

# Эффект ШдГ и Термоэлектрические Свойства Нитей Bi, Легированных Акцепторной Примесью Sn

Николаева А.А.<sup>1,2</sup>, Конопко Л.А.<sup>1,2</sup>, Бодиул П.П.<sup>1,3</sup>, Пара Г.И.<sup>1</sup>, Ботнарь О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт инженерии и нанотехнологий им. Д.Гицу

г. Кишинев, Молдова

A.Nikolaeva@nano.asm.md

<sup>2</sup>Международная Лаборатория Сильных Магнитных Полей и Низких Температур

г. Вроцлав, Польша

<sup>3</sup>Технический Университет

г. Кишинев, Молдова

pavelbodiul@mail.ru

**Abstract**—The influence of the acceptor impurity Sn on the manifestation of size effects in magnetoresistance, and thermopower of single-crystal Bi wires in a glass cover prepared the liquid phase casting with diameters ranging from 100 nm to 1 micron are presented. From the observed Shubnikov de Haas (SdH) oscillations the position of the Fermi level and carrier concentration was calculated. Power factor (Pf) depending on the dopant Sn, temperature and diameter of the wires was determined experimentally.

**Ключевые слова**— термоэлектричество, нити Bi, легирование, осцилляции Шубникова де Гааза, силовой фактор, размерные эффекты.

## I. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию массивных образцов висмута легированных акцепторной (Sn, Pb) примесями посвящено достаточно большое количество работ, целью которых в основном было определение параметров спектра носителей в T, определение энергетических зависимостей циклотронных масс носителей и сечений электронной и дырочной поверхностей ферми в L точках, расчеты параметров закона дисперсии носителей в рамках определенных моделей [1-3]. Введение небольших добавок олова в висмут, позволяет проследить характер изменения вкладов различных групп носителей в явления переноса и в размерные эффекты, в случае использования размерно-ограниченных структур на их основе [4]. Применение магнитных полей существенным образом дифференцирует эти вклады в различные эффекты.

При легировании висмута оловом, концентрация дырок в T возрастает во всей области легирования, а электронов в точке L, уменьшается, вплоть до их исчезновения. В определенной области концентраций, когда попадает в область запрещенных энергий в точке L, носители в L отсутствуют и проводимость осуществляется только T-дырками. При дальнейшем легировании появляются носители – легкие дырки в L.

Разделение сплавов по типу участвующих в переносе носителей имеет верхнюю температурную границу. Термическая активация легких дырок в точке L зоны Бриллюэна приводит к смене знака термоэдс [2].

В задачи настоящих исследований входило изучение особенностей проявления размерных эффектов, обнаруженных в нитях чистого висмута при варьировании параметров энергетического спектра методом легирования. При этом изменение сечения поверхности Ферми при легировании, регистрировалось с помощью осцилляций Шубникова де Гааза.

Исследовалось влияние слабого легирования акцепторной (Sn) примесью на проявление размерных эффектов в сопротивлении и термоэдс нитей Bi различных диаметров.

## II. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были получены и исследованы нити в стеклянной оболочке, легированные акцепторной примесью Sn, с диаметрами от 100 нм и выше, следующих составов: Bi-0,01at%Sn, Bi-0,02at%Sn, Bi-0,025at%Sn, Bi-0,05at%Sn. Нити получались литьем из жидкой фазы, по методу Улитовского и представляли собой монокристаллы строго цилиндрической формы с ориентацией (1011) вдоль оси нити [5, 6], что было подтверждено рентгенографическими исследованиями, диаграммами вращения поперечного магнетосопротивления и осцилляциями Шубникова де Гааза (ШдГ). Исследования гальваномагнитных, термоэлектрических свойств проводились в интервале температур 1,5-300 К и сильных магнитных полях до 14 Т. Компьютеризированная установка для исследования осцилляций ШдГ позволяла производить автоматическую запись кривых магнетосопротивления R(H) и его производной по магнитному полю  $\partial R/\partial H(H)$ , что существенно повышало точность в измерениях периода осцилляций  $\Delta(1/H)$  и циклотронных масс  $m_c$ .

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Было проведено комплексное исследование осцилляций ШдГ и температурных зависимостей сопротивления  $R(T)$  и термоэдс  $\alpha(T)$  нитей Bi, легированного Sn различных составов и диаметров.

На рисунке 1 представлены осцилляции ШдГ на продольном магнето-сопротивлении  $R(H)$  ( $H \parallel I$ ) для нитей висмута с различным составом легирующей примеси Sn.

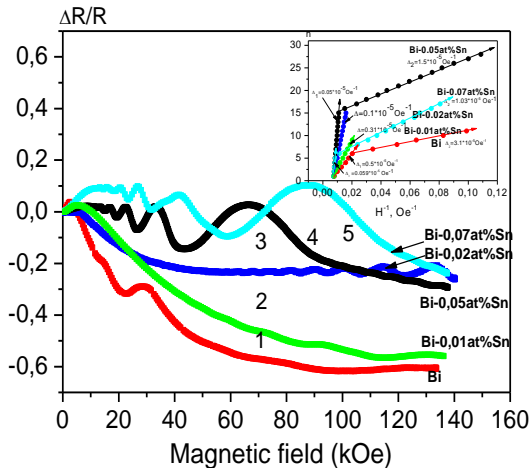


Рис. 1. Зависимость приведенного продольного магнето-сопротивления  $\Delta R/R(H)$  от магнитного поля в нитях висмута и легированного Sn при  $T=4,2\text{K}$ . 1. Bi,  $d=480\text{nm}$ , 2. Bi-0,01at%Sn,  $d=550\text{nm}$ , 3. Bi-0,02at%Sn,  $d=500\text{nm}$ , 4. Bi-0,05at%Sn,  $d=550\text{nm}$ , 5. Bi-0,07at%Sn,  $d=600\text{nm}$ . На вставке: Зависимости квантового номера  $n$  ШдГ осцилляций от обратного поля  $H^{-1}$  нитей Bi легированных Sn.  $\Delta_1$ - период ШдГ осцилляций от T дырок,  $\Delta_2$ - период ШдГ осцилляций от  $L_{2,3}$  электронных эллипсоида.

Можно было ожидать ухудшения качества ШдГ осцилляций при легировании и понижении уровня Ферми по шкале энергий вниз, так как возрастание концентрации примеси должно приводить к резкому уменьшению времени релаксации  $\tau$ . Однако, ухудшение осцилляций не наблюдалось. Введение акцепторов в решетку Bi приводит к росту концентрации «тяжелых» дырок в T- экстремуме с большой плотностью состояний. В широком интервале магнитных полей T экстремум является «демпфером» осцилляций уровня Ферми в магнитном поле [3]. Кроме того, в продольной ориентации ( $H \parallel I$ ) монотонный ход на  $R(H)$  значительно меньше, чем при  $H \perp I$ . С увеличением концентрации Sn четко наблюдаются осцилляции ШдГ от T-дырок в сильных магнитных полях в легированных нитях висмута всех составов, в то время, в нитях чистого Bi, в данном кристаллографическом направлении осцилляции от T- дырок видны в исключительных случаях и только на производных  $\partial R/\partial H$  ( $H$ ). Период ШдГ осцилляций от T-дырок уменьшается от значения  $\Delta_1=0,55 \cdot 10^{-5} \text{Oe}^{-1}$  для нитей чистого Bi до значения  $0,05 \cdot 10^{-5} \text{Oe}^{-1}$  для нитей Bi-0,05at%Sn, т.е. практически на порядок. Период осцилляций от  $L_{2,3}$  – электронных эллипсоидов, составляет в чистом Bi  $\Delta_2=3,1 \cdot 10^{-5} \text{Oe}^{-1}$ .

Наиболее четко осцилляции видны у нитей состава Bi-0,02at%Sn, когда монотонная часть в магнитном поле  $> 30\text{kOe}$  на  $R(H)$  отсутствует (Рис. 1, кривая 3).

На вставке Рис. 1 показана зависимость квантового номера  $n$  осцилляций ШдГ от обратного поля  $1/H$  для вышеприведенных кривых. С возрастанием степени легирования Bi акцепторной примесью Sn, т.е. с понижением уровня Ферми, сечение поверхности Ферми T-дырок, пропорциональное частоте осцилляций

$$f = \Delta_T^{-1} = \frac{\hbar c}{S_m}, \quad (S_m - \text{экстремальное сечение ПФ в}$$

плоскости перпендикулярной магнитному полю) увеличивается и область существования ШдГ осцилляций смещается в сильные магнитные поля.

В нитях с составом легирующей примеси олова 0.02-0,025at%Sn осцилляции от L- электронов не наблюдаются, а в нитях с составом  $\text{Bi} > 0,025\text{at}\% \text{Sn}$  появляются легкие дырки в L регистрируемые с помощью осцилляции ШдГ в слабых магнитных полях, период осцилляций которых составил  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{Oe}^{-1}$  для нитей Bi-0,05at%Sn.

На рисунке 2 приведены полевые зависимости продольного магнетосопротивления  $R(H)$  при различных температурах нити состава Bi-0,02at.%Sn,  $d=400 \text{nm}$ .

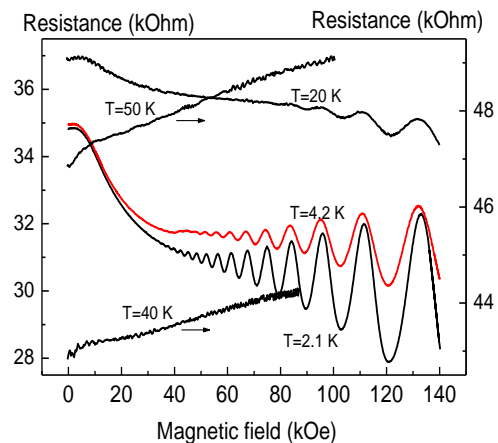


Рис. 2. Полевые зависимости продольного магнето-сопротивления  $R(H)$  ( $H \parallel I$ ) и ШдГ осцилляции у нитей Bi-0,02at%Sn,  $d=400 \text{nm}$ , при различных температурах.

Большое количество экстремумов и возможность наблюдать ШдГ осцилляции на  $R(H)$  как в продольной, так и в поперечной конфигурации при 2,1 K и 4,2 K позволили рассчитать периоды ШдГ осцилляции  $\Delta(1/H)$  и циклотронные массы, а также температуру Дингла с хорошей точностью ( $\pm 5\%$ ). При  $H \parallel I$ , циклотронная масса определяемая из зависимости амплитуды ШдГ осцилляции от температуры (Рис. 2, кривые 1, 2) составляла  $m_c^T = 0,43m_0$ , что хорошо согласуется с данными массивных образцов [3] с учетом того факта, что при  $H \parallel I$ , ось нити отклонена от биссекторной оси на угол  $\approx 20^\circ$  [6] и заключения работы [3] о росте циклотронных масс T-дырок с увеличением сечения, из-за непараболичности спектра T-дырок. Температура Дингла  $T_D$ , определяемая из зависимости амплитуды ШдГ осцилляций от магнитного поля составляли  $T_D=2 \text{K}$  что указывает на исключительно высокое структурное совершенство исследуемых нитей

данного состава. На это указывает и факт наблюдения ШДГ осцилляций на R(H) при температурах до 20 К (Рис. 2, кривая 3).

В работе [3] было показано, что анизотропия поверхности Ферми Т-дырок не меняется вплоть до энергий  $\varepsilon_F^T = 100\text{мэВ}$  и представляет собой эллипсоид вращения. Это позволило нам рассчитать энергию Ферми дырок  $E_F^T$  в Т в двузонном приближении согласно известным формулам [3] с точностью ( $\pm 5\%$ ):

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

$$E_{нар} = \frac{S_T}{2\pi m_c^T} = \frac{eh}{2\pi c} * \frac{\Delta_T^{-1}}{m_c^T} \quad (2)$$

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

Установлено, что  $E_F^T$  для нитей Bi-0,02at%Sn составляет  $E_F^T = (45 \pm 3\text{мэВ})$ , т.е.  $E_F^T$  находится в области запрещенных энергий в точке L.

Полевые зависимости продольного магнетосопротивления R(H) ( $H\parallel I$ ) при 4,2К имеют особенности в виде размерного максимума в слабых магнитных полях и наличия отрицательного магнетосопротивления в сильных магнитных полях, связанные с проявлением классического гальваномагнитного размерного эффекта (ГМРЭ) Макдональда-Чамберса [7, 8], характерного для нитей чистого Bi [5, 6, 9]. Было установлено, что абсолютное значение магнетосопротивления в максимуме и поле  $H_{\max}$  проявляют не только толщинную, но и концентрационную зависимость. При смещении  $E_F^T$  по шкале энергий вниз до значения 36- 38 мэВ, величина максимума на магнетосопротивлении R(H) уменьшается. При дальнейшем легировании, максимум на продольном магнетосопротивлении исчезает.

Т. о. особенностью полевых зависимостей продольного магнетосопротивления R(H) нитей состава Bi-0,02at%Sn и Bi-0,0025at%Sn является отсутствие размерного максимума на продольном магнетосопротивлении R(H) (Рис. 1, 2), когда уровень Ферми  $E_F^T$  дырок в Т попадает в область запрещенных энергий в точке L зоны Бриллюэна и проводимость осуществляется только Т-дырками.

Как видно из рисунка, с увеличением степени легирования, область отрицательного магнетосопротивления R(H) в сильном магнитном поле уменьшается, т. е. проявление гальвано-магнитного размерного эффекта ослабевает из-за уменьшения длины свободного пробега носителей, вследствие примесного рассеяния. Аналогичный эффект – исчезновение

отрицательного магнетосопротивления наблюдается и при повышении температуры выше 40 К (Рис. 2, кривые 4, 5), из-за уменьшения длины свободного пробега носителей вследствие рассеяния носителей на фононах.

На рисунках 3, 4 приведены температурные зависимости сопротивления R(T) и термоэдс  $\alpha(T)$  нитей Bi-0,01at%Sn, различных диаметров, а на Рис. 5 температурные зависимости R(T) и  $\alpha(T)$  нитей Bi с различной степенью легирования, в интервале температур 4,2-300 К.

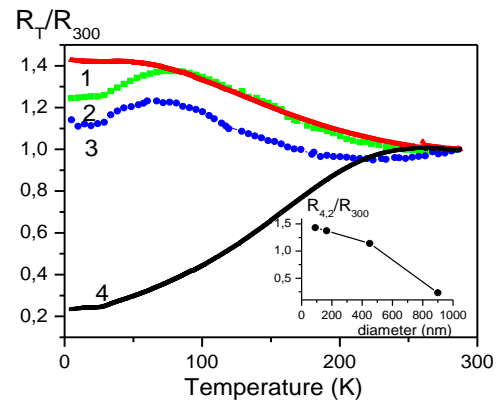


Рис. 3. Температурные зависимости приведенного сопротивления  $R_T/R_{300}$  нитей Bi-0,01at%Sn различных диаметров: 1. d= 90 нм; 2. d= 130 нм; 3. d= 450 нм; 3. d= 900 нм. На вставке: зависимость приведенного сопротивления  $R_{4,2}/R_{300}(d)$  от диаметра нитей d.

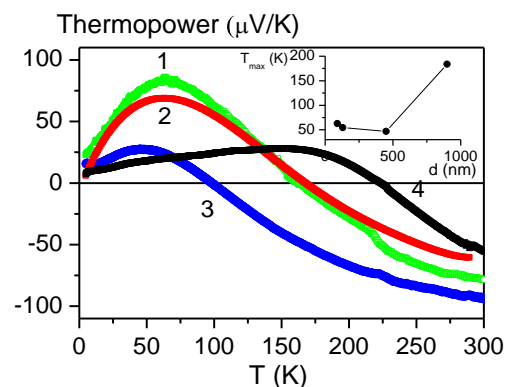


Рис. 4. Температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  нитей Bi-0,01at%Sn различных диаметров: 1. d= 90нм; 2. d= 130нм; 3. d= 450 нм; 4. d= 900 нм. На вставке: толщинные зависимости величины максимума термоэдс  $H_{\max}$ .

В слабо легированных Sn нитях, состав которых близок к чистому висмуту, зависимости R(T) и  $\alpha(T)$  проявляют размерные особенности характерные для нитей чистого висмута. На температурной зависимости R(T) имеется аномальный максимум величина и положение, которого зависит от диаметра нитей – d. С уменьшением диаметра нити, максимум на R(T) смещается в область более низких температур и возрастает по абсолютной величине (Рис. 3). При температуре 4,2 К проявляются четкие толщинные зависимости R(d) и  $\alpha(d)$  (вставки на Рис. 3, 4) и переход полуметалл- полупроводник за счет квантового размерного эффекта при диаметрах нитей  $d < 450$  нм. С возрастанием концентрации олова размерный эффект в

сопротивлению проявляется слабее и в нитях с содержанием Sn > Bi-0,05%Sn зависимости  $R(T)$  слабо зависят от диаметра нитей  $d$  до минимальных исследуемых диаметров (150 нм), т.е. классический размерный эффект ослабевает, что связано с существенным уменьшением длины свободного пробега носителей вследствие рассеяния на примесях.

Температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  нитей Bi легированного оловом, также проявляют размерную зависимость в виде аномального максимума положительной полярности на  $\alpha(T)$ , положение которого, как и смена знака с уменьшением диаметра сдвигается по шкале температур в область более высоких температур, а величина максимума возрастает. Смене знака термоэдс способствует также увеличение концентрации  $T$ - дырок и уменьшение концентрации  $L$  электронов при легировании.

Положительное значение термоэдс в области максимума на  $\alpha(T)$  существенно уменьшается по абсолютной величине и не превышает 20- 30  $\mu\text{V/K}$  для составов 0,05at%Sn и 0,07at%Sn.

Таким образом, характер зависимостей  $\alpha(T)$  сильно легированных оловом нитей, аналогичен зависимостям  $\alpha(T)$  для массивных образцов [2]. На термоэдс, наблюдается четкий сдвиг положительного максимума в область более высоких температур с одновременным уменьшением его абсолютной величины с возрастанием легирования Sn.

Комплексное исследование  $R(T)$  и  $\alpha(T)$  нитей вышеперечисленных составов различных диаметров позволило рассчитать параметр мощности  $P.f. = \alpha^2\sigma$ , (где  $\alpha$  – термоэдс,  $\sigma$  – удельная проводимость) и его зависимость от концентрации Sn и диаметра  $d$  нитей. На рисунках 5, 6 приведены зависимости сопротивления  $R(T)$  и термоэдс  $\alpha(T)$  нитей легированного Sn, различных концентраций в интервале температур 4,2- 300 К. Используя экспериментальные данные, приведенные на рисунках 5, 6 был рассчитан фактор мощности и его зависимость от температуры нитей Bi, легированных оловом.

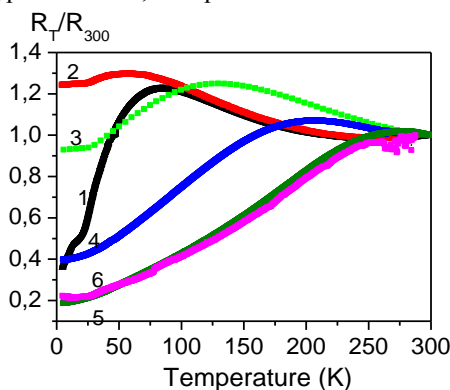


Рис. 5. Температурные зависимости приведенного сопротивления  $R_T/R_{300}(T)$  нитей висмута легированного Sn. 1- Bi,  $d=230$  нм; 2. Bi-0,01at%Sn,  $d=300$  нм; 3. Bi-0,02at%Sn,  $d=250$  нм; 4. Bi-0,025at%Sn,  $d=400$  нм; 5. Bi-0,05at%Sn,  $d=320$  нм; 6. Bi-0,07at%Sn,  $d=350$  нм.

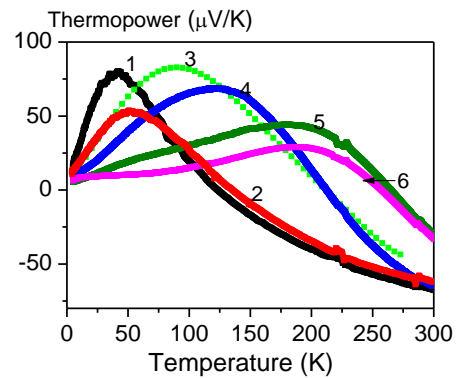


Рис. 6. Температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  нитей висмута легированного Sn. 1- Bi,  $d=230$  нм; 2. Bi-0,01at%Sn,  $d=300$  нм; 3. Bi-0,02at%Sn,  $d=250$  нм; 4. Bi-0,025at%Sn,  $d=400$  нм; 5. Bi-0,05at%Sn,  $d=320$  нм; 6. Bi-0,07at%Sn,  $d=350$  нм.

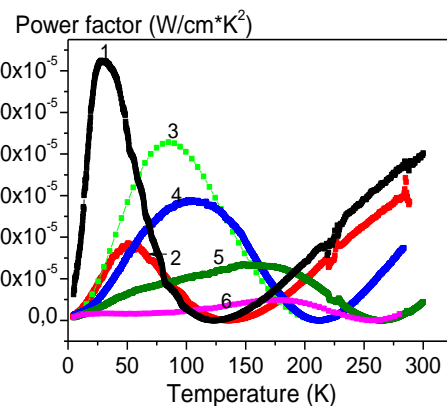


Рис. 7. Температурные зависимости P.f. нитей висмута легированного Sn. 1- Bi,  $d=230$  нм; 2. Bi-0,01at%Sn,  $d=300$  нм; 3. Bi-0,02at%Sn,  $d=250$  нм; 4. Bi-0,025at%Sn,  $d=400$  нм; 5. Bi-0,05at%Sn,  $d=320$  нм; 6. Bi-0,07at%Sn,  $d=350$  нм.

Температурные зависимости фактора мощности  $P.f. = \alpha^2\sigma(T)$ , где  $\alpha$  – термоэдс, а  $\sigma$  – удельная проводимость для нитей Bi с различной степенью легирования Sn представлены на рисунке 7. В этой области температур наибольшая величина P.f. получена для чистого Bi в области 25- 40 К и для нитей состава Bi-0,02at%Sn в области 90- 100 К (Рис. 7, кривая 3).

Было установлено, что в области 100 К наибольшее значение P.f. составляет  $4 \cdot 10^{-5}$  Вт/см $\cdot$ К $^2$  у нити Bi-0,02at%Sn с  $d=250$  нм. Отсутствие нитей состава Bi-0,02at%Sn с  $d < 100$  нм ограничивают на данном этапе возможности увеличения P.f. (с положительным значением  $\alpha$ ) в области температур 100– 150 К. Как известно, максимальные значения P.f. в области низких температур имеют место для массивных образцов сплавов Bi – 12at%Sb [11] и составляет  $\approx 9 \cdot 10^{-5}$  Вт/см $\cdot$ К $^2$ , т.е. в 2 раза больше, чем в нитях, легированных Sn [10, 11]. При этом, термоэдс  $\alpha$  имеет отрицательное значение, что позволяет использовать их в качестве n-ветвей в термоэлектрических преобразователях энергии. Получение p- ветвей в этой области температур является проблематичной задачей. В

качестве р-ветвей можно использовать исследуемые нами нити состава Bi-0,02at%Sn, Bi-0,025at%Sn с диаметрами меньше 200- 300 нм. Кроме того, изучение теплопроводности как в нитях, так и в массивных образцах является сложной задачей. Однако, предварительные оценки [11] указывают на значительное уменьшение теплопроводности в размерно- ограниченных структурах, приводящее к возрастанию термоэлектрической эффективности, что открывает перспективы использования исследуемых нитей в термоэлектрических преобразователях энергии.

#### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the international grant STCU #5986.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] J.M. Noothoven van Goor. Donors and acceptors in bismuth. Philips Res. Repts. Suppl. vol. 4, pp. 91-93, 1971.
- [2] J. Vohs, J. Heremans, J. -P. Michenaud and J. -P. Issi. The low-temperature thermoelectric properties of tin-doped bismuth. J. Phys. F: Met. Phys., vol. 9, n. 12, pp. 2387-2398, 1979.
- [3] Н.Б. Брандт, Р. Мюллер, Я.Г. Пономарев. Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа. ЖЭТФ, 71, вып. 6(12), с. 2268-2277, 1976.
- [4] A. J. Levin, M. R. Black, and M. S. Dresselhaus. Indirect L to T point optical transition in bismuth nanowires. Phys. Rev. B 79, pp. 165117, 2009.
- [5] 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, 45 (6), 1977)].
- [6] A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko. Diameter dependent thermopower of bismuth nanowires. Phys. Rev. B vol. 77, pp. 035422, 2008.
- [7] R.G. Chambers. The conductivity of thin wires in a magnetic field. Proc. Roy. Soc. vol. 202 A, pp.378-394, 1950.
- [8] D.K. Mac – Donald, K. Sarginson. Size effect variation of the electrical conductivity of metals. Proc. Roy. Soc., vol.203 A, pp. 223 – 240, 1950.
- [9] Zhibo Zhang, Xiangzhong Sun, M. S. Dresselhaus, Jackie Y. Ying, and J. Heremans. Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. Phys. Rev. B 61, pp. 4850-4861, 2000.
- [10] P. Jandl, U. Birkholz. Thermogalvanomagnetic properties of Sn-doped Bi<sub>95</sub>Sb<sub>5</sub> and its application for solid state cooling. J. Appl. Phys. vol. 76 (11), pp. 7351, 1994.
- [11] 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) р- типа при низких температурах. ФТТ, т. 24, вып. 6, с. 1881-1884, 1982.
- [12] A.L. Moore, M.T. Pettes, F. Zhou, L. Shi. Thermal conductivity suppression in bismuth nanowires. J. Appl. Phys. vol. 106, pp. 034310-034210-7, 2009.