

# Размерные эффекты и осцилляции Шубникова де Гааза в нитях Bi-Sn с однозонной дырочной проводимостью

А.А. Николаева<sup>1</sup>, Л.А. Конопко<sup>1</sup>, Г.И. Пара<sup>1</sup>, П.П. Бодюл<sup>1,2</sup>, О.В. Ботнар<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий им. Д. В. Гицу  
г. Кишинев, Молдова

<sup>2</sup>Технический Университет Молдовы  
A.Nikolaeva@nano.asm.md

**Абстракт**— В представленной работе исследовались размерные аномалии в термоэлектрических свойствах нитей Bi, легированных акцепторной примесью олова с однозонной дырочной проводимостью.

Монокристаллические нити Bi-0.02ат.%Sn получались из жидкой фазы по методу Улитовского и представляли собой монокристаллы цилиндрической формы с ориентацией [1011] вдоль оси нити с диаметрами от 150 нм до 2 мкм. Значение положения уровня Ферми T- дырок  $E_F$ , рассчитанное из осцилляций Шубникова де Гааза в магнитных полях до 15Т составляло  $\approx 45$  мэВ, т.е.  $E_F$  находится в области запрещенных энергий в точке L и проводимость осуществляется T- дырками в области низких температур.

Установлено, что анизотропия дырочной поверхности Ферми в точке T зоны Бриллюэна составляет  $S_{maxT}/S_{minT} = 3.2 \pm 0.2$ , что хорошо согласуется с данными для чистого висмута.

Было обнаружено, что температурные зависимости сопротивления, магнитосопротивления и термоэдс содержат аномалии, связанные с проявлением размерных эффектов в области низких температур.

Показано, что силовой фактор ( $P.f. = \alpha^2 \sigma$ ) зависит от диаметра нитей  $d$  и имеет максимальное значение при температурах 75-100 К, что может быть использовано для р- ветвей термоэлементов.

**Ключевые слова**— Размерные эффекты, термоэлектричество, осцилляции Шубникова де Гааза, нити Bi-Sn.

## I. ВВЕДЕНИЕ

Миниатюризация твердотельных электронных устройств стимулирует изучение физических процессов, протекающих в размерно-ограниченных структурах.

В настоящее время большое внимание уделяется размерно-ограниченным структурам, в частности, нанонитям на основе Bi. В теоретических работах [1, 2] было показано, что можно значительно (в несколько раз) повысить термоэлектрическую эффективность висмута за счет квантового размерного эффекта, т.е. в том случае, когда размеры нанонитей висмута будут менее 60 нм.

Актуальной проблемой является развитие новых технологий для изготовления наноструктур с разными параметрами- диаметром, составом, структурным совершенством.

Это стало возможным благодаря использованию новых технологий изготовления наноструктур, развитию методов контроля их структуры, широкому диапазону экспериментальных методов их исследования- использование температур до 0,1 К и магнитных полей до 15- 20 Т. Известно, что для термоэлектрических преобразователей в области температур 77- 100 К используются сплавы  $Bi_{1-x}Sb_x$  [3, 4] в качестве n- ветвей. Поиск материалов с p- типом проводимости является до сих пор актуальной задачей [5].

В данной работе исследовались монокристаллические нити Bi, легированные акцепторной примесью Sn, с целью изучения особенностей проявления размерных эффектов и их влияния на термоэлектрические свойства в случае, когда проводимость при низких температурах определяется T- дырками.

## II. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нити сплавов Bi-0.02ат.%Sn в стеклянной оболочке изготавливались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [6] с диаметрами от 100 нм до 2 мкм из предварительно легированного оловом сплава висмута.

Монокристалличность образцов и их кристаллографическая ориентация устанавливалась методами X-Ray diffraction, осцилляциями Шубникова де Гааза (ШдГ) при  $T \leq 4,2$  К, а также диаграммами вращения поперечного магнитосопротивления.

Было установлено, что нити Bi-0.02ат.%Sn являются монокристаллическими с ориентацией (1011) вдоль оси нити. На рисунке 1 приведены диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления нити Bi-0.02ат.%Sn с  $d=400$  нм при 4,2 К при различных значениях магнитного поля H.

Наблюдаемые на  $R(\theta)$  осцилляции обусловлены осцилляциями ШдГ на полевых зависимостях  $R(H)$  от T- дырок.

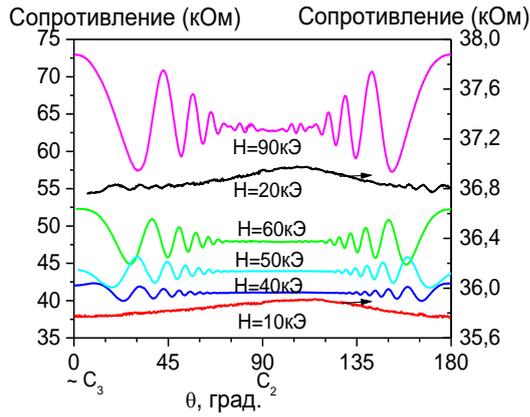


Fig. 1. Диаграммы вращения поперечного магнито- сопротивления  $R(\theta)$  нити Bi-0.02at%Sn,  $d=400$  нм,  $T=4.2$  K при различных значениях магнитного поля  $H$ ,  $H \perp I$ .

Изучение ШдГ осцилляций в определенных кристаллографических направлениях проводилось при температурах 2,1- 4,2 K с использованием диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления. В случае  $H \parallel C_2, \perp I$ , использовалась модульная техника и магнитные поля до 14 T.

Исследования в сильных полях были проведены в Международной Лаборатории Сильных Магнитных Полей и Низких Температур (г. Вроцлав, Польша).

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### A. Эффект Шубникова де Гааза

Для определения положения уровня Ферми T- дырок в нитях Bi-0.02at.%Sn использовался метод ШдГ осцилляций, с помощью которого рассчитывались: частота осцилляций, температура Дингла  $T_D$ , циклотронные массы носителей T дырок, в различных кристаллографических направлениях, а именно при  $H \perp I, H \parallel C_2; H \perp I, H \parallel C_3$ .

На рисунке 2 представлены полевые зависимости поперечного магнитосопротивления при  $H \parallel C_2$  при температурах 4,2 K и 2,1 K. На рисунке 3 приведена зависимость  $R(H), (H \perp I)$ , производная  $\partial R / \partial H (H), H \parallel C_3$ .

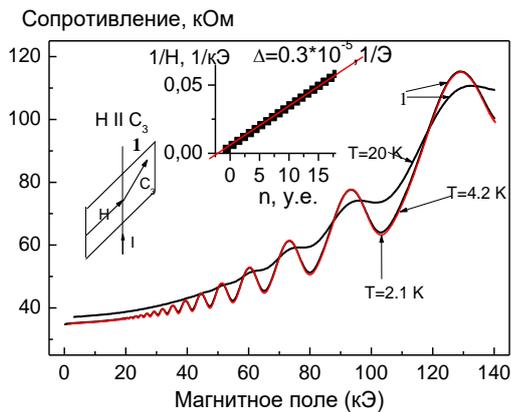


Fig. 2. Осцилляции ШдГ на  $R(H)$  от близкого к минимальному сечению поверхности Ферми T- дырок  $R(H)$  нитей Bi-0.02at%Sn,  $d=400$  нм,

$H \parallel C_3, H \perp I$ . На вставке сверху: зависимость квантового номера  $n$  от осцилляций ШдГ от  $1/H$ .

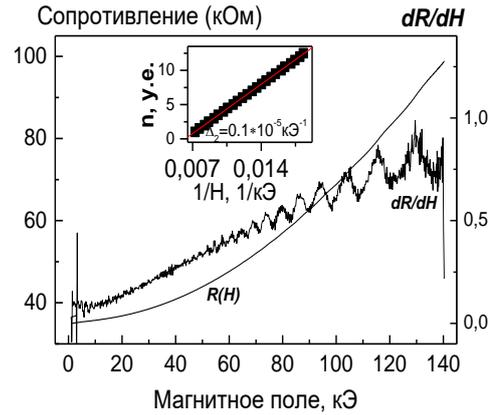


Fig. 3. Осцилляции ШдГ на производной  $\partial R / \partial H (H)$  от максимального сечения поверхности Ферми T- дырок ( $H \perp I$ ),  $H \parallel C_2$ . На вставке: зависимость квантового номера  $n$  от осцилляций ШдГ от  $1/H$ .

Большое количество экстремумов в поперечной конфигурации при  $H \parallel C_2$  на  $R(H)$  и на  $\partial R / \partial H(H)$  при  $H \parallel C_3$  позволили с хорошей точностью рассчитать периоды осцилляций  $\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{\hbar|e|}{S_T}$ . Циклотронные массы определялись

по относительному изменению с температурой амплитуды осцилляций  $A$  при двух температурах  $T_2 = 2T_1$  [7], согласно выражению (1).

$$\frac{A(T_1, H_n)}{A(T_2, H_{n+1})} = \left(\frac{H_{n+1}}{H_n}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\text{sh}\left(\frac{2\pi^2 k T m_c c}{|e| \hbar H_{n+1}}\right)}{\text{sh}\left(\frac{2\pi^2 k T m_c c}{|e| \hbar H_n}\right)} \times \exp\left[\frac{2\pi^2 k T_D m_c c}{|e| \hbar} \left(\frac{1}{H_{n+1}} - \frac{1}{H_n}\right)\right] \quad (1)$$

Температура Дингла  $T_D$  определялась простым логарифмированием.

Циклотронная масса, определяемая из осцилляций ШдГ составляла  $m_c^T = 0.43m_0$  при  $H \parallel C_2$  и  $m_c^T = 0.08m_0$  при  $H \parallel C_3$ , что хорошо согласуется с данными на массивных образцах Bi-0.02at.%Sn [8]. Температура Дингла  $T_D$  составляла 2 K. Энергия Ферми дырок  $\varepsilon_F^T$  в T, рассчитанная в двухзонном приближении, согласно выражению (2) [8] составляла  $\varepsilon_F^T = 45 \pm 2$  мЭВ, т.е. уровень Ферми T- дырок для данного состава находится в запрещенной зоне в L.

$$E_F^T = E_{\text{пар}} - \frac{1}{2} \varepsilon_g^T + \left[ \varepsilon_{\text{пар}}^2 + \left(\frac{1}{2} \varepsilon_g^T\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$E_{\text{пар}} = \frac{S_T}{2\pi m_c^T} = \frac{e\hbar}{2\pi c} * \frac{\Delta_T^{-1}}{m_c^T} \quad (3)$$

$\varepsilon_s^T = 200\text{meV}$ ,  $\Delta_T^{-1}$  - частота осцилляций ШдГ от минимального сечения  $S_{\text{min}}^T$  дырочной поверхности Ферми в  $T(\bar{H}\Pi C_3)$ ,  $m_c^{T1}$  - минимальная циклотронная масса дырок в  $T$ ,  $(\bar{H}\Pi C_3)$ .

#### Б. Термоэлектрические свойства

Было проведено исследование температурных зависимостей сопротивления  $R(T)$  и термоэдс  $\alpha(T)$  нитей  $\text{Bi-0.02at.\%Sn}$  различных диаметров (Рис. 4 а, б).

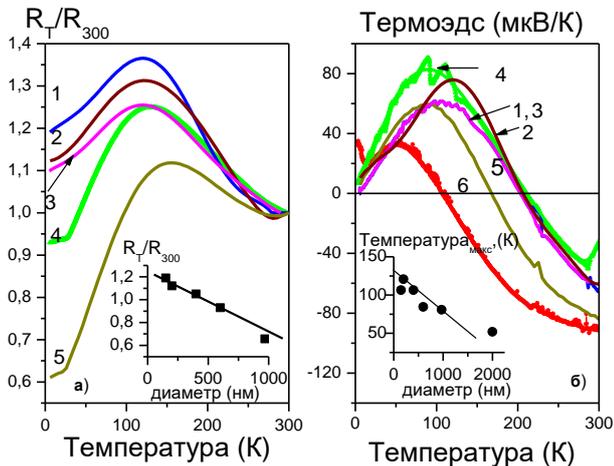


Fig. 4. Температурные зависимости (а) приведенного сопротивления  $R_T/R_{300}(T)$  и (б) термоэдс  $\alpha(T)$  нитей  $\text{Bi-0.02at.\%Sn}$  различных диаметров: 1.  $d=150\text{nm}$ ; 2.  $d=200\text{nm}$ ; 3.  $d=400\text{nm}$ ; 4.  $d=600\text{nm}$ ; 5.  $d=970\text{nm}$ ; 6.  $d=2000\text{nm}$ . На вставках: а) толщинные зависимости относительного сопротивления  $R_T/R_{300}(T)$  (а) при  $4,2\text{ K}$  и (б) толщинные зависимости величины температурного максимума термоэдс  $T_{\text{max}}(d)$ .

Как видно из рисунка 4, на кривых  $R(T)$  имеется аномальный максимум, положение которого смещается в область более низких температур при уменьшении диаметра нитей  $d$ . На вставке приведена толщинная зависимость сопротивления  $R_T/R_{300}(d)$  при  $4,2\text{ K}$ . Сопротивление линейно возрастает с уменьшением диаметра в  $\approx 2$  раза, что является проявлением размерного эффекта.

Температурные зависимости  $\alpha(T)$  также проявляют размерную зависимость в виде аномального максимума положительной полярности, положение которого сдвигается по шкале температур в область более высоких температур, что является также проявлением размерного эффекта.

Используя экспериментальные данные, приведенные на Рис. 4 а, б был рассчитан силовой фактор  $P.f.=\alpha^2\sigma$  и его зависимость от температуры. На рисунке 5 представлены температурные зависимости  $P.f.(T)$  для нитей  $\text{Bi-0.02at.\%Sn}$  различных диаметров.

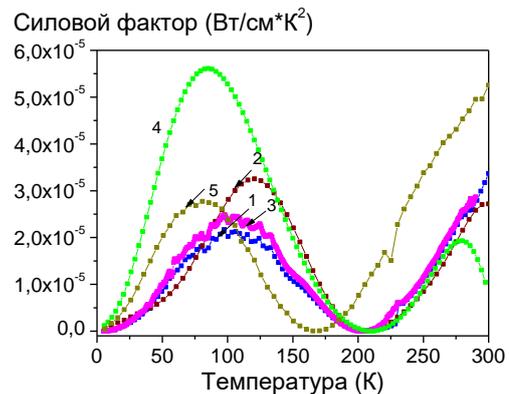


Fig. 5. Температурные зависимости силового фактора  $P.f.(T)$  нитей  $\text{0,02at.\%Sn}$  различных диаметров: 1-  $d=150\text{ nm}$ ; 2.  $d=200\text{ nm}$ ; 3.  $d=400\text{ nm}$ ; 4.  $d=600\text{ nm}$ ; 5.  $d=970\text{ nm}$ .

Было установлено, значение  $P.f.$  немонотонно зависит от диаметра нитей  $d$ , достигая максимального значения  $P.f. = 5.5 \cdot 10^{-5}\text{ Вт/см}^2\text{K}^2$  при  $T=70\text{-}100\text{ K}$ , в нитях с  $d=600\text{ nm}$  (Рис. 4, кривая 4), сдвигаясь в область более высоких температур с уменьшением диаметра нити  $d$ .

Следует отметить, что в области максимальных значений  $P.f.$  термоэдс является положительной величиной, что является важным фактором, т.к. может быть использовано для р- ветвей термоэлектрических преобразователей энергии, где для п- ветвей обычно используются сплавы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . [6].

#### IV. ВЫВОДЫ

Получены и исследованы монокристаллические нити  $\text{Bi-0.02at.\%Sn}$  различных диаметров.

На основе выполненных в данной работе исследований эффекта Шубникова де Гааза, как в продольной  $H \parallel I$ , так и в поперечной  $H \perp I$  конфигурациях при температурах  $2,1\text{ K}$  и  $4,2\text{ K}$  были рассчитаны циклотронные массы в различных кристаллографических направлениях, а также температура Дингла и положение уровня Ферми  $T$ - дырок  $\varepsilon_F$  в нитях  $\text{Bi-0.02at.\%Sn}$ .

Показано, что  $\varepsilon_F^T = 45\text{ мЭВ}$ , что при низких температурах проводимость осуществляется только  $T$ -дырками, а анизотропия поверхности Ферми не меняется при легировании и составляет  $S_{\text{max}T}/S_{\text{min}T} = 3.2$ , как и в чистом висмуте.

Обнаружено, что толщинная зависимость сопротивления  $\rho(d)$  при  $4,2\text{ K}$  почти линейна и указывает на рост сопротивления при уменьшении диаметра нитей. Температурная зависимость термоэдс содержит аномальный максимум положительной полярности, зависящей от диаметра нитей  $d$ , что связывается с проявлением размерных эффектов.

Рассчитан силовой фактор  $\alpha^2\sigma$  для нитей различных диаметров в области  $4,2\text{-}300\text{ K}$  и определено его максимальное значение в различных температурных интервалах, что может быть использовано для р- ветвей термоэлектрических преобразователей энергии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа выполнена при поддержке Институционального проекта 15.817.02.09А.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit," *Phys. Rev. B*, vol. 47, N19, 1993, pp. 12727-12731.
- [2] Y.-M. Lin, X. Sun, and M.S. Dresselhaus, "Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 62, N7, 2000, pp. 4610-4623.
- [3] W.M. Yim, A. Amith, "Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling," *Solid-State Electronics*, vol. 15, N10, 1972, pp. 1141-1165.
- [4] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник, Киев: Наукова думка, 1979, 768с.
- [5] Н.А. Родионов, Г.А. Иванов, Н.А. Редько, "Термоэлектрическая добротность сплавов Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> (0.12≤x≤0.14) p- типа при низких температурах," *ФТТ*, том. 24, №6, 1982, 1881-1884.
- [6] A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, "Diameter dependent thermopower of bismuth nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 77, 2008, p.035422.
- [7] Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов, *Электронная Структура Металлов*. М. Изд. МГУ 1973, 332с.
- [8] Н.Б. Брандт, З. Мюллер, Я.Г. Пономарев, "Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа," *ЖЭТФ*, том 71, вып. 6(12), 1976,с. 2268-2277.