

Термоэлектрические эффекты в тонких нитях $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

***Павел БОДЮЛ, *Иван ПОПОВ, *Евгений МОЛОШНИК, **Николай ДРАГУЦАН,
**Роман ГРИЦКО, **Сергей КОТЫРШЕВ

*Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий Академии Наук Молдовы

**Технический Университет Молдовы

pavelbodiul@mail.ru

Абстракт — В данной работе изучалось комбинированное воздействие продольного магнитного поля и упругого растяжения на термоэлектрические свойства тонких нитей $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$, полученных по методу Улитовского, и легированных донорными и акцепторными примесями. Измерения были проведены в температурной области 4,2 – 300 К, в магнитных полях до 14 Т. Максимальная величина относительного удлинения при упругом растяжении составила 1,3 % при $T=4,2 - 200$ К. Диаметр образцов варьировал от 200 нм до 5 мкм и контролировался на SEM микроскопе.

Было установлено, что при температуре 120 К, в магнитном поле до 0,4 Т наблюдается рост термоэдс на 14 – 20 %. С помощью упругой деформации удалось подавить резкий рост сопротивления в области магнитных полей 0,4 Т, характерный для массивных образцов висмута и нитей в недеформированном состоянии. Это привело к значительному повышению Power factor в области температур превышающих 120 К.

Ключевые слова — $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, магнитное поле, термоэлектрические эффекты, тонкие нити, упругое растяжение.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, образующие непрерывный ряд твёрдых растворов, являются перспективными термоэлектрическими материалами при температуре ниже 200 К [1]. Плавное увеличение концентрации сурьмы ведёт к перестройке зонного спектра висмута, сопровождающейся переходом полуметалл – полупроводник и обратно.

Потолок валентной Т зоны, образующий в чистом висмуте перекрытие около 40 мэВ, так же начинает быстро смещаться вниз по шкале энергии с ростом концентрации сурьмы (x). При концентрации около 6,5 ат.% перекрытие между дном зоны проводимости в L и потолком валентной Т зоны исчезает, и состав переходит в полупроводниковое состояние [2]. В дальнейшем при достижении значения $x \sim 0,09$ потолок валентной зоны в Т спускается ниже потолка валентной зоны в L. Величина энергетической щели в дальнейшем определяется расхождением L_a и L_s термов. Она постепенно увеличивается, достигая своего наибольшего значения около 25 мэВ при $x = 0,12 \div 0,15$ [3]. С дальнейшим увеличением концентрации сурьмы энергетическая щель уменьшается вследствие быстрого повышения потолка валентной зоны H, и полностью исчезает при концентрации сурьмы примерно 22 ат.% [2]. Известно, что сплавы висмут – сурьма с наибольшей шириной запрещённой зоны имеют максимальную термоэлектрическую эффективность при низких температурах. Это имеет место при концентрациях 12 – 15 ат% сурьмы.

Такая контролируемая зонная структура позволяет успешно решать задачу получения материала с

заданными свойствами. В частности зонная структура оказывает большое влияние на поведение кинетических коэффициентов таких как термоэдс и сопротивление в полупроводниковой области составов сплавов висмут – сурьма.

Перераспределение носителей между подзонами из L в T или Σ в образцах висмут – сурьма p – типа, легированных оловом обуславливает, например, смену знака термоэдс на отрицательный в области собственной проводимости [4]. Причиной является более высокая подвижность электронов в сравнении с дырками T или Σ зон.

В теоретической работе Дрессельхауз [5] предсказывался значительный рост ZT для нитевидных образцов висмут – сурьма при $d \sim 10$ нм и ниже, при температуре вблизи 77 К. В этом плане определяющим фактором является наличие экстремумов валентной подзоны, для трёх L точек, T точки и шести точек $\Sigma(H)$ зоны Бриллюэна. Повышение ZT наблюдается вблизи соединения краёв 10 дырочных эллипсоидов вдоль границы между двумя непрямыми зонами полупроводниковой фазы. Это ведёт к росту плотности состояний вблизи уровня Ферми при размерном квантовании в валентной зоне в нанонитях p – типа, что приводит к росту ZT. Другой фактор оказывающий влияние на увеличение ZT данного материала - это величина подвижности основных носителей. ZT образцов p – типа висмут – сурьма, где основными носителями являются L – электроны выше, чем у образцов p – типа, где различные носители осуществляют вклад в явления переноса. Таким образом вклад L –эллипсоидов в увеличение ZT наиболее важен.

I. ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие нити Bi и сплавов Bi-Sb с различной концентрацией сурьмы были получены литьём из жидкой фазы по методу Улитовского [6]. Приёмного устройства позволила получать нити, диаметром начиная от 0,2 мкм и выше. Диаметр образцов контролировался на SEM микроскопе. Ориентация образцов была одинакова во всех случаях. Бисекторная ось C_1 была наклонена к оси нити под углом примерно 20° . Монокристалличность образцов и их ориентация подтверждались угловых диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления, а также с помощью осцилляций Шубникова де Гааза в легированных образцах.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучались температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс в интервале температур 4,2 – 300 К в нитях Bi – 12 ат.%Sb p и n – типов, легированных оловом.

Температурные зависимости относительного сопротивления R_T/R_{300} для сплавов висмут – сурьма, легированных оловом представлены на рис. 1. Для всех образцов, всех диаметров наблюдается полупроводниковый ход температурной зависимости $R(T)$ в температурном интервале 300 – 70 К. В области примесной проводимости характер кривых $R(T)$ качественно меняется. При температурах ниже 80 К можно наблюдать наличие максимума как и в массивных образцах висмут – сурьма соответствующего состава. Дополнительный рост сопротивления при увеличении температуры до 40 – 50К в массивных образцах p – типа, легированных оловом в [7] связан с тем, что основные носители, претерпевают межзонное рассеяние из – L зоны в T или Σ зону. Такое перераспределение носителей обусловлено тепловым размытием уровня Ферми, который расположен вблизи T и Σ зон. Эффективная масса дырок в T – зоне выше, чем в L – зоне более чем на порядок, и на два порядка в Σ - зоне [7], что приводит к росту сопротивления. Дальнейшее поведение сопротивления с ростом температуры до 300К обусловлено переходом к области собственной проводимости.

В тонких нитях малого диаметра, сравнимого с длиной свободного пробега носителей заряда поверхность выступает как дополнительный фактор эффективного рассеяния. Это приводит к уменьшению подвижности и ведёт к увеличению сопротивления. Наиболее ярко фактор поверхностного рассеяния проявляется в нитях с минимальным диаметром в области низких температур, где длина свободного пробега максимальна. Это можно наблюдать на примере максимума сопротивления в температурном интервале до 70 К, который наблюдается на образцах свыше 1 мкм (рис. 1). При $d \leq 1$ мкм максимум на кривой $R(T)$ уменьшается и при $d=0.4$ мкм полностью исчезает. В интервале температур 90–300 К наблюдается проявление размерного эффекта: рост сопротивления с уменьшением диаметра (рис. 1 см вставку).

сопротивления от диаметра в области примесной проводимости может быть связано с незначительным различием по составу, например легирующего компонента или концентрации сурьмы. Вместе с тем как показано в теоретической работе [8] подвижность носителей в размерно – ограниченных полупроводниковых нитях в области: 4,2 – 100 К не зависит от температуры.

Для массивных образцов $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ легированных теллуром 0,001 ат% ($\Delta T \parallel C_1$) характерен металлический ход зависимости сопротивления от температуры [4].

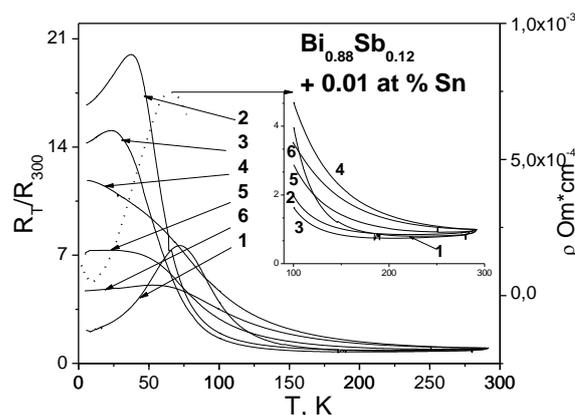


Рис. 1 Температурные зависимости сопротивления R_T/R_{300} тонких нитей $Bi_{0,88}Sb_{0,12} + 0.01 \text{ ат. \% Sn}$. 1) $d=6.5$ мкм; 2) $d=1.7$ мкм; 3) $d=2.4$ мкм; 4) $d=0.4$ мкм; 5) $d=1$ мкм; 6) $d=0.6$ мкм. Пунктирной линией показан массив $Bi_{0,875}Sb_{0,125} + 0.002 \text{ ат. \% Sn}$.

Было установлено, что в области температур от 1 до 10 К основные носители электроны испытывают преобладающее рассеяние на ионизированных примесях [4]. В интервале $10 < T < 100$ рост сопротивления с ростом температуры обуславливается рассеянием электронов на акустических фоновых. В этом случае также можно наблюдать появление максимума на кривой, как и в образцах p – типа проводимости. Но в тоже время поведение $R(T)$ в тонких нитях легированных теллуром отличается от поведения $R(T)$ массивных образцов соответствующего состава. Следует учесть влияние диаметра исследуемых образцов. Величина максимума, вблизи 70 К, увеличивается с увеличением диаметра, а общий ход температурной зависимости становится всё более “полупроводниковым”. Особенно ярко это выражается на образцах значительно меньше одного микрона. Это предполагает значительный вклад поверхностного рассеяния, как и в случае с образцами p – типа проводимости. В результате с понижением температуры поверхность образца выступает, как всё более эффективный фактор рассеяния, меняя ход температурной зависимости сопротивления на полупроводниковый. При дальнейшем уменьшении температуры в связи с уменьшением вклада рассеяния на акустических фоновых, и увеличением коэффициент зеркальности отражения, ход температурной зависимости меняется, образуя максимум вблизи 75 К.

Главная особенность термоэдс нитей (рис. 2) состава, легированного оловом, имеющего p – тип

проводимости заключается в смене знака в области температур от 30 до 70 К. С увеличением температуры перед сменой знака каждая кривая проходит через экстремум. Ещё один экстремум, при более высоких температурах: 60 – 100 К, наблюдается в отрицательной области термоэдс. Для образцов диаметром 1 мкм и меньше в низкотемпературной части кривой 4,2 – 70 К экстремум не наблюдается. В большинстве случаев уже при 4,2 К термоэдс принимает отрицательные значения.

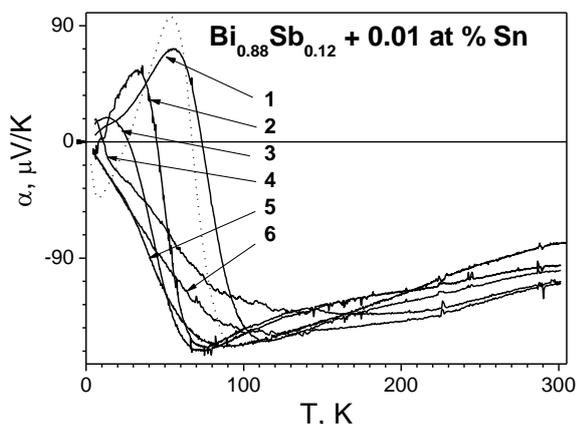


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс α тонких нитей $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12} + 0.01 \text{ at \% Sn}$. 1) $d = 6.5$ мкм; 2) $d = 1.7$ мкм; 3) $d = 2.4$ мкм; 4) $d = 0.4$ мкм; 5) $d = 1$ мкм; 6) $d = 0.6$ мкм. Пунктирной линией показан массив $\text{Bi}_{0.875}\text{Sb}_{0.125} + 0.002 \text{ at \% Sn}$.

С ростом температуры происходит монотонное уменьшение α . Величина термоэдс в области собственной проводимости, для образцов всех диаметров, при увеличении температуры возрастает в отрицательной области. При дальнейшем увеличении температуры, образуя экстремум, термоэдс всех образцов выходит на насыщение и изменяется далее на интервале 100 – 300 К незначительно. Кривая соответствующая образцу $d = 0.4$ мкм при этом экстремума не образует.

Описанный выше ход температурных зависимостей термоэдс и сопротивления в массивных кристаллах сплавов $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ p – типа (многозонных сплавов) объясняется в [6] близостью расположения L, T или $\Sigma(H)$ экстремумов и перераспределением лёгких дырок из L в T или Σ зону, где их эффективная масса значительно возрастает. Необходимо отметить, что в области примесной проводимости поведение кинетических коэффициентов определяется как лёгкими L дырками, так и тяжёлыми из T и Σ зоны. Однако, по причине малой подвижности, вклад тяжёлых дырок из T или Σ зоны в термоэдс и проводимость невелик. При температуре $T \leq 30$ К, в явлениях переноса участвуют в основном L – дырки, имеющие малую эффективную массу. По достижении определённой температуры вследствие теплового размытия уровня Ферми, расположенного вблизи T и Σ зон, и соответственно, рассеяния в них носителей из L

зоны, роль L – дырок в поведении термоэдс и сопротивления уменьшается.

На основе полученных температурных зависимостей термоэдс и сопротивления данных образцов были рассчитаны и построены температурные зависимости power factor ($\alpha^2\sigma$). Для образцов всех составов характерно наличие широкого максимума в интервале температур 80 – 250 К. Кроме того, наибольшие значения $\alpha^2\sigma$ соответствуют образцам большего диаметра. Максимальное полученное значение Power factor составило $1,2 \cdot 10^{-4}$ Вт/см²*К² для образца $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12} + 0,01 \text{ at \% Sn}$ $d = 2.4$ мкм (140К). Учитывая, что величина теплопроводности в интервале температур 40 – 300К слабо меняется [8] и составляет, для образцов p – типа и n – типа $5 \cdot 10^{-2}$ Вт/см*К² были рассчитаны значения термоэлектрической эффективности. В обоих случаях они составили около $2,4 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. У массивных образцов, этих составов наибольшие значения получены при 100 К, примерно $2,5 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Таким образом, результаты, полученные на тонких нитях находятся в близком согласии с результатами, полученными на массивных кристаллах [8].

III. ВЫВОДЫ

Были получены тонкие монокристаллические нити высокого структурного совершенства $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ p – типа, диаметром 0,4 – 7 мкм методом литья из жидкой фазы в стеклянной оболочке.

Важной особенностью нитей $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12} + 0,01 \text{ at \% Sn}$ является то, что величина Power factor $= 1,2 \cdot 10^{-4}$ Вт/см²*К², имеет место в широкой области температур от 125 К до 225 К, что важно для практического применения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа была выполнена при поддержке Ukrainian project no. 10.820.05.08.UF 5F.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] G. E. Smith, R. Wolhe. J. Appl. Phys., 33, 941, 1962.
- [2] Golin S. Phys. Rev. v. 176. N3. 1968. p 830 – 832.
- [3] Sain A. L. Phys. Rev. 1959.114. p 1518-1539.
- [4] Редько Н. А., Белицкий В. И., Косарев В. В., Родионов Н. А., Польшин Н. А.// ФТТ, 1986, 23, 12, с. 3746-3748.
- [5] Oded Rabin, Yu – Ming Lin and Mildred S. Dresselhaus. Appl. Phys. Lett., v. 79, №1, 2001. p 81.
- [6] Брандт Н.Б., Гицу Д.В., Йойшер А. М., Котрубенко Б.П., Николаева А.А., Получение тонких монокристаллических нитей Bi в стеклянной изоляции. ПТЭ 1976 v3 с 256-259.
- [7] Грязнов О. С., Иванов Г. А., Мойжес Б. Я., Наумов В. Н., Немчинский В. А., Родионов Н. А., Редько Н. А.//ФТТ, 1982, т. 24, №8, с. 2335 – 2343.
- [8] Родионов Н. А., Редько Н. А., Иванов Г. А. //ЖЭТФ, 1979, т. 21, №9, с. 2556-2562.