

PACS numbers: 62.23.Nj, 73.63.Nm, 81.07.Gf, 81.07.Vb, 83.35.Be

Размерные эффекты в сопротивлении и термоэдс в магнитном поле нанонитей Bi , легированных акцепторной и донорной примесью

А. А. Николаева^{*,**}, Л. А. Конопко^{*,**}, Г. И. Пара^{*}, А. К. Цуркан^{*}

**Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. В. Гицу
Академии наук Молдовы,
ул. Академическая, 3/3,
MD-2028 Кишинев, Молдова*

***Международная лаборатория сильных магнитных полей
и низких температур,
Вроцлав, Польша*

Исследовались электронные транспортные и термомагнитные свойства нитей висмута, — чистого и легированного Sn и Te, — в широком интервале диаметров, температур и магнитных полей. Показано, что квантовый размерный эффект приводит к полупроводниковой зависимости $R(T)$ при уменьшении диаметра нитей Bi и его сплавов, а также к смене знака термоэдс. Показано, что в квантовых нитях Bi с помощью легирования, магнитного поля и упругой деформации можно управлять не только величиной, но и знаком термоэдс и таким образом существенно влиять на термоэлектрическую эффективность материала. Установлено, что смещение размерного максимума на продольном магнетосопротивлении и магнитотермоэдс с температурой отражают характер температурной зависимости подвижности носителей, а его зависимость от деформации растяжения при 4,2 К характеризует изменение сечения поверхности Ферми L -носителей.

Досліджувалися електронні транспортні та термомагнетні властивості ниток бісмуту, — чистого й легіованого Sn і Te, — в широкому інтервалі діаметрів, температур і магнетних полів. Показано, що квантовий розмірний ефект призводить до напівпровідникової залежності $R(T)$ зі зменшенням діаметра ниток Bi і його сплавів, а також до зміни знаку термоерс і таким чином істотно впливає на термоелектричну ефективність матеріалу. Встановлено, що зміщення розмірного максимуму на поздовжньому магнетотермоерс і магнетотермоерс з температурою відображають характер температурної залежності рухливості носіїв, а його залежність від деформації розтягу при 4,2 К характеризує зміну перерізу поверхні Фермі L -носіїв.

Electron transport and thermomagnetic properties of wires of both pure bismuth and bismuth doped with Sn and Te are studied in a wide range of diameters, temperatures, and magnetic fields. As shown, the quantum size effect leads to both the semiconductor dependence $R(T)$ with decreasing diameter of Bi or its alloys' wires and the thermopower sign reversal. As revealed, the application of doping, magnetic fields, and elastic strain to quantum Bi wires gives the possibility to control not only the value of thermopower but also its sign and thus to significantly affect the thermoelectric efficiency of the material. As also revealed, the shift of the size maximum in the longitudinal magnetoresistance and magnetothermopower with temperature represents the behaviour of the temperature dependence of carrier mobility, and its dependence on tensile strain at 4.2 K characterizes the change in the cross section of the Fermi surface of L -carriers.

Ключевые слова: нанонити, термоэлектричество, переход полуметалл–полупроводник.

(Получено 18 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы имеет место неослабевающий интерес к нанонитям полуметаллов на основе Bi [1–5]. Исследование электронных свойств висмута интересно ввиду промежуточного положения, которое висмут занимает между хорошими металлами и полупроводниками.

Малость энергетических зазоров, малые эффективные массы, высокие подвижности носителей заряда, делают материалы на основе висмута чрезвычайно чувствительными к внешним воздействиям, таким как легирование, температура, деформация, магнитные и электрические поля.

В работах [2, 3, 6] было показано, что если диаметр нитей d будет меньше длины волны де Бройля λ , то в Bi возможна ситуация перехода полуметалл–полупроводник за счет квантового размерного эффекта. В Bi λ является анизотропной величиной, и максимальное ее значение составляет 60–70 нм.

Так как в квантовых нанонитях движение электрона ограничено в направлении перпендикулярном оси нити, то движение в направлении перпендикулярном оси будет квантованным и низший энергетический уровень будет сдвинут на величину:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m_c^* d^2}, \quad (1)$$

где m_c^* — средняя эффективная масса электронов. Таким образом, при некотором значении диаметра нитей d , перекрытие L - и T -зон исчезнет и произойдет переход полуметалл–полупроводник.

В работе [1, 2] было предсказано значительное повышение термоэлектрической эффективности Z :

$$Z = |\alpha|^2 \sigma / \chi, \quad (2)$$

где $|\alpha|$ — коэффициент Зеебека, σ — удельная проводимость, χ — коэффициент теплопроводности в нитях висмута при переходе полуметалл–полупроводник вследствие размерного квантования энергетического спектра и дополнительного рассеяния фононов на поверхности.

Цель данной работы — изучение влияния размеров образца, легирования, температуры и магнитного поля на термоэлектрические свойства нитей висмута и выявление особенностей проявления в них размерных эффектов.

2. ОБРАЗЦЫ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нити на основе Bi и его сплавов получались литьем из жидкой фазы по методу Улитовского и представляли собой монокристаллы строго цилиндрической формы в стеклянной изоляции с ориентацией $(10\bar{1}1)$ вдоль оси нити с диаметрами от 50 нм до 1 мкм [7, 8]. Монокристалличность образцов и их ориентация устанавливались с помощью осцилляций Шубникова–де Гааза (ШдГ) и угловых диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления $R(\theta)$. Диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления $\Delta R/R(\theta)$ имеют вид характерный для массивных образцов висмута с ориентацией биссекторной оси вдоль длины нити [9].

Температура Дингла T_d , определяемая из зависимости амплитуды осцилляций ШдГ от магнитного поля, составляла в нитях чистого Bi 1–1,5 К, а в легированном 2–3 К, что говорит о монокристалличности и высоком структурном совершенстве исследуемых монокристаллических нитей.

Известно, что Te является донорной примесью, а Sn — акцепторной и при легировании смещение уровня Ферми ε_F^T по шкале энергий происходит вверх и вниз соответственно (вставка на рис. 1). Положение уровня Ферми ε_F^T для нитей, легированных Sn , оценивалось из осцилляций ШдГ от T -дырок, согласно выражению:

$$\varepsilon_F^T = E_{\text{нар}} - \frac{1}{2} \varepsilon_g^T + \left[\varepsilon_{\text{нар}}^2 + (\varepsilon_{gT}/2)^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$E_{\text{нар}} = \frac{S_T}{2\pi m_c^T} = \frac{e\hbar}{2\pi c} \frac{\Delta_T^{-1}}{m_c^T}, \quad (4)$$

где $\Delta(H^{-1}) = \hbar|e|/S_T$, $\varepsilon_g^T = 200$ мэВ, Δ_T^{-1} — минимальная частота, m_c^T

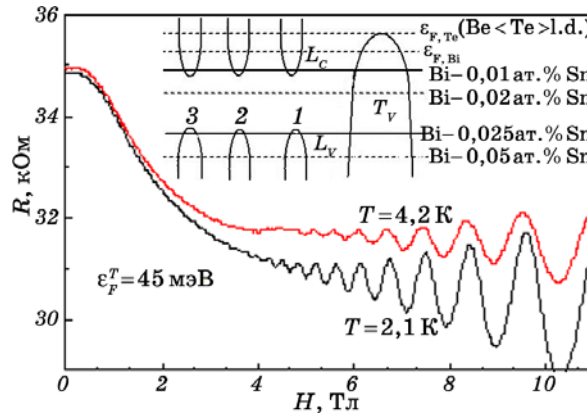


Рис. 1. ШдГ осцилляции от T -дырок на полевых зависимостях продольного магнитосопротивления $R(H)$, $H||I$ нити В-0,02 ат.% Sn, $d = 400$ нм, при двух температурах 4,2 и 2,1 К. На вставке — зонная схема Bi и смещение уровня Ферми при легировании акцепторной (Sn) и донорной (Te) примесями.

— минимальная циклотронная масса [10].

Для состава В-0,02 ат.% Sn положение уровня Ферми ϵ_F^T T -дырок, рассчитанное согласно выражениям (2), (3), с учетом того, что минимальная частота ШдГ осцилляций от T -дырок Δ_T^{-1} исследуемых нанонитей при $H||I$ (рис. 1) составляла $\epsilon = 45$ мэВ. Таким об-

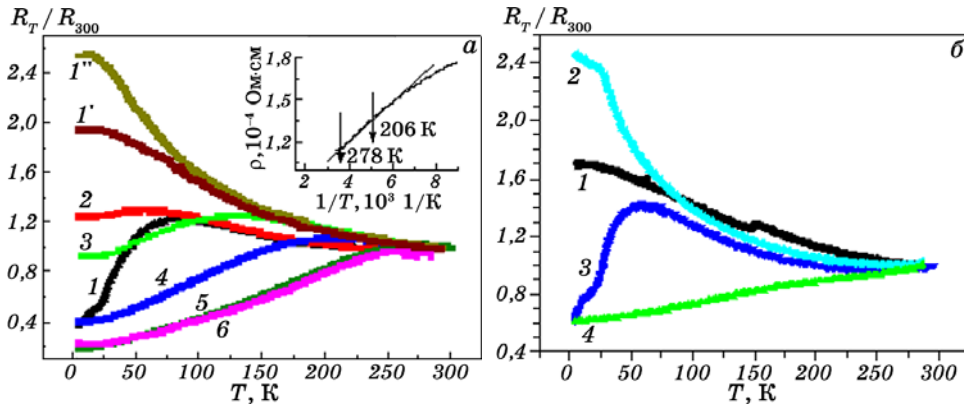


Рис. 2. Температурные зависимости приведенного сопротивления R_T/R_{300} нитей Bi, легированных Sn (а) и Te (б). $1'$ — Bi, $d = 50$ нм; $1''$ — Bi, $d = 70$ нм; 1 — Bi, $d = 230$ нм; 2 — Bi-0,01 ат.% Sn, $d = 300$ нм; 3 — Bi-0,02 ат.% Sn, $d = 200$ нм; 4 — Bi-0,025 ат.% Sn, $d = 400$ нм; 5 — Bi-0,05 ат.% Sn, $d = 320$ нм; 6 — Bi-0,07 ат.% Sn, $d = 350$ нм. На вставке зависимость $\rho(1/T)$ Bi, $d = 80$ нм) (а); 1 — Bi-0,001 ат.% Te, $d = 100$ нм, 2 — Bi-0,0025 ат.% Te, $d = 200$ нм, 3 — Bi-0,005 ат.% Te, $d = 300$ нм, 4 — Bi-0,02 ат.% Te, $d = 300$ нм (б).

разом, уровень Ферми T -дырок находился в области запрещенных энергий в L , и при низких температурах проводимость определяется только T -дырками.

При концентрациях Sn более 0,02 ат.% уровень Ферми смещается в область L - и T -дырок (вставка на рис. 1).

На рисунке 2, a , b представлены температурные зависимости приведенного сопротивления нитей чистого Bi и легированного Sn и Te. «Полупроводниковый» ход зависимости характерен как для нитей чистого висмута с диаметрами $d < 70$ нм, так и для слаболегированных составов близких к чистому Bi, когда примесное рассеяние проявляется незначительно, и полупроводниковый ход $R(T)$ объясняется квантовым размерным эффектом. При легировании более 0,005 ат.% Te и 0,01 ат.% Sn, температурные зависимости $R(T)$ не проявляют «полупроводникового» хода до диаметров 100 нм.

На рисунке 3, a , b представлены температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ для нитей тех же составов, что и на рис. 2. Смена знака термоэдс и образование максимума положительной полярности, их четкая зависимость от диаметра нитей d , наблюдались нами впервые [4, 8, 12] и трактовались с точки зрения реализации квантового размерного эффекта с учетом рассеяния электронов на шероховатой поверхности (в виде дельтаобразной флуктуации [11]). Легирование нитей Bi оловом и теллуrom приводит к смещению положительного максимума на $\alpha(T)$ в область более высоких температур и низких температур соответственно (рис. 3, a , b). В нитях Bi, легированных Te ($> 0,0025$ ат.% Te), термоэдс отрицательна во всей об-

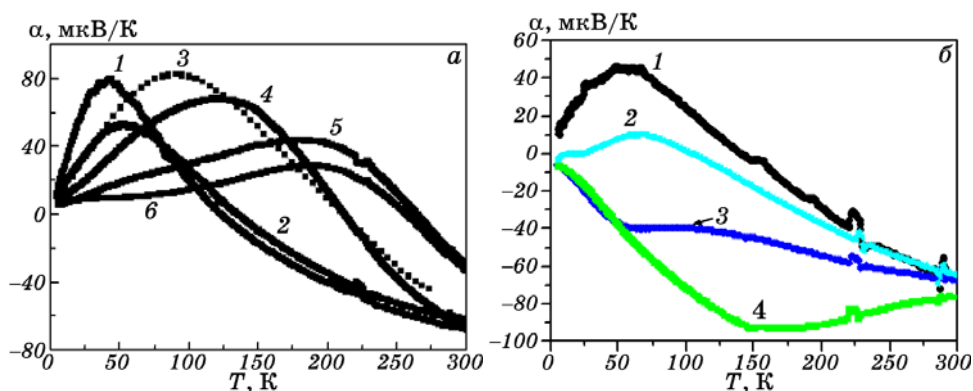


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс нитей Bi, легированных Sn (a) и Te (b). 1 — Bi, $d = 230$ нм; 2 — Bi-0,01 ат.% Sn, $d = 300$ нм; 3 — Bi-0,02 ат.% Sn, $d = 200$ нм; 4 — Bi-0,025 ат.% Sn, $d = 400$ нм; 5 — Bi-0,05 ат.% Sn, $d = 320$ нм; 6 — Bi-0,07 ат.% Sn, $d = 350$ нм (a). 1 — Bi-0,001 ат.% Te, $d = 100$ нм, 2 — Bi-0,0025 ат.% Te, $d = 200$ нм, 3 — Bi-0,005 ат.% Te, $d = 300$ нм, 4 — Bi-0,02 ат.% Te, $d = 300$ нм (b).

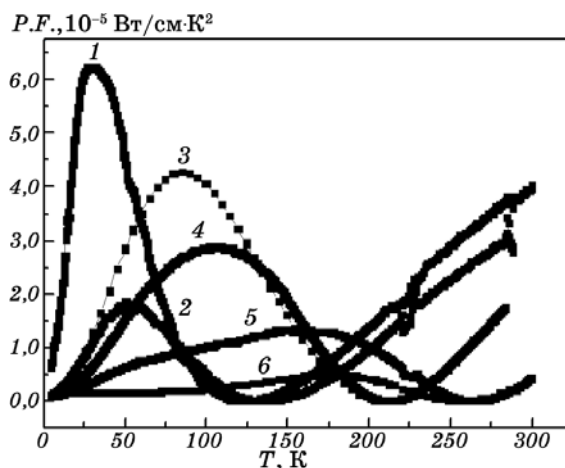


Рис. 4. Зависимость Power Factor от температуры нитей Вi, легированных Sn, рассчитанная по данным рис. 2, а и 3, а.

ласти температур.

Обобщенный график зависимости Power Factor ($P.F.$) = $\alpha^2\sigma$ от температуры нитей Вi с различным содержанием Sn приведен на рис. 4. Максимальное значение $P.F.$ при 30 К наблюдается в нитях чистого Вi при 35 К. Легирование Sn приводит к сдвигу максимума на температурной зависимости в область более высоких температур 100–120 К.

Исследовалось влияние слабого $\mu H < 1$ и сильного $\mu H > 1$ магнитных полей на размерные особенности в магнитосопротивлении и

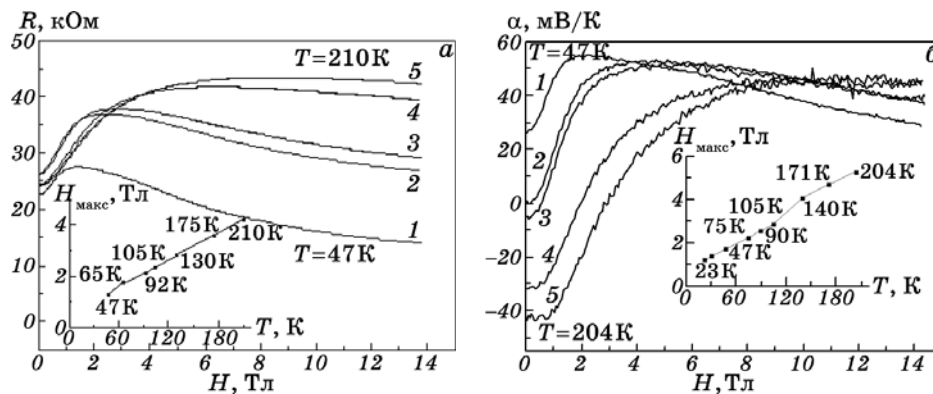


Рис. 5. Полевые зависимости продольного магнитосопротивления $R(H)$ (а) и магнитотермоэдс $\alpha(H)$ (б) нити Вi $d = 300$ нм при различных температурах. Вставка на рис. 5, а — смещение $H_{\text{макс}}$ на $R(H)$; вставка на рис. 5, б — смещение $H_{\text{макс}}$ на $\alpha(H)$ от температуры.

магнитотермоэдс. На рисунке 5, *a*, *б* приведены полевые зависимости $\Delta R/R(H)$ и термоэдс $\alpha(H)$ нитей Вi с $d = 350$ нм. При 4,2 К полевая зависимость $R(H)$ в продольном поле имеет особенность в виде максимума на $R(H)$, обнаруженная нами на нитях висмута [7] и соответствующая условию классического размерного эффекта Чамберса. Было найдено, что при 4,2 К положение $H_{\text{макс}}$ линейно зависит от диаметра нитей d и имеет значение:

$$H_{\text{макс}} = \frac{D_{\text{макс}} c}{ed}, \quad (5)$$

где $D_{\text{макс}}$ — экстремальный поперечник сечения поверхности Ферми в плоскости, перпендикулярной оси нити. Впоследствии данное заключение было подтверждено в работе [2] при исследовании нанонитей висмута в виде множества нитей (nanowires arrays), т.е. в нанонитях Вi, полученных совершенно иным способом. Как было показано [13] и впоследствии широко применялось Н. П. Гайдуковым [14], более строго, особенно в области высоких температур, для объяснения аномального максимума продольного магнитосопротивления в нитях и пленках Вi при более высоких температурах, следовало применить выражение:

$$H_{\text{макс}} = \frac{D_{\text{макс}} c}{e\sqrt{dl}}, \quad (6)$$

где l — длина свободного пробега носителей. Тогда становится понятным зависимость $H_{\text{макс}}$ на $R(H)$ и $\alpha(H)$, ($H \parallel I$) от температуры (вставки на рис. 5, *a*, *б*), которая фактически отражает зависимость подвижности носителей от температуры в нитях висмута, а максимум на $R(H)$ разграничивает области сильного и слабого магнитных полей $\mu H < 1$ и $\mu H > 1$, в области максимума $\mu H = 1$. В сильных магнитных полях термоэдс положительна и практически не зависит от температуры, т.е. поведение $\alpha(T)$ (рис. 5, кривая 5), аналогично поведению $\alpha(H)$ массивных образцов Вi данной кристаллографической ориентации.

На рисунке 6 приведены температурные зависимости сопротивления $R(T)$ нити Вi с $d = 50$ нм при различных значениях магнитного поля H . Показано, что «полупроводниковый» ход $R(T)$ при $H = 0$ Тл подавляется сильным магнитным полем и происходит обратный переход полупроводник–полуметалл. Кривая 8, аналогична зависимостям $R(T)$ для нитей Вi с $d > 200$ нм [8].

Аналогичный переход был индуцирован упругой деформацией нитей (рис. 7). Как было показано в [8, 14] при деформации типа одноосного растяжения нитей Вi, происходит перетекание носителей из одного электронного эллипсоида L_1 , вытянутого вдоль оси нити, в два других $L_{2,3}$, симметрично расположенных относительно оси нити.

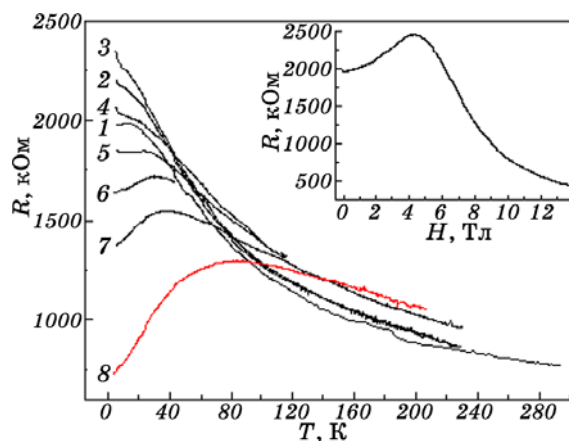


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления $R(T)$ нити Bi $d = 50$ нм при различных значениях магнитного поля H ($H \parallel I$). 1 — $H = 0$ Тл, 2 — $H = 2,5$ Тл, 3 — $H = 4,2$ Тл, 4 — $H = 6$ Тл, 5 — $H = 6,5$ Тл, 6 — $H = 7$ Тл, 7 — $H = 7,5$ Тл, 8 — $H = 10$ Тл. Вставка — полевая зависимость продольного магнитосопротивления $R(H)$ при $T = 4,2$ К.

В нитях Bi с $d = 50$ нм, где вследствие проявления квантового размерного эффекта имеет место переход полуметалл–полупроводник, при упругом растяжении, смещение $L_{2,3}$ электронных эллипсоидов по шкале энергий вниз приводит к «подавлению» полупроводниковой зависимости $R(T)$ и переходу к «металличе-

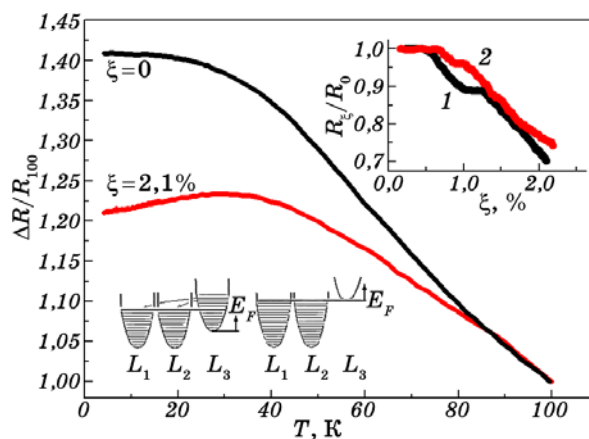


Рис. 7. Температурные зависимости относительного сопротивления $\Delta R/R_{100}$ нити Bi $d = 50$ нм при $\xi = 0$ и при упругой деформации 2,1%. На вставках: деформационные зависимости приведенного сопротивления R_ξ/R_0 нити Bi $d = 50$ нм (1) и нити $\text{Bi}-0,0025$ ат.% $d = 200$ нм (2), $T = 4,2$ К; схематическое смещение энергетических L экстремумов при деформации.

ской» зависимости $R(T)$ в области температур 4,2–40 К. На вставке справа приведены деформационные зависимости сопротивления нитей Bi , $d = 50$ нм (кривая 1) и нити $\text{Bi}-0,0025$ ат. % Te (кривая 2), у которой уровень Ферми расположен выше потолка валентной зоны в T при 4,2 К. В отличие от аналогичных зависимостей $R(\xi)$ для нитей Bi с $d > 100$ нм, $R(\xi)$ носит падающий характер, как и в нитях Bi , легированных Te с содержанием $\text{Te} > 0,0025$ ат. %. Таким образом, деформационная зависимость сопротивления $R(\xi)$ нанонити Bi с $d = 50$ нм, $T = 4,2$ К, указывает на отсутствие T -дырок, т.е. снятие перекрытия L - и T -зон, вследствие квантового размерного эффекта.

Представляло интерес исследовать влияние упругой деформации на продольное магнитосопротивление $R(H)$ в нитях Bi , легированных Sn , когда уровень Ферми находится в области запрещенной зоны в точке L , т.е. носители L отсутствуют и при $T = 4,2$ К проводимость осуществляется только T -дырками (рис. 8). Кривая 1 на рис. 8 не имеет характерного максимума на $R(H)$, присущего зависимостям $R(H)$ для нитей чистого Bi (рис. 5, *a*), так как L -носители отсутствуют. Как уже указывалось выше, согласно расчетам (3, 4) из осцилляций ШДГ (рис. 1) установлено, что уровень Ферми T -дырок находится ниже потолка валентной зоны в T $\epsilon_F^T = 45$ меВ, т.е. ϵ_F^T находится на середине запрещенной зоны в L .

При упругом растяжении, при некотором значении нагрузки, в области слабых магнитных полей появляется максимум, положе-

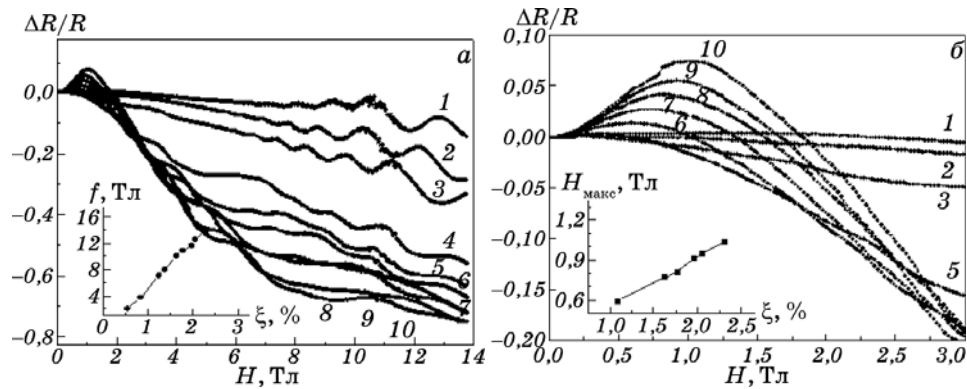


Рис. 8. Полевые зависимости продольного магнитосопротивления $H||I$, нити $\text{Bi}-0,02$ ат. % Sn , $d = 450$ нм, при различных значениях упругой деформации: 1 — $\xi = 0\%$, 2 — $\xi = 0,54\%$, 3 — $\xi = 0,81\%$, 4 — $\xi = 1,22\%$, 5 — $\xi = 1,62\%$, 6 — $\xi = 1,76\%$, 7 — $\xi = 1,96\%$, 8 — $\xi = 2,05\%$, 9 — $\xi = 2,3\%$. На вставке приведена зависимость частоты осцилляций Шубникова–де Гааза $f L_{2,3}$ -эллипсоидов от относительного удлинения $\xi = (l - l_0)/l_0$ (*a*); начальный участок кривых $R(H)$, а на вставке приведено смещение $H_{\text{макс}}$ на $\rho(H)$ от величины деформации ξ , $T = 4,2$ К (*б*).

ние и величина которого возрастают с увеличением нагрузки (вставка на рис. 6). Одновременно при некотором значении магнитного поля H на полевых зависимостях любых $R(H)$ появляются ШдГ-осцилляции от L -носителей в слабых магнитных полях, частота которых растет с возрастанием нагрузки и область существования смещается в область более сильных магнитных полей (вставка на рис. 8, а, б). Установлено, что величина возрастания сечения

L -эллипсоидов, оцененная из ШдГ-осцилляций $f = \frac{1}{\Delta(H^{-1})} = \frac{S_T}{\hbar|e|}$,

совпадает с величиной, оцененной из смещения размерного максимума $H_{\text{макс}}$ согласно (5) (вставка на рис. 8, б), в слабом магнитном поле при растяжении. Таким образом, этот метод может быть использован для оценки изменения сечения поверхности Ферми L -носителей при деформациях в нитях на основе висмута и его сплавов, где реализуется классический размерный эффект. В отличие от метода ШдГ-осцилляций, метод не требует использования сильных магнитных полей и расчетов периодов ШдГ-осцилляций.

3. ВЫВОДЫ

Исследовались электронные транспортные и термомагнитные свойства чистого и легированного Sn и Te нитей висмута в широком интервале диаметров, температур и магнитных полей. Показано, что квантовый размерный эффект приводит к полупроводниковой зависимости $R(T)$ при уменьшении диаметра нитей Bi и его сплавов, а также к смене знака термоэдс. Установлено, что слабое магнитное поле ($H||T$) приводит к существенному возрастанию магнитотермоэдс, что в свою очередь приводит к росту Power Factor, а сильное магнитное поле $\mu H > 1$ и упругая деформация растяжения приводят к обратному переходу полупроводник–полуметалл в нитях Bi с $d < 70$ нм, в которых реализуется квантовый размерный эффект.

Показано, что в квантовых нитях Bi с помощью легирования, магнитного поля и упругой деформации можно управлять не только величиной, но и знаком термоэдс, и таким образом существенно влиять на термоэлектрическую эффективность материала. Установлено, что смещение размерного максимума на продольном магнитосопротивлении и магнитотермоэдс с температурой отражают характер температурной зависимости подвижностей носителей, а его зависимость от деформации растяжения при 4,2 К характеризует изменение сечения поверхности Ферми L -носителей.

Данная работа выполнена при поддержке проекта SCOPES IZ73ZO_127968 ‘Functional Nanowires’ и Ukrainian project 10.820.05.08.UF.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 19: 12727 (1993).
2. Y.-M. Lin, X. Sun, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 7: 4610 (2000).
3. J. Heremans, C. M. Thrush, Y.-M. Lin et al., *Phys. Rev. B*, **61**, No. 4: 2921 (2000).
4. A. Nikolaeva, T. E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, *Phys. Rev. B*, **77**, No. 3: 035422 (2008).
5. J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, and M. C. Wu, *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 216801 (2002).
6. В. Б. Сандомирский, *ЖЭТФ*, **52**: 158 (1967).
7. Н. Б. Брандт, Д. В. Гицу, А. А. Николаева, Я. Г. Пономарев, *ЖЭТФ*, **72**: 2332 (1977).
8. D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, and T. E. Huber, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 102105 (2005).
9. П. П. Бодюл, Д. В. Гицу, А. С. Федорко, *ФТТ*, **11**: 491 (1969).
10. Н. Б. Брандт, Р. Мюллер, Я. Г. Пономарев, *ЖЭТФ*, **71**: 2268 (1976).
11. E. Synyavsky, V. Solovenko, A. Nikolaeva et al., *Thermoelectricity*, No. 3: 52 (2007).
12. A. A. Nikolaeva, L. A. Konopko, A. K. Tsurkan, and T. E. Huber, *Thermoelectricity*, No. 3: 41 (2009).
13. Н. Я. Азбель, *ЖЭТФ*, **44**: 1262 (1963).
14. Ю. П. Гайдуков, *УФН*, **142**, № 4: 571 (1984).