообладатель РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2012128190/05; заявл. 03.07.12; опубл. 20.02.14.

204. Методика получения и структура монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, Д. С. Маркушевс // Термоэлектрики и их применения - 2014: Доклады Межгосударственной Конференции “Термоэлектрики и их применения - 2014” , Санкт- Петербург, 18-19 ноября 2014 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2014. – С. 138-143.

205. Использование метода зонной перекристаллизации под покрытием для получения монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, Е. В. Демидов, А. Н. Крушельницкий // Письма в журнал технической физики. - 2015. – Том 41, № 1. – С. 20-27.

206. Наблюдение магнитного квантования в монокристаллических пленках системы висмут-сурьма / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, О. А. Шварц // Термоэлектрики и их применения - 2014: Доклады Межгосударственной Конференции “Термоэлектрики и их применения - 2014” , Санкт- Петербург, 18-19 ноября 2014 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2014. – С. 150-154.

207. Атомно-силовая микроскопия и электрические свойства монокристаллических пленок висмута / В. М. Грабов, В. А. Гергега, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. В. Старицын, А. В. Суслов, М. В. Суслов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. - № 9. – С. 55-60.

208. Структура пленок висмута, полученных с применением предварительно сформированного на подложке ансамбля одинаково ориентированных монокристаллических островков висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, Е. К. Иванова, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, С. В. Сенкевич // Физика и техника полупроводников. – 2017. - №7 (51). – С. 867-869.

209. Полый катод и новые методы анализа на его основе / А. А. Ганеев, А. И. Дробышев, А. Р. Губаль, Н. Д. Соловьев, В. А. Чучин, Н. Б. Иваненко, А. С. Кононов, А. Д. Титов, И. С. Горбунов // Журнал аналитической химии. – 2019. –№ 10 (74). – С. 752-760.

210. Бриджмен П. Физика высоких давлений / П. Бриджмен. – Москва: ОНТИ, 1935.– 402 с.

211. Пат. № 2433388 Российская Федерация, МПК: G01N23/223. Способ повышения точности определения количественного состава бинарных стеклообразных халькогенидных пленок переменного состава  $A_{100-x}B_x$  ( $A = P, As, Sb, Bi$  и  $B = S, Se, Te$ ) / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, П. П. Серёгин; заявитель и патентообладатель РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2010126884/28; заявл. 30.06.2010; опубл. 11.10.2011

212. Пат. № 2523757 Российская Федерация, МПК G 01 N 23/223. Способ изготовления эталонов для рентгенофлуоресцентного анализа состава тонких пленок малокомпонентных твердых растворов и сплавов / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Д. Маркушевс; заявитель и патентообладатель РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2013108511/28; заявл. 26.02.2013; опубл. 28.05.14 г.

213. Метод создания тонкопленочных эталонов состава для рентгенофлуоресцентного анализа тонких пленок малокомпонентных сплавов

/ В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Д. Маркушев // Сборник докладов 11-й международной конференции «Пленки и покрытия – 2013», Санкт-Петербург, 6 – 8 мая 2013 г. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2013. – С. 197-199.

214. Compositions based on porous silicon and nickel oxide obtained by cooperative synthesis / K. Khalugarova, V. M. Kondratev, Yu. M. Spivak, Z. V. Shomakhov, V. A. Moshnikov // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2023. – № S1.1.(16) – P. 393-397.

215. Изменение энергетики поверхностных адсорбционных центров ZnO при легировании оловом / З. В. Шомахов, С. С. Налимова, В. М. Кондратьев, А. И. Максимов, А. А. Рябко, В. А. Мошников, О. А. Молоканов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2023. – № 8. – С. 58-63.

216. Синтез массивов наноструктурированных пористых кремниевых стержней в кремнии электронного типа электропроводности с кристаллографической ориентацией (111) / А. Ю. Гагарина, Л. С. Богословская, Ю. М. Спивак, К. Н. Новикова, А. Л. Кузнецов, В. А. Мошников // Журнал технической физики. – 2023. – № 2 (93). – С. 271-280.

217. Self-Organization Effects of Thin ZnO Layers on the Surface of Porous Silicon by Formation of Energetically Stable Nanostructures / D. O. Murzalinov, A. E. Kemelbekova, T. Seredavina, Yu. M. Spivak, A. S. Serikkanov, A. A. Shongalov, S. R. Zhantuarov, V. A. Moshnikov, D. M. Mukhamedshina // Materials. – 2023. – № 2 (16). – P. 838.

218. Impedance Spectroscopy of Hierarchical Porous Nanomaterials Based on por-Si, por-Si Incorporated by Ni and Metal Oxides for Gas Sensors / A. Bobkov, V. Luchinin, V. Moshnikov, S. L. Nalimova, Y. Spivak // Sensors. – 2022. – № 4 (22).

219. Влияние температуры электролита на формирование морфологии пористой структуры анодного оксида алюминия / К. В. Чернякова, Е. Н. Муратова, И. А. Врублевский, Е. Н. Муратова, И. А. Врублевский, Н. В.

Лушпа, Ю. М. Спивак, С. С. Налимова, В. А. Мошников // Физика и химия стекла. – 2021. – № 6 (47). – С. 667-672.

220. Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В. К. Неволин. - Москва: Техносфера, 2014. – 176 с.

221. Канагеева Ю. М. Исследование свойств матриц на основе In/PbTe методами атомно-силовой микроскопии с помощью специальной системы наноконтактов / Ю. М. Канагеева, В. А. Мошников // Вакуумная техника и технология. – 2008. – № 2 (18). – С. 87-94.

222. Анализ локальных областей полупроводниковых нанообъектов методом туннельной атомно-силовой микроскопии / Н. А. Лашкова, Н. В. Пермяков, А. И. Максимов, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2015. – № 1 (213). – С. 31- 42.

223. Тестовые структуры на гетероэпитаксиальных слоях PbTe(111)-on-Si со ступенчатым характером субмикронного рельефа поверхности / Д. А. Козодаев, А. Ю. Гагарина, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – № 15. – С. 127-134.

224. Исследование микроструктуры и состава модифицированных наночастицами серебра слоев диоксида олова / З. В. Шомахов, С. С. Налимова, Р. М. Калмыков, К. Аубекеров, В. А. Мошников // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – № 13. – С. 447 – 456.

225. Самсонов В. А. Особенности локальной адсорбции индикаторов на поверхности пористого кремния методами атомной силовой микроскопии / В. А. Самсонов, Ю. М. Спивак // Наука настоящего и будущего. – 2021. – Т. 1. – С. 160-164.

226. The architectonics features of heterostructures for ir range detectors based on polycrystalline layers of lead chalcogenides / Y. M. Spivak, I. E.

Kononova, V. A. Moshnikov, P.V. Kononov, S.A. Ignat'ev // Crystals. – 2021. – № 11(9). – P. 1143.

227. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Физика твердого тела. – 2008. - № 7 (50). - С. 1312-1316.

228. Оптимизация режимов термического осаждения в вакууме пленок висмута при контроле их дефектности методом атомно-силовой микроскопии / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Физика твердого тела. – 2010. - № 6 (52). – С. 1219-1222.

229. Атомно-силовая микроскопия декорированных окисидированием дефектов пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов // Физика твердого тела. – 2009. - № 4 (51). - С. 800-802.

230. Измерение толщины блочных пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии с применением избирательного химического травления / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, А. Н. Крушельницкий, А. В. Суслов // Физика и техника полупроводников. – 2017. - №7 (51). – С.877-879.

231. Сканирующая зондовая микроскопия поверхности кристаллов и пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов // Физические явления в конденсированном состоянии вещества. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 22-24 июня 2009 г. – Чита: Изд-во Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет, 2009. – С.17-23.

232. Явления переноса и структура поверхности пленок висмута / В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов, С. Н. Пылина, М. М. Логунцова // Термоэлектрики и их применения: Доклады X Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, ноябрь 2006 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2006. – С. 114 -119.

233. Пат. № 2452934 Российская Федерация, МПК G 01 Q 60/26. Способ препарирования тонких пленок висмута на слюде для выявления границ блоков методом атомно-силовой микроскопии / В. М. Грабов, Е. В. Демидов,

В. А. Комаров; заявитель и патентообладатель РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2010126883/05; заявл. 30.06.10; опубл. 10.06.12.

234. Определение толщин ультратонких поверхностных пленок в наноструктурах по энергетическим спектрам отраженных электронов / С. Ю. Купреенко, Н. А. Орликовский, Э. И. Рау, А. М. Тагаченков, А. А. Татаринцев // Журнал технической физики. – 2015. - № 10 (85). - С. 101–104.

235. Пат. № 2474005 Российская Федерация, МПК В 82 В 3/00. Способ создания мелкоблочных пленок с совершенной структурой блоков / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров; заявитель и патентообладатель РГПУ им. А. И. Герцена. - № 2011121598/28; заявл. 27.05.11; опубл. 27.01.13.

236. Структура и явления переноса в пленках системы висмут-сурьма / В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Е. Е. Христинич, А. Н. Чичев // Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 23-24 ноября 2010 г. – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2010. – С. 356-361.

237. Зависимость морфологии поверхности ультратонких пленок висмута на слюдяной подложке от толщины пленки / А. Н. Крушельницкий, Е. В. Демидов, Е. К. Иванова, Н. С. Каблукова, В. А. Комаров // Физика и техника полупроводников. - 2017. - № 7 (51). - С. 914-916.

238. Novikov V. Grain Growth and Control of Microstructure and Texture in Polycrystalline Materials / V. Novikov // Materials science and technology (Boca Raton, Fla). – 1997. - № 68. – P. 53.

239. Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing / J. Chang, H. Kim, J. Han, M. H. Jeon, W. Y. Lee // Journal of Applied Physics. – 2005. - № 2 (98). – P. 023906.

240. Thokneycroft W. E. A Text Book Of Inorganic Chemistry. Volume Vi. Part V. Antimony And Bismuth / W. E. Thokneycroft. - London: Charles Griffin & Co., 1936. – 249 p.

241. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – Москва: Наука, 1978. – 798с.

242. Кристаллографическое картирование тонких пленок висмута на различных подложках методом дифракции отраженных электронов в РЭМ / М. В. Старицын, А. Н. Крушельницкий, Е. К. Иванова, В. П. Пронин, Е. В. Демидов // Труды 12-й международной конференции «Пленки и покрытия – 2015», Санкт-Петербург, 19 – 22 мая 2015 г. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – С. 135-138.

243. Демидов Е. В. Изучение процесса отжига пленок висмута / Е. В. Демидов, Е. В. Константинов // Физический вестник. – 2010. - №4. – С. 37 - 40.

244. Влияние отжига при температуре выше температуры солидуса на структуру и гальваномагнитные свойства тонких пленок твердого раствора  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, Е. К. Иванова, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, М. В. Старицын // Журнал технической физики. – 2017. - № 7 (87). – С. 1071-1077.

245. The method of measuring the thermoelectric power in the thin films of the semimetals and narrow-gap semiconductors formed on the thin substrates / E. V. Demidov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, A. V. Suslov, M. V. Suslov // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. - № 857. – P. 012006.

246. Метод измерения термоэдс тонких пленок полуметаллов и узкозонных полупроводников, сформированных на тонких подложках / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, А. В. Суслов, М. В. Суслов // Пленки и покрытия – 2017: Труды 13-й Международной конференции, Санкт-Петербург, 18 – 20 апреля 2017 г. – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2017. – С. 130-133.

247. Термоэдс тонких пленок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) на подложках из слюды и полиимида в температурном интервале 77-300 К / М. В. Суслов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, С. В. Сенкевич, А. В. Суслов // Физика и техника полупроводников. – 2019. - № 5 (53). – С. 593-596.

248. Structural and Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Bismuth Telluride Thin Films Under Compressive and Tensile Strain / K. Kusagaya, H.

Hagino, S. Tanaka, K. Miyazaki, M. Takashiri // *Journal of Electronic Materials*. – 2015. - № 44. – P. 1632–1636.

249. Kusagaya K. Investigation of the effects of compressive and tensile strain on n-type bismuth telluride and p-type antimony telluride nanocrystalline thin films for use in flexible thermoelectric generators / K. Kusagaya, M. Takashiri // *Journal of Alloys and Compounds* – 2016. - № 12 (653). – P. 480-485.

250. Комаров В. А. Механизмы рассеяния носителей заряда в пленках висмута / В. А. Комаров // *Термоэлектрики и их применения: Доклады VIII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 12-13 ноября 2002 г.* – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2002. - С. 237-242.

251. Влияние линейного расширения материала подложки на явления переноса в блочных и монокристаллических пленках системы висмут-сурьма / Н. С. Каблукова, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Е. Е. Христич // *Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена*. – 2012. - № 153 (2). - С. 13-19.

252. Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута и сплавов висмут-сурьма на подложках с различным температурным расширением / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова // *Физика твердого тела*. – 2016. - 3 (58). – С. 605-611.

253. Methods of experimental studying the galvanomagnetic properties of thin semimetals films under conditions of plane stretch / A. V. Suslov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, S. V. Senkevich, M. V. Suslov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. - №. 1281. – P. 012084.

254. Temperature dependences of galvanomagnetic coefficients of bismuth-antimony thin films 0-15 at.% sb on substrates with different temperature expansion / V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, S. V. Senkevich, A.V. Suslov, M. V. Suslov // *Университетский научный журнал*. – 2017. - № 35. – С. 48-57.

255. Демидов Е. В. Блочная структура пленок висмута и ее влияние на подвижность носителей заряда: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: специальность 01.04.07 – физика

конденсированного состояния: защищена 10.12.2009. / Демидов Е. В.; Российский Государственный Педагогический Университет им. А. И. Герцена, 2009. – 150 с.

256. Кинетические явления и структура пленок висмута / В. А. Комаров, М. М. Климантов, М. М. Логунцова, С. Н. Пылина, Е. В. Демидов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2006. - № 6 (15). – С. 131 –143.

257. Термоэлектрические свойства пленок висмута, имеющих наноблочную структуру / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. И. Киселева // Термоэлектричество. – 2011. - № 4. – С. 73-79.

258. Демидов Е.В. Структура и явления переноса в пленках висмута, имеющих нанокластерную структуру / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. И. Киселева // Термоэлектрики и их применения: Доклады XIII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 13-14 ноября 2012 г. – СПб: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013. – С. 364-368.

259. Размерный эффект явлений переноса в монокристаллических пленках висмута / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов // Физические явления в конденсированном состоянии вещества. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 22-24 июня 2009 г. – Чита: Изд-во Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет, 2009. – С. 23-28.

260. Явления переноса в монокристаллических пленках висмута / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2010. - № 122. – С. 22–31.

261. The occurrence of the classic size effect in single crystal bismuth films / V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, E. E. Khristich // Moldavian Journal of the Physical Sciences. - 2011. - №1 (10). – P. 87-95.

262. Грабов В. М. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в тонких пленках висмута и сплавов висмут-сурьма: Монография / В. М. Грабов,

Е. В. Демидов, В. А. Комаров, А. Н. Крушельницкий, А. В. Суслов, В. А. Герега. — 2-е изд., перераб. и доп. — Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2021. — 196 с.

263. Thermoelectric properties of thin films of bismuth and bismuth-antimony solid solution / V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, A. V. Suslov, V. A. Gerega, D. D. Yefimov // *Journal of Thermoelectricity*. – 2020. – No 2 (2020). – P. 73-88.

264. Явления переноса в мелкоблочных пленках висмута с совершенной структурой блоков / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. И. Киселева // *Физические явления в конденсированном состоянии вещества: сборник статей II Всероссийской научно-практической конференции, Чита, 18-19 июня 2013 г.* – С.15-20

265. Выращивание мелкоблочных пленок висмута для увеличения их термоэлектрической эффективности / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Е. В. Константинов // *Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара, Санкт-Петербург, 23-24 ноября 2010 г.* – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2010. – С. 344-349.

266. The Galvanomagnetic Properties of Bismuth Films with Thicknesses of 15–150 nm on Mica Substrates / V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, A. N. Krushelnitskii, N. S. Kablukova // *Университетский научный журнал*. – 2017. - №. 27. – С. 56–68.

267. Гальваномагнитные свойства и термоэдс ультратонких пленок системы висмут-сурьма на подложке из слюды / В. А. Герега, А. В. Суслов, В. А. Комаров, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, А. В. Колобов // *Физика и техника полупроводников*. – 2022. – № 1 (56). – С. 42-47.

268. Size effects in the galvanomagnetic and thermoelectric properties of ultrathin bismuth-antimony films / V. A. Gerega, A. V. Suslov, V. A. Komarov, V.M. Grabov, E.V. Demidov, R. S. Stepanov, A. V. Rodionov, A. V. Kolobov. // *St. Petersburg Polytechnic University Journal: Physics and Mathematics*. – 2023. – № 1.1 (16). – P. 9-15.

269. Electrical conduction of thin bismuth films / A. H. Abou El Ela, S. Mahmoud, M. A. Mahmoud // *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*. – 1982. - № 2 (52). – P. 143–151.

270. Грабов В. М. Физика полуметаллов и низкоразмерных структур на их основе: учебное пособие / В. М. Грабов, В. А. Комаров, И. И. Худякова, Т. А. Яковлева; редактор В. М. Грабов – Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. – 293 с.

271. Общая закономерность, определяющая величину, температурную и концентрационную зависимость удельного сопротивления кристаллов типа висмута / В. М. Грабов, А. С. Парахин, Л. С. Багулин, О. Н. Урюпин // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена*. – 2006. - № 6 (15). – С. 86–100.

272. Особенности магнетосопротивления тонких пленок висмута в области проявления квантовых поправок / Е. И. Бухштаб, Ю. Ф. Комник, А. В. Бутенко, В. В. Андриевский // *Физика низких температур*. – 1982. - № 4 (8). – С. 440-445.

273. Bogod Yu. A. Peculiarities of the magnetoresistance in Bi in high transverse and longitudinal magnetic fields / Yu. A. Bogod, V. V. Eremenko // *Basic Solid State Physics*. – 1967. - № 2 (21). - P. 797-803.

274. Bogod Yu. A. On the resistance of Bi in high magnetic fields / Yu. A. Bogod // *Basic Solid State Physics*. – 1967. - № 1 (24). – P. K49-K51.

275. Термо-ЭДС тонких пленок висмута на слюде / В. А. Герега, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, А. В. Суслов, М. В. Суслов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2021. - №5. – С. 63-77.

276. Structure features of bismuth films doped with tellurium / D. Yu. Matveev, D. V. Starov, E. V. Demidov // *Journal of Nano-and electronic Physics*. – 2018. - № 2 (10). – P. 02047.

277. Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута, легированного теллуром, полученных методом термического испарения в

вакууме / В. А. Комаров, Д. Ю. Матвеев, Е. В. Демидов, А. Н. Крушельницкий // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2013. – № 1 (83). – С. 113-118.

278. Демидов Е. В. О проблеме расчета концентрации и подвижности носителей заряда в тонких пленках висмута и твердого раствора висмут–сурьма / Е. В. Демидов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. - № 9. – С. 48-56.

279. Марков О. И. Влияние примесей редкоземельных элементов и распределения компонентов на кинетические свойства и термоэлектрическую эффективность сплавов висмут-сурьма: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния: защищена в 2011 г. / Марков О. И.; ГОУВПО "Курский государственный технический университет". - Курск, 2012. – 361с.

280. Спектры отражения кристаллов и пленок полуметаллов на основе висмута в области плазменных частот / А. С. Мальцев, Е. В. Демидов, А. В. Басов, К. В. Панков // Известия Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена. – 2010. - № 135. - С. 44-53.

281. Деформация тонких пленок полуметаллов методом купольного изгиба подложки / А. В. Суслов, В. А. Герега, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Физика и техника полупроводников. – 2022. – № 2 (56). – С. 178-181.

282. Гальваномагнитные свойства тонких пленок  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  на подложках с различным температурным расширением / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, А. В. Суслов, М. В. Суслов // Письма в ЖТФ. – 2018. - № 11 (44). - С. 71-79.

283. Брандт Н. Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. – Москва: Физматлит, 2010. – 632 с.

284. Пшенай-Северин Д. А. Расчет подвижности и термоэлектрической эффективности многослойных структур с квантовыми ямами / Д. А. Пшенай-Северин, Ю. И. Равич // Физика и техника полупроводников. – 2002. - № 8 (36). – С. 974.

285. Ограничение подвижности носителей заряда в пленках висмута, обусловленное их блочной структурой / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2011. - №2. – С. 81-85.

286. Грабов В. М. Исследование термоэдс и теплопроводности висмута и его сплавов: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: защищена в 1967 г. / Грабов В. М.; Ленинградский государственный педагогический институт им. А. И. Герцена. – Ленинград, 1967. – 190 с.

287. Урюпин О. Н. Термоэлектрические свойства  $\text{InSb}\langle\text{Zn}\rangle$  в нанопористом стекле / О.Н. Урюпин, А.А. Шабалдин // Физика и техника полупроводников. – 2017. – № 6(51). – С.733-735.

288. Новиков С. В. Вклад селективного рассеяния в увеличение термоэдс нанокристаллических пленок  $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$  / С.В. Новиков, А.Т. Бурков // Физика твердого тела. – 2016. – № 6(58). – С. 1054–1057.

289. Thermoelectric Properties of Topological Insulators / Y. V. Ivanov, A. T. Burkov, D. A. Pshenay-Severin // Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics. – 2018. – № 7 (255). – P. 1800020(1)– 1800020(18).

290. Марков О. И. Градиентно-варизонные сплавы висмут-сурьма / О. И. Марков // Успехи прикладной физики. - 2014. - № 5 (2). – С. 447-452.

291. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires / Y.-M. Lin, X. Sun, M. S. Dresselhaus // Physical Review B. – 2000. - № 62. – P. 4610.

292. Role of spin-orbit coupling and hybridization effects in the electronic structure of ultrathin Bi films / T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E.

V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, S. Hasegawa // *Physical review letters*. – 2006. - № 14 (97). – P. 146803.

293. Состояние топологического изолятора в узкозонных полупроводниках с сильным спин-орбитальным взаимодействием / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий // *Физика диэлектриков (Диэлектрики — 2017): Материалы XIV Международной конференции, Санкт-Петербург, 29 мая-02 июня 2017 г. Т. 1.* – СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2017. – С. 207-208.

294. Состояние топологического изолятора в тонких пленках висмута под воздействием плоскостной деформации растяжения / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий // *Физика твердого тела*. – 2018. - №3 (60). – С. 452-455.

295. Topological insulator's state in bismuth thin films / E. Demidov, V. Gerega, V. Grabov, V. Komarov, A. Suslov // *AIP Conference Proceedings*. – 2020. - № 2308. - P. 050007.

296. Особенности проявления квантового размерного эффекта в явлениях переноса в тонких пленках висмута на подложках из слюды / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, А. Н. Крушельницкий, А. В. Суслов, М. В. Суслов // *Физика и техника полупроводников*. – 2019. - № 6 (53). – С.736-740.

297. Quantum size effect in semimetal bismuth antimony wires and films / A. Nikolaeva, L. Konopko, V. Grabov, E. Demidov, N. Kablukova, V. Komarov, I Popov // *8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Republic of Moldova, October 22-25, 2014*. – P. 82-85

298. Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure / M. Lu, R. J. Zieve, A. van Hulst, H. M. Jaeger, T. F. Rosenbaum, S. Radelaar // *Physical Review B*. – 1996. - № 3 (53). – P. 1609–1615.

299. Рост концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута / Е. В. Демидов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, А. В. Суслов, В. А. Герега, А. Н.

Крушельницкий // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Том 56, № 2. – С. 149-155.

300. Квантовые размерные эффекты в тонких пленках висмута / Ю. Ф. Огрин, В. Н. Луцкий, Р. М. Шефталъ, М. У. Арифова, М. И Елинсон // Радиотехника и электроника. – 1967. - № 12 (4). – С. 748-749.

301. Фесенко Е. П. Особенности квантового размерного эффекта сопротивления в пленках висмута / Фесенко Е. П. // Физика твердого тела. – 1969. – Том 11. – С. 2647-2655.

302. Молин В. Н. Электрофизические свойства размерно-квантованных пленок висмута и антимонида индия, полученных в условиях быстрой конденсации: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: специальность: 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков: защищена 1973. / Молин В. Н.; Академия Наук СССР. Сибирское отделение. – Новосибирск, 1973. - 165 с.

303. Гальваномагнитные свойства пленок системы висмут–сурьма в условиях деформации плоскостного растяжения / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, С. В. Сенкевич, А. В. Суслов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. - № 7. – С. 108-112.

304. Demidov E. V. Extrema positions of charge carrier band spectrum in thin bismuth films / Demidov E. V. // Physics of Complex Systems. – 2022. – № 4 (3). – P. 154-158.

305. Параметры зонной структуры тонких пленок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) на подложках с различным температурным расширением / А. В. Суслов, В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, С. В. Сенкевич, М. В. Суслов // Физика и техника полупроводников. – 2019. - № 5 (53). – С. 616-619.

306. Proving Nontrivial Topology of Pure Bismuth by Quantum Confinement / S. Ito, B. Feng, M. Arita, A. Takayama, R.-Y. Liu, T. Someya, W.-C. Chen, T. Iimori, H. Namatame, M. Taniguchi, C.-M. Cheng, S.-J. Tang, F. Komori, K. Kobayashi, T.-C. Chiang, I. Matsuda // Physical Review Letters. – 2016. - № 23 (117). – P. 236402.

307. Strong spin–orbit splitting on Bi surfaces / Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E.V. Chulkov, S. Blugel, P. M. Echenique, Ph. Hofmann // *Physical Review Letters*. – 2004. - № 93. – P. 046403.

308. Liu Y. Electronic structure of the semimetals Bi and Sb / Y. Liu, R. E. Allen // *Physical Review B*. – 1995. - № 3 (52). – P. 1566.