

# Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ вблизи бесщелевого состояния

Николаева А., Конопко Л., Попов И., Молошник Е., Расстегаев Г.  
Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий им. Д. Гицу  
Молдова, Кишинёв  
A.Nikolaeva@nano.asm.md

**Абстракт**— В работе исследованы гальваномагнитные и термомагнитные свойства нитей  $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$  с диаметрами 3,5 мкм и 0,5 мкм в продольном и поперечном магнитных полях при различных температурах.

Монокристаллические нити в стеклянной изоляции получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского.

Обнаружен эффект отрицательного магнитосопротивления в продольном магнитном поле, что является проявлением гальваномагнитного размерного эффекта.

Установлен «гигантский рост» поперечного магнитосопротивления до 20000% при  $T=100$  К, что является следствием роста подвижностей носителей заряда в бесщелевом состоянии.

Экспериментально исследованы температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и термоэдс  $\alpha$  монокристаллических нитей  $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$  с различающимися на порядок диаметрами 4,5 мкм и 0,5 мкм, в интервале температур 4,2 - 300 К.

Рассчитывался температурный ход фактора мощности  $\alpha^2\sigma(T)$  для нитей различных толщин как при  $H=0$ , так и в перпендикулярном магнитном поле в различных кристаллографических направлениях. Оказалось, что слабое магнитное поле  $H \perp I$  приводит к росту фактора мощности в 1,5 раза в области температур  $>250$ - 200 К.

**Ключевые слова**— Тонкие нити, магнитное поле, термоэлектрическая эффективность, бесщелевое состояние.

## I. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы висмут – сурьма, образуют непрерывный ряд твердых растворов, являются лучшим термоэлектрическим материалом при низких температурах [1-3].

Перестройка зонной структуры у сплавов с ростом  $x$  в диапазоне  $0 < x < 0.22$  изучена в настоящее время достаточно подробно [4-6]. Плавное увеличение концентрации сурьмы, начиная от чистого висмута, приводит к переходу полуметалл – полупроводник при концентрации Sb  $\sim 7\%$ . В области концентраций 7 – 22% Sb в сплаве  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  реализуется полупроводниковое состояние. Максимальное значение ширины запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) составляет около 25 мэВ, и соответствует составу  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  [4-6]. Под воздействием внешних факторов, таких как магнитное поле, упругие

деформации и др. существует возможность оптимизации свойств материалов, посредством изменения параметров зонного спектра. В теоретических исследованиях [5] предсказывался значительный рост термоэлектрической эффективности в нитях сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  за счет квантового размерного эффекта вблизи азотных температур [5].

Особый интерес представляют исследования составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  вблизи перехода полуметалл – полупроводник, т.е. в области бесщелевого состояния [6]. Большая подвижность носителей тока, вблизи реализующегося в этом случае бесщелевого состояния, позволяет достигнуть высокой термоэлектрической эффективности материала. Этому состоянию соответствуют образцы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  с содержанием сурьмы 5 – 7 ат.% [7].

Целью настоящей работы было изучение особенностей магнито – термоэлектрические свойства нитей  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  различных диаметров вблизи бесщелевого состояния.

## II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие нити  $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$  в стеклянной оболочке, были получены литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [8]. Методом X-Ray diffraction было установлено, что нити  $\text{Bi}$ -6 ат.%Sb с диаметрами от 0,2 мкм до 5 мкм представляли собой монокристаллы цилиндрической формы у которых бисекторная ось  $C1$  отклонена от оси нити на угол  $\sim 20^\circ$ . Ориентация образцов, а также их монокристалличность подтверждались с помощью угловых диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления (Рис. 1), которые аналогичны диаграммам вращения массивных монокристаллических образцов с ориентацией бисекторной оси вдоль геометрической оси образца при вращении магнитного поля в бинарно – тригональной плоскости (Рис. 1).

Как видно из рисунка 1 максимальное значение  $\Delta R/R$  при  $T = 300$  К имеет место при  $H \parallel C_2$  и составляет  $\sim 14\%$  и  $7\%$ , для нитей с  $d = 4.5$  мкм и  $d = 0,4$  мкм.

Уменьшение диаметра нитей в 2 раза приводит к уменьшению магнитосопротивления также в 2 раза при  $T = 295$  К.

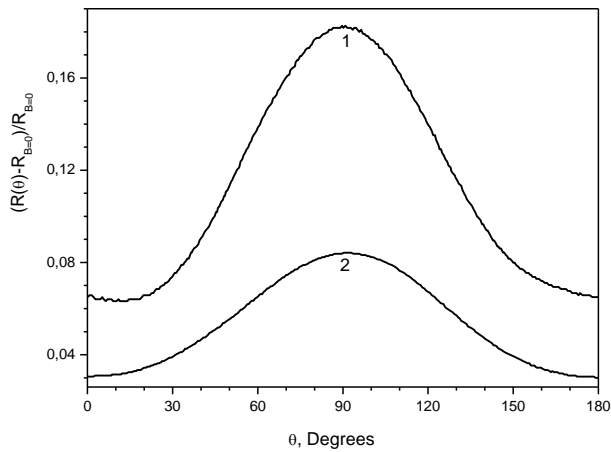


Рис. 1 Угловые диаграммы вращения приведенного магнитосопротивления в поперечном магнитном поле ( $H \perp H=0,4$  Т)  $T=295$  К образцов  $Bi_{0,94}Sb_{0,06}$  1 –  $d=4,5$  мкм, 2 –  $d=0,5$  мкм.

Измерения температурных зависимостей сопротивления  $R(T)$  и термоэдс  $\sigma(T)$  проводилось на установке, созданной на основе криоохладителя без магнитного поля и в перпендикулярном магнитном поле  $0,4$  Т при  $H \perp C_3$  ( $\theta=0$  на Рис. 1) и  $H \parallel C_2$  ( $\theta=90^\circ$ ).

Измерение полевых зависимостей сопротивления в продольном и поперечном магнитных полях проводились на сверхпроводящем соленоиде с  $H_{\text{макс.}} = 14$  Т (г. Вроцлав, Польша, MLHMFandLT).

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлены зависимости приведенного сопротивления  $\Delta R/R(H)$  тонких нитей  $Bi$ - бат.% $Sb$  ( $d=4,5$  мкм и  $d=0,5$  мкм) в продольном магнитном поле при различных температурах.

В области высоких температур  $T \approx 200$  К магнитосопротивление нитей возрастает стремясь к насыщению при  $H > 4 \div 5$  Т.

С понижением температуры на полевых зависимостях  $\Delta R/R$  возникает область отрицательного магнитосопротивления, которая наиболее ярко проявляется при  $4,2$  К. Уменьшение диаметра нитей  $d$  приводит к смещению максимума на продольном магнитосопротивлении в область более высоких температур. Эффект является следствием проявления гальваномагнитного размерного эффекта, аналогично впервые наблюдаемому в тонких нитях висмута [8].

В перпендикулярном магнитном поле ( $H \perp$ ) (Рис. 3) наблюдается аномалия, связанная с переходом в бесщелевое состояние: значительный рост магнитосопротивления  $R(H)$  (до  $20000\%$  при  $H=14$ Т) при температуре  $\sim 100$ К (Рис. 2).

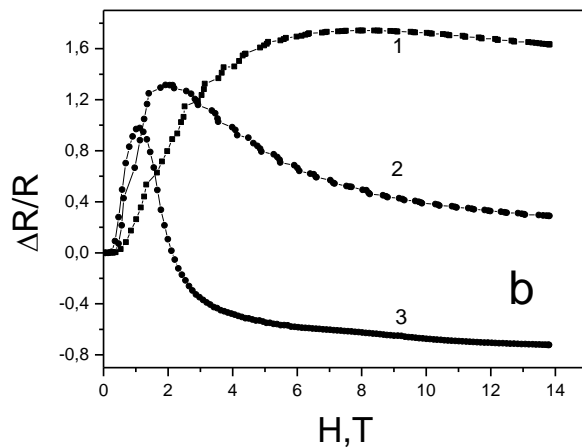
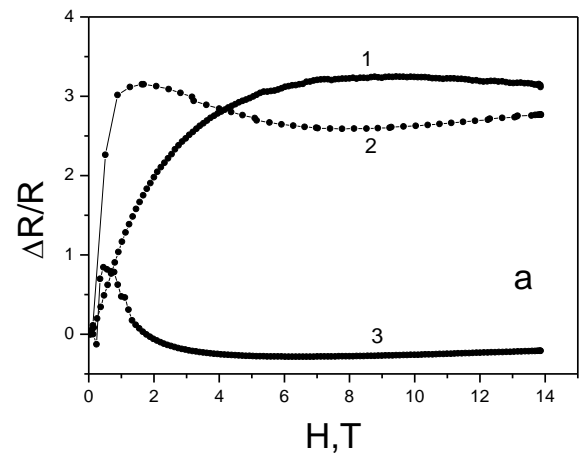


Рис.2 Зависимости сопротивления  $\Delta R/R(H)$  в продольном магнитном поле для нитей  $Bi$ - бат.% $Sb$  (a)  $d=4,5$  мкм и (b)  $d=0,5$  мкм, при различных температурах: 1 –  $200$  К; 2 –  $100$  К; 3 –  $4,2$  К.

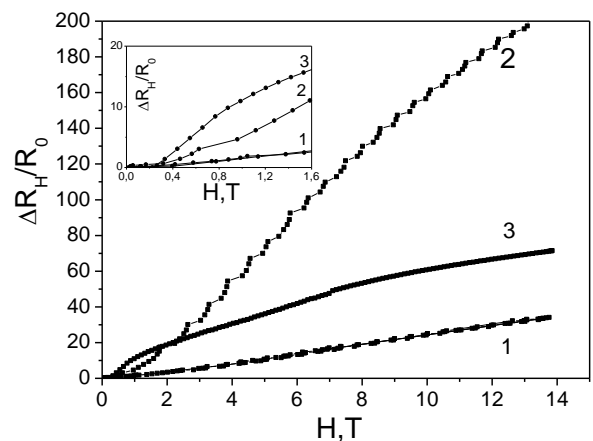


Рис. 3 Полевые зависимости приведенного поперечного магнитосопротивления  $\Delta R_H/R_0$  нитей  $Bi$ - бат.% $Sb$  ( $d=4,5$  мкм) при различных температурах: 1 –  $200$  К; 2 –  $100$  К; 3 –  $4,2$  К.

Обращает на себя внимание тот факт, что в области слабых магнитных полей максимальный рост сопротивления наблюдается при самой низкой температуре  $4,2$  К (Рис. 3, вставка), как для чистого

висмута, так и для полупроводниковых сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  [8].

При возрастании магнитного поля  $> 1$  Т картина существенно изменится и аномально-максимальный рост магнитосопротивления до 20000% при  $H=14$  Т достигается при 100 К. Эффект трактуется с точки зрения перехода вещества в «бесцеловое состояние», в магнитном поле.

Зависимости сопротивления и термоэдс от температуры тонких нитей  $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.07}$  представлены на Рис. 4 без магнитного поля (кривые 1), а также в поперечном магнитном поле с различной ориентацией ( $H \parallel C_2$ ) и ( $H \parallel C_3$ ) кривые 2, 3 соответственно.

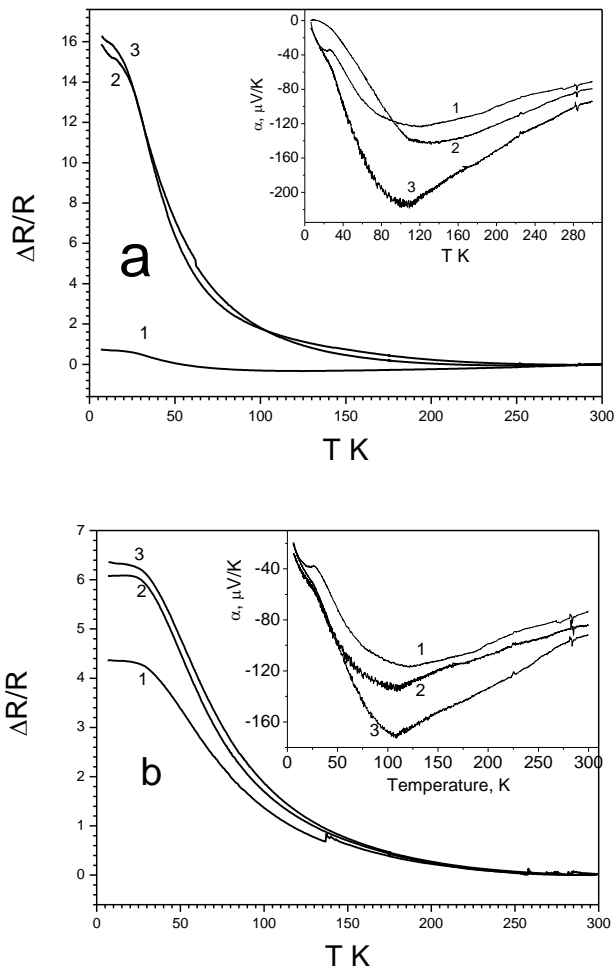


Рис. 4 Температурные зависимости приведенного сопротивления  $\Delta R/R(T)$  тонких нитей  $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$  в поперечном магнитном поле; а) 4,5 мкм, б) 0,5 мкм. Кривые: 1 –  $H=0$ ; 2 –  $H \parallel C_2$ ; 3 –  $H \parallel C_3$ ,  $H=0.4$  Т. На вставках температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  соответствующих образцов при тех же условиях.

При  $H=0$  максимальное увеличение сопротивления с уменьшением температуры от 300 – 4,2 К наблюдается у нитей с  $d=0.5$  мкм. Это обусловлено проявлением классического размерного эффекта в образцах малого диаметра. В обоих случаях наиболее значительный рост сопротивления  $R(T)$  в области низких температур наблюдаются в магнитном поле. При этом различие между

кривыми 2, 3  $R(T)$  ( $H \parallel C_3$ ) и ( $H \parallel C_2$ ) незначительно. При 4,2 К сопротивление в поперечном магнитном поле  $H \perp I$ ,  $\parallel C_3$  нити с  $d=4,5$  мкм и  $H=0,4$  Т возрастает на порядок, а для  $d=0,5$  мкм в 1,2 раза соответственно. При комнатных температурах и при той же ориентации магнитного поля, рост составил 18% и 6% для образцов диаметром 4,5 мкм, и 0,5 мкм соответственно.

Для температурных зависимостей термоэдс  $\alpha(T)$  (Рис. 4, вставки) в поперечном магнитном поле характерно увеличение значения  $\alpha$  по абсолютной величине в интервале температур 100 – 300 К. Наибольшее значения коэффициента термоэдс, наблюдалось у образца с диаметром 4,5 мкм при  $H \parallel C_2 = 0,4$  Т и составляло  $220 \mu\text{V/K}$  при  $T=100$  К (Рис. 4а, вставка).

По результатам измерений температурных зависимостей сопротивления и термоэдс, были рассчитаны и построены зависимости фактора мощности ( $\alpha^2\sigma$ ) от температуры (Рис. 5 а,б).

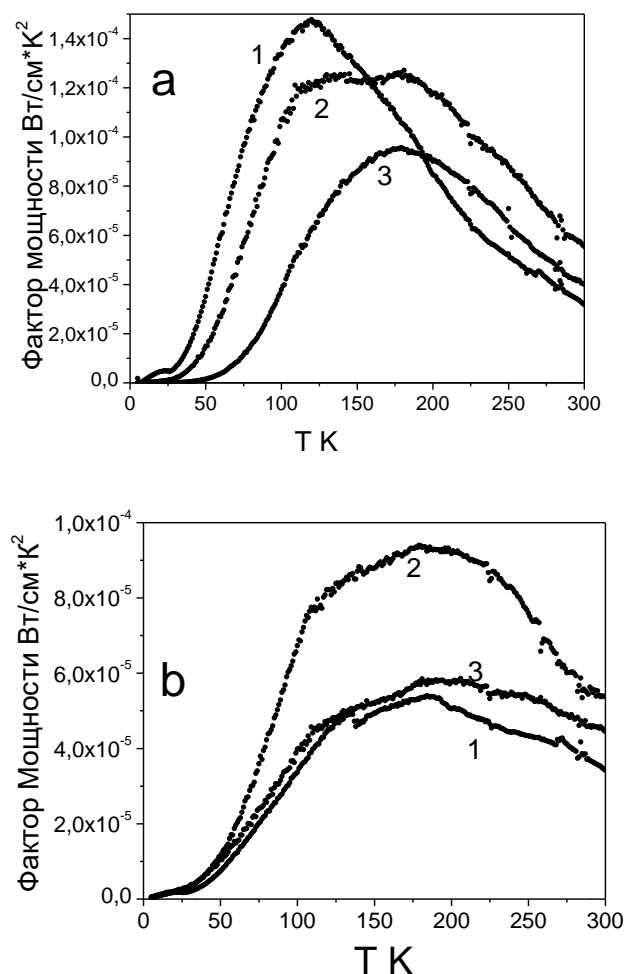


Рис. 5 Температурные зависимости фактора мощности тонких нитей  $\text{Bi}_{0.94}\text{Sb}_{0.06}$  в поперечном магнитном поле: а) 4,5 мкм, б) 0,5 мкм. Кривые: 1 –  $H=0$ ; 2 –  $H \parallel C_2$ ; 3 –  $H \parallel C_3$ ,  $H=0.4$  Т.

Поведение фактора мощности  $\alpha^2\sigma(T)$  в отсутствие магнитного поля (Рис.5 а,б кривые 1) типично для подобного рода зависимостей наблюдавшихся в

нитевидных образцах висмут – сурьма. Максимальное значение фактора мощности, в этом случае, соответствует образцу с наибольшим диаметром  $d=4.8$  мкм, вблизи  $T \approx 120$  К и равно  $1,4 \cdot 10^{-4}$  Вт/см $\cdot$ К $^2$ . Поперечное магнитное поле не приводит к росту фактора мощности для нитевидного образца большого диаметра (Рис. 5а, кривые 2, 3). Уменьшение величины  $\alpha^2\sigma$ , обусловлено в первую очередь тем, что сопротивление  $R$  нити с  $d=4.5$  мкм резко возрастает до 300% в перпендикулярном магнитном поле. Для образца диаметром 0,5 мкм в поперечное магнитное поле при  $H \parallel C_2$  наблюдается рост в 1,7 раза (Рис. 5б, кривая 2). В области высоких температур 250 – 300 К (Рис. 3) наблюдается увеличение значения  $\alpha^2\sigma$  в 1,9 – 1,7 раза при той же ориентации магнитного поля в сравнении с нулевым магнитным полем.

Образцы диаметром 0,5 мкм в поперечном магнитном поле  $H \parallel C_2$  показали результат ( $\alpha^2\sigma=9,4 \cdot 10^{-5}$  Вт/см $\cdot$ К $^2$ ) превосходящий величину фактора мощности нитей  $\text{Bi}_{12}\text{at.}\% \text{Sb}$  сурьмы ( $8 \cdot 10^{-4}$  Вт/см $\cdot$ К $^2$ ) того же диаметра без поля. В обоих случаях максимум кривой  $\alpha^2\sigma(T)$  располагался вблизи 200 К. Т.о. представленные результаты указывают на возможность использования тонких нитей  $\text{Bi}$ - $\text{at.}\% \text{Sb}$  в термоэлектрических преобразователях энергии [7].

#### IV. ВЫВОДЫ

Получены и исследованы монокристаллические нити  $\text{Bi}_{0,94}\text{Sb}_{0,07}$  в стеклянной оболочке диаметром от 0,45 мкм до 4,5 мкм.

Показано, что температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  и термоэдс  $\alpha(T)$  зависят от диаметра нитей  $d$ , что является проявлением размерного эффекта.

Аномальный рост магнитосопротивления в поперечном магнитном поле до 14 Т, указывает на рост подвижностей носителей заряда, что характерно для бесщелевого состояния.

Показано, что магнитотермоэлектрический фактор  $\alpha^2\sigma$  в поперечном магнитном поле при  $H \perp I$ ,  $H \parallel C_2$  достигает максимального значения в области 100 – 150 К и

превосходит значения фактора мощности. В сплавах  $\text{Bi} - 12\text{at.}\% \text{Sb}$  при  $H=0$ .

Поперечное магнитное поле позволяет получать большие значения фактора мощности для нитей  $\text{Bi}_{0,94}\text{Sb}_{0,06}$  в стеклянной оболочке с диаметрами  $d \sim 0.5$  мкм. При ориентации магнитного поля  $H \parallel C_2$ , величина термоэлектрической эффективности возросла в 1,7 раза в области 250 – 300 К.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа выполнена при поддержке Институционального проекта 15.817.02.09А.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л.Ф. Иоффе, “Полупроводниковые термоэлементы” М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 188с.
- [2] Terry M. Tritt, “Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications,” Annual Review of Materials Research, 2011, vol. 41, pp. 433–448.
- [3] Kamran Behnia, “Fundamentals of Thermoelectricity.” Oxford: University, 2015. 256p.
- [4] Г.А. Миронова, М.В. Судакова, Я.Г. Пономарев, “Исследование зонной структуры полупроводниковых сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ,” ЖЭТФ, том 78(5), 1980, с. 1830-1851.
- [5] Oded Rabin, Yu – Ming Lin and Mildred S. Dresselhaus, “Anomalously high thermoelectric figure of merit in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires by carrier pocket alignment.” Appl. Phys. Lett., 2001, vol. 79(1), pp. 81.
- [6] A.A. Abrikosov, S.D. Beneslavskii, “Some properties of gapless semiconductors of the second kind.” J. Low Temp. Phys., vol. 5(2), 1971 pp. 141-154.
- [7] P. Jandl and U. Birkholz “Thermogalvanomagnetic properties of Sn- doped  $\text{Bi}_9\text{Sb}_5$  and its application for solid state cooling” J. Appl. Phys., vol. 76(11), ), 1994, pp. 7351 – 7366.
- [8] A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, „Diameter dependent thermopower of bismuth nanowires,” Phys. Rev. B, vol. 77, 2008, p.035422.
- [9] N. B. Brand, D. V. Gitsu, A. A. Nikolaeva, and Ya. G. Ponomarev. Investigation of size effects in thin cylindrical bismuth single crystals in a magnetic field. JETP, 1977, vol.45(6), pp. 1226.