

PACS numbers: 61.46.Km, 73.63.Nm, 81.07.Gf, 81.07.Vb, 81.10.Jt, 83.35.Be

Анизотропия термоэлектрических свойств нанонитей Bi и Bi-Sn для термоэлектрических приложений

А. А. Николаева^{*,**}, Л. А. Конопко^{*,**}, А. К. Цуркан^{*}, О. В. Ботнар^{*}

**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*

В работе впервые исследовались анизотропии сопротивления и термоэдс (как в отсутствии магнитного поля, так и в слабом магнитном поле) нитей чистого и легированного оловом висмута в стеклянной изоляции. Нити получались литьем из жидкой фазы и диаметрами от 100 нм до 1–2 мкм. Нити с ориентацией C_3 вдоль оси получались методом зонной перекристаллизации с затравкой. Анизотропия магнитосопротивления изучалась методом снятия угловых диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления. Показано, что магнитное поле приводит к возрастанию термоэдс по абсолютному значению, а легирование Sn приводит к значительному возрастанию анизотропии термоэдс, что является важным для создания анизотропных термоэлементов поперечного типа.

В роботі вперше досліджено анізотропії опору та термоерс (як за відсутності магнетного поля, так і в слабкому магнетному полі) ниток чистого і легованого цинною бисмуту в скляній ізоляції. Нитки одержано литтям з рідкої фази й діаметрами від 100 нм до 1–2 мкм. Нитки з орієнтацією C_3 вздовж вісі одержано методою зонної перекристалізації з зародком. Анізотропію магнетоопору досліджено методою зняття кутових діаграм обертання поперечного магнетоопору. Показано, що магнетне поле призводить до зростання термоерс за абсолютним значенням, а легування Sn призводить до значного зростання анізотропії термоерс, що є важливим для створення анізотропних термоелементів поперечного типу.

For the first time, anisotropies of resistance and thermopower of glass-insulated wires of pure and tin-doped bismuth are studied both in the absence of magnetic field and in a weak magnetic field. The wires with diameters from 100 nm to 1–2 μm are fabricated by casting. The wires with C_3 orienta-

tion along the axis are fabricated by zone recrystallization with seed. The anisotropy of magnetoresistance is studied using the method of angular diagrams of rotation of the transverse magnetoresistance. As shown, the magnetic field leads to an increase in the thermopower in absolute value, and the doping with Sn leads to a significant increase in the thermopower anisotropy that is important for design of transverse anisotropic thermoelements.

Ключевые слова: нанонити полуметаллов, термоэлектричество, анизотропия термоэдс.

(Получено 18 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические преобразователи энергии (ТПЭ) являются одним из эффективных методов прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. В настоящее время ТПЭ получили достаточно широкое применение в качестве термогенераторов для космоса, для питания различных устройств в труднодоступных районах, различные варианты термоэлектрических холодильников, приборы измерительной техники — термодпары, калориметры и др.

Одним из путей дальнейшего прогресса в области термоэлектричества является поиск новых и улучшение качества, свойств известных термоэлектрических материалов, обеспечивающих наилучшие параметры термоэлектрических устройств. Известно, что сплавы на основе Bi являются лучшим термоэлектрическим материалом.

В настоящее время большое внимание уделяется размерно-ограниченным структурам, в частности, нанонитям на основе Bi. В теоретических работах американских ученых [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. Одним из направлений является получение нанонитей с высокой анизотропией термоэдс, высоким структурным совершенством, которые могут быть использованы для создания анизотропных термогенераторов с малым током потребления.

В задачи данной работы входила разработка методов гомогенизации и улучшения их структурного совершенства, а также изменение кристаллографической ориентации микро- и нанонитей на базе полуметалла Bi и его сплавов, в стеклянной оболочке, полученных

по методу Улитовского.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нити Bi в стеклянной оболочке получались методом литья из жидкой фазы по методу Улитовского. При такой методике изготовления получают нити с ориентацией $(10\bar{1}1)$ вдоль оси нити [3, 4]. Зонная перекристаллизация применялась для получения монокристаллических нитей с ориентацией C_3 вдоль оси нити. Для этих целей использовалась установка горизонтальной зонной перекристаллизации, позволяющая в автоматическом режиме перемещать зону перекристаллизации справа налево и слева направо многократно с заданной скоростью.

Особенностью данной установки, для получения микро- и нанонитей с заданной кристаллографической ориентацией, является узкая зона перекристаллизации, что является особо важным моментом, учитывая тот факт, что отношение стеклянной оболочки, плотно прилегающей к образцу, к внутренней монокристаллической жиле довольно велико и таким образом теплопроводность массивной оболочки мешает выполнению условия — узкой зоны перекристаллизации. Предложенная нами конструкция сузила зону перекристаллизации до 1–2 мм.

Было показано, что использование данной установки позволяет изменить ориентацию исследуемых нитей, что было установлено нами с помощью снятия угловых диаграмм вращения поперечного магнитосопротивления ($H \perp I$).

На рисунке 1 представлены диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления нитей Bi в стеклянной оболочке с обычной

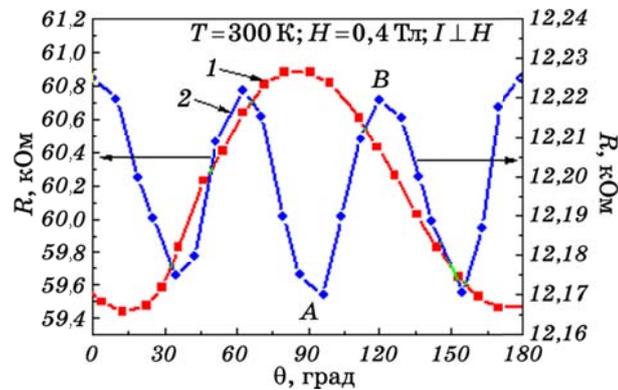


Рис. 1. Диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления нитей на основе висмута двух ориентаций: $10\bar{1}1$ — вдоль оси нити (1); $111 - C_3$ вдоль оси нити (2), $H \perp I$, $T = 300$ К, $H = 0,4$ Тл.

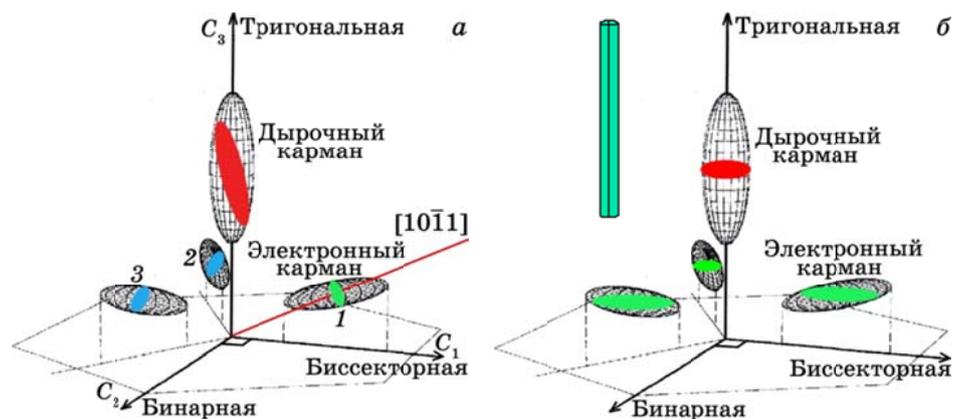


Рис. 2. Ориентация поверхности Ферми висмута относительно оси нити: стандартная (а), тригональная (б).

($10\bar{1}1$) ориентацией (1) и с ориентацией C_3 вдоль оси нити (1).

При кристаллографической ориентации $(10\bar{1}1)$ направление вытянутости одного из электронных эллипсоидов 1 образует угол $\sim 20^\circ$ с осью нити, близкому к минимальному. Два других электронных эллипсоида 2, 3 расположены симметрично относительно оси образца, а их сечения — в плоскости, перпендикулярной оси нити: $S_{2,3} \approx 2S_1$ (рис. 2, а, б) [3–5].

В нитях с ориентацией C_3 вдоль оси нити (рис. 2, б) анизотропия поперечного магнитосопротивления определяется только L -носителями, так как при вращении магнитного поля в базисной плоскости вклад в T -дырки в магнитосопротивлении не зависит от направления \mathbf{H} . В этом случае, структура диаграмм вращения соответствует симметрии оси вращения шестого порядка (рис. 1, кривая 2). Минимумы на диаграммах соответствуют ориентации образца, при которой одна из осей C_2 параллельна \mathbf{H} , а максимум — при \mathbf{H} параллелен C_1 .

Магнитополевые зависимости сопротивления $R(H)$ и $\partial R/\partial H$ и термоэдс $\alpha(H)$ выполнялись в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша) на сверхпроводящем соленоиде и Bitter магните.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе исследовались осцилляции Шубникова–де Гааза (ШдГ) в главных кристаллографических направлениях магнитного поля: $\mathbf{H} \parallel C_2$ и $\mathbf{H} \parallel C_1$ (точки А и В на диаграммах вращения поперечного магнитосопротивления (рис. 1, кривая 2)), а также исследовались продольное магнитосопротивление ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{I} \parallel C_3$) и продольная

магнитотермоэдс нитей Bi с ориентацией C_3 вдоль оси нити в интервале температур 4,2–200 К в магнитных полях до 14 Тл.

На рисунке 3, а представлены полевые зависимости производной продольного магнитосопротивления $\partial R(H)/\partial H$ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$) при $T = 4,2$ К и $T = 2,1$ К.

Рисунок 3, б иллюстрирует ШдГ-осцилляции ($\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$) в направлениях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{A}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{B}$ соответствующие $\mathbf{H} \parallel$ бинарной C_2 и $\mathbf{H} \parallel$ бисекторной оси C_1 . Расчет периодов осцилляций ШдГ подтверждает, что в действительности исследованные нити имели ориентацию (111) вдоль оси. Большая амплитуда осцилляций при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ как при 4,2 К, так и при 2,1 К (рис. 3, кривые 1, 2) позволили оценить циклотронную массу, которая составляла $m_c = 0,075 \cdot 10^{-2} m_0 \pm 0,01$ в пределах погрешности совпадает с массой электронов при $\mathbf{V} \parallel C_3$ в массивных образцах согласно работе [6].

Исследовалось влияние магнитного поля на термоэдс сопротивления при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$.

На рисунке 4 приведены полевые зависимости сопротивления $R(H)$ и термоэдс $\alpha(H)$ в продольном магнитном поле ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$) нити Bi при температуре 135 К.

Показано, что в области слабых магнитных полей 0,1–0,5 Тл ($\mathbf{V} \parallel \mathbf{I}$) термоэдс возрастает по абсолютному значению почти линейно с повышением температуры от 27 до 135 К. Максимальный рост термоэдс (по абсолютному значению) при 135 К составляет 12–15%. В той же области температур, сопротивление возрастает не более чем на 4%. На базе данных рисунка 3 рассчитывался фактор мощности $P.F. = |\alpha|^2 \sigma$ (где α — термоэдс, σ — проводимость) от магнитного

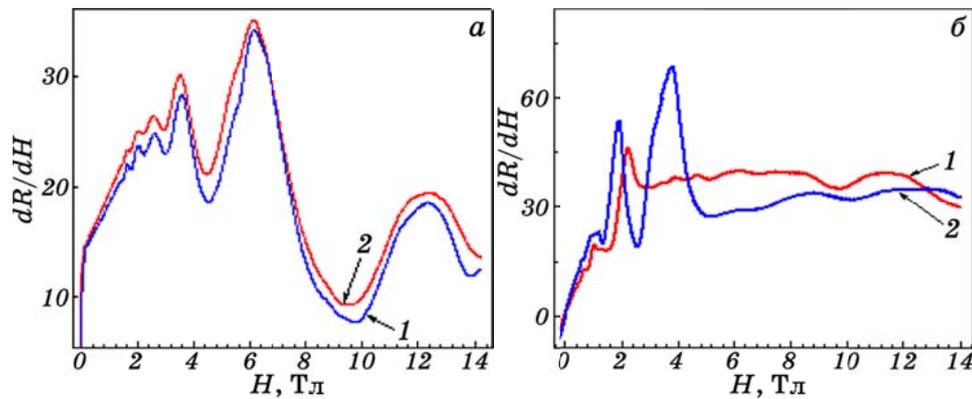


Рис. 3. ШдГ-осцилляции на производной $\partial R(H)/\partial H$ в продольном магнитном поле ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$) нити Bi с ориентацией C_3 вдоль оси нити при 1 — $T = 2,1$ К, 2 — $T = 4,2$ К (а); в поперечном магнитном поле ($\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$) нити Bi с ориентацией C_3 вдоль оси нити при $T = 4,2$ К (б). Точка А и точка В указаны на диаграммах вращения рис. 1 (кривая 2).

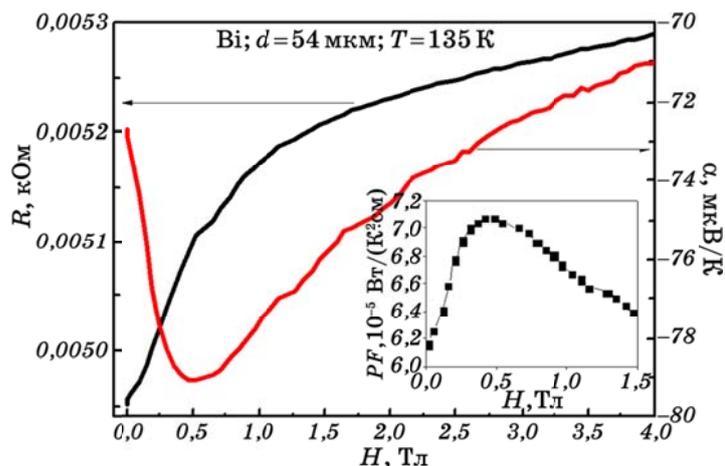


Рис. 4. Полевые зависимости сопротивления $R(H)$ (шкала слева) и термоэдс $\alpha(H)$ (шкала справа) нити Bi с ориентацией C_3 вдоль оси нити при $T = 135$ К. На вставке полевая зависимость фактора мощности $P.F.$ нити Bi с ориентацией C_3 вдоль оси нити при $T = 135$ К.

поля до 1,5 Тл (вставка на рис. 4). Максимальное значение фактора мощности достигается в магнитных полях 0,5 Тл, что является важным для практических приложений.

Известно, что упругая деформация может приводить к существенному изменению топологии поверхности Ферми, что в свою очередь приводит изменению кинетических характеристик кристаллов, в том числе и термоэдс [7, 8]. Тонкие нити Bi, полученные в стеклянной оболочке выдерживают упругие деформации до 2–2,5% относительного удлинения [5, 9]. Особый интерес представляют исследования нитей с ориентацией C_3 вдоль оси нити, т.к. в данном случае при одноосных деформациях происходит симметричное смещение эквивалентных квазиэллипсоидов в точке L зоны Бриллюэна, относительно дырочного эллипсоида в точке T .

Исследовалось влияние деформации на термоэдс $\alpha(\xi)$ и сопротивление $R(\xi)$ монокристаллических нитей Bi–0,05 ат.% Sn различных диаметров в интервале температур 4,2–300 К с ориентацией C_3 вдоль оси.

Из изучения осцилляций ШдГ следует, что при растяжении происходит значительное уменьшение всех трех дырочных L -квазиэллипсоидов вплоть до их полного исчезновения и очень слабое изменение (в сторону возрастания) объема дырочного T -эллипсоида. Характер изменения поверхности Ферми при деформации совпадает с данными полученные на массивных образцах легированного висмута. Однако в случае массивных образцов предел упругой деформации составляет не более 0,3%.

На рисунке 5, *a* представлены деформационные зависимости термоэдс $\alpha(\xi)$ нити Bi-0,05 ат. % Sn с ориентацией C_3 вдоль оси нити при различных температурах. На зависимостях $\alpha(\xi)$ (рис. 5, *a*) и $R(\xi)$ (рис. 5, *б*) при 250 К четко видны 2 участка: слабое изменение в области растяжений $\xi = 0-1,2\%$ относительного удлинения и резкое

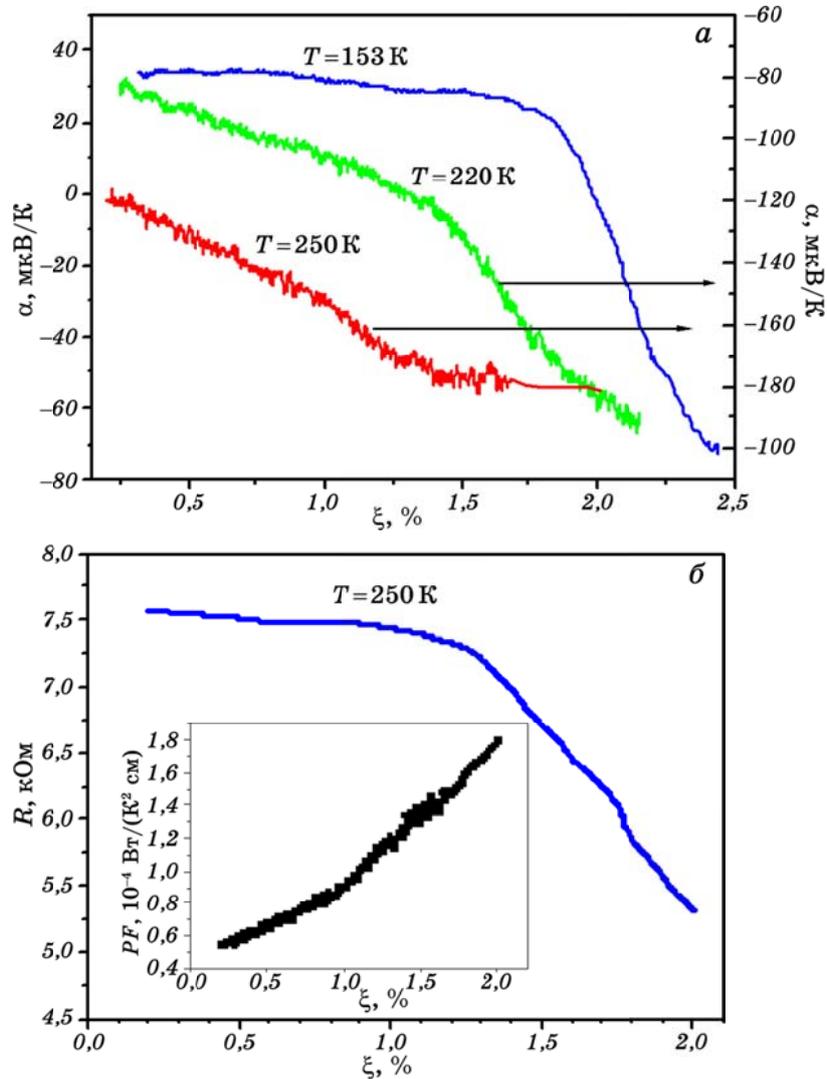


Рис. 5. Деформационные зависимости термоэдс $\alpha(\xi)$ при различных температурах (*a*) и сопротивления $R(\xi)$ при 250 К (*б*) нити Bi-0,05 ат. % Sn, $d = 0,8\text{ мкм}$ с ориентацией C_3 вдоль оси нити. На вставке зависимость коэффициента мощности $P.F. = |\alpha|^2 \sigma(\xi)$, рассчитанная при 250 К (*б*).

уменьшение сопротивления в 1,4 раза в области $\xi = 1,2-2\%$, с одновременным возрастанием абсолютного значения термоэдс $\alpha(\xi)$ почти в 2 раза в том же деформационном интервале.

Эффект одновременного уменьшения сопротивления $R(\xi)$ и возрастания термоэдс $\alpha(\xi)$ приводит к возрастанию фактора мощности $P.F. = |\alpha|^2 \sigma$ в 1,5 раза при $T = 250$ К и почти в 2 раза при $T = 220$ К. Максимальное значение $P.F.$ при 250 К и $\xi = 2\%$ составляло $1,9 \cdot 10^{-4}$ Вт/см \cdot К 2 . Если принять теплопроводность χ сплавов Bi-0,05 ат.% Sn $\chi = 5 \cdot 10^{-5}$ Вт/см \cdot К 2 , как в массивных образцах висмута легированного оловом в интервале температур 300–200 К [10], то получим $ZT = 0,94$ ($ZT = |\alpha|^2 \sigma / \chi$ — термоэлектрическая эффективность, где α — термоэдс, σ — проводимость, χ — теплопроводность). Наиболее важным является тот факт, что, как при $\xi = 0$, так и при упругой анизотропной деформации, значительно возрастает анизотропия термоэдс $\Delta\alpha$. В отсутствии деформации $\Delta\alpha$ в нитях Bi-0,05 ат.% Sn составляет 80–100 мкВ/К, а при анизотропной упругой деформации $\xi = 2\%$ $\Delta\alpha = 150-170$ мкВ/К, что значительно превосходит значения, полученные для нитей и массивных образцов чистого Bi и сплавов BiSb и BiSn, и является определяющим моментом для использования данных нитей в анизотропных термоэлектрических преобразователях энергии [11, 12].

4. ВЫВОДЫ

Впервые получены нити в стеклянной оболочке на базе висмута и его сплавов с оловом с ориентацией C_3 вдоль оси нити. Показано, что анизотропия термоэдс зависит от диаметра нитей d , а слабое магнитное поле приводит как к росту термоэдс по абсолютному значению, так и к увеличению ее анизотропии при температурах 150–300 К.

Показано, что упругая деформация нитей Bi-0,05 ат.% Sn с ориентацией C_3 вдоль оси нити приводит к значительному возрастанию термоэдс при одновременном уменьшении сопротивления, что приводит к повышению термоэлектрической эффективности. Наиболее значимым является то, что анизотропия термоэдс в нитях Bi-0,05 ат.% Sn больше чем в чистом висмуте и при растяжении анизотропия возрастает.

Значительная длина монокристаллических нитей в стеклянной оболочке (достигающая нескольких метров), надежная защищенность от воздействия окружающей среды и механических повреждений, гибкость и упругость, делают исследованные нити BiSn в стеклянной оболочке особенно привлекательными для практических целей, в частности при использовании их в анизотропных термоэлектрических преобразователях энергии.

Данная работа была выполнена при поддержке проектов SCOPES

№. IZ73Z0_127968 и № 09.819.05.05F.

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. N. B. Brand, D. V. Gitsu, A. A. Nikolaeva, and Ya. G. Ponomarev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **72**: 2332 (1977) [idem, *Sov. Phys. JETP*, **45**, No. 6 (1977)].
4. A. Nikolaeva, T. E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, *Phys. Rev. B*, **77**: 035422 (2008).
5. D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, and T. Huber, *J. App. Phys. Lett.*, **86**: 10210 (2005).
6. В. С. Эдельман, *Электроны проводимости* (Москва: Наука: 1985).
7. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ*, **38**, № 5: 1569 (1960).
8. Н. Б. Брандт, В. С. Егоров, М. Ю. Лавренюк и др., *ЖЭТФ*, **89**, № 6: 2257 (1985).
9. A. Nikolaeva, A. Burchakov, and D. Gitsu, *Mater. Sci. Eng. A*, **288**: 298 (2000).
10. В. М. Грабов, Г. А. Иванов, *Докл. XXIV научной конференции ЛИСИ* (Ленинград: ЛИСИ: 1966).
11. А. Г. Самойлович, В. Н. Слипченко, *ФТП*, **15**: 965 (1981).
12. А. Г. Самойлович, В. Н. Слипченко, *ФТП*, **4**: 736 (1982).