

Термоэлектрические свойства полуметаллических и полупроводниковых фольг и нитей $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

© А. Николаева^{1,2}, Л. Конопко^{1,2}, И. Гергишан¹, К. Рогацкий², П. Стачовик², А. Ежовски², В. Шепелевич³, В. Прокошин³, С. Гусакова³

¹ Институт электронной инженерии и нанотехнологии им. Д. Гицу, МД-2028 Кишинев, Молдова

² Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, 53-217 Вроцлав, Польша

³ Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Республика Беларусь

E-mail: A.Nikolaeva@nano.asm.md

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств — проводимости, термоэдс, теплопроводности — микротекстурированных фольг и монокристаллических нитей на базе полуметаллических и полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, в интервале температур 4.2–300 К. Установлено, что в нитях $\text{Bi}-17\text{at}\%\text{Sb}$ энергетическая щель ΔE возрастает с уменьшением диаметра нитей d , что является проявлением квантового размерного эффекта. В области низких температур ($T < 50\text{ K}$) в нитях с $d < 0.4\text{ мкм}$ проводимость возрастает вследствие существенного вклада высокопроводящих поверхностных состояний, характерных для топологических изоляторов. Впервые обнаружено, что теплопроводность полуметаллических фольг $\text{Bi}-3\text{at}\%\text{Sb}$ в области низких температур на 2 порядка, а в полупроводниковых $\text{Bi}-16\text{at}\%\text{Sb}$ на 1 порядок меньше, чем в массивных монокристаллах соответствующего состава, вследствие значительного рассеяния фононов на границах зерен и поверхности. Это привело к значительному возрастанию термоэлектрической эффективности и может быть использовано в миниатюрных термоэлектрических преобразователях энергии.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47559.17

1. Введение

Сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ являются группой лучших низкотемпературных термоэлектрических и магнитотермоэлектрических материалов, в частности для охладителей и милливольтовой электроники [1]. Имеется ограниченный набор материалов, имеющих необходимые термоэлектрические, механические и другие свойства, необходимые для практических приложений. В настоящее время повышение термоэлектрической эффективности (ТЭЭ) $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ связывается с новыми явлениями, такими как квантовый размерный эффект и недавно открытое новое состояние материи, известное как топологический изолятор (ТИ). В последнее время повышенный интерес к сплавам на базе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ вызван предсказанным повышением термоэлектрической эффективности за счет квантового размерного эффекта в размерно-ограниченных структурах [2], что стимулировало большое количество теоретических и экспериментальных работ [3–5] в этом направлении. Кроме того, сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в полупроводниковой области концентраций с инвертированным спектром [6] являются ТИ [7–9], в которых предсказывалось повышение ТЭЭ, когда химический потенциал расположен в области щели поверхностной зоны [10,11]. Таким образом, исследование термоэлектрических свойств в низкоразмерных системах сосредоточено на объектах 2 типов — моно-

кристаллические размерно-ограниченные структуры, в которых реализуется эффект размерного квантования, и объемные микро- и нанокомпозиты. Возникновение большого числа границ раздела, которые эффективно рассеивают фононы, должно привести к существенному уменьшению теплопроводности, что приведет к существенному возрастанию ТЭЭ.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств микротекстурированных фольг в полуметаллической и полупроводниковых фазах, а также монокристаллических нитей ТИ на базе полупроводниковых сплавов $\text{Bi}-17\text{at}\%\text{Sb}$, в которых проявляются свойства ТИ и реализуется эффект размерного квантования.

2. Образцы и методика эксперимента

Фольги полуметаллических ($\text{Bi}-3\text{at}\%\text{Sb}$) и полупроводниковых ($\text{Bi}-9\text{at}\%\text{Sb}$, $\text{Bi}-16\text{at}\%\text{Sb}$) сплавов изготавливались методом высокоскоростной кристаллизации капли расплава соответствующего состава на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра, со скоростью кристаллизации $\sim 5 \cdot 10^5\text{ м/с}$ [12], что обеспечивало равномерное распределение компонентов сплавов в объеме. Толщина фольг составляла $t = 15-40\text{ мкм}$, рентгеноструктурные исследу-

дования указывают на образование текстуры (1012) со средним размером зерна ~ 9 мкм. Зерна располагаются плоскостями параллельно поверхности фольги, а ось симметрии C_3 совпадает с нормалью к поверхности фольги. Монокристаллические нити Bi–17 ат% Sb в стеклянной изоляции с диаметрами от 200 нм до 1000 мкм изготавливались методом литья из жидкой фазы по методу Улитовского [13,14]. Определяемая с помощью рентгеновской дифракции ориентация нитей указывает на направление $10\bar{1}1$ вдоль оси нити. При этом биссекторная ось C_1 отклонена на угол 19.5° от оси нити в биссекторно-тригональной плоскости. Диаметр нитей определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Измерения гальвано- и термомагнитных свойств нитей и термоэдс фольг проводились двухконтактным методом с использованием InGa-эвтектики, хорошо смачивающей торцы, обеспечивая омические контакты. Измерение сопротивления и магнитосопротивления фольг проводилось четырехконтактным способом.

Для определения зависимости коэффициента теплопроводности от температуры исследованной фольги использовался метод теплового потока, основанный на законе Фурье:

$$h = -\chi \text{ grad } T, \quad (1)$$

где h — поток тепловой энергии через сечение образца, перпендикулярное потоку, χ — коэффициент теплопроводности.

Измерения теплопроводности проводились в Институте низких температур и структурных исследований ПАН, г. Вроцлав, Польша.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности фольги определена в диапазоне 5–300 К. Полная ошибка измерений не превышала 6%.

3. Результаты и обсуждение

Известно, что диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления позволяют подтвердить монокристалличность образцов и установить направление ориентации кристаллографических осей.

На рис. 1 представлены диаграммы вращения по углу θ поперечного магнитосопротивления $\Delta R/R = R_H - R_0(\theta)$ ($\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$) и магнитотермоэдс $\alpha(\theta)$, ($\mathbf{H} \perp \text{grad } \Delta T$) фольг и нитей Bi $_{1-x}$ Sb $_x$ при 80 К, $H = 0.4$ Тл.

Как видно из рис. 1, *a, b*, магнитосопротивление монокристаллических нитей Bi–17 ат% Sb имеет большую анизотропию магнитосопротивления (60%) и анизотропию термоэдс $\Delta\alpha = 20$ мкВ/К при $H = 0.4$ Тл (рис. 1, кривая 3), что подтверждает монокристалличность исследуемых нитей. Некоторая асимметрия (рис. 1, кривая 3) и наличие экстремумов при углах $\theta = 90^\circ$ и 275° указывают на отклонение оси нити от биссекторной оси [15].

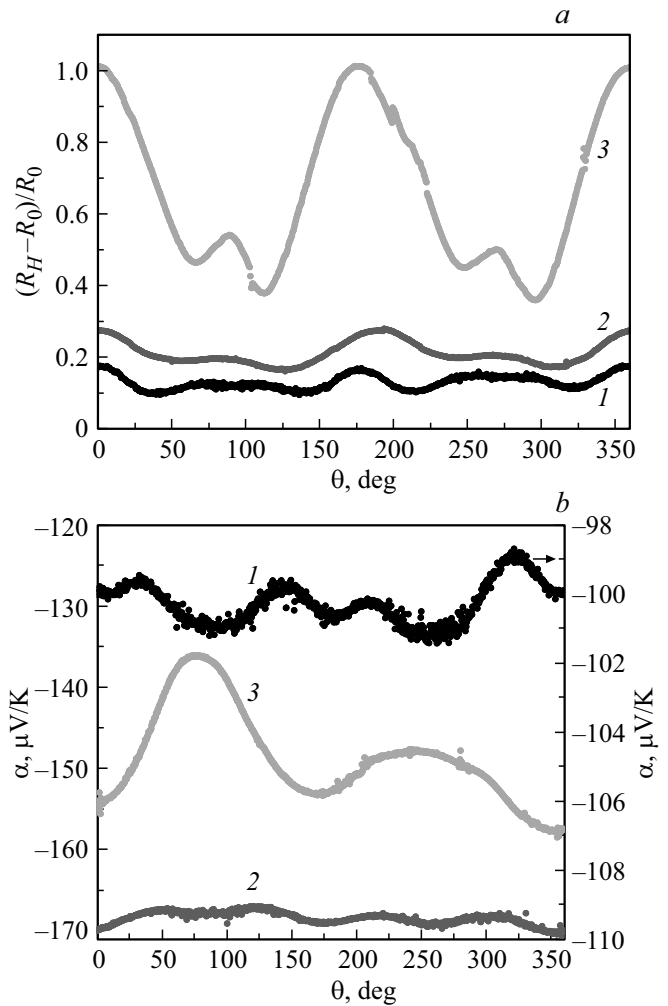


Рис. 1. Угловые диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления (*a*) и магнитотермоэдс (*b*) фольг и нитей: 1 — фольга Bi–3 ат% Sb, $t = 12$ мкм; 2 — фольга Bi–16 ат% Sb, $t = 23$ мкм; 3 — нить Bi–17 ат% Sb, $d = 2.1$ мкм при $\theta = 0$, $\mathbf{H} \parallel C_3$, $H = 0.4$ Тл, $T = 80$ К.

Отсутствие анизотропии как магнитосопротивления, так и термоэдс $\alpha(\theta)$ в фольгах (рис. 1, кривые 1, 2) подтверждает их микротекстурированную структуру.

В работе проведен комплекс исследований температурных зависимостей сопротивления, $R(T)$, термоэдс, $\alpha(T)$, теплопроводности, $\chi(T)$, в фольгах и нитях в интервале температур 4.2–300 К и рассчитаны температурные зависимости фактора мощности $\alpha^2\sigma(T)$ и термоэлектрической эффективности $ZT(T)$ для фольг полуметаллических и полупроводниковых сплавов Bi $_{1-x}$ Sb $_x$.

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ и термоэдс $\alpha(T)$ фольг составов Bi–3 ат% Sb, Bi–9 ат% Sb, Bi–16 ат% Sb, а также монокристаллических нитей Bi–17 ат% Sb в стеклянной оболочке с диаметрами $d = 200, 900$ нм. При 300 К удельное сопротивление возрастает от значения $1.5 \cdot 10^{-4}$ Ом · см для полуметаллического состава фольг Bi–3 ат% Sb до значения $\sim 1.9 \cdot 10^{-4}$ Ом · см для полу-

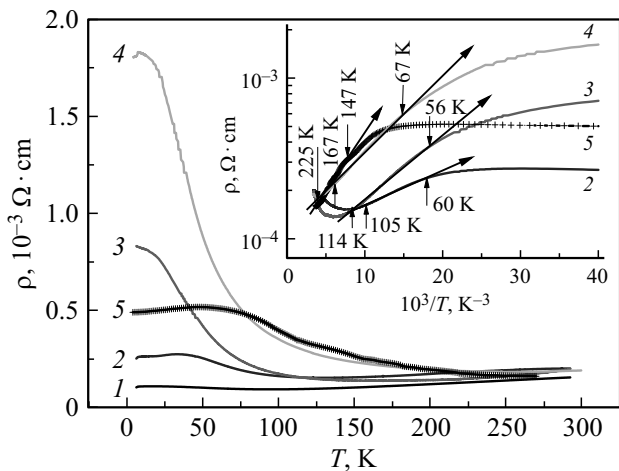


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ фольг и нитей. Фольги: 1 — Bi-3 ат% Sb, $t = 12$ мкм; 2 — Bi-9 ат% Sb, $t = 27$ мкм; 3 — Bi-16 ат% Sb, $t = 23$ мкм. Нити: 4 — Bi-17 ат% Sb, $d = 900$ нм, 5 — Bi-17 ат% Sb, $d = 200$ нм. На вставке — зависимость $\rho(10^3/T)$ в логарифмическом масштабе.

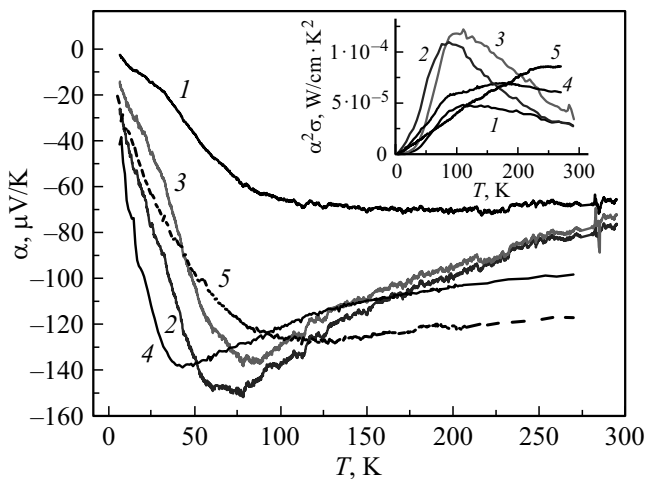


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ фольг и нитей. Фольги: 1 — Bi-3 ат% Sb, $t = 12$ мкм; 2 — Bi-9 ат% Sb, $t = 27$ мкм; 3 — Bi-16 ат% Sb, $t = 23$ мкм. Нити: 4 — Bi-17 ат% Sb, $d = 900$ нм, 5 — Bi-17 ат% Sb, $d = 200$ нм. На вставке — температурная зависимость силового фактора $\alpha^2/\sigma(T)$.

проводниковых сплавов фольг и нитей и практически не зависит от диаметра нитей d .

С уменьшением температуры сопротивление возрастает и на зависимостях $\rho(T)$ имеются экспоненциальные участки $\rho(T) \propto \exp(\Delta E/k_B T)$ (см. вставку на рис. 2). Наклон экспоненциальных участков зависит от состава сплавов фольг и от диаметра нитей Bi-17 ат% Sb. Из линейных зависимостей $\ln \rho(10^3/T)$ была определена термическая щель, которая для фольг Bi-9 ат% Sb и Bi-16 ат% Sb составляла $\Delta E = (8 \pm 1)$ мэВ и (16 ± 1) мэВ соответственно. Для

монокристаллических нитей Bi-17 ат% Sb с $d = 900$ нм ширина щели $\Delta E = (19 \pm 1)$ мэВ и находится в хорошем согласии со значениями для массивных образцов аналогичного состава. Для нитей с $d = 200$ нм значение ширины запрещенной зоны в сравнении с нитями с $d = 900$ нм возрастает, до $\Delta E = (36 \pm 1)$ мэВ. Такая зависимость ΔE от диаметра нитей d связана с проявлением квантового размерного эффекта, предсказанного в работах [4,16] и наблюдаемого в нитях чистого Bi и сплавах Bi-3 ат% Sb [13,14]. Следует обратить внимание на то, что на температурных зависимостях $\rho(T)$ нитей Bi-17 ат% Sb с $d = 200$ нм в области температур $T < 70$ К наблюдается насыщение роста сопротивления $\rho(T)$ и имеет место тенденция к уменьшению сопротивления (кривая 5) при $T \rightarrow 4.2$ К.

Как было убедительно показано в работе [17], такая зависимость $\rho(T)$ в полупроводниковых нитях связана с проявлением свойств топологического изолятора.

На рис. 3 представлены температурные зависимости термоэдс исследуемых образцов в интервале температур 4.2–300 К. Термоэдс отрицательна во всем интервале температур и, как в массивных образцах, максимальные значения термоэдс достигаются в фольгах и нитях полупроводниковых сплавов Bi-17 ат% Sb и Bi-9 ат% Sb в области температур 50–100 К. С уменьшением диаметра нитей d величина максимального значения термоэдс уменьшается и положение максимума термоэдс смещается в область более высоких температур. Уменьшение термоэдс в тонких нитях полупроводниковых сплавов Bi-17 ат% Sb связано с влиянием поверхностного рассеяния на длину свободного пробега электронов, приводящим в области низких температур к уменьшению электронного вклада в термоэдс.

Рассчитанные значения фактора мощности $\alpha^2\sigma(T)$ по экспериментальным данным $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ приведены на вставке к рис. 3. Максимальные значения $1.2 \cdot 10^{-4}$ Вт/см \cdot К² достигаются в фольгах Bi-9 ат% Sb и Bi-16 ат% Sb, а также в нитях Bi-17 ат% Sb, $d = 900$ нм, в области температур 70–120 К (см. вставку на рис. 3), что превосходит значения, полученные на массивных образцах соответствующего состава. В области высоких температур, $T > 200$ К, максимальное значение фактора мощности имеет место в самых тонких нитях Bi-17 ат% Sb с $d = 200$ нм.

Экспериментальные зависимости теплопроводности $\chi(T)$ в интервале температур 4.2–300 К для фольг составов Bi-3 ат% Sb и Bi-16 ат% Sb приведены на рис. 4 (кривые 1, 2). Для сравнения приведены также $\chi(T)$ массивных образцов из работы [18].

В области температур 200–300 К значение теплопроводности фольг практически совпадает со значениями, полученными на массивных образцах. В массивных образцах при температурах $T < 200$ К характер кривых $\chi(T)$ существенно изменяется — происходит резкое возрастание на 2 порядка теплопроводности полуметаллических образцов Bi-3 ат% Sb и на порядок

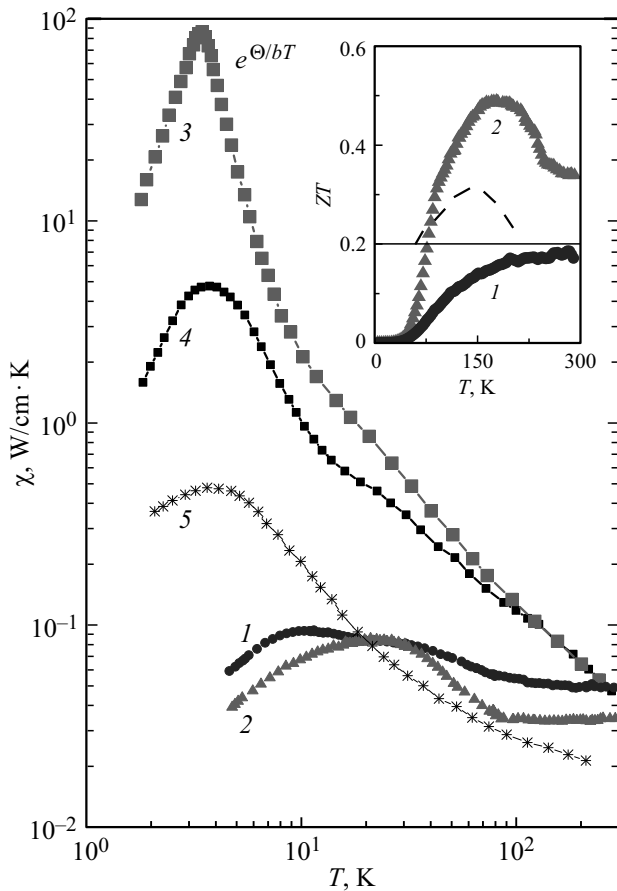


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности $\chi(T)$ фольг: 1 — Bi–3 ат% Sb, $t = 12$ мкм; 2 — Bi–16 ат% Sb, $t = 23$ мкм; 3, 4, 5 — экспериментальные кривые массивных образцов: 3 — Bi, 4 — Bi–1 ат% Sb, 5 — Bi–12 ат% Sb [18]. На вставке — температурные зависимости термоэлектрической эффективности $ZT(T)$. Штриховая кривая соответствует массивному образцу Bi–12 ат% Sb [18].

полупроводниковых Bi–12 ат% Sb (рис. 4, кривые 4, 5 соответственно).

В исследуемых фольгах аналогичного состава резкий рост теплопроводности (при $T < 100$ К) подавляется и так называемый „диэлектрический максимум“, проявляющийся у массивных образцов при температурах 3–4 К, смещается в область температур 10–30 К (рис. 4, кривые 1, 2). Уменьшение теплопроводности на 2 порядка по сравнению с массивными образцами Bi–Sb наблюдается при $T < 200$ К для полуметаллических фольг Bi–3 ат% Sb и на один порядок для полупроводниковых фольг Bi–16 ат% Sb.

Известно, что на температурной зависимости $\chi(T)$ массивных образцов чистого Bi наблюдается максимум теплопроводности при $T_{\max} = 3.5$ К. При температурах выше температуры максимума из-за наличия процессов переброса (U -процессы) наблюдается экспоненциальная зависимость теплопроводности Bi от температуры [19]. Экспоненциальный рост теплопроводности с пониже-

нием температуры < 100 К обусловлен экспоненциальным ростом средней длины свободного пробега фононов ($l \propto e^{\Theta/bT}$) (рис. 4, кривая 3), где $\Theta = 120$ К — температура Дебая. При температурах $T < 15$ К длина свободного пробега фононов в висмуте растет экспоненциально только до тех пор, пока не станет сравнимой с величиной поперечного размера образца [20]. В результате при дальнейшем понижении температуры из-за рассеяния фононов на границах образца в температурной зависимости теплопроводности появляется максимум.

В фольгах, имеющих зернистую структуру с диаметром зерен ~ 9 мкм и с наличием двойников, реализуется среда с большим числом границ раздела, что приводит к дополнительному рассеянию фононов на границах зерен и соответственно к значительному уменьшению теплопроводности.

Результаты исследования температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$, термоэдс $\alpha(T)$ и теплопроводности $\chi(T)$ позволили рассчитать температурные зависимости термоэлектрической эффективности $ZT(T) = \alpha^2 \sigma / \chi(T)$ (см. вставку на рис. 4).

Как видно из рис. 4, максимальные значения термоэлектрической эффективности ZT наблюдаются в фольгах полупроводниковых сплавов Bi–16 ат% Sb n -типа проводимости в интервале температур 120–220 К, $ZT = 0.5$, что почти в 2 раза превышает максимальные значения, полученные на полупроводниковых n -сплавах Bi–12 ат% Sb и в пленках аналогичных составов и аналогичных кристаллографических ориентаций [21–23].

Таким образом, исследуемые фольги полупроводникового сплава Bi–16 ат% Sb, имеющие термоэлектрическую добротность $ZT \approx 0.5$ в области $80 < T < 150$ К, могут использоваться в качестве n -ветвей низкотемпературных миниатюрных термоэлектрических преобразователей энергии.

4. Заключение

Проведено комплексное исследование температурных зависимостей термоэдс $\alpha(T)$, удельного сопротивления $\rho(T)$ и теплопроводности $\chi(T)$ микротекстурированных фольг и монокристаллических нитей на базе полуметаллических и полупроводниковых сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$. Обнаружено, что теплопроводность в полуметаллических фольгах Bi–3 ат% Sb в области низких температур на 2 порядка, а в полупроводниковых Bi–16 ат% Sb на один порядок меньше, чем в массивных образцах аналогичного состава. Это связано с возрастанием рассеяния фононов на поверхности и на границах зерен и приводит к росту термоэлектрической эффективности в области температур 120–200 К.

Установлено, что энергетическая щель в тонких полупроводниковых нитях Bi–17 ат% Sb ($d = 200$ нм) возрастает благодаря проявлению квантового размерного эффекта, а в области низких температур обнаружено уменьшение удельного сопротивления, что связано с

проявлением свойств ТИ. Показано, что уменьшение диаметра нитей d полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ приводит к росту фактора мощности при $T > 200$ К.

Работа поддержана Институциональным проектом ИЕН 15.817.02.09А.

Список литературы

- [1] P. Jandl, U. Birkholz. *J. Appl. Phys.*, **76** (11), 7351 (1994).
- [2] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **47**, 16631 (1993).
- [3] O. Rabin, Y.-M. Lin, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (1), 81 (2001).
- [4] Sh. Tang, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **89**, 045424 (2014).
- [5] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413** (6856), 597 (2001).
- [6] Г.А. Миронова, М.В. Судакова, Я.Г. Пономарев. *ЖЭТФ*, **78** (5), 1832 (1980).
- [7] Fu Liang, C.L. Kane, E.J. Mele. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 106803 (2007).
- [8] A.A. Taskin, Kouji Segawa, Yoichi Ando. *Phys. Rev. B*, **82**, 121302(R) (2010).
- [9] R. Takahashi, S. Murakami. *Semicond. Sci. Technol.*, **27** (12), 124500 (2012).
- [10] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. *Nature*, **452** (7190), 970 (2008).
- [11] Dong-Xia Qu, K. Roberts Sarah, George F. Chapline. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 176801 (2013).
- [12] A.V. Demidchik, V.G. Shepelevich. *Inorg. Mater.*, **40** (4), 391 (2004).
- [13] A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, L. Konopko. *Phys. Rev. B*, **77**, 035422 (2008).
- [14] A.A. Nikolaeva, L.A. Konopko, T.E. Huber, P.P. Bodiul, I.A. Popov. *J. Sol. State Chem.*, **193**, 71 (2012).
- [15] И.М. Пилат, С.В. Чайка, Н.В. Кругова, С.И. Пироженко. *ФТТ*, **17** (1), 176 (1975).
- [16] J.P. Heremans. *Acta Phys. Polon. A*, **108** (4), 609 (2005).
- [17] L.A. Konopko, A.A. Nikolaeva, T.E. Huber, J.-P. Ansermet. *J. Low Temp. Phys.*, **185** (5), 673 (2016).
- [18] В.Д. Каган, Н.А. Редько. *ФТТ*, **11**, 3480 (1992).
- [19] В.Н. Копылов, Л.П. Межов-Деглин. *ЖЭТФ*, **65** (8), 720 (1973).
- [20] П.П. Бодюл, М.П. Бойко, Н.А. Редько. *ФТТ*, **28** (10), 3182 (1986).
- [21] B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassat, Yu.I. Ravich, H. Sherrer. *J. Phys. Chem. Sol.*, **59**, 129 (1998).
- [22] Н.А. Родионов, Г.А. Иванов, Н.А. Редько. *ФТТ*, **24** (6), 1881 (1982).
- [23] Shuang Tang, Mildred Dresselhaus. *Nano Lett.*, **12** (4), 2021 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric properties semimetal and semiconductor $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ foils and wires

A. Nikolaeva^{1,2}, L. Konopko^{1,2}, I. Gherghishan¹, K. Rogacki², P. Stachowiak², A. Jezowski², V. Shepelevich³, V. Prokoshin³, S. Gusakova³

¹ Ghitu Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies,

MD-2028 Chisinau, Republica Moldova

² Institute of Low Temperature and Structure Research, Academy of Sciences, 53-217 Wrocław, Poland

³ Belarusian State University, 220030 Minsk, Republic of Belarus

Abstract This paper reports the results of experimental studies of the thermoelectric properties (electrical conductivity, thermopower, and thermoconductivity) of microstructured foils and glass-insulated single-crystal wires based on semimetal and semiconductor $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys in the temperature range of 4.2–300 K. It has been found that in Bi–17 at% Sb wires energy gap ΔE increases with decreasing wire diameter d ; this finding is attributed to occurrence of the quantum size effect. At low temperatures ($T < 50$ K), in the wires with $d < 400$ nm the electrical conductivity increases owing to a significant contribution of highly conductive surface states characteristic of topological insulators.

It has been first found that at low temperatures the thermal conductivity of the semimetal Bi–3 at% Sb foils and the semiconductor Bi–16 at% Sb foils is lower than that in the bulk samples of the respective composition: by 2 orders of magnitude for the former and 1 order of magnitude for the latter. This finding is attributed to significant phonon scattering at grain boundaries and surfaces. This effect leads to a considerable enhancement of the thermoelectric figure of merit ZT and can be used in miniature low-temperature thermoelectric energy converters.