УДК 53.06

Николаева А.А.^{1,2}, Конопко Л.А.^{1,2}, Хубер Т.³, Бодюл П.П.^{1,4}, Попов И.¹, Молошник Е.¹, Гергишан И.¹

¹Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. Гицу АНМ, ул. Академическая, 3/3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова;
 ²Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, ул. Гаявицкая, 95, Вроцлав, 53-421, Польша;
 ³Говардский университет, Колледж-стрит 500, Северо-Запад, Вашингтон, США;
 ⁴Технический университет, бульвар Штефан чел Маре, 168, Кишинев, МД-2004, Республика Молдова

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ, МАГНИТНОГО ПОЛЯ И УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НИТЕЙ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НИТЕЙ *Bi*_{1-x}Sb_x

В данной работе приведены экспериментальные результаты исследования нитей термоэлектрических свойств топологических изоляторов (ТИ) на базе полупроводниковых нитей Bi_{1-x}Sb_x. Полупроводниковые нити Bi-17 am% Sb в стеклянной оболочке получены литьем из жидкой фазы по методу Улитовского в виде монокристаллов строго цилиндрической формы с диаметрами от 100 нм до 1 мкм и ориентацией (1011) вдоль оси нити. Установлено, что энергетическая щель ДЕд в нитях Bi-17 am% Sb возрастает с уменьшением диаметра нити d как 1/d, что является проявлением квантового размерного эффекта. В области низких температур наблюдалось отклонение от экспоненциальной температурной зависимости сопротивления и возрастание проводимости нитей с уменьшением диаметра, что наиболее ярко проявляется при T = 4.2 K и является проявлением свойств топологического изолятора – наличием поверхностных состояний с высокой проводимостью. Исследовано влияние температуры, магнитного поля, упругих деформаций и изменения диаметра нити Bi-17 am% Sb на фактор мощности $\alpha'\sigma$ в интервале температур 4.2...300 К. Показано, что это максимальное значение достигается при Т = 300 К для нитей диаметром d = 100 нм, а с увеличением диаметра – нитей уменьшается. Установлено, что как магнитное поле (Н // I), так и упругая деформация нитей приводят к увеличению фактора мощности на 35-40% в области $T > 150 \, \text{K}$, что открывает возможность оптимизации термоэлектрических параметров нитей на базе ТИ Ві_{1-х}Sb_x для использования их в термоэлектрических преобразователях энергии.

Ключевые слова: термоэлектричество, полупроводниковые нанонити, топологический изолятор, квантовый размерный эффект, деформация.

This paper presents the experimental results of a study of thermoelectric properties of the topological insulator (TI) wires based on semiconductor $Bi_{1-x}Sb_x$ wires. Glass-coated semiconductor Bi-17 at% Sb wires prepared by the Ulitovsky liquid phase casting method were single crystals strictly cylindrical shape with diameters ranging from 100 nm to 1000 nm and crystallographic orientation (1011) along the wire axis. It has been found that the energy gap ΔE_g in the Bi-17 at% Sb wires

increases with decreasing wire diameter d as 1/d, which is a manifestation of the quantum size effect. At low temperatures, a deviation from the exponential temperature dependence of the resistance $R \sim exp(E/2kB \cdot T)$ is observed; the conductivity of the wires increases with decreasing diameter due to the TI properties, in particular, the presence of surface states with high conductivity. The effect of temperature, magnetic field, elastic deformation, and the diameter of the Bi-17 at% Sb wires on power factor $\alpha^2 \sigma$ in a temperature range of 4.2...300 K has been studied. It has been shown that the maximum value is achieved at T = 300 K for wires with d = 100 nm and decreases with increasing diameter d. It has been found that both the magnetic field (H //I) and the elastic deformation of the wires lead to an increase in the power factor by 35 - 40% at T > 150 K; this finding opens the possibility of optimizing the thermoelectric parameters of $Bi_{1-x}Sb_x$ TI based wires for use in thermoelectric energy converters.

Key words: thermoelectricity, semiconductor nanowires, topological insulator, quantum size effect, deformation.

Введение

Известно, что сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$ в полупроводниковом интервале концентраций уже долгие годы являются лучшим магнито-термоэлектрическим материалом в области собственной проводимости и широко используются в качестве *n*-ветвей в термоэлектрических преобразователях энергии при низких температурах (40 < T < 150 K) [1-6]. Сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 \le x \le 1$) образуют непрерывный ряд твердых растворов. С изменением концентрации *Sb* от 0 до 1 энергетический спектр *Bi* непрерывно перестраивается в спектр *Sb*, образуя в интервале значений концентрации 0.08 < x < 0.25 полупроводниковую фазу с максимальной щелью 25 мэВ (рис. 1).



Рис. 1. Схема перестройки энергетического спектра с изменением концентрации Sb в сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$ от (0 < x < 0.25) [7].

Оптимизация термоэлектрических материалов включает подбор термоЭДС α (коэффициент Зеебека), удельной проводимости материала σ и теплопроводность $\chi = \chi_e + \chi_p$, где χ_e – электронная, а χ_p – решетточная теплопроводности. Коэффициент термоэлектрической эффективности $Z = \alpha^2 \sigma / \chi_e + \chi_p$ [2].

Длительное время манипуляция этими параметрами не обеспечивала повышения термоэлектрической эффективности (Z > 1), причины чего довольно подробно рассмотрены в статьях и обзорах [3 – 9].

Новым стимулирующим толчком в развитии термоэлектрических материалов послужили теоретические работы Дрессельхаус с соавторами [10 – 13], где рассмотрены низкоразмерные

квантовые системы (нити, пленки, квантовые точки) на базе материалов Bi и $Bi_{1-x}Sb_x$, в которых наиболее ярко проявляются квантовые размерные эффекты, и было предсказано значительное повышение термоэлектрической эффективности ZT. Показано, что размеры образца (толщина или диаметр d) становятся дополнительным параметром, влияющим на термоэлектрическую эффективность материала, когда хотя бы один из размеров образца d соизмерим с длиной волны де Бройля $\lambda = h/p$.

Причиной этому является повышение плотности состояний носителей заряда g(E), в квантовых системах, приводящая к возрастанию термоЭДС α , так и уменьшение теплопроводности χ , вследствие уменьшения длины свободного пробега носителей и фононов из-за дополнительного рассеяния на границах. Бурное развитие нанотехнологий способствовало экспериментальному исследованию термоэлектрических наноматериалов. Однако полученные за последние 15 - 20 лет экспериментальные результаты более скромны, чем теоретические. В работах [14, 15] сообщалось о получении ZT = 2 при T = 300 К в Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 сверхрешетках и ZT = 3 при T = 450 К в квантовых точках сверхрешеток PbTe/PbSeTe. Наиболее полно о достижениях термоэлектричества в низкоразмерных полупроводниках изложено в работе J.P. Heremans [16]. Особо сложным вопросом является воспроизводимость результатов и реальное их использование в термоэлектричестве.

В последние годы, большое внимание также уделяется новому классу материалов – топологическим изоляторам (ТИ) [17 - 19], к которым относятся сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$ в полупроводниковом интервале концентраций (рис. 1). В работе [20] было показано, что состояние топологического изолятора реализуется в полупроводниках с инвертированным спектром.

Долгое время считалось, что у полуметаллических сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ с x < 0.04энергетический спектр в точке L инвертирован, а у сплавов с x > 0.04 – прямой, т.к. в спектре электронов и дырок в точке L «седловая точка» не была обнаружена. Однако в 1998 году авторами [21] была обнаружена «седловая точка» в электронном и дырочном спектрах в точке L зоны Бриллюэна, при $x \approx 0.15$, так что при увеличении k зависимость E(k) приобретает «двугорбый» вид. Таким образом у Bi в точке L спектр прямой, а у сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ (0.04 < x < 1) – инвертирован, поэтому в этих сплавах в полупроводниковой области следует ожидать проявления свойств ТИ, особенно в низкоразмерных системах. Полупроводниковые сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$ являлись первыми открытыми трехмерными ТИ с пятью пересекающимися уровнями Ферми поверхностной зоны [22, 23]. Исследования с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с высоким угловым разрешением (ARPES) доказали существование поверхностных состояний в полупроводниковых сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$, с законом дисперсии, позволяющим отнести эти сплавы к классу ТИ [24].

Высокая подвижность носителей заряда от поверхностных состояний была обнаружена в ТИ $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ [25]. Повышение термоэлектрической эффективности в ТИ было предсказано в [14, 19, 26]. Однако необходимы дополнительные исследования, чтобы понять макроскопические свойства состояния поверхности ТИ и выяснить возможности их практического использования.

Целью представленной работы было изучение свойств ТИ и исследование термоэлектрических свойств нитей ТИ *Bi*-17 ат% *Sb* в зависимости от их диаметра, температуры, влияния магнитного поля и упругих деформаций.

Образцы и методика эксперимента

Тонкие монокристаллические нити получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского [27, 28]. В качестве исходного материала служил монокристаллический слиток состава *Bi*-17 ат% *Sb*, полученный методом зонной перекристаллизации.

Кристаллизация жилы микропровода из висмута и сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ протекает при сильном переохлаждении расплава на фронте кристаллизации. Для висмута предельная глубина переохлаждения наступает при скорости литья 10 м/с и достигает 40-50 °C. Сильное способствуют переохлаждение И высокие скорости кристаллизации росту монокристаллической сохранению стехиометрического жилы И состава сплава *Bi*-17 ат% *Sb*.

Диаметр нитей измерялся оптическим микроскопом Biolam с увеличением 1350. Контрольные измерения диаметров были сделаны на сканирующем электронном микроскопе Vega Tescan 5130 MM.

Монокристалличность нитей Bi-17 ат% Sb и их кристаллографическая ориентация были установлены с помощью изучения рентгенограмм вращения. Образцы всех диаметров имели ориентацию (1011) вдоль оси нити. При этом, как и в нитях чистого Bi [29], тригональная ось C_3 наклонена к оси нити под углом ~ 20°, а ось C_3 перпендикулярна к ней.

Нити в стеклянной оболочке располагались на пластинке из фольгированного гетинакса с вырезанными медными контактными полосками, на которые наносили InGa-эвтектику, которая при 300 К находилась в жидком состоянии. Контакт возникал вследствие смачивания торцов нити InGa эвтектикой и обеспечивал омичность контактов. Длина образцов составляла 1 ÷ 3 мм. Пластинка с нитью помещалась в специальный держатель, который погружался в криостат для низкотемпературных измерений. Дифференциальная термопара Cu - Cu(0.05Fe), имеющая тепловой контакт с холодными и нагретыми концами нити, использовалась для измерения разности температур на концах образца. Градиент температуры создавался от 0.5 до 2 К в зависимости от температуры измерений.

Сопротивление измерялось двухконтактным методом с погрешностью не более 1%, а общая погрешность измерения термоЭДС составляла примерно 10%.

Расположение основных кристаллографических осей и монокристалличность нитей всех диаметров подтверждена исследованием угловых диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления $R(\theta)$ ($H \perp I$) в различных магнитных полях (0.5 ÷ 14 Тл) при T = 300 К, 150 К, 80 К, 4.2 К.

Пример записи угловых диаграмм вращения $\Delta R/R(\theta)$ нити *Bi*-17 ат% *Sb* с *d* = 200 нм при 150 К и различных значениях магнитного поля *H* представлен на рис. 2.

Угловые зависимости поперечного магнитосопротивления (ПМ) симметричны относительно направления $\theta = 0$ и $\theta = 90^{\circ}$, что полностью соответствует феноменологическим выражениям [30]. Следует отметить, что в отличие от диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления (ДВПМ) на нитях и монокристаллах *Bi* и полуметаллических сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$ в сильных магнитных полях при *H* || *C*₃ образуется минимум, а при *H* || *C*₂ – максимум.

Приведенные здесь данные хорошо согласуются с результатами работы [24], полученными на массивных монокристаллах соответствующего состава и ориентации.

Деформационные зависимости сопротивления $R(\xi)$ и термоЭДС $\alpha(\xi)$ ($\xi = l - l_0/l_0$, l_0 – длина образца без растягивающей нагрузки) измерялись до 1.5 – 2% относительного удлинения по методике, подробно описанной в [31, 32]. Особое внимание уделялось условию

упругости деформации, оцениваемому по воспроизводимости результатов при многочисленных циклах растяжения для каждой температуры.



Рис. 2. Диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления нити Bi-17% Sb, при различных значениях магнитного поля T=150 *K, d*=200 *нм.*

Измерения в магнитном поле Bitter-магнита индукцией до 14 Тл проводились в продольной конфигурации (*H* || *I*, *H* || ΔT) при температурах 2...300 К в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша).

Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены температурные зависимости относительного сопротивления $\Delta R/R(T)$ ($\Delta R = R_T - R_{300}$) для полупроводниковых нитей *Bi*-17 ат% *Sb* различных диаметров, в интервале 1.5...300 К. При 300 К удельное сопротивление р практически не зависит от диаметра нитей *d*. С уменьшением температуры, сопротивление возрастает для нитей всех исследуемых диаметров и на зависимостях R(T) проявляются экспоненциальные участки $R \sim \exp(\Delta E/2k_BT)$.

Наклон экспоненциальных участков и область их размещения зависят от диаметра нитей *d*. С уменьшением диаметра нитей *d*, область линейной зависимости $\rho(10^3/T)$ смещается в сторону более высоких температур (рис. 3, вставка). Из линейных зависимостей $\rho(10^3/T)$ следует, что термическая щель существенно зависит от диаметра нитей *d*, возрастая от значения 20 - 22 мэВ, для нити с d = 1100 нм, характерного для массивных образцов аналогичного состава, до значения $\Delta E = 42$ мэВ для нити с d = 100 нм.

Такая зависимость от диаметра нитей *d* является проявлением квантового размерного эффекта, приводящего к переходу полуметалл-полупроводник в полуметаллических нитях чистого *Bi* и $Bi_{1-x}Sb_x$ (x < 0.04), а в полупроводниковых нитях $Bi_{1-x}Sb_x$ [33, 34] – к возрастанию щели с уменьшением диаметра нитей *d* [12, 27, 28, 33, 34].

Следует отметить, что у сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ с 0.15 < x < 0.22 термическая щель, найденная из экспериментальных зависимостей удельного сопротивления от температуры, – непрямая

щель ΔE_{LH} , равная расстоянию между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны в точке H (рис. 1). Однако в общем случае из зависимостей $\rho(T)$ полупроводниковых сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ определяется «эффективная» термическая щель ΔE_T , наблюдаемая в результате тепловой генерации носителей как через щель ΔEg_L , так и через ΔE_{LT} или ΔE_{LH} . Согласно рис. 3 (вставка внизу) энергетическая щель экспоненциально возрастает с уменьшением диаметра $\Delta E \sim \exp(d)$.



Рис. 3. Температурные зависимости относительного сопротивления $\Delta R/R(T)$ нитей Bi-17 am% Sb различных диаметров: 1) 100 нм, 2) 200 нм, 3) 600 нм, 4) 900 нм. На вставках: вверху-зависимости $R(10^3/T)$ для нитей с d = 200 нм и d = 1100 нм; внизу – зависимости ширины щели ΔE_g от диаметра нитей d.

В области низких температур (T < 100 K) происходит существенное изменение хода температурных зависимостей R(T) (рис. 3) при уменьшении диаметра нитей. Наблюдалось отклонение от экспоненциального роста R(T) при понижении температуры и образование плато при $T \rightarrow 4.2$ K. Температура, при которой происходит это отклонение, смещается в область более высоких температур с уменьшением диаметра нитей d. Фактически, при 4.2 K происходит увеличение проводимости полупроводниковых нитей *Bi*-17% *Sb* примерно в 5 раз, с уменьшением диаметра от 1000 нм до 100 нм.

Такую зависимость R(T) в области низких температур можно объяснить с точки зрения проявления свойств ТИ, а именно: возникновения высокопроводящих поверхностных состояний, вклад которых с уменьшением диаметра нитей возрастает, а сопротивление уменьшается. В ТИ проводящие свойства поверхности являются следствием сильного спинорбитального взаимодействия, приводящего к возникновению спин-расщепленных топологических поверхностных состояний с дисперсией дираковского типа, т.е. линейной зависимостью энергии от импульса [35].

Исследовались также температурные зависимости термоЭДС $\alpha(T)$ в интервале температур 4.2...300 К нитей различных диаметров (рис. 4).

Для нитей всех исследуемых диаметров термоЭДС отрицательна во всей области температур. С понижением температуры термоЭДС возрастает по абсолютному значению, достигая значения –150 мкВ/К в области 30...50 К. При понижении температуры до 4.2 К термоЭДС уменьшалась до –20 мкВ/К для нитей всех исследуемых диаметров.



Рис. 4. Температурные зависимости термоЭДС α(T) нитей Bi_{1-x}Sb_x различных диаметров d: 1) 100 нм, 2) 200 нм, 3) 600 нм, 4) 900 нм. На вставке: температурные зависимости силового фактора P.f. = α² σ(T).

С уменьшением диаметра нитей величина максимального значения термоЭДС уменьшается, и максимум смещается в область более высоких температур. Уменьшение термоЭДС в тонких нитях полупроводниковых сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ связано с влиянием поверхностного рассеяния на длину свободного пробега электронов, определяющих при T < 100 К знак и величину термоЭДС. Уменьшение эффективной длины свободного пробега электронов с уменьшением диаметра нитей приводит к ослаблению их вклада в термоЭДС, что является следствием проявления классического размерного эффекта.

Зависимости фактора мощности P.f. = $\alpha^2 \sigma$ от температуры и диаметра нитей *d* были определены по данным термоЭДС $\alpha(T)$ и сопротивления R(T) и представлены на вставке рис. 4. Максимальное значение P.f. = $8 \cdot 10^{-5}$ Вт/см·К² достигает при 300 К у нитей с минимальным диаметром *d* = 100 нм (рис. 4, кривая 1).

Исследовалось также влияние магнитного поля $H \parallel I$, $\parallel \Delta T$ и упругой деформации растяжения на термоэлектрическую эффективность нитей *Bi*-17 ат% *Sb* при различных температурах.



Рис. 5. Полевые зависимости относительного сопротивления ΔR/R(H) (a) и термоЭДС α(H) (б) нити Bi-17% Sb c d = 200 нм при различных температурах: 1) 17 K, 2) 38 K, 3) 64 K. На вставке
(а) начальные участки (до 1 Тл) полевых зависимостей ΔR/R(H). На вставке (б): полевая зависимость фактора мощности P.f.(H) при различных температурах: 1) 17 K, 2) 38 K, 3) 64 K.



Рис. 6. Полевые зависимости относительного сопротивления ΔR/R(H) (a) и термоЭДС α(H) (б) нити Bi-17 am% Sb c d = 100 нм, при различных температурах: 1) 7 K, 2) 52 K, 3) 100 K, 4) 145K. На вставке (a) начальные участки полевых зависимостей ΔR/R(H).

На рис. 5 и рис. 6 представлены магнитополевые зависимости сопротивления (*a*) $\Delta R/R(H)$ ($H \parallel I$) и термоЭДС (δ) $\alpha(H)$ ($H \parallel \Delta T$) при фиксированных значениях температуры нитей *Bi*-17 ат% *Sb*, *d* = 200 нм (рис. 5) и *d* = 100 нм (рис. 6)

С ростом магнитного поля сопротивление возрастает при всех температурах, однако в слабых магнитных полях при повышении температуры рост сопротивления замедляется (вставки на рис. 5*a* и рис. 6*a*), в то время как возрастание термоЭДС $\alpha(H)$ усиливается (рис. 5*b*, 6*b*).

В нитях *Bi*-17 ат% *Sb* с d = 200 нм рост сопротивления от магнитного поля (H = 2 Тл) составляет 80% при T = 64 К, а в нитях с d = 100 нм сопротивление возрастает на 18% при T = 52 К. Слабое возрастание термоЭДС в магнитных полях до 2 Тл приводит к уменьшению фактора мощности в нитях с d = 200 нм (кривая 3 на вставке рис. 56) и стабилизации P.f. для нитей с d = 100 нм (кривая 2 рис. 7*a*).



Рис. 7. а) Полевые зависимости фактора мощности P.f. нити Bi-17 am% Sb (d = 100 нм) при различных температурах: 1) 7 K, 2) 52 K, 3) 100 K, 4) 145 K.
б) Деформационные зависимости относительного сопротивления R_ξ/R₀(H) (1) и термоЭДС α(ξ) (2), нити Bi-17 am% Sb (d = 100 нм) при T = 146 K. Вставка: деформационная зависимость фактора мощности P.f.(ξ).

При более высоких температурах картина меняется. Как видно из рис. 66 при T = 145 К для нитей с d = 100 нм, термоЭДС возрастает в магнитных полях 2.5 Тл на примерно 20% (кривая

4), в то время как сопротивление возрастает примерно на 10% при тех же условиях. Рассчитанное значение фактора мощности магнитного поля указывает это увеличение примерно на 40% в магнитном поле 2.5 Тл (рис. 7*a*, кривая 4).

Исследовались также деформационные (для деформации растяжения) зависимости сопротивления $R(\xi)$ и термоЭДС $\alpha(\xi)$ при различных температурах. На рис. 76 представлены деформационные зависимости сопротивления $R_{\xi}/R_0(H)$ (1) и термоЭДС $\alpha(\xi)$ (2) при T = 146 К ($\xi = l - l_0/l_0$, где $l_0 - д$ лина нити до растяжения).

Как видно из рис. 76, упругая деформация растяжения тонких (d = 100 нм) нитей до 1.8% относительного удлинения приводит к уменьшению сопротивления и возрастанию термоЭДС по абсолютной величине, что приводит к увеличению фактора мощности примерно на 30% при 146 К.

Таким образом магнитное поле и упругие деформации приводят к росту термоэлектрической эффективности полупроводниковых нитей Bi-17 ат% Sb с d = 100 нм, что открывает возможность целенаправленного управления термоэлектрическими параметрами нанонитей на базе полупроводниковых сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$. Представляется интересным также исследовать термоэлектрическую эффективность при одновременном воздействии слабого магнитного поля и деформации в области высоких (200...300 K) температур.

Выводы

Исследования магнито-термоэлектрических свойств монокристаллических нитей ТИ *Bi*-17 ат% *Sb* с диаметрами от 100 нм до 1000 нм показали, что, с одной стороны, проявление эффекта размерного квантования приводит к уширению энергетической щели E_g с уменьшением диаметра нитей: $\Delta E_g \sim 1/d$, а с другой – проявление свойств ТИ в области низких (4.2 К) температур приводит к увеличению проводимости о при уменьшении диаметра нитей за счет образования высокопроводящих поверхностных состояний ТИ.

Установлено, что как слабое магнитное поле, так и упругие деформации растяжения приводят к росту фактора мощности на 30 – 40% в нитях с минимальным диаметром 100 нм при температурах превышающих 140 К.

Уменьшение диаметра нитей d и исследование их термоэлектрических параметров при T > 150 К с одновременным воздействием деформации и магнитного поля, позволят оптимизировать магнито-термоэлектрические параметры нитей $Bi_{1-x}Sb_x$ для использования их в термоэлектрических преобразователях энергии.

Данная работа выполнена при поддержке гранта STCU # 5986.

Литература

- 1. A.F. Ioffe, *Physics of Semiconductors* (Academic Press Inc, New York, 1960), 178 179p.
- 2. H.J. Goldsmid, Applications of Thermoelectricity (London: Methuen & Co. Ltd., 1960).
- 3. W.M. Yim, A. Amith, Alloys for Magneto-Thermoelectric and Thermomagnetic Cooling. *Solid-State Electronics* **15**(10), 1141 – 1165 (1972).
- Иванов Г.А., Куликов В.А., Налетов В.Л., Панарин А.Ф., Регель А.Р. Термоэлектрическая добротность чистых и легированных сплавов висмут-сурьма. *ФТП*. 1972. 6, №7. С. 1296 – 1299.
- 5. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев.

1979. 768 c.

- 6. Родионов Н.А., Иванов Г.А, Редько Н.А. Термоэлектрическая добротность сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ (0.12 ≤ x ≤ 0.14) *р*-типа при низких температурах. ΦTT . 1982. 24, №6. С. 1881 – 1884.
- 7. S. Golin, Band Model for Bismuth-Antimony Alloys, Phys. Rev. 176 (3), 830 (1968).
- 8. B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer, Transport Properties of *Bi*-rich *Bi-Sb* Alloys, *J.Physics and Chemistry of Solids* **57** (1), 89 99 (1998).
- 9. B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassat, Yu. Ravich, and H. Sherrer, Effect of Antimony Content on the Thermoelectric Figure of Merit of *Bi*_{1-x}*Sb*_x Alloys, *J. Phys. Chem. Sol.* 59, 129 (1998).
- 10. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit, *Phys. Rev. B* 47, 12727-31 (1993).
- O. Rabin, Y.-M. Lin, and M. Dresselhaus, Anomalously High Thermoelectric Figure of Merit in *Bi*_{1-x}Sb_x Nanowires by Carrier Pocket Alignment, *Appl. Phys. Lett.* **79**(1), 81 – 83 (2001).
- J. Heremans, C.M. Thrush, Yu-Ming Lin, S. Cronin, Z. Zhang, M.S. Dresselhaus, and J.F. Mansfield, Bismuth Nanowire Arrays: Synthesis and Galvanomagnetic Properties, *Phys. Rev. B* 61, 2921 (2000).
- 13. Shuang Tang and Mildred S. Dresselhaus, Electronic Phases, Band Gaps, and Band Overlaps of Bismuth Antimony Nanowires, *Phys. Rev. B* 89, 045424 (2014).
- 14. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit, *Nature* **413**(6856), 597 602 (2001).
- 15. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, and B.E. LaForge, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science* **297**(5590), 2229-32 (2002).
- J.P.Heremans, Low-Dimensional Thermoelectricity, Acta Physica Polonica A 108(4), 609 634 (2005).
- 17. Liang Fu, C.L. Kane, and E.J. Mele, Topological Insulators in Three Dimensions, *Phys. Rev. Let.* 98, 106803 (2007).
- 18. A.A. Taskin, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, Oscillatory Angular Dependence of the Magnetoresistance in a Topological Insulator *Bi*_{1-x}*Sb*_x, *Phys. Rev. B* 82, 121302(R) (2010).
- 19. Ryuji Takahashi and Shuichi Murakami, Thermoelectric Transport in Topological Insulators, *Semiconductor Science and Technology* **27**(12), 124500 (2012).
- 20. Liang Fu, C.L. Kane, Topological Insulators with Inversion Symmetry, *Phys. Rev. B* 76, 045302 (2007).
- 21. N.B. Brandt, G.I. Golysheva, Nguyen Minh Thu, M.V. Sudakova, and Ya.G. Ponomarev, Origination of Saddle Point in the Energy Spectrum $Bi_{1-x}Sb_x$ Alloys at Inversion of Bands with a Change in Composition *x*, *Low Temperature Physics* **13**(11), 1209 1212 (1987).
- 22. D. Hsieh et al., Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators, *Science* 323(5916), 919 922 (2009).
- 23. Akinori Nishide, Alexey A. Taskin, et al. Direct Mapping of the Spin-Filtered Surface Bands of a Three-Dimensional Quantum Spin Hall Insulator, *Phys. Rev. B* 81, 041309(R) (2010).
- D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, and M.Z. Hasan, A Topological Dirac Insulator in a Quantum Spin Hall Phase, *Nature* 452(7190), 970 – 974 (2008).
- 25. Dong-Xia Qu, Sarah K. Roberts, and George F. Chapline, Observation of Huge Surface Hole Mobility in the Topological Insulator *Bi*_{0.91}*Sb*_{0.09} (111), *Phys. Rev. Lett.* 111, 176801 (2013).
- 26. T.H. Wang, H.T. Jeng, Enhanced Thermoelectric Performance in Thin Films of Three-Dimensional Topological Insulators, *arXiv:1608.00348* [cond-mat.mes-hall], 2016.
- 27. A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, Diameter Dependent Thermopower of

Bismuth Nanowires, Phys. Rev. B 77, 035422 (2008).

- 28. Albina A. Nikolaeva, Leonid A. Konopko, Tito E. Huber, Pavel P.Bodiul, and Ivan A.Popov, Prospects of Nanostructures $Bi_{1-x}Sb_x$ for Thermoelectricity, *J.Solid State Chemistry* 193, 71 75 (2012).
- 29. 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, *Sov. Phys. JETP* **45**(6) 1226 (1977).
- 30. Гицу Д.В., Голбан И.М., Канцер В.Г., Мунтяну Ф.М. Явления переноса в висмуте и его сплавах. Кишинев : Штиинца, 1983. 266 с.
- A. Nikolaeva, T. Huber, L. Konopko, and A. Tsurkan, Observation of the Semiconductor-Semimetal and Semimetal-Semiconductor Transitions in *Bi* QuantumWires Induced by Anisotropic Deformation and Magnetic Field, *Low Temp Phys* 158, 530 – 535 (2010).
- 32. D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, and T. Huber, Pressure Dependent Thermopower of Individual *Bi* Nanowires, *J. Applied Physics Letters* 86, 10210 (2005).
- T.W. Cornelius, M.E. Toimil-Molares, R. Neumann, G. Fahsold, R. Lovrincic, A. Pucci, and S. Karim, Quantum Size Effects Manifest in Infrared Spectra of Single Bismuth Nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 88, 103114 (2006).
- 34. Jane E. Cornett and Oded Rabin, Thermoelectric Figure of Merit Calculations for Semiconducting Nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 98, 182104 (2011).
- 35. Shuang Tang and Mildred S.Dresselhaus, Constructing Anisotropic Single-Dirac-Cones in *Bi*_{1-x}*Sb_x* Thin Films, *Nano Lett.* **12**(4), 2021 2026 (2012).

Поступила в редакцию10.08.2016.