

УДК 53.06

Ніколаєва А.А.^{1,2}, Конопко Л.А.^{1,2}, Рогацький К.², Шепелевич В.Г.³, Прокошин В.І.³,
Гусакова С.В.³, Бодюл П.П.⁴, Грицко Р.⁴

¹Інститут електронної інженерії й нанотехнологій ім. Д. Гіцу, АНМ;

²Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів і низьких температур,
Вроцлав, Польща;

³Білоруський Державний Університет, Мінськ, Білорусь;

⁴Технічний Університет, Кишинів, Молдова

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОЛЬГ НАПІВМЕТАЛЕВИХ І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПЛАВІВ $Bi_{1-x}Sb_x$

Досліджено поведінку коефіцієнта термоЕРС α і параметра потужності ($P.f.$) у фольгах напівметалевих і напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі температур 2.1 – 300 К. Фольги сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ з товщинами 15 – 30 мкм виготовлялися методом високошвидкісної кристалізації тонкого шару розплаву на внутрішній полірованій поверхні обертового мідного циліндра зі швидкістю кристалізації $\sim 5 \cdot 10^5$ м/с, що забезпечувало рівномірний розподіл компонентів сплавів в об'ємі. Концентрація й рухливості носіїв заряду визначалися з ефекту Холла в інтервалі температур 4.2 – 300 К. Здійснено порівняння термоелектричних властивостей фольг, монокристалічних ниток і масивних зразків. Показано, що величина фактора потужності має максимальне значення у сплавах 9 – 15 ат. % Sb як у фольгах, так і в нитках і масивних зразках, але положення максимуму зміщується в область більш високих температур як у фольгах, так і в нитках у порівнянні з масивними зразками аналогічної сполуки. Показано, що значного зростання термоелектричної ефективності ZT у фольгах напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ слід очікувати тільки за рахунок зменшення теплопровідності внаслідок розсіювання фононів на границях зерен, варіюючи товщиною й зернистістю структури фольг.

Ключові слова: напівпровідникова фольга, топологічний ізолятор, ефект Шубнікова де Гааза, силовий фактор, термоелектрична ефективність.

The behavior of the Seebeck coefficient α and power factor parameter ($P.f.$) in foils of semimetal and semiconductor $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys was investigated in the temperature range of 2.1 – 300 K. The $Bi_{1-x}Sb_x$ foils of thicknesses 15 – 30 μm were prepared by high-speed crystallization of a thin melt layer on the inner polished surface of a rotating copper cylinder, at a crystallization rate of $\sim 5 \cdot 10^5$ m/s, to provide uniform distribution of the alloys components in the bulk. The concentration and mobility of charge carriers were determined by their Hall effect in the temperature range of 4.2 – 300 K. A comparison of the thermoelectric properties of the foils, single-crystal wires and bulk samples was conducted. It was shown that the power factor has maximum value in the 9 – 15 at. % Sb alloys in the foils, as well as in the wires and bulk samples; however, the peak position is shifted to higher temperatures in both the foils and the wires as compared with the bulk samples of similar composition. It was shown that it is reasonable to expect an increase in thermoelectric figure of merit ZT in foils of $Bi_{1-x}Sb_x$ semiconductor alloys only due to a decrease in the thermal conductivity caused by phonon scattering at grain boundaries which can be provided by variations in the structure and grain size of the foil.

Key words: semiconductor foil, topological insulator, Shubnikov-de Haas effect, power factor, thermoelectric figure of merit.

Вступ

Невгасаючий інтерес до сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ викликаний винятково унікальними фізичними властивостями, зв'язаними як з перебудовою спектра Bi з додаванням сурми в Bi і переходах напівметал-напівпровідник ($0 < x < 0.04$), існуванням безщільного стану при $x \approx 0.04 - 0.07$ і напівпровідникової фази за $0.07 < x < 0.20$, а також використанням напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ у термоелектриці [1 – 4].

Раніше було показано, що зонна структура масивних (3D) зразків $Bi_{1-x}Sb_x$ може змінюватися залежно від вмісту сурми (x), температури (T), тиску й розтягу, і рівень Фермі може регулювати зміну електронних властивостей [5 – 7]. Відомо, що із практичної точки зору найважливішим параметром, що визначає властивості термоелектричного матеріалу, є його термоелектрична

ефективність. Незалежна від розмірів зразка термоелектрична ефективність $ZT = \frac{|d^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_p}$

визначається провідністю σ , коефіцієнтом Зеебека (термоЕРС) – α , електронною κ_e й гратчастою k_p теплопровідністю й абсолютною температурою T .

Сплави $Bi_{1-x}Sb_x$ є кращим низькотемпературним термоелектричним і магніто-термоелектричним матеріалом, зокрема, для охолоджувачів і мілівольтової електроніки [8]. Є обмежений набір матеріалів, що мають необхідні термоелектричні, механічні й інші властивості, необхідні для практичних застосувань. Нині, підвищення термоелектричної ефективності Z пов'язується з новими явищами, такими як квантовий розмірний ефект, стан «топологічного ізолятора». Останнім часом підвищений інтерес до сплавів на базі $Bi_{1-x}Sb_x$ викликаний передвіщеним підвищенням термоелектричної ефективності за рахунок квантового розмірного ефекту в розмірно-обмежених структурах [9], що стимулювало велику кількість теоретичних і експериментальних робіт [10 – 12] у цьому напрямку. Крім того, сплави $Bi_{1-x}Sb_x$ у напівпровідниковій області концентрацій з інвертованим спектром [13] є топологічними ізоляторами (ТІ) [14 – 16].

Першим спостереженням поверхневих станів з 2D-діраковським конусом для ТІ було виконано в масивних зразках сплавів $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ за допомогою фотоемісійної спектроскопії з високою кутовою роздільністю (ARFES) [17]. Клас матеріалів, ідентифікованих як топологічні ізолятори є перспективними як у спінтроніці, квантових комп'ютерах, так і в термоелектриці [15, 16, 18, 19]. Більшість робіт зі сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ присвячено дослідженню плівок, ниток і масивних зразків [20 – 23]. У роботах [19, 24] показано, що для реалізації високого значення ZT у ТІ досягається, коли хімічний потенціал розташований в області щілини поверхневої зони.

Метою даної роботи було дослідження термоелектричних властивостей фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ у напівметалевій ($x < 0.4$) і напівпровідниковій ($0.7 < x < 2.0$) фазах, де повинні реалізовуватися властивості поверхневих станів. Високі швидкості кристалізації при виготовленні фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ забезпечують рівномірний розподіл Sb в об'ємі фольг. Проводився аналіз і порівняння експериментальних результатів з термоелектричної ефективності у фольгах з нитками, масивними зразками аналогічної сполуки.

Зразки й методика експерименту

Фольги сплавів системи вісмут-сурма $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 < x < 0.15$) отримані високошвидкісною кристалізацією краплі розплаву відповідної сполуки на внутрішній полірованій поверхні обертового мідного циліндра (рис. 1) [25, 26].

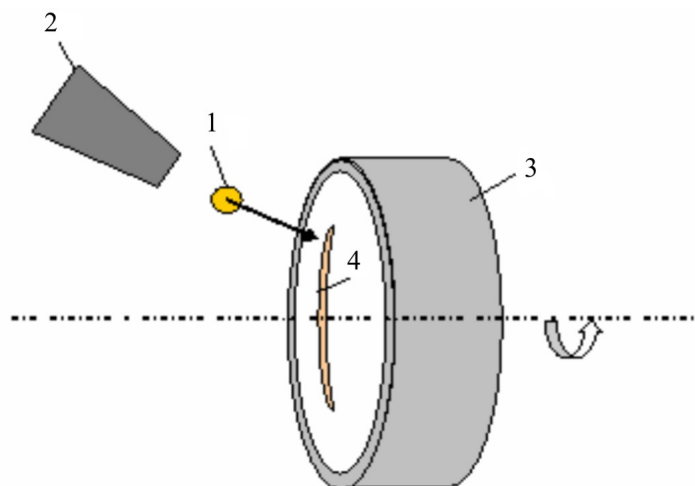


Рис. 1 Схема установки для виготовлення фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$.
1 – крапля розплаву, 2 – ампула з розплавом, 3 – обертовий кристалізатор, 4 – фольга.

Температура розплаву контролювалася термопарою, розташованою в печі у безпосередній близькості від розплаву і задавалася в межах 550 – 570 К. Для гомогенізації розплаву час його витримки в печі становив 60 секунд.

Відомо, що за малих і середніх швидкостей охолодження розплаву вищевказаних матеріалів відбувається дендритна ліквідація, яка викликає неоднорідне розщеплення компонентів, що погіршує термоелектричні параметри сплавів [27]. Тому лінійна швидкість кристалізатора при виготовленні фольг $Bi_{1-x}Sb_x$ становила 15 м/с. Товщина досліджуваних фольг 15 – 50 мкм. Швидкість охолодження рідкої фази, як показали розрахунки, становила не менше $5 \cdot 10^5$ м/с. Мікроструктура фольг вивчалася з використанням растрового електронного мікроскопа LEO 1455 VP рентгеноспектрального мікроаналізу, що має приставки для проведення. Текстура фольг вивчалася за допомогою «зворотних» полюсних фігур, полюсна густина дифракційних ліній розраховувалася за методом Харріса [28]. Рентгеноструктурні дослідження виконувалися на дифрактометрі ДРОН-3 у мідному випромінюванні.

Поверхня фольги A , що контактує із кристалізатором, має дзеркальний вигляд. Однак на ній є раковини мікронних розмірів. На протилежній поверхні фольги спостерігаються западини й виступи. Зображення поперечного перерізу фольги сплаву $Bi - 9$ ат. % Sb показано на рис. 2 а. Розподіл концентрації вісмуту й сурми уздовж лінії, наведене на малюнку 2 б, свідчить про однорідний розподіл компонентів.

У швидкозатверділій фользі сплаву $Bi - 9$ ат. % Sb середній розмір зерна становить 9 мкм. Формування мікрокристалічної структури обумовлене значним переохолодженням рідкої фази через високу швидкість її охолодження, що призводить до збільшення швидкості утворення центрів кристалізації. У швидкозатверділій фользі сплаву спостерігаються двійники, довжина яких досягає 10 мкм, а товщина 0.4 мкм.

Значення полюсних густин дифракційних ліній фольги сплаву $Bi - 9$ ат. % Sb для шарів, що прилягають до поверхонь A і B , характеризується дифракційними лініями $10\bar{1}\bar{2}$, що вказує на утворення текстури $(10\bar{1}\bar{2})$, тобто зерна розташовуються зазначеними площинами паралельно до поверхні фольги, а вісь симетрії C_3 збігається з нормаллю до поверхні фольги. Переміщення фронту кристалізації від поверхні A до B призводить до ослаблення текстури.

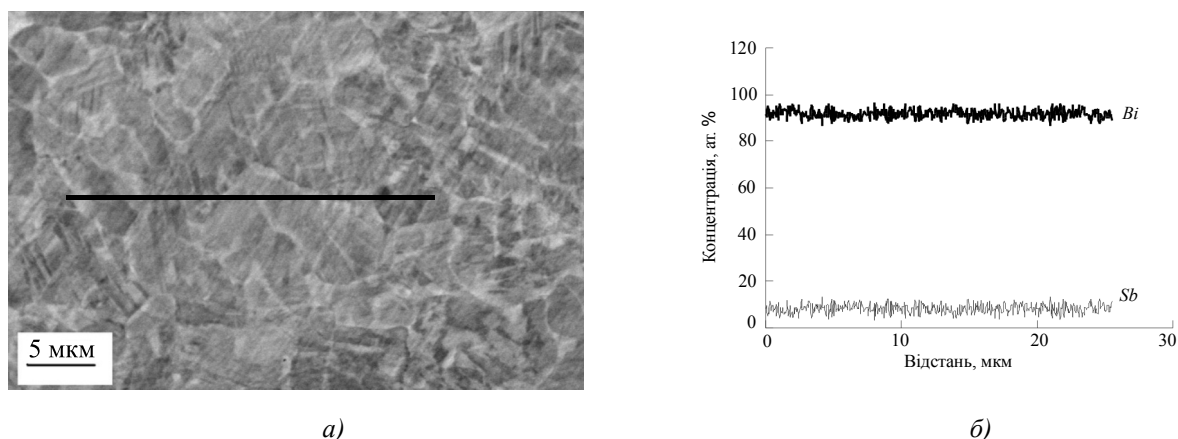


Рис. 2. Мікроструктура поперечного перерізу швидкотверділої фольги сплаву $Bi - 9 \text{ ат. } \% Sb$ (а) і розподіл концентрації вісмуту й сурми уздовж лінії (б).

Формування текстури $(10\bar{1}\bar{2})$ обумовлене орієнтацією ковалентних зв'язків у вісмуті. Кожний атом вісмуту має ковалентні зв'язки з найближчими сусідніми атомами. При цьому два зв'язки кожного атома перебувають у площинах $(10\bar{1}\bar{2})$, $(\bar{1}10\bar{2})$ і $(0\bar{1}1\bar{2})$, а третій ковалентний зв'язок з'єднує атоми вісмуту в сусідніх площинах. На міжфазній границі кристал-рідина, що збігається із зазначеними вище площинами утворюється висока густина активних центрів у вигляді розірваних ковалентних зв'язків. До них приєднуються атоми з рідини, утворюючи атомну сходинку, до якої приєднуються інші атоми. Завдяки цьому центри кристалізації, у яких міжфазна границя збігається з розглянутими площинами й перпендикулярна тепловому потоку, зростають із найбільшою швидкістю й формують спостережувану текстуру.

Чотириконтактний метод був використаний для комплексного дослідження гальваномагнітних ефектів, осциляцій Шубнікова де Гааза (ШдГ) у поздовжніх ($H \parallel I$) і поперечних ($H \perp I$) магнітних полях до 14 Тл в інтервалі температур $1.3 < T < 300 \text{ К}$ фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ (рис. 3).

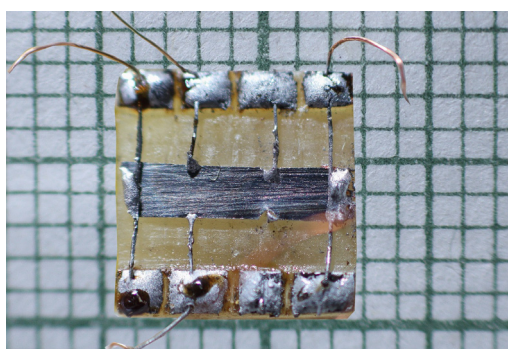


Рис. 3. Зразок фольги $Bi_{1-x}Sb_x$ на підкладці фольгованого гетинаксу із припаяними потенціалними й Холлівськими контактами.

Осциляції ШдГ спостерігалися тільки у фольгах $Bi-3 \text{ ат. } \% Sb$ на похідній магнітоопору $\partial R/\partial H(H)$, коли магнітне поле перпендикулярне до площини фольги, тобто паралельне тригональній осі C_3 .

На рис. 4 показано залежності магнітоопору ($H \perp I$) і осциляції ШдГ у фольги $Bi-3 \text{ ат. } \% Sb$, що підтверджують монокристалічність і тригональну орієнтацію в напрямку перпендикулярно до площини фольги.

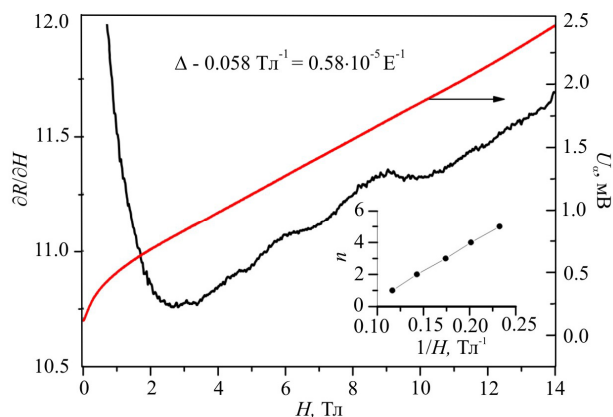


Рис. 4. Польові залежності сигналу поперечного магнітоопору $U(H)$ (мВ), $H \perp I$ і похідної $dR/dH(H)$. На вставці залежність квантового номера n осциляцій ШдГ від оберненого поля $1/H$.

Період ШдГ осциляцій $\Delta(1/H) = 0.58 \cdot 10^{-5} \text{ E}^{-1}$ відповідає значенню, отриманому на масивних зразках Bi -3 ат. % Sb у напрямку, коли магнітне поле спрямоване уздовж осі C_3 [29], що підтверджує переважну орієнтацію тригональної осі перпендикулярно до площини фольги.

Виміри ефекту Холла й температурних залежностей магнітоопору в інтервалі температур 2 – 300 К здійснено на установці PPMS (Physical Property Measurement System).

Були досліджені температурні залежності опору $R(T)$, термоЕРС $\alpha(T)$, Холл-ефекту $R_x(T)$, фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ у напівметалевому й напівпровідниковому станах.

Вимірювання в сильних магнітних полях за низьких температур було проведено на установці PPMS (у Міжнародній Лабораторії Сильних Магнітних Полів і Низьких Температур (Польща, м. Вроцлав).

Результати й дискусія

У напівметалевих фольгах Bi -3 ат. % Sb досліджувався ефект Холла в інтервалі температур 2.1 – 300 К в магнітних полях до 14 Тл на установці PPMS. Вісь індукції магнітного поля була перпендикулярна до площини фольги, тобто паралельна осі C_3 .

На рис. 5 а, б показано залежності ефекту Холла й магнітоопору для однієї пари вимірювальних контактів при 2 К фольги Bi -3 ат. % Sb товщиною 12 мкм.

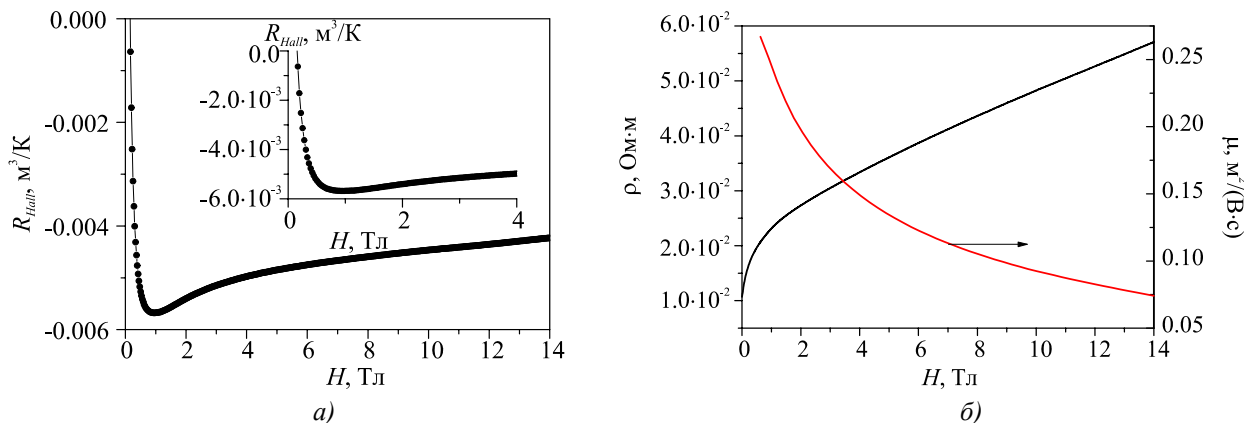


Рис. 5. Залежності ефекту Холла $R_{Hall}(H)$ (а) і питомого опору $\rho(H)$ і рухомості носіїв заряду (б) від магнітного поля зразка фольги Bi -3 ат. % Sb , з $d = 12.2$ мкм. На вставці: а) початкова ділянка кривої $R_{Hall}(H)$, $T = 2.1$ К.

Знак ефекту Холла як і термоЕРС негативний, що відповідає провідності електронних носіїв струму у всій області температур. Використовуючи наведені на рис. 5 а, б залежності $R_{Hall}(H)$, і $\rho(H)$ оцінювалася концентрація й холлівська рухливість носіїв заряду при 2 К.

Коефіцієнт Холла визначався згідно з виразом:

$$R_x = \frac{U_x}{I} \cdot \frac{d}{H}, \quad (1)$$

де U_x – обмірюваний сигнал ефекту Холла, I – струм через зразок, d – товщина. Концентрація n носіїв визначалася згідно з виразом:

$$R_H = \frac{A}{nes}, \quad (2)$$

де $A = 1.93$ при розсіюванні на іонах домішки, а в сильних магнітних полях $A = 1$.

Холлівська рухливість оцінювалася за формулою:

$$\mu = R\sigma, \quad (3)$$

де σ – питома провідність у нульовім магнітнім полі.

$$\sigma = \frac{1}{U} \cdot \frac{l}{S}, \quad (4)$$

де l – відстань між потенціальними зондами.

У результаті розрахунків концентрація електронів $n = 3.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і холлівська рухливість при 2 К становить $\mu_n = 1420 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$, зменшуючись із підвищенням температури в ≈ 6 разів. У магнітнім полі до 14 Тл спостерігалось експонентне зменшення рухливості у 4 рази.

Слід зазначити, що рухливість носіїв заряду в напівметалевих монокристалічних нитках $Bi-2 \text{ ат. \% } Sb$ розрахована при 3 К з осциляцій Шубнікова де Гааза становила $80000 \div 100000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$. [30], що значно перевищує значення, отримані на фользі сполуки $Bi-3 \text{ ат. \% } Sb$. Аналогічний ефект зменшення рухливостей носіїв заряду порівняно з масивними зразками спостерігався у фользі всіх досліджуваних сполук. Більш докладні розрахунки парціальних рухливостей L електронів і T дірок буде наведено в окремій роботі.

На рис. 6 наведено температурні залежності опору $R(T)$ фольг $Bi_{1-x}Sb_x$ різних сполук ($0 < x < 16 \text{ ат. \% } Sb$). Як видно з рисунка, є чіткий перехід від металевої залежності $R(T)$ для чистого Bi до напівпровідникової при $x = 0.09 \div 0.16 \text{ } Sb$.

Криві 4, 5 містять лінійну ділянку на залежностях $\lg R (10^3/T)$ (вставка на рис. 6), з якого визначалася енергія активації (ширина забороненої зони) у сполук $Bi-9 \text{ ат \% } Sb$, $Bi-16 \text{ ат \% } Sb$, які становили 9.8 меВ і 17.3 меВ відповідно, що досить добре узгоджується з даними, отриманими на масивних зразках $Bi_{1-x}Sb_x$ відповідної сполуки.

Для порівняння на рис. 6 наведено температурну залежність опору $R(T)$, отриману нами на масивному зразку $Bi-9 \text{ ат \% } Sb$. На відміну від залежності $R(T)$, отриманої на фользі, область лінійної залежності в масивному зразку значно розширюється в область власної провідності, що дає можливість більш точно визначити ширину щілини, яка становила 8.5 меВ.

Зі зниженням температури від 300 до 3 К, опір масивного зразка $Bi-9 \text{ ат. \% } Sb$ зростав більш ніж на 2 порядки, у той час як у фользі ($d = 27 \text{ мкм}$) тієї ж сполуки опір зріс в 1.5 рази.

На рис. 8 наведено температурні залежності термоЕРС $\alpha(T)$ фольг $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі температур 4.2 – 300 К. Як і в масивних зразках, максимальні значення досягаються в сплавах 9 – 16 ат. % Sb в області температур 50 – 100 К, однак максимальні абсолютні значення α , які становлять – 190 мкВ/К, трохи нижчі, ніж у масивних зразках і монокристалічних нитках аналогічної сполуки (рис. 8, крива 5).

Використовуючи експериментальні дані $\rho(T)$ і $\alpha(T)$ (рис. 6, 8) розраховували силовий фактор $P.f. = |\alpha|^2 \sigma$ для фольг усіх досліджуваних сполук (вставка на рис. 8). Максимальні значення $P.f.$ досягаються у фольгах $Bi-9$ ат. % Sb і $Bi-16$ ат. % Sb в області температур 90 – 150 К і становлять $P.f. = 1 \cdot 10^{-4}$ Вт/см \cdot К 2 і $1.2 \cdot 10^{-4}$ Вт/см \cdot К 2 .

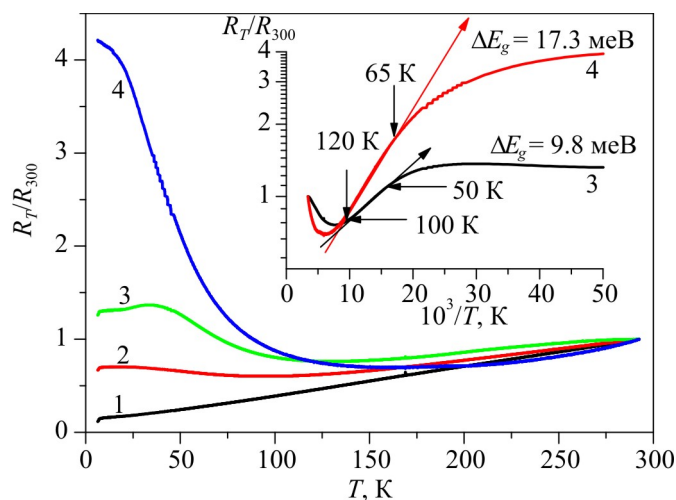


Рис. 6 Температурні залежності відносного опору $R_T/R_{300}(T)$ фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ різних сполук. На вставці: залежності $\lg R (10^3/T)$.

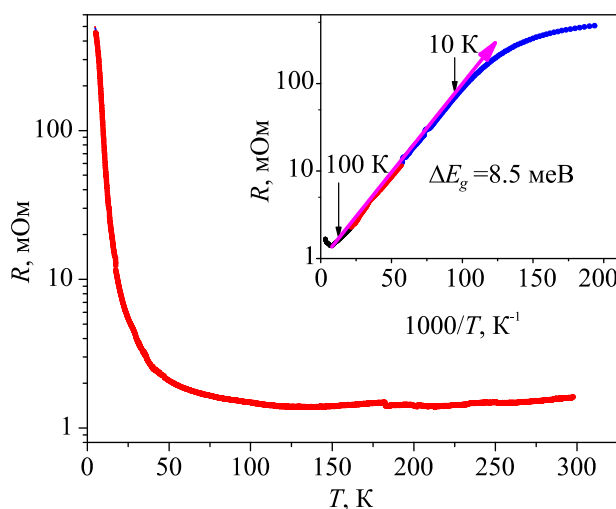


Рис. 7 Температурна залежність опору $R(T)$ масивного зразка $Bi-9$ ат. % Sb . Вставка: залежність $\lg R (1000/T)$.

У фольгах $Bi-3$ ат. % Sb максимальне значення становить $5 \cdot 10^{-5}$ Вт/см \cdot К 2 . Для порівняння на рис. 8 наведені значення, отримані в нитках $Bi-10$ ат. % Sb [31]. Значення $P.f.$ у монокристалічних нитках $Bi-10$ ат. % Sb , $d = 1.8$ мкм близькі до значень, отриманих на фользі

сполуки $9 \div 16$ ат. % Sb , однак, область максимальних значень суттєво ширша й зміщена в область високих температур (120 – 200 К). Якщо прийняти значення теплопровідності χ у фольгах як у масивних зразках аналогічної сполуки [32], тобто для фольги Bi -16 ат. % Sb (з максимальним значенням силового фактора), $\chi = 2.3 \cdot 10^{-2}$ Вт/см·К (при $T = 130 - 150$ К), одержали $ZT = 0.6$, а для ниток $Bi - 10$ ат. % Sb $ZT = 0.85$. Обое значення перевершують ZT для масивних зразків аналогічної сполуки, яке згідно [32] становить $ZT = 0.4$ при 80 К.

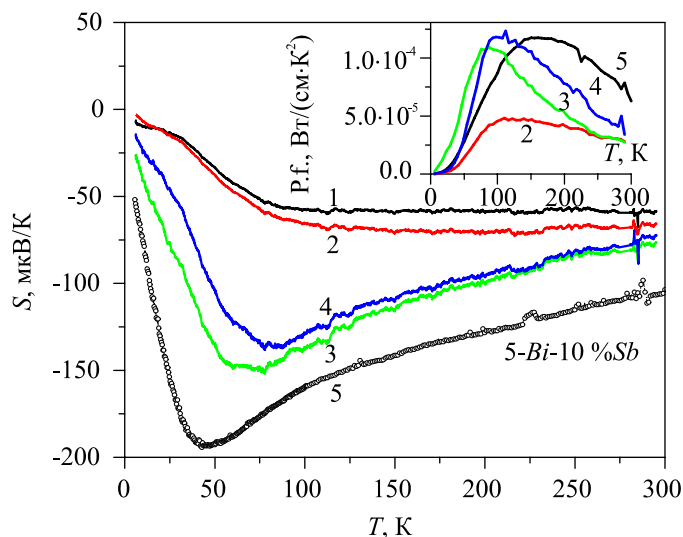


Рис. 8 Температурні залежності термоЕРС фольг сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ 1 – Bi , $d = 15$ мкм, 2 – Bi -3 ат. % Sb , $d = 12$ мкм, 3 – Bi -9 ат. % Sb , $d = 27$ мкм, 4 – Bi -16 ат. % Sb , $d = 23$ мкм, 5 – нитка Bi -10 ат. % Sb , $d = 1.8$ мкм. На вставці: температурні залежності силового фактора $P.f.(T)$.

Аналіз залежностей $P.f.$ й оцінка ZT у фольгах, нитках і масивних зразках $Bi_{1-x}Sb_x$ допускає, що слід очікувати підвищення термоелектричної ефективності $ZT = \alpha^2 \sigma / \chi$ у фольгах за рахунок зменшення теплопровідності χ внаслідок розсіювання фононів на поверхні й на границях зерен, що призведе до росту ZT при $T > 100$ К.

Висновки

Досліджено термоЕРС і опір напівметалевих і напівпровідникових фольг на базі сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ товщиною $12 \div 30$ мкм, отриманих методом високошвидкісної кристалізації в температурному діапазоні $2 K < T < 300$ К.

Показано, що рухливості носіїв заряду як при 4.2 К, так і при 200 К менші, ніж у масивних зразках і монокристалічних нитках аналогічної сполуки.

Установлено, що фактор потужності фольг напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ практично збігається з величиною $P.f.$ на нитках і масивних зразках, однак область максимального значення зміщується в область більш високих температур і значення ZT напівпровідникової фольги й ниток $Bi_{1-x}Sb_x$ ($x > 0.09$) перевищують значення ZT у масивних зразках.

Оцінки показують, що зростання термоелектричної ефективності у фольгах напівпровідникових сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ слід очікувати за рахунок зменшення теплопровідності, внаслідок розсіювання фононів на границях зерен і поверхні в області $T > 100$ К.

Цю роботу виконано за підтримки Інституційного проекту 15.817.02.09 А.

Література

1. Yim W.M., Amith A. *Bi-Sb Alloys for Magneto-Thermoelectric and Thermomagnetic Cooling*. // *Solid-State Electronics*. 15(10), 1972, P. 1141-1165.
2. Иванов Г.А., Куликова В.А., Налетов В.Л., Панарин А.Ф., Регель А.Р. Термоэлектрическая добротность чистых и легированных сплавов висмут-сурьма в магнитном поле. // *ФТП*. – 1972. – 6(7)/ – С. 1296 – 1299.
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник, Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
4. Родионов Н.А., Иванов Г.А., Редько Н.А. Термоэлектрическая добротность сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0.12 < x < 0.14$) *p*-типа при низких температурах. // *ФТТ*. – 1982. – 24(6). – С. 1881 – 1884.
5. Golin S. Band Model for Bismuth-Antimony Alloys. // *Phys. Rev.* – 1968. – 176 (3). – P. 830.
6. Chu H.T. and Kao Yi-Han. Phys. Rev. B. Shubnikov-de Haas Effect in Dilute Bismuth-Antimony Alloys. II. Quantum Oscillations in High Magnetic Fields // *Phys. Rev.* – 1970. – 1(6) – P. 2377 – 2384.
7. Lenoir B., Dauscher A., Cassat M., Ravich Yu. I., and Sherrer H. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys. // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1998. – 59. – P. 129.
8. Jandl P. and Birkholz. Thermogalvanomagnetic properties of Sn- doped $Bi_{95}Sb_5$ and its application for solid state cooling. // *J. Appl. Phys.* – 1994. – 76(11). – P. 7351-7366.
9. Hicks L.D. and Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. // *Phys. Rev. B.* – 1993. – 47. – P. 16631.
10. Lin Y.-M., Cronin S., Rabin O., Ying J. Y., and Dresselhaus M. Transport properties of $Bi_{1-x}Sb_x$ alloy nanowires synthesized by pressure injection. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – 79. – P. 677-679.
11. Lin Y.-M., Rabin O., Cronin S., Ying J.Y., and Dresselhaus M. Semimetal-semiconductor transition in $Bi_{1-x}Sb_x$ alloy nanowires and their thermoelectric properties. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – 81. – P. 2403 – 2405.
12. Rabin O., Lin Y.-M., and Dresselhaus M. S. Anomalously high thermoelectric figure of merit in $Bi_{1-x}Sb_x$ nanowires by carrier pocket alignment. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – 79(1). – P. 81 – 83.
13. Брандт Н.Б., Мюллер Р., Пономарев Я.Г. Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа. // *ЖЭТФ*. – 1976. – 71.6(12). – С. 2268 – 2277.
14. Fu L., Kane C. L. Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – 100 (9). – P. 96407.
15. Qi X. L., Li R., Zang J., Zhang S.C. Inducing a magnetic monopole with topological surface States. // *Science*. – 2009. – 323(5918). – P. 1184 – 1187.
16. Dong-Xia Qu, Sarah K. Roberts, and George F. Chapline. Observation of Huge Surface Hole Mobility in the Topological Insulator $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$ (111). // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – 111. – P. 176801.
17. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia, Y., Hor Y. S., Cava R. J., Hasan M. Z. // *Nature*. – 2008. – 452 (7190). – P. 970 – 974.
18. Moore J.E. “The birth of topological insulators,” // *Nature*. – 2010. – 464(7286). – P. 194 – 198.
19. Tang Shuang and Dresselhaus Mildred S. Electronic phases, band gaps, and band overlaps of bismuth antimony nanowires. // *Phys. Rev. B.* – 2014. – 89. – P. 045424.
20. E.I. Rogacheva, A.A. Yakovleva, V.I. Pinegin, M.S. Dresselhaus. Concentration anomalies of properties in *Bi-Sb* semimetallic solid solutions. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – 69(2-3). – P. 580 – 584.
21. Partin D., Heremans J., Morelli D., Thrush C., Olk C., Perry T. Growth and characterization of epitaxial bismuth films. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – 38 (6). – P. 3818.
22. Tang Shuang, and Dresselhaus Mildred. Constructing Anisotropic Single-Dirac-Cones in $Bi_{1-x}Sb_x$ Thin Films. // *Nano Lett.* – 2012. – 12(4). – P. 2021 – 2026.

23. Nikolaeva Albina A., Konopko Leonid A., Huber Tito E., Bodiul Pavel P., Popov Ivan A. Prospects of nanostructures $Bi_{1-x}Sb_x$ for thermoelectricity. // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – 193. – P. 71 – 75.
24. Takahashi Ryuji and Murakami Shuichi. Thermoelectric transport in topological insulators. // Semicond. Sci. Technol. – 2012. – 27. – P. 124005.
25. Demidchik A.V., Shepelevich V.G. Thermal Stability of $Bi-Sb$ (8–12 at % Sb) Foils Prepared by Rapid Solidification. // Inorganic Materials. – 2004. – 40(4). – P. 391 – P. 394.
26. Ярмолевич В.А., Гусакова С.В., Прокошин В.И., Шепелевич В.Г. Формирование структуры сплавов системы $Bi-9$ ат. % Sb при высокоскоростной кристаллизации. // Приборостроение— 2013: материалы 6-й Международной научно-технической конференции, 20—22 ноября 2013 года, Минск, Республика Беларусь. [редколлегия: О. К. Гусев (председатель) и др.]. — С. 401-403.
27. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982.
28. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977.
29. Cuff K. F., Ellett M. R., Horst R. B., and Williams L. R., "Shubnikov-de Haas Investigations of the $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 < x < 0.3$) System". / Proceedings of The International Conference on the Physics of Semiconductors, Kyoto, Japan, 1966 – Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 21, Supplement, 1966. – P. 666 – 671.
30. Nikolaeva A., Konopko L., Huber T., Ansermet J.-P., Bodiul P., Popov I. Magneto- thermoelectric properties and quantum oscillations in $Bi_{1-x}Sb_x$ nanowires in semimetal, gapless and semiconductor region. MRS Spring Meeting & Exhibit, April 6-10, 2015, San Francisco, California. Symposium S— Semiconductor Nanowires and Devices for Advanced Applications, Abstract S3.22.
31. Бодюл П.П., Молошник Е.Ф., Попов И.А., Боднарь О.В., Истрате Е.К. Термоэлектрические свойства нитей $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 \leq x \leq 0.12$) в зависимости от диаметра, состава и температуры. // Ж. Термоэлектричество № 1. 2010. С. 10.
32. Редько Н.А. Электронные и фононные явления переноса в полуметаллических и полупроводниковых сплавах висмут-сурьма. Диссер. докт. физ.-мат. наук. Санкт- Петербург, 1998.

Надійшла до редакції 03.05.2016.