

Размерные эффекты и осцилляции Шубникова де Гааза в нитях Bi-Sn с однозонной дырочной проводимостью

А.А. Николаева¹, Л.А. Конопко¹, Г.И. Пара¹, П.П. Бодюл^{1,2}, О.В. Ботнар¹

¹Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий им. Д. В. Гицу
г. Кишинев, Молдова

²Технический Университет Молдовы
A.Nikolaeva@nano.asm.md

Абстракт— В представленной работе исследовались размерные аномалии в термоэлектрических свойствах нитей Bi, легированных акцепторной примесью олова с однозонной дырочной проводимостью.

Монокристаллические нити Bi-0.02ат.%Sn получались из жидкой фазы по методу Улитовского и представляли собой монокристаллы цилиндрической формы с ориентацией [1011] вдоль оси нити с диаметрами от 150 нм до 2 мкм. Значение положения уровня Ферми T- дырок E_F , рассчитанное из осцилляций Шубникова де Гааза в магнитных полях до 15Т составляло ≈ 45 мэВ, т.е. E_F находится в области запрещенных энергий в точке L и проводимость осуществляется T- дырками в области низких температур.

Установлено, что анизотропия дырочной поверхности Ферми в точке T зоны Бриллюэна составляет $S_{maxT}/S_{minT} = 3.2 \pm 0.2$, что хорошо согласуется с данными для чистого висмута.

Было обнаружено, что температурные зависимости сопротивления, магнитосопротивления и термоэдс содержат аномалии, связанные с проявлением размерных эффектов в области низких температур.

Показано, что силовой фактор ($P.f. = \alpha^2 \sigma$) зависит от диаметра нитей d и имеет максимальное значение при температурах 75-100 К, что может быть использовано для р- ветвей термоэлементов.

Ключевые слова— Размерные эффекты, термоэлектричество, осцилляции Шубникова де Гааза, нити Bi-Sn.

I. ВВЕДЕНИЕ

Миниатюризация твердотельных электронных устройств стимулирует изучение физических процессов, протекающих в размерно-ограниченных структурах.

В настоящее время большое внимание уделяется размерно-ограниченным структурам, в частности, нанонитям на основе Bi. В теоретических работах [1, 2] было показано, что можно значительно (в несколько раз) повысить термоэлектрическую эффективность висмута за счет квантового размерного эффекта, т.е. в том случае, когда размеры нанонитей висмута будут менее 60 нм.

Актуальной проблемой является развитие новых технологий для изготовления наноструктур с разными параметрами- диаметром, составом, структурным совершенством.

Это стало возможным благодаря использованию новых технологий изготовления наноструктур, развитию методов контроля их структуры, широкому диапазону экспериментальных методов их исследования— использование температур до 0,1 К и магнитных полей до 15- 20 Т. Известно, что для термоэлектрических преобразователей в области температур 77- 100 К используются сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$ [3, 4] в качестве n- ветвей. Поиск материалов с p- типом проводимости является до сих пор актуальной задачей [5].

В данной работе исследовались монокристаллические нити Bi, легированные акцепторной примесью Sn, с целью изучения особенностей проявления размерных эффектов и их влияния на термоэлектрические свойства в случае, когда проводимость при низких температурах определяется T- дырками.

II. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нити сплавов Bi-0.02ат.%Sn в стеклянной оболочке изготавливались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [6] с диаметрами от 100 нм до 2 мкм из предварительно легированного оловом сплава висмута.

Монокристалличность образцов и их кристаллографическая ориентация устанавливалась методами X-Ray diffraction, осцилляциями Шубникова де Гааза (ШдГ) при $T \leq 4,2$ К, а также диаграммами вращения поперечного магнитосопротивления.

Было установлено, что нити Bi-0.02ат.%Sn являются монокристаллическими с ориентацией (1011) вдоль оси нити. На рисунке 1 приведены диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления нити Bi-0.02ат.%Sn с $d=400$ нм при 4,2 К при различных значениях магнитного поля H.

Наблюдаемые на $R(\theta)$ осцилляции обусловлены осцилляциями ШдГ на полевых зависимостях $R(H)$ от T- дырок.

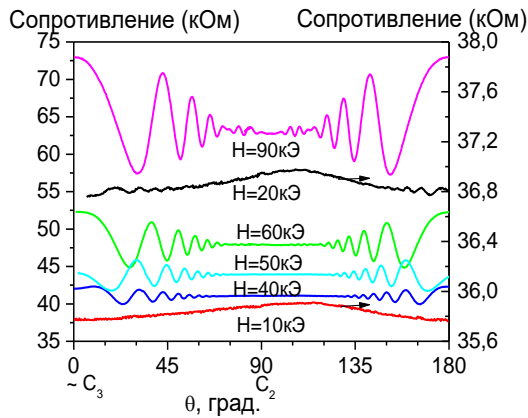


Fig. 1. Диаграммы вращения поперечного магнито-сопротивления $R(\theta)$ нити Bi-0.02at%Sn, $d=400$ нм, $T=4.2$ K при различных значениях магнитного поля H , $H \parallel C_2$.

Изучение ШдГ осцилляций в определенных кристаллографических направлениях проводилось при температурах 2,1- 4,2 K с использованием диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления. В случае $H \parallel C_2, \perp I$, использовалась модульная техника и магнитные поля до 14 T.

Исследования в сильных полях были проведены в Международной Лаборатории Сильных Магнитных Полей и Низких Температур (г. Вроцлав, Польша).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

A. Эффект Шубникова де Гааза

Для определения положения уровня Ферми T- дырок в нитях Bi-0.02at.%Sn использовался метод ШдГ осцилляций, с помощью которого рассчитывались: частота осцилляций, температура Дингла T_D , циклотронные массы носителей T дырок, в различных кристаллографических направлениях, а именно при $H \parallel C_2$; $H \parallel C_3$.

На рисунке 2 представлены полевые зависимости поперечного магнитосопротивления при $H \parallel C_2$ при температурах 4,2 K и 2,1 K. На рисунке 3 приведена зависимость $R(H)$, ($H \parallel C_2$), производная $\partial R/\partial H$ (H), $H \parallel C_3$.

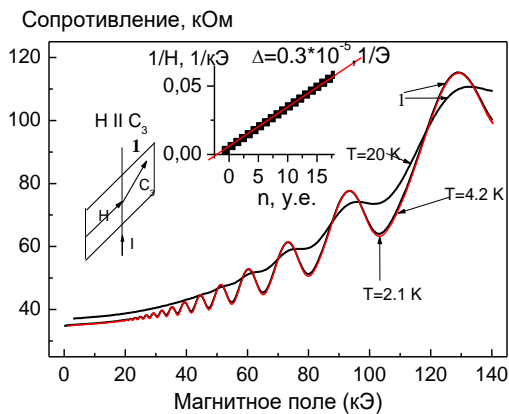


Fig. 2. Осцилляции ШдГ на $R(H)$ от близкого к минимальному сечению поверхности Ферми T- дырок $R(H)$ нитей Bi-0.02at%Sn, $d=400$ нм, $H \parallel C_2$.

$H \parallel C_3, H \perp I$. На вставке сверху: зависимость квантового номера n от частоты осцилляций ШдГ от $1/H$.

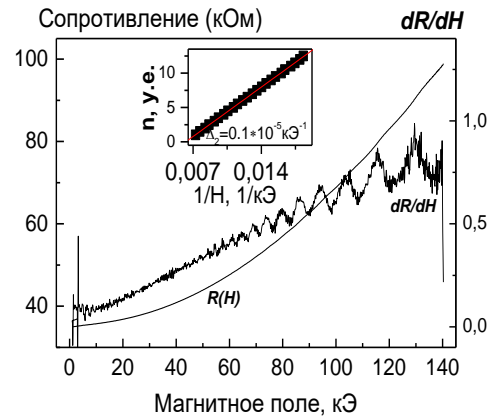


Fig. 3. Осцилляции ШдГ на производной $\partial R/\partial H$ (H) от максимального сечения поверхности Ферми T- дырок ($H \perp I$), $H \parallel C_2$. На вставке: зависимость квантового номера n от частоты осцилляций ШдГ от $1/H$.

Большое количество экстремумов в поперечной конфигурации при $H \parallel C_2$ на $R(H)$ и на $\partial R/\partial H(H)$ при $H \parallel C_3$ позволили с хорошей точностью рассчитать периоды осцилляций $\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{\hbar|e|}{S_T}$. Циклотронные массы определялись

по относительному изменению с температурой амплитуды осцилляций A при двух температурах $T_2 = 2T_1$ [7], согласно выражению (1).

$$\frac{A(T_1, H_n)}{A(T_2, H_{n+1})} = \left(\frac{H_{n+1}}{H_n}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\text{sh}\left(\frac{2\pi^2 k T m_c c}{|e| \hbar H_{n+1}}\right)}{\text{sh}\left(\frac{2\pi^2 k T m_c c}{|e| \hbar H_n}\right)} \times \exp\left[\frac{2\pi^2 k T_D m_c c}{|e| \hbar} \left(\frac{1}{H_{n+1}} - \frac{1}{H_n}\right)\right] \quad (1)$$

Температура Дингла T_D определялась простым логарифмированием.

Циклотронная масса, определяемая из осцилляций ШдГ составляла $m_c^T = 0.43m_0$ при $H \parallel C_2$ и $m_c^T = 0.08m_0$ при $H \parallel C_3$, что хорошо согласуется с данными на массивных образцах Bi-0.02at.%Sn [8]. Температура Дингла T_D составляла 2 K. Энергия Ферми дырок ε_F^T в T, рассчитанная в двухзонном приближении, согласно выражению (2) [8] составляла $\varepsilon_F^T = 45 \pm 2$ мэВ, т.е. уровень Ферми T- дырок для данного состава находится в запрещенной зоне в L.

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

$$E_{\text{пар}} = \frac{S_T}{2\pi m_c^T} = \frac{e\hbar}{2\pi c} * \frac{\Delta_T^{-1}}{m_c^T} \quad (3)$$

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

Б. Термоэлектрические свойства

Было проведено исследование температурных зависимостей сопротивления $R(T)$ и термоэдс $\alpha(T)$ нитей Bi-0.02at.\%Sn различных диаметров (Рис. 4 а, б).

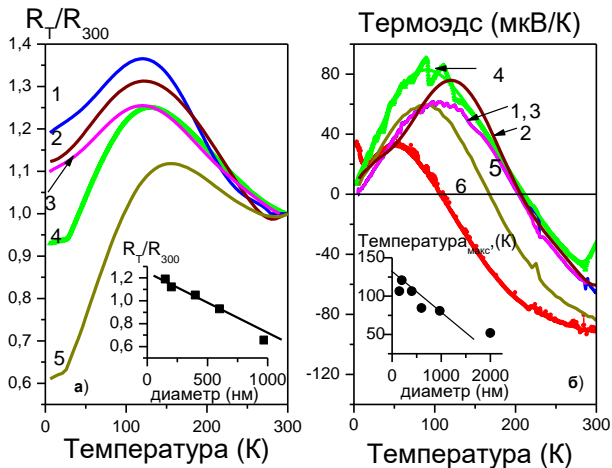


Fig. 4. Температурные зависимости (а) приведенного сопротивления $R_T/R_{300}(T)$ и (б) термоэдс $\alpha(T)$ нитей Bi-0.02at.\%Sn различных диаметров: 1. $d=150\text{nm}$; 2. $d=200\text{nm}$; 3. $d=400\text{nm}$; 4. $d=600\text{nm}$; 5. $d=970\text{nm}$; 6. $d=2000\text{nm}$. На вставках: а) толщинные зависимости относительного сопротивления $R_T/R_{300}(T)$ (а) при $4,2\text{ K}$ и (б) толщинные зависимости величины температурного максимума термоэдс $T_{\text{max}}(d)$.

Как видно из рисунка 4, на кривых $R(T)$ имеется аномальный максимум, положение которого смещается в область более низких температур при уменьшении диаметра нитей d . На вставке приведена толщинная зависимость сопротивления $R_T/R_{300}(d)$ при $4,2\text{ K}$. Сопротивление линейно возрастает с уменьшением диаметра в ≈ 2 раза, что является проявлением размерного эффекта.

Температурные зависимости $\alpha(T)$ также проявляют размерную зависимость в виде аномального максимума положительной полярности, положение которого сдвигается по шкале температур в область более высоких температур, что является также проявлением размерного эффекта.

Используя экспериментальные данные, приведенные на Рис. 4 а, б был рассчитан силовой фактор $P.f.=\alpha^2\sigma$ и его зависимость от температуры. На рисунке 5 представлены температурные зависимости $P.f.(T)$ для нитей Bi-0.02at.\%Sn различных диаметров.

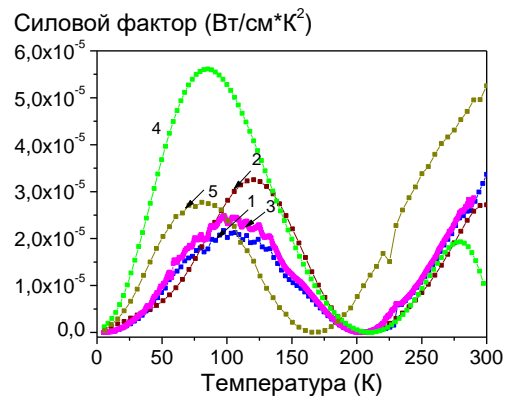


Fig. 5. Температурные зависимости силового фактора $P.f.(T)$ нитей 0,02at.\%Sn различных диаметров: 1- $d=150\text{ nm}$; 2. $d=200\text{ nm}$; 3. $d=400\text{ nm}$; 4. $d=600\text{ nm}$; 5. $d=970\text{ nm}$.

Было установлено, значение $P.f.$ немонотонно зависит от диаметра нитей d , достигая максимального значения $P.f. = 5.5 \cdot 10^{-5}\text{ W/cm}^2\text{K}^2$ при $T=70\text{-}100\text{ K}$, в нитях с $d=600\text{ nm}$ (Рис. 4, кривая 4), сдвигаясь в область более высоких температур с уменьшением диаметра нити d .

Следует отметить, что в области максимальных значений $P.f.$ термоэдс является положительной величиной, что является важным фактором, т.к. может быть использовано для р- ветвей термоэлектрических преобразователей энергии, где для п- ветвей обычно используются сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. [6].

IV. ВЫВОДЫ

Получены и исследованы монокристаллические нити Bi-0.02at.\%Sn различных диаметров.

На основе выполненных в данной работе исследований эффекта Шубникова де Гааза, как в продольной $H \parallel I$, так и в поперечной $H \perp I$ конфигурациях при температурах $2,1\text{ K}$ и $4,2\text{ K}$ были рассчитаны циклотронные массы в различных кристаллографических направлениях, а также температура Дингла и положение уровня Ферми T - дырок ε_F в нитях Bi-0.02at.\%Sn .

Показано, что $\varepsilon_F^T = 45\text{ мЭВ}$, что при низких температурах проводимость осуществляется только T -дырками, а анизотропия поверхности Ферми не меняется при легировании и составляет $S_{\text{max}T}/S_{\text{min}T} = 3.2$, как и в чистом висмуте.

Обнаружено, что толщинная зависимость сопротивления $\rho(d)$ при $4,2\text{ K}$ почти линейна и указывает на рост сопротивления при уменьшении диаметра нитей. Температурная зависимость термоэдс содержит аномальный максимум положительной полярности, зависящей от диаметра нитей d , что связывается с проявлением размерных эффектов.

Рассчитан силовой фактор $\alpha^2\sigma$ для нитей различных диаметров в области $4,2\text{-}300\text{ K}$ и определено его максимальное значение в различных температурных интервалах, что может быть использовано для р- ветвей термоэлектрических преобразователей энергии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа выполнена при поддержке Институционального проекта 15.817.02.09А.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, N19, 1993, pp. 12727-12731.
- [2] Y.-M. Lin, X. Sun, and M.S. Dresselhaus, “Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, N7, 2000, pp. 4610-4623.
- [3] W.M. Yim, A. Amith, „Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling,” *Solid-State Electronics*, vol. 15, N10, 1972, pp. 1141-1165.
- [4] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник, Киев: Наукова думка, 1979, 768с.
- [5] Н.А. Родионов, Г.А. Иванов, Н.А. Редько, „Термоэлектрическая добротность сплавов Bi_{1-x}Sb_x (0.12≤x≤0.14) p- типа при низких температурах,” *ФТТ*, том. 24, №6, 1982, 1881-1884.
- [6] A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, „Diameter dependent thermopower of bismuth nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, 2008, p.035422.
- [7] Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов, *Электронная Структура Металлов*. М. Изд. МГУ 1973, 332с.
- [8] Н.Б. Брандт, З. Мюллер, Я.Г. Пономарев, “Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа,” *ЖЭТФ*, том 71, вып. 6(12), 1976,с. 2268-2277.