

## МАГНИТО-ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТЕЙ Bi-15at%Sb В ОБЛАСТИ 77-300К

Павел Бодюл, Иван Попов, Евгений Молошник, Иван Стич, Николай Курошу,  
Геннадий Растегаев

Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. Гицу АН Молдовы  
[pavelbodiul@mail.md](mailto:pavelbodiul@mail.md)

**Abstract.** *The authors report results of magneto-thermoelectric investigation of single-crystal semiconductor Bi-15at%Sb wires in glass cover with diameter ranging from 500 nm to 1.1  $\mu$ m. The orientation of the samples was controlled by the angular rotation diagrams of the transverse magnetoresistance and by the method of X-ray diffraction. Measurement magneto-thermopower and magnetoresistance were performed in transverse magnetic field  $H = 0.4$  T in the temperature range 77-300 K. The deviation from the exponential temperature dependence of the resistance  $R$  (T) in semiconductor wires Bi-15at% Sb with decreasing diameter  $d$  is associated with the manifestation of the properties of a topological insulator.*

*Power factor  $\alpha^2 S$  depending on diameter of wires, temperature, and on orientation magnetic field is calculated.*

**Ключевые слова:** *топологический изолятор, нанонити Bi-Sb, размерные эффекты, поверхностные состояния.*

### I. Введение

Сплавы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем концентрационном интервале. Переход полуметалл-полупроводник происходит из-за снятия перекрытия L-зоны проводимости и T-валентной зоны. В интервале концентраций  $0.07 < x < 0.022$  сплавы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  являются узкощелевыми полупроводниками, у которых величина термической щели меняется от 0 до 25 meV в зависимости от состава [1,2]. Состав Bi-15at%Sb относится к этим сплавам и имеет не только максимальную энергетическую щель, но и максимальную термоэлектрическую эффективность [3].

В последнее время интерес к исследованию размерно-ограниченных структур на базе Bi и его сплавов с Sb вызван тем, что с одной стороны, предсказывалось значительное повышение термоэлектрической эффективности в нитях Bi и его сплавах, при реализации в них эффекта размерного квантования энергетического спектра носителей [4,5]. С другой стороны, в работах [6,7] предсказывалась возможность реализации в квантовых нитях  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  и др. состояния топологического изолятора, нового состояния вещества. Одним из условий реализации состояния топологического изолятора является наличие инвертированного спектра. В работе [8] сообщалось об обнаружении в энергетическом спектре L-носителей седловой точки в сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  при  $x \geq 0.15$ . Это позволило авторам впервые предложить новую модель перестройки энергетического спектра в сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , согласно которой энергетический спектр становится инвертированным в полупроводниковой области концентраций.

Первым обнаруженным топологическим изолятором был сплав  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , необычные свойства поверхности которого были исследованы с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [9].

Целью настоящей работы было получение монокристаллических нанонитей на базе Bi-15at.%Sb и изучение их магнито-термоэлектрических свойств в зависимости от диаметра нитей, температуры и напряженности магнитного поля для обнаружения свойств, присущих топологическим изоляторам.

## II. Методика эксперимента и результаты исследований

Нанонити  $\text{Vi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ , в стеклянной оболочке с  $d > 1 \mu\text{m}$  были получены литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [10,11]. Нити с  $d < 1 \mu\text{m}$  были получены методом повторной вытяжки. Для гомогенизации образцов проводилась многократная зонная перекристаллизация нитей со скоростью перемещения зоны 2 мм/ч. Диаметры полученных образцов, контролировался на АФМ микроскопе, составляли от 0.5  $\mu\text{m}$  до 1.1  $\mu\text{m}$ . Монокристалличность образцов и их ориентация проверялась с помощью угловых диаграмм вращения поперечного магнетосопротивления (рис.1) и контролировалась с помощью  $x$  – ray diffraction метода.

Исследования проводились в интервале температур 77-300 К и в магнитных полях 0,4 Т. Измерения были выполнены на специальной автоматизированной установке, состоящей из автоматизированной системы, компьютера и держателя образца. Измерения можно проводить как в автоматическом, так и в ручном режиме. Нитевидный образец располагается на специальной подложке и помещается в держатель между двумя медными блоками, один из которых подпружинен и плотно прижимает образец к медным блокам, в которые вмонтирована дифференциальная термопара медь – константан, регистрирующая градиент температуры в процессе измерений. Держатель центрируется таким образом, чтобы образец находился в центре, между полюсов магнита, создающих постоянное магнитное поле в 0.4 Т. Образец располагался неподвижно между полюсами магнита, который мог вращаться на  $360^\circ$ . Автоматизированная измерительная система создана на базе KEITHLEY связь, которой с компьютером осуществляется по интерфейсу RS – 232. Блок вращения полюсов магнита также управляется компьютером через микропроцессорный контроллер и далее comport RS – 232. Для регистрации измеряемых величин и управления градиентом используется разработанная нами программа. После запуска программы измерения на экране компьютера отображается график измеряемой величины (сопротивления или термоэдс) от температуры или сопротивления от угла поворота.

Полученные зависимости диаграмм вращения в магнитных полях 0.4 Т соответствовали диаграммам вращения массивных образцов, у которых биссекторная ось  $C_1$  совпадает с осью образца, а магнитное поле вращается в бинарно-тригональной плоскости [12]. В этом случае направление  $\theta = 90^\circ$  соответствует ориентации  $H \parallel C_2$  (рис. 1).

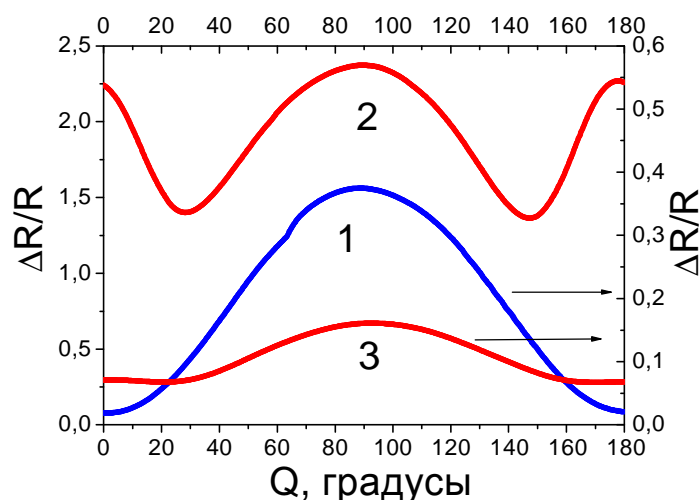


Рис.1. Диаграммы вращения поперечного магнетосопротивления ( $H \perp I$ ) нитевидных образцов  $\text{Vi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ ; 1– $d \sim 0.5 \mu\text{m}$ ; 2– $d \sim 1.1 \mu\text{m}$  ( $H \approx 0.4 \text{T}$ ) при 77 К, и без поля 3– $1.1 \mu\text{m}$ .

В нитях с ориентацией (1011) вдоль оси нити, направление  $\theta \parallel 90^\circ$  соответствует  $H \parallel C_2$ , а  $\theta = 0$ ,  $H \perp C_2$  несколько не совпадает с  $H \parallel C_3$ , т.к. ось нити отклонена от биссекторной оси на

угол в  $20^{\circ}$  в биссекторно-тригональной плоскости, что и приводит к появлению минимума при  $\approx 20^{\circ}$  в сильных магнитных полях на диаграмме вращения (кривая 2, рис. 1).

Как видно из рис. 1 эффективность магнитного поля уменьшается как с температурой, так и с уменьшением диаметра нитей  $d$ , что связано с уменьшением длины свободного пробега носителей. При уменьшении диаметра длина свободного пробега уменьшается за счёт дополнительного рассеяния на поверхности, а с повышением температуры за счёт рассеяния на тепловых колебаниях решётки.

Температурные зависимости приведённого сопротивления  $\Delta R/R(T)$  нитевидных образцов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  представленные на рис.2,3,4а.

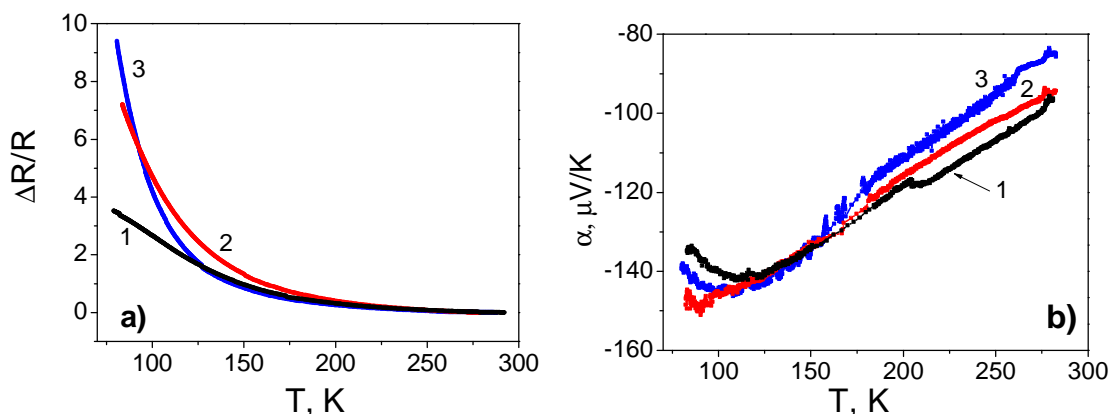


Рис. 2. Температурные зависимости приведённого сопротивления  $\Delta R/R(T)$  (а) и термоэдс  $\alpha(T)$  (в) нитей  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  1 –  $d=0.5\mu\text{m}$ ; 2 –  $d=0.9\mu\text{m}$ ; 3 –  $1.1\mu\text{m}$ .

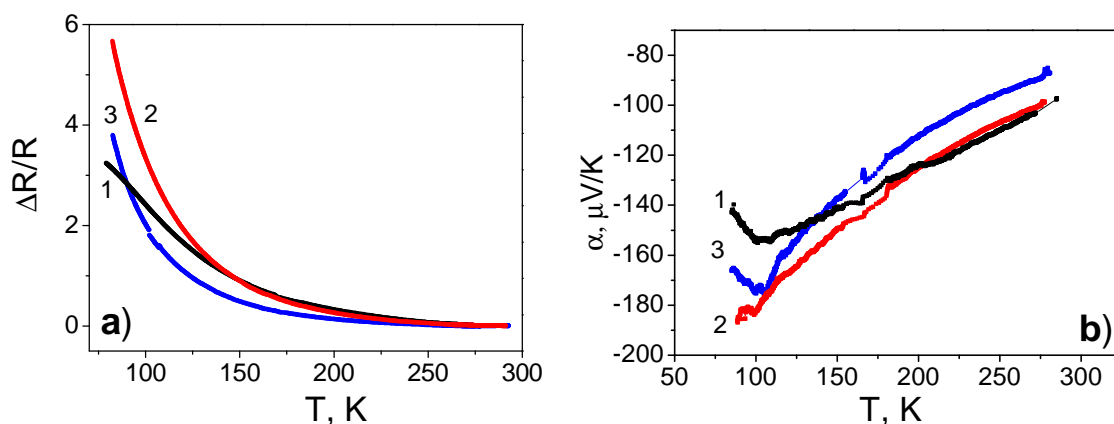


Рис. 3. Температурные зависимости приведённого сопротивления  $\Delta R/R(T)$  (а) и термоэдс  $\alpha(T)$  (в) нитей  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  в перпендикулярном магнитном поле ( $H \perp J$ ,  $H \perp \Delta T$ )  $H=0.4\text{T}$  при  $H \parallel C_3$  (точка А на рис. 1) 1 –  $d=0.5\mu\text{m}$ ; 2 –  $d=0.9\mu\text{m}$ ; 3 –  $1.1\mu\text{m}$ .

Кривые  $R(T)$  для нитей всех диаметров имеют «полупроводниковый» характер. Однако, на наиболее тонком образце  $d=0.5\mu\text{m}$  наблюдается отклонение от экспоненциальной температурной зависимости, характерной для полупроводников и наблюдаемой на нити  $\text{Bi}_{15\text{at}\%}\text{Sb}$ ,  $cd=1.1\mu\text{m}$  и  $d=0.9\mu\text{m}$  (кривая 3, рис. 2а). При 77К удельное сопротивление тонкой нити в 2 раза меньше, чем у нитей с  $d=1.1\mu\text{m}$ .

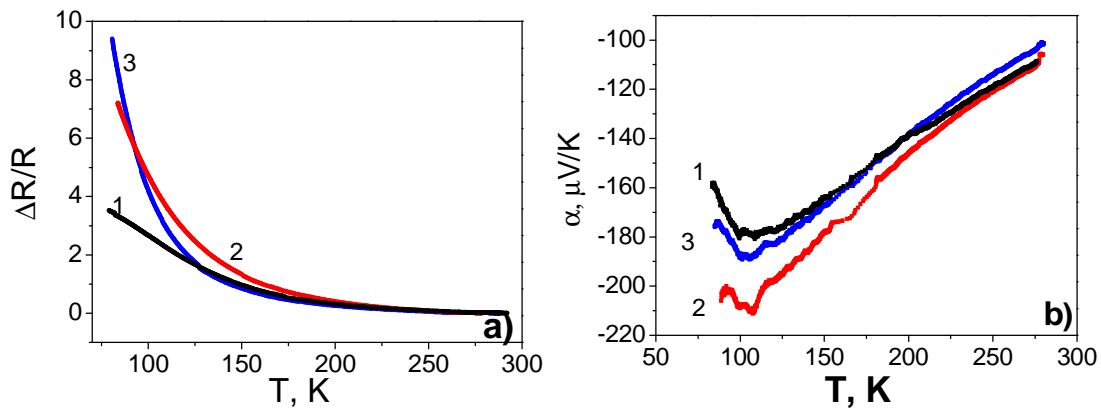


Рис.4. Температурные зависимости приведённого сопротивления  $\Delta R/R(T)$  (а) и термоэдс  $\alpha(T)$  (в) нитей  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$  в перпендикулярном магнитном поле ( $H \perp J, H \perp \Delta T$ )  $H=0.4T$  при  $H \parallel C_2$  (точка В на рис. 1) 1 –  $d=0.5\mu m$ ; 2 –  $d=0.9\mu m$ ; 3 –  $1.1\mu m$ .

Известно, что проявление квантового размерного эффекта в полуметаллических нитях  $Bi$  и  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x < 0.06$ ) приводит к резкому росту сопротивления и появлению «полупроводниковой» зависимости  $R(T)$  [4,5], т.к. размерное квантование приводит к смещению зон и к переходу полуметалл-полупроводник. В нитях  $Bi-15at\%Sb$ , которые являются полупроводниками, проявление квантового размерного эффекта должно было бы привести к увеличению щели и к более резкому возрастанию сопротивления при понижении температуры.

В данном случае, отклонение от экспоненциальной зависимости полупроводникового хода  $R(T)$  в нитях, с уменьшением диаметра  $d$ , может быть связано с проявлением свойств топологических изоляторов. Согласно теории топологических изоляторов, происходит значительное влияние металлизированного, хорошо проводящего приповерхностного слоя, образованного их поверхностными состояниями [6,7].

Термоэдс всех исследуемых нитей отрицательна в области 300К и составляет 90-100  $\mu V/K$ . С понижением температуры до 80 К термоэдс возрастает по абсолютному значению практически линейно и достигает значений 140-150  $\mu V/град.$ , не проявляя существенной зависимости от диаметра нитей  $d$ . В магнитном поле  $H \perp \Delta T$ , наиболее существенное возрастание термоэдс имеет место при  $H \parallel C_2$  в области температур 100К, которое составляет 210  $\mu V/K$  (Рис. 4б) и наблюдается максимум (отрицательной полярности) в области 90-100К, глубина которого минимальна у нитей с диаметром 0.5  $\mu m$ .

На основе температурных зависимостей коэффициента термоэдс и сопротивления данных образцов были рассчитаны и построены зависимости фактора мощности  $\alpha^2\sigma$  от температуры. На рисунке 5а,б представлены кривые  $\alpha^2\sigma(T)$  в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле 0.4Т при ориентации  $H \parallel C_2$ .

В отсутствие магнитного поля термоэлектрическая эффективность находится в области 120-160К в нитях  $d > 1\mu m$  и составляет  $\approx 8 \cdot 10^{-5} W/sm \cdot K^2$ . В нитях с  $d=0.55\mu m$  в широкой области температур 150-270К силовой фактор  $\alpha^2\sigma=6 \cdot 10^{-5} W/sm \cdot K^2$ . В магнитном поле 0.4Т при  $H \parallel C_3$ ,  $P.f.$  практически не зависит от диаметра нитей и составляет  $8 \cdot 10^{-5} W/sm \cdot K^2$  в области температур 150-200К. В работе [13], было показано, что в массивных образцах  $Bi-15at\%Sb$  коэффициент теплопроводности  $\chi$  значительно меньше, чем в образцах чистого  $Bi$  и в области температур 200-300К имеет минимальное значение  $2 \cdot 10^{-2} W/sm \cdot K^2$ , что в 2 раза меньше, чем в чистом  $Bi$ . Рассчитанное значение термоэлектрической эффективности

$$ZT = \frac{\alpha^2\sigma}{\chi} \times T$$

в области температур 250-270К максимально, в отсутствие магнитного поля и

составляет 0.8, что указывает на перспективность использования данных нитей в прикладных целях для термоэлектрических приложений.

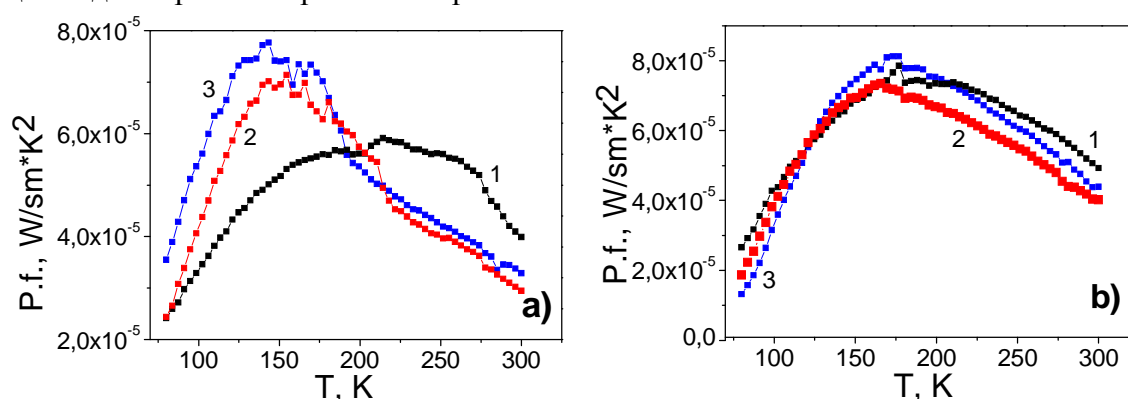


Рис. 5. Зависимости фактора мощности нитей  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  в магнитном поле 0.4Т (а) и без поля (б) при ориентации  $\text{H} \parallel \text{C}_2$ . Цифрами на рисунке обозначены: 1 –  $d=0.5\mu\text{m}$ ; 2 –  $d=0.9\mu\text{m}$ ; 3 –  $1.1\mu\text{m}$ .

В будущем планируется расширить интервал исследуемых диаметров нитей до 80-100nm и область температур до 4.2К.

### III. Заключение

Впервые получены и исследованы магнито-термоэлектрические свойства монокристаллических нитей  $\text{Bi-15at.\%Sb}$  в стеклянной оболочке с диаметрами до 500 нм. Обнаружено отклонение от экспоненциальной полупроводниковой температурной зависимости сопротивления в нитях с минимальным диаметром 500 нм, свидетельствующее о существенной роли металлизированной поверхности. Рассчитан P.f., его зависимость от температуры, диаметра и направления магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке гранта АНМ 11.836.05.05А.

### IV. Библиография

1. G. E. Smith, R. Wolhe. *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, pp.941.
2. B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 1996, pp.89.
3. Л.И. Анатычук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства, Киев, «Наукова Думка», 1979.
4. Yu-MongLin, X. Sun, and M.S. Dresselhaus, *J. Phys. Rev. B* 62, N7, 2000, pp.4610.
5. O. Rabin, Yu-Ming Lin, and M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Rev. B* 79, N1, 2001, pp.81.
6. Ph. Hofmann. *Progress in Surface Science* 81, 2006, pp.191.
7. R. Takahashi and S. Murakami, *Phys. Rev. B* 81, 2010, pp.161302(R).
8. G.A. Mironova, M.V. Sudakova, Y.G. Ponomarev. *Solid State Physics*, 22, 1980, pp.2628.
9. D. Hsieh et al. *Nature* 452, 2008, pp.970.
10. Брандт Н. Б., Гицу Д. В., Йойшер А. М., Котрубенко Б. П., Николаева А. А. ПТЭ, Volume 3, 1976, pp.3 – 7.
11. А.Николаева, Т.Е.Хубер, Д.Гицу, and Л.Конорко. *Phys.Rev. B*, 77, 2008, pp.035422.
12. Гицу Д. В., Голбан И. М., Канцер В. Г., Мунтяну Ф. М. Явления переноса в висмуте и его сплавах.
13. Редько Н. А. Электронные и фононные явления переноса в полуметаллических и полупроводниковых сплавах висмут – сурьма. Дис. докт. физ – мат. наук. Санкт – Петербург, 1998.