

Термоэлектрическая эффективность полупроводниковых нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Иван ПОПОВ¹, Павел БОДЮЛ^{1,2}, Евгений МОЛОШНИК¹, Георгий ПАРА¹, Евгений
ИСТРАТИЙ¹

¹Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий им. Д. В. Гичу

²Технический Университет Молдовы

ros_tov@mail.ru

Аннотация— В работе представлены исследования температурных зависимостей термоэлектрических свойств монокристаллических нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в стеклянной оболочке различных составов с диаметром 1,5 мкм. Монокристаллические нити $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в стеклянной оболочке получены методом Улитовского и представляют собой цилиндрические монокристаллы с ориентацией бисекторной оси вдоль оси нити. При концентрациях Sb более 6 ат.%, наблюдался переход полуметалл-полупроводник, как и в массивных образцах с максимальной щелью $\Delta E_g \approx 26$ мэВ. Обнаружено, что в нитях $\text{Bi}_{12}\text{at.}\% \text{Sb}$ коэффициент термоэлектрической эффективности выше, чем в массивных образцах аналогичного состава и кристаллографической ориентации, что связано с проявлением размерного эффекта и может быть использовано в термоэлектрических преобразователях энергии при низких температурах.

Ключевые слова— термоэлектрическая эффективность, полупроводниковые сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, монокристаллические нити, размерный эффект.

I. ВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ являются лучшими материалами для низкотемпературных термоэлектрических преобразователей энергии, в частности охлаждающих устройств [1-3]. Эффективность термоэлектрического преобразования определяется величиной $Z = \sigma S^2 / \chi$, имеющей размерность обратной температуры, которая зависит только от физических свойств материала преобразователя [1].

Несмотря на огромное количество статей, посвященных термоэлектрическим разработкам по изучению свойств сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в зависимости от стехиометрии, легирования, кристаллографической ориентации, структурного совершенства и др., значительного повышения термоэлектрической эффективности не было достигнуто [4-6].

В последнем десятилетии благодаря работам Дрессельхаус с соавторами, предсказавших значительное возрастание термоэлектрической эффективности в размерно-ограниченных структурах и в частности в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [7-9], обусловленных квантовым размерным эффектом, появилось большое количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных термоэлектрическим свойствам размерно-ограниченных структур. Кроме того, в последние годы особое внимание уделяется сплавам $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в связи с проявлением в них свойств топологических изоляторов [10-12], нового состояния вещества, в которых реализуется спиновой транспорт и в которых также предсказывалось повышение термоэлектрической эффективности.

Целью представленной работы является разработка технологии изготовления монокристаллических микро- и нанонитей сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в стеклянной оболочке различного состава и изучение их термоэлектрических

свойств в широком интервале температур.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие монокристаллические нити получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [13, 14]. В качестве исходного материала служил монокристаллический слиток состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, полученный методом зонной перекристаллизации.

Кристаллизация жилы микропровода из висмута и сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ протекает при сильном переохлаждении расплава на фронте кристаллизации. Для висмута предельная глубина переохлаждения наступает при скорости литья 10 м/с и достигает 40 – 50°C. Сильное переохлаждение и высокие скорости кристаллизации способствуют росту монокристаллической жилы и сохранению стехиометрического состава сплава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Диаметр нитей измерялся оптическим микроскопом Biolam с увеличением 1350. Контрольные измерения диаметров были сделаны на сканирующем (SEM) электронном Vega Tescan 5130 MM [14, 15].

Монокристаллическая ориентация нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ и их кристаллографическая ориентация были установлены с помощью рентгенограмм вращения. Образцы всех диаметров имели ориентацию (1011) вдоль оси нити. При этом, как и в нитях чистого Bi [73], тригональная ось C_3 наклонена к оси нити под углом $\sim 20^\circ$, а ось C_2 перпендикулярна оси.

Нити в стеклянной оболочке располагались на пластинке из фольгированного медью гетенакса с вырезанными медными контактными полосками, на которые наносили InGa – эвтектику, которая при 300 К находилась в жидком состоянии. Контакт возникал вследствие смачивания торцов нити InGa эвтектикой и обеспечивая омичность контактов. Длина образцов составляла 1÷3 мм. Пластинка с нитью помещалась в специальный держатель, который погружался в

криостат для низкотемпературных измерений. Дифференциальная термопара Cu–Cu(0.05Fe), имеющая тепловой контакт с холодными и нагретыми концами нити, использовалась для измерения разности температур на концах образца. Градиент температуры создавался от 0.5 К до 2 К в зависимости от температуры измерений.

Сопротивление измерялось двухконтактным методом с погрешностью не более 1 %, а общая погрешность измерения термоЭДС ~ 6 %.

Расположение основных кристаллографических осей и монокристалличность нитей всех диаметров подтверждена исследованием угловых диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления $R(\theta)$ (H||) в различных магнитных полях (0.5 ÷ 14 Тл) при $T = 300$ К, 150 К, 80 К, 4.2 К.

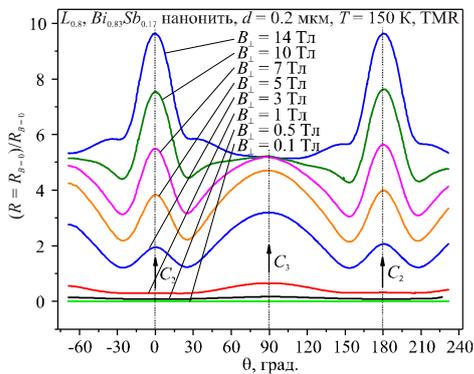


Рис. 1 Диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления нити Bi-17at.\%Sb , $T=150$ К, $d=200$ нм, при различных значениях магнитного поля.

Пример записи угловых диаграмм вращения $\Delta R/R(\theta)$ нити Bi-17at.\%Sb с $d = 200$ нм при 150 К и различных значениях магнитного поля H представлены на Рис. 1.

Угловые зависимости поперечного магнитосопротивления (ПМ) симметричны относительно направления $\theta=0$ и $\theta=90^\circ$, что полностью соответствует феноменологическим выражениям [15, 16]. Следует отметить, что в отличие от диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления (ДВПМ) на нитях и монокристаллах Bi и полуметаллических сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в сильных магнитных полях при $H||C_3$ образуется минимум, а при $H||C_2$ – максимум. Данные хорошо согласуются с результатами работы [11], полученными на массивных монокристаллах, соответствующего состава и ориентации.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

На рисунках 2, 3 приведен характерный вид температурных зависимостей относительного сопротивления $R_T/R_{300}(T)$ нитевидных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ $d \approx 1,5$ мкм различного состава ($0 \leq x \leq 0,12$) в интервале температур от 77 К до 300 К.

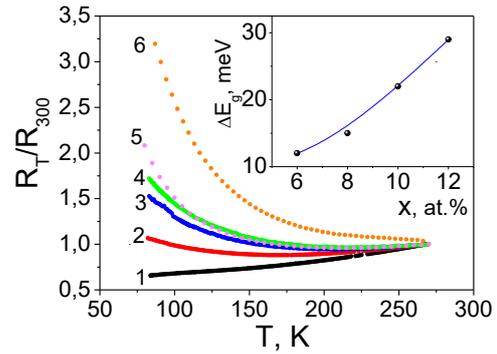


Рис. 2 Температурные зависимости приведённого $R_T/R_{300}(T)$ сопротивления нитей сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $d \approx 1,5$ мкм с содержанием сурьмы: 1) 0%; 2) 3%; 3) 6%; 4) 8%; 5) 10%; 6) 12%, (ат.%)

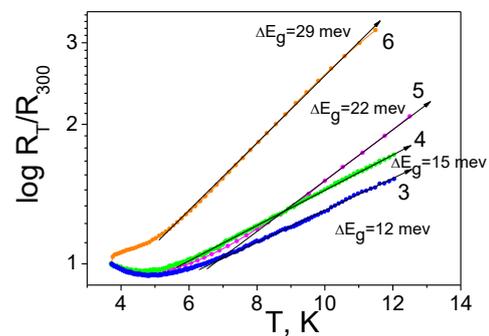


Рис. 3 Температурные зависимости $\log R_T/R_{300}(T)$ нитей сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $d \approx 1,5$ мкм с содержанием сурьмы: 1) 0%; 2) 3%; 3) 6%; 4) 8%; 5) 10%; 6) 12%, (ат.%)

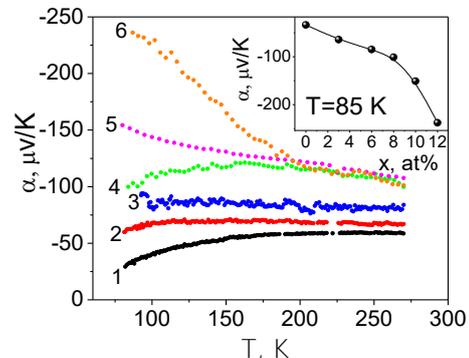


Рис. 4 Температурные зависимости термоэдс нитей сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ $d \approx 1,5$ мкм с содержанием сурьмы: 1) 0%; 2) 3%; 3) 6%; 4) 8%; 5) 10%; 6) 12%, (ат.%). На вставке показаны: термоэдс от состава 4 при температуре 85 К.

Для нитевидного образца чистого висмута характерно полуметаллическое поведение сопротивления от температуры. У состава $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ имеется в наличии минимум вблизи $T=150$ К, где полуметаллический ход температурной зависимости сопротивления меняется на полупроводниковый. В дальнейшем при повышении концентрации сурьмы минимум сдвигается в область более высоких температур. Для сплавов $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ и $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$

указанный выше минимум расположен при $T \approx 225$ К. У образца с концентрацией сурьмы 12 ат.% полупроводниковый ход зависимости $R(T)$ имеет место во всём температурном интервале. В целом при увеличении концентрации сурьмы имеет место рост сопротивления. С целью определения изменения щели ε_g от состава сплава построены зависимости $\log R(10^3/T)$ (Рис. 3). Как видно из Рис. 3 на зависимостях имеется экспоненциальные участки $R \sim \exp(\Delta E/2k_B T)$, из которых рассчитывалась энергетическая щель $\Delta \varepsilon_g$. Установлено, что щель возрастает от 8 до 26 мэВ у состава $\text{Bi}-12\text{ат.}\% \text{Sb}$ (вставка на Рис. 2).

На рисунке 2 представлены температурные зависимости термоэдс монокристаллических нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ диаметром $d \approx 1,5$ мкм с различной концентрацией сурьмы в интервале температур 80 – 300 К. В этом температурном интервале они проявляют те же особенности поведения, что и массивные кристаллы с соответствующим содержанием сурьмы [1, 3].

С целью определения оптимального состава и температуры, для получения максимальной величины фактора мощности, по результатам измерений удельного сопротивления $\rho(T)$, $R_T/R_{300}(T)$ и $\alpha(T)$ нитевидных образцов $d \approx 1,5$ мкм, были рассчитаны и построены температурные зависимости фактора мощности $\alpha^2 \sigma(T)$. Полученные кривые фактора мощности нитевидных образцов всех составов с $d \approx 1,5$ мкм были сведены на один график Рис. 5.

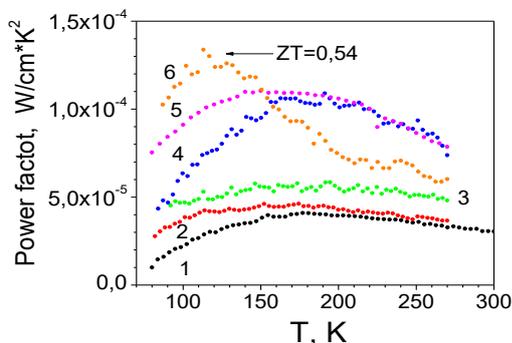


Рис. 5 Температурные зависимости фактора мощности ($\alpha^2 \sigma$) нитей сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ $d \approx 1,5$ мкм. Цифры соответствуют концентрации сурьмы в атомных процентах: 1) 0%; 2) 3%; 3) 6%; 4) 8%; 5) 10%; 6) 12%.

У всех полученных кривых можно наблюдать наличие широкого максимума, который с увеличением x сдвигается в область более низких температур. Так для чистого висмута экстремум располагается при температуре примерно 200 К, а $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ при 120 К. У остальных составов экстремум занимает промежуточные (между 120 К и 200 К) значения по температуре. Кроме того, с увеличением концентрации сурьмы численное значение $(\alpha^2 \sigma)_{\max}$ возрастает. При увеличении концентрации сурьмы максимум фактора мощности сдвигается в область низких температур. Значительное изменение положения T_{\max} происходит в полупроводниковой области составов, в то время как для $0 \leq x < 0,7$ положение T_{\max} почти не меняется.

Наибольшее значение фактора мощности получено при $T = 125$ К для состава $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ и составляет $1,25 \cdot 10^{-4}$ Вт/см²·К². Известно, что в массивных образцах Bi и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ наибольшее значение термоэлектрической эффективности имеет место в случае тригональной ориентации образца и когда градиент температуры ΔT направлен вдоль C_3 . Если считать теплопроводность χ как в массивных образцах, то получим значение $Z = 4,6 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Это близко к максимальной величине термоэлектрической эффективности в массивных образцах $(\nabla T \parallel C_3)$, где $Z = 5 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ [4-6]. Таким образом можно утверждать, что термоэлектрическая эффективность нитей $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$ будет выше, чем в массивных образцах соответствующего состава с тригональной кристаллографической ориентацией вдоль оси нити C_1 .

Т.о. следует ожидать более высокого значения ZT при ориентации градиента температуры ΔT нитей $\text{Bi}-12\text{ат.}\% \text{Sb}$ вдоль тригональной оси.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология изготовления монокристаллических нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в стеклянной оболочке, различных составов с ориентацией биссекторной оси C_2 вдоль оси нити. Показано, что с возрастанием концентрации сурьмы (Sb) происходит переход полуметалл-полупроводник, как и в массивных образцах аналогичного состава.

Установлено, что фактор мощности в нитях $\text{Bi}-12\text{ат.}\% \text{Sb}$ превышает значение, полученное на массивных образцах аналогичного состава, что открывает перспективу использования полупроводниковых нитей в стеклянной оболочке с тригональной ориентацией вдоль оси в термоэлектрических преобразователях энергии при $T = 100-120$ К.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена при поддержке Институционального проекта 15.817.02.09А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А.Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы (М.Ж Изд-во АН СССР, 1956) [F.F. Ioffe. Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling (London: Infosearch, 1957)].
- [2] L.E. Bell. Science vol. 321, pp. 1457, 2008.
- [3] H. Ohita. Mater. Today. vol. 10, pp. 44, 2007.
- [4] B. Lenoir, H. Scherrer, and T. Caillat. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I: Semiconductors and Semimetals, edited by T.M. Tritt. (Academic, New York, 2001), vol. 69, pp. 101, 2001.
- [5] J.P. Heremans, C.M. Trush, and D.T. Morelli. Phys. Rev. Lett. vol. 86, pp. 2098, 2001.
- [6] T.M. Tritt, M.A. Subramanian. MRS Bull. vol.31, pp. 188, 2006.
- [7] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B. vol. 47, pp. 16631, 1993.
- [8] Y.-M. Lin, O. Rabin, S. Cronin, J.Y. Ying, and M.S. Dresselhaus. Appl. Phys. Lett. vol. 81, pp. 2403, 2002.

- [9] S. Tang, and M. Dresselhaus. Phys. Rev. B. vol. 89, pp. 045424, 2014.
- [10] L. Fu, C.L. Kane, and E.J. Mele. Phys. Rev. Lett. vol. 98, pp. 106803, 2007.
- [11] F.F. Taskin, K. Segawam and U. Ando. Phys. Rev. B. vol. 82, pp. 121302, 2010.
- [12] D.-X. Qu, S.K. Roberts, and G.F. Chapline. Phys. Rev. Lett. vol. 111, pp. 176801, 2013.
- [13] N.B. Brandt, D.V. Gitsu, A.A. Nikolaeva and Ya.G. Ponomarev. Investigation of size effects in thin cylindrical bismuth single crystals in a magnetic field. Zh. Exp. Teor. Fiz., vol. 72, pp. 2332, 1977. [(Sov. Phys. JETP, vol.45 (6), 1977)].
- [14] D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, T. Huber. Pressure-dependent thermopower of individual Bi nanowires. Appl. Phys. Lett., vol. 86, pp.10210, 2005.
- [15] Л.А. Фальковский Физические свойства висмута. УФН, vol. 94, pp. 3-41, 1968.
- [16] A.A. Abrikosov. Galpless state of bismuth-type semimetals. J. Low Temp. Phys., vol. 8(3/4), pp. 315-338, 1974.