

Термоэлектрическая эффективность фольг полуметаллических и полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

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

¹Институт электронной инженерии и нанотехнологии им. Д. Гицу, АНМ, г. Кишинев, Молдова

²Институт низких температур и структурных исследований, ПАН, г. Вроцлав, Польша

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

³Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2017 г., после переработки 30 января 2018 г.,
опубликована онлайн 27 июня 2018 г.

Экспериментально исследованы температурные зависимости теплопроводности $\chi(T)$, электропроводности $\sigma(T)$ и термоэДС $\alpha(T)$ в фольгах сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в полуметаллическом и полупроводниковом состояниях в интервале температур 4,2–300 К. Фольги сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ получали методом высокоскоростной кристаллизации тонкого слоя расплава на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра. Высокие скорости кристаллизации $v = 5 \cdot 10^5$ м/с обеспечивали равномерное распределение компонентов в объеме. Толщина фольг составляла 10–30 мкм с текстурой $10\bar{1}2$ параллельно плоскости фольги и осью C_3 , совпадающей с нормалью к поверхности фольги. Показано, что теплопроводность полуметаллических фольг Bi –3 ат.% Sb в области низких температур ($T < 10$ К) на два порядка меньше, а в полупроводниковых (Bi –16 ат.% Sb) на порядок меньше, чем в массивных образцах соответствующего состава. Эффект трактуется с точки зрения комбинированного дополнительного рассеяния фононов на поверхности и границах зерен фольги. Из зависимостей $\rho(T)$, $\alpha(T)$, $\chi(T)$ рассчитана термоэлектрическая эффективность фольг $ZT = \alpha^2 \sigma / \chi$ в интервале температур 5–300 К. Установлено, что при 100 К термоэлектрическая эффективность ZT в полупроводниковых фольгах сплавов n -типа $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в 2 раза выше, чем у массивных образцов аналогичного состава и кристаллографической ориентации, что может быть использовано в низкотемпературных термоэлектрических преобразователях энергии.

Експериментально досліджено температурні залежності теплопровідності $\chi(T)$, електропровідності $\sigma(T)$ та термоерс $\alpha(T)$ в фольгах сплавів $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в напівметалевому і напівпровідниковому станах в інтервалі температур 4,2–300 К. Фольги сплавів $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ отримано методом високошвидкісної кристалізації тонкого шару розплаву на внутрішній полірованій поверхні мідного циліндра, що обертається. Високі швидкості кристалізації $v = 5 \cdot 10^5$ м/с забезпечували рівномірний розподіл компонентів в об'ємі. Товщина фольг становила 10–30 мкм з текстурою $10\bar{1}2$ паралельно площині фольги та віссю C_3 , що співпадає з нормаллю до поверхні фольги. Показано, що теплопровідність напівметалевих фольг Bi –3 ат.% Sb в області низьких температур ($T < 10$ К) на два порядки менша, а в напівпровідникових (Bi –16 ат.% Sb) на порядок менша, ніж у масивних зразках відповідного складу. Ефект трактується з точки зору комбінованого додаткового розсіювання фононів на поверхні та межах зерен фольги. Із залежностей $\rho(T)$, $\alpha(T)$, $\chi(T)$ розраховано термоелектричну ефективність фольг $ZT = \alpha^2 \sigma / \chi$ в інтервалі температур 5–300 К. Встановлено, що при 100 К термоелектрична ефективність ZT в напівпровідникових фольгах сплавів n -типу $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ у 2 рази вище, ніж у масивних зразків аналогічного складу і кристаллографічної орієнтації, що може бути використано в низькотемпературних термоелектричних перетворювачах енергії.

РАС: 72.20.Ра Термоэлектрические и термомагнитные эффекты;

65.80.–g Термические свойства малых частиц, нанокристаллов, нанотрубок и других связанных систем;

68.35.–p Твердые поверхности и твердотельные поверхности: структура и энергетика.

Ключевые слова: полупроводниковые фольги, термоэлектричество, топологический изолятор, размерные эффекты, теплопроводность, рассеяние фононов.

Введение

Сплавы вимут–сурьма — типичные представители узкозонных полупроводников — привлекают внимание исследователей на протяжении многих десятилетий, поскольку обладают уникальными физическими свойствами, а также находят практическое применение в качестве чувствительных болометров, тензодатчиков, измерителей магнитных полей и используются для создания рабочих элементов термоэлектрических, термомагнитных и анизотропных преобразователей энергии [1–5].

Термоэлектрический метод преобразования энергии как один из альтернативных источников энергии в настоящее время является одним из центральных путей развития технического прогресса. Однако его широкое применение сдерживается недостаточным коэффициентом полезного действия $ZT = \alpha^2 \sigma / \chi$ (где α — термоэдс, σ — удельная проводимость, χ — теплопроводность) известных материалов, что заставляет использовать в промышленных термоэлектрических устройствах достаточно сложные материалы и технологии для повышения эффективности.

В настоящее время к новым основным способам повышения термоэлектрической эффективности следует отнести использование размерно-ограниченных структур, пространственно неоднородных материалов с неоднородностями, размеры которых сравнимы с характерными длинами волн электронов или фононов, а также изучение свойств топологических изоляторов на базе полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Предсказанное значительное повышение термоэлектрической эффективности в наноструктурах на основе Bi и сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [6–8] стимулирует развитие технологий изготовления и изучения нанонитей, слоев, пленок [9–12]. Повышение термоэлектрической эффективности в наноструктурах связано с особенностями плотности состояний в низкоразмерных системах.

Интерес к полупроводниковым сплавам $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ обусловлен также обнаружением в них свойств топологического изолятора (ТИ) [13,14]. Топологический изолятор — это диэлектрик, на поверхности которого возникает металлическое состояние. Проводящие свойства поверхности — следствие сильного спин-орбитального взаимодействия, которое приводит к возникновению спин-расщепленных топологических поверхностных состояний с дисперсией так называемого дираковского типа, т.е. линейной зависимостью энергии от импульса $E = \hbar k v_F$, v_F — фермиевская скорость электронов.

Первыми экспериментально обнаруженными ТИ были полупроводниковые сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, в которых исследования фотоэмиссионной спектроскопии с высоким

угловым расширением (ARPES) обнаружили поверхностные состояния с законом дисперсии дираковского типа [15]. В работах [16,17] предсказывалось повышение термоэлектрической эффективности в двумерных (2D) ТИ.

Цель данной работы — получение фольг ТИ на базе полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ и проведение комплексного исследования термоэлектрических свойств $\alpha(T)$, $R(T)$, $\chi(T)$ в интервале температур 0,2–300 К. Особое внимание уделено изучению температурных зависимостей теплопроводности, особенно в размерно-ограниченных структурах. Комплекс проведенных исследований позволил рассчитать термоэлектрическую эффективность ZT и ее зависимость от температуры.

Образцы

Сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ получены сплавлением соответствующих компонентов в вакууме в кварцевых ампулах. Фольги чистого висмута и сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в полуметаллической и полупроводниковой фазах получены высокоскоростной кристаллизацией тонкого слоя методом впрыскивания капли расплава массой 0,2–0,3 г на внутреннюю отполированную поверхность вращающегося полого медного цилиндра (рис. 1).

Длина фольг достигала 10 см, ширина 10 мм, толщина 10–30 мкм. Скорость охлаждения расплава составляла $\sim 5 \cdot 10^5$ К/с. Известно, что высокоскоростная кристаллизация существенно влияет на структуру и распределение компонентов и фаз в сплавах и обеспечивает более равномерное их распределение [18].

Формирование микрокристаллической структуры обусловлено значительным переохлаждением жидкой фазы из-за высокой скорости ее охлаждения, что приводит к увеличению скорости образования центров кристаллизации.

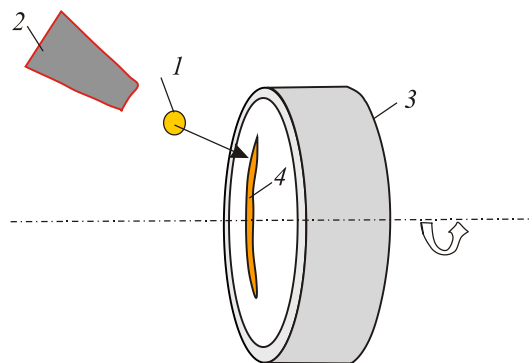


Рис. 1. Схема установки для изготовления фольг сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$: 1 — капля расплава, 2 — ампула с расплавом, 3 — вращающийся кристаллизатор, 4 — фольга.

На рис. 2, 3 представлены микрофотографии поверхностей фольги, прилегающей к кристаллизатору (а), и свободно затвердевающей поверхности (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) в отраженных электронах.

В данном случае для однофазного сплава контраст в отраженных электронах достигается за счет различной ориентации зерен сплава относительно поверхности. Причина возникновения контраста — различная плотность упаковки атомов в плоскости зерна, которая параллельна поверхности, а также эффект каналирования электронов, состоящий в зависимости проникновения электронов в кристалл от его ориентации. У поверхности фольги формируются длинные вытянутые зерна. Для фольг, содержащих 3 ат.% Sb, ширина равна 1–2 мкм, а длина достигает 9 мкм. У поверхности зерна имеют форму, близкую к равноосной, с размером сечения до 20 мкм. Наблюдаемые на свободно затвердевающей стороне фольги неровности могут быть образованы ступенями роста кристалла, а также выходами на поверхность двойников.

Значения полюсных плотностей дифракционных линий фольги сплава Bi–9 ат.% Sb для слоев, прилегающих к поверхностям, характеризуются дифракционными линиями $10\bar{1}2$, что указывает на образование текстуры $10\bar{1}2$, т.е. зерна располагаются указанными плоскостями параллельно поверхности фольги, а ось симметрии C_3 совпадает с нормалью к поверхности фольги. Перемещение фронта кристаллизации от одной поверхности к другой приводит к ослаблению текстуры.

Рентгеноспектральный микроанализ распределения висмута и сурьмы показал, что в быстро затвердевших фольгах сурьма равномерно распределена как в сплаве Bi–3 ат.% Sb (рис. 2), так и в сплаве Bi–9 ат.% Sb (рис. 3).

Методика эксперимента

Для комплексного исследования гальваномагнитных эффектов, осцилляций Шубникова–де Гааза (ШдГ) в

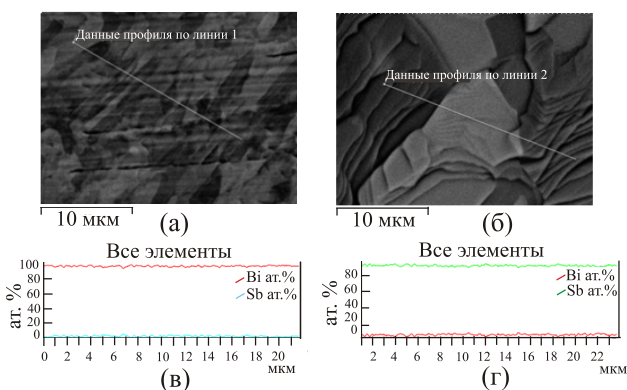


Рис. 2. (Онлайн в цвете) SEM микрофотографии поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору (а), и свободно затвердевающей поверхности (б). Распределение элементов в фольге сплавов Bi–3 ат.% Sb (в), (г).

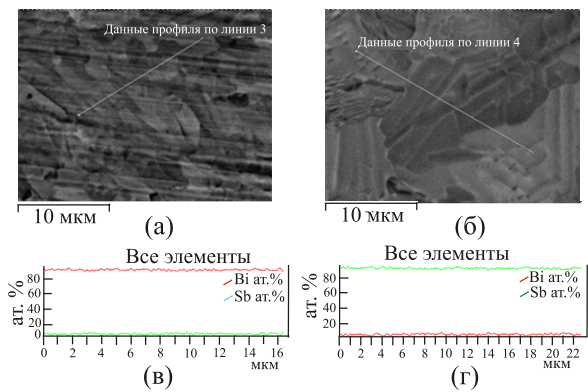


Рис. 3. (Онлайн в цвете) SEM микрофотографии поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору (а), и свободно затвердевающей поверхности (б). Распределение элементов в фольге сплавов Bi–9 ат.% Sb (в), (г).

продольных ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{l}$) и поперечных ($\mathbf{H} \perp \mathbf{l}$) магнитных полях до 14 Тл в интервале температур $1,3 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ в фольгах сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ был использован четырехконтактный метод (рис. 4(а)).

Термоэдс измерялась двухконтактным методом с использованием InGa-эвтектики, хорошо смачивающей торцы фольги, которая помещалась между двумя массивными медными блоками, залуженными также

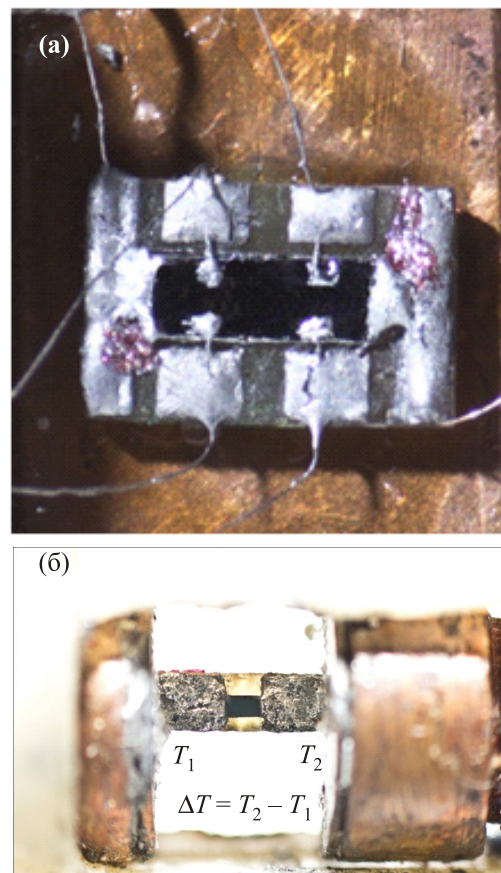


Рис. 4. (Онлайн в цвете) (а) Четырехконтактный метод измерений, (б) двухконтактный метод измерений.

InGa-эвтектикой [19] (рис. 4(б)). В торцы была вмонтирована дифференциальная термопара (Cu–Fe), измеряющая градиент температуры на концах фольги.

Измерение теплопроводности

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

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

где \mathbf{h} — поток тепловой энергии через сечение образца перпендикулярно \mathbf{h} , χ — коэффициент теплопроводности.

Измерительная схема, используемая в эксперименте, показана на рис. 5: S — образец фольги $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с поперечным сечением A , Н — электронагреватель, присоединенный к одному концу фольги, В — массивная основа в тепловом контакте с другим концом фольги. Во время измерения постоянная мощность $P = UI$ подается на электронагреватель Н, а температура блока В поддерживается постоянной. Разность температур измерялась с помощью двух калиброванных манганин-константановых термопар Th_1 и Th_2 .

В условиях установившегося теплового потока уравнение Фурье для схемы на рис. 5 может быть записано следующим образом:

$$\frac{P}{A} = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (2)$$

откуда

$$\chi = \frac{\Delta x}{A} \frac{UI}{\Delta T} \quad (3)$$

для температуры $T = (T_1 + T_2)/2$.

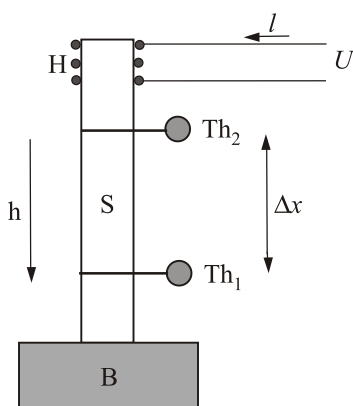


Рис. 5. Схема измерений теплового потока для определения коэффициента теплопроводности: S — образец фольги $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Н — электронагреватель, В — основа, Th_1 и Th_2 — термометры.

Описанный выше эксперимент по измерению теплопроводности, выполненный на исследуемых фольгах, потребовал специального технического решения из-за малой толщины фольг, их хрупкости (на образцах было сложно укрепить нагреватель и термопары). Чтобы преодолеть это препятствие, фольга монтировалась на подложку, имеющую низкую теплопроводность и достаточную прочность. Подложка сделана из ламината с низкой теплопроводностью толщиной 0,1 мм. Ее ширина равна ширине образца, а длина на несколько миллиметров длиннее, чем образец. Один конец подложки прикреплен к медному блоку с контролируемой температурой в криостате жидкого гелия. К другому концу фольги прикреплен электронагреватель. К этим двум концам прикреплены термопары, расстояние между которыми 8 мм. Коэффициент теплопроводности каждой исследованной фольги определяли в двух экспериментальных циклах. В первом цикле получена температурная зависимость теплопроводности подложки. Затем исследуемая фольга была укреплена на поверхности подложки слоем жира «Ariezon L» микронной толщины. Во втором экспериментальном цикле найдена теплопроводность «сэндвича» (подложки с укрепленной фольгой). Из данных этих циклов определен коэффициент теплопроводности исследованной фольги с учетом и использованием поперечных сечений подложки и фольги. Таким образом, температурная зависимость коэффициента теплопроводности фольги определена в диапазоне температур 5–300 К. Полная экспериментальная ошибка измерений не превышала 6 %.

Исследованы температурные зависимости сопротивления $R(T)$, термоэдс $\alpha(T)$, теплопроводности $\chi(T)$ фольг сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в полуметаллическом (Bi–3 ат.% Sb) и полупроводниковом (Bi–16 ат.% Sb) состояниях в интервале температур 2–300 К.

На базе полученных экспериментальных данных рассчитан коэффициент термоэлектрической эффективности ZT и его температурная зависимость.

Результаты и дискуссия

Магнитосопротивление в полуметаллических и полупроводниковых фольгах сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ исследовалось в продольной $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ и поперечной $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ конфигурациях. Было установлено, что осцилляции ШдГ наблюдались только в полуметаллических фольгах Bi–3 ат.% Sb на производной магнитосопротивления $\partial R/\partial H(H)$, когда магнитное поле перпендикулярно плоскости фольги, т.е. параллельно тригональной оси C_3 .

На рис. 6 представлены зависимости магнитосопротивления ($\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$) и осцилляции ШдГ в фольге Bi–3 ат.% Sb, подтверждающие монокристалличность и тригональную ориентацию в направлении, перпендикулярном плоскости фольги.

Период ШдГ осцилляций $\Delta(1/H) = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ Э}^{-1}$ соответствует значению, полученному на массивных образ-

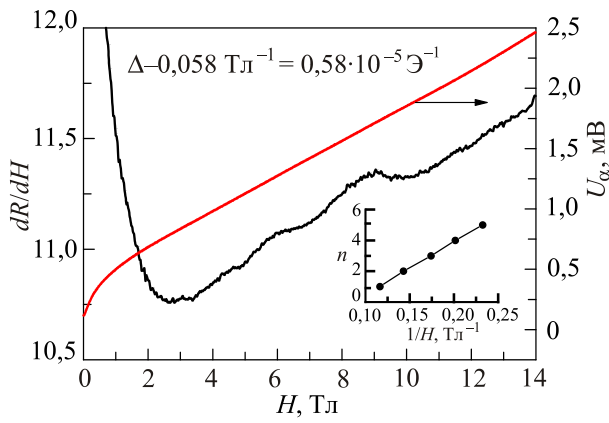


Рис. 6. Полевая зависимость измеряемого сигнала $U(H)$ (мВ), пропорционального поперечному магнитосопротивлению и производной $\partial R/\partial H(H)$, $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$. На вставке: зависимость квантового номера n осцилляций ШдГ от обратного магнитного поля $1/H$.

цах Bi-3 ат.% Sb в направлении магнитного поля вдоль оси C_3 [20,21], что подтверждает преимущественную ориентацию тригональной оси перпендикулярно плоскости фольги.

Измерения при $T = 300$ К показали, что удельное сопротивление фольг $\rho = RA/l$ (R — сопротивление, l — длина образца, A — поперечное сечение фольги) у фольг чистого висмута составляет $1,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. С увеличением содержания Sb в сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$ удельное сопротивление ρ возрастает до значения $2,0 \cdot 10^{-6}$ Ом·см в полупроводниковых сплавах Bi-9 ат.% Sb и Bi-16 ат.% Sb, что в пределах погрешности совпадает со значениями ρ для массивных монокристаллических образцов соответствующего состава и меньше, чем в пленках, приготовленных различными способами [22,23].

На рис. 7 представлены температурные зависимости приведенного сопротивления $R_T/R_{300}(T)$ для фольг $Bi_{1-x}Sb_x$ различного состава.

Как видно на рис. 7, переход от металлической зависимости $R(T)$ для чистого Bi к полупроводниковой $R(T)$ наблюдается для составов с $x > 3$ ат.% Sb. На вставке приведены зависимости $R_T/R_{300}(10^3/T)$ в полупологарифмическом масштабе для полупроводниковых фольг Bi-9 ат.% Sb и Bi-16 ат.% Sb, на которых четко наблюдаются экспоненциальные участки, соответствующие выражению

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (4)$$

Из наклона линейных участков рассчитывалась ширина запрещенной зоны, $\Delta E = 2kTg\theta$, где k — постоянная Больцмана, θ — угол наклона прямолинейных участков. Для кривых 3, 4 (рис. 7) $\Delta E = 9,8$ и 18 мэВ для составов Bi-9 ат.% Sb и Bi-16 ат.% Sb соответственно,

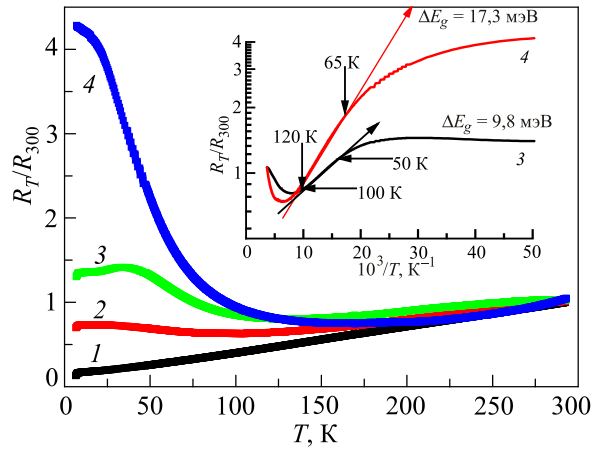


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости приведенного сопротивления $R_T/R_{300}(T)$ фольг сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ различных составов: 1 — Bi, $d = 15$ мкм, 2 — Bi-3 ат.% Sb, $d = 12$ мкм, 3 — Bi-9 ат.% Sb, $d = 27$ мкм, 4 — Bi-16 ат.% Sb, $d = 23$ мкм. На вставке: зависимость $R_T/R_{300}(10^3/T)$ в логарифмическом масштабе.

что хорошо согласуется со значениями ΔE для массивных образцов соответствующего состава [24].

На рис. 8 приведены температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ фольг $Bi_{1-x}Sb_x$ в интервале температур 4,2–300 К. Как и в массивных образцах, максимальные значения α достигаются в сплавах 9–16 ат.% Sb в области температур 50–100 К. Максимальные абсолютные значения α , которые составляют ~ 150 мкВ/К, несколько меньше значений, полученных на массивных образцах и в монокристаллических нитях аналогичного состава [19,24].

Впервые экспериментально исследована теплопроводность в фольгах сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ в интервале температур 4,2–300 К. Характерные температурные зависимости теплопроводности $\chi(T)$ для фольг сплавов Bi-3 ат.% Sb и Bi-16 ат.% Sb представлены на рис. 9(а). Для сравнения на рис. 9(б) приведены температурные зависимости $\chi(T)$ массивных образцов Bi и $Bi_{1-x}Sb_x$ [25–27].

В области температур 200–300 К значения теплопроводности фольг Bi-3 ат.% Sb и Bi-16 ат.% Sb практически совпадают со значениями, полученными на массивных образцах.

При температурах $T > T_D$ (T_D — температура Дебая) для монокристаллов чистого Bi теплопроводность $\chi(T) \sim T^{-1}$, а для сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ $\chi(T) \sim T^n$, где $n < 1$ (кривая 3) и составляет 0,33 для сплавов $Bi_{0,865}Sb_{0,135}$ [26].

Теплопроводность исследуемых в данной работе фольг Bi-3 ат.% Sb и Bi-16 ат.% Sb слабо зависит от температуры в области 200–300 К, что является важным фактором для термоэлектрических приложений.

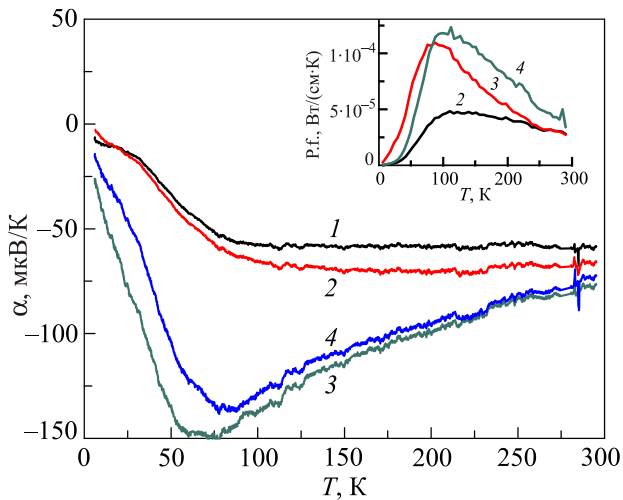


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ фольг сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$: 1 — Bi, $d = 15$ мкм, 2 — Bi-3 ат.% Sb, $d = 12$ мкм, 3 — Bi-9 ат.% Sb, $d = 27$ мкм, 4 — Bi-16 ат.% Sb, $d = 23$ мкм. На вставке: температурные зависимости силового фактора $P.f.(T) = \alpha^2 \sigma$.

В области низких температур $T < 200$ K характер кривых $\chi(T)$ в массивных образцах Bi и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ существенно изменяется. Происходит резкое возрастание на 2 порядка теплопроводностей образцов чистого Bi и полуметаллического сплава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (рис. 9(б), кривые 1, 2) и на порядок — у полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (рис. 9(б), кривая 3) с образованием максимума в области 3,5–4 K, практически не зависящего от состава сплава. В исследуемых фольгах аналогичного состава резкий рост теплопроводности подавляется, и максимум $\chi(T)$ проявляется при температурах 15–20 K (рис. 9(б), кривые 4, 5). В области температуры 4 K теплопроводность массивных образцов висмута и полуметаллического сплава $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ превышает теплопроводность фольги на 2–3 порядка, а в полупроводниковой области концентраций $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ — на порядок.

По данным работы [26], вклад носителей (электронов) в перенос тепла исследованных в данной работе сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ составляет менее 1% при $T \geq 2$ K и менее 10% при $T = 1,3$ K. Таким образом, фонная теплопроводность при $T > 2$ K практически совпадает с теплопроводностью, измеренной при $T > 2$ K.

Исходя из сказанного выше и факта, что исследованные фольги Bi-Sb демонстрируют плохую электропроводность, можно предположить, что теплопроводность фольг в исследуемом интервале температур определяется переносом тепла вследствие колебаний решетки. Поэтому начальная низкотемпературная зависимость $\chi(T)$ — результат рассеяния фононов на границах зерен, полях дислокационных деформаций, точечных дефектах, а также на свободных электронах. Поскольку рассеяние фононов на границах зерен, дислокациях и электронах

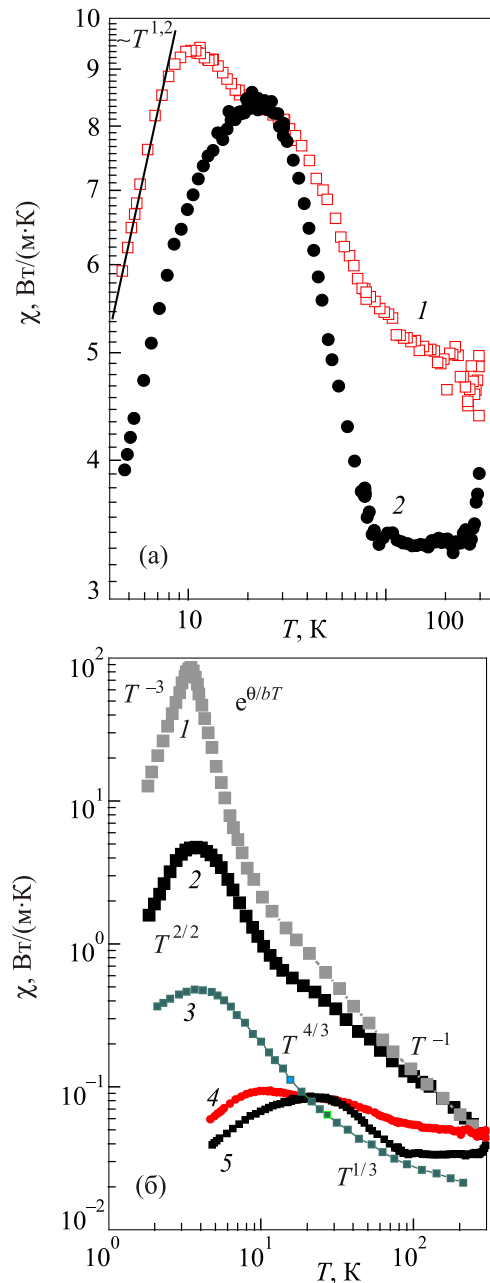


Рис. 9. (Онлайн в цвете) (а) Экспериментальные температурные зависимости теплопроводности $\chi(T)$ в фольгах: 1 — Bi-3 ат.% Sb, 2 — Bi-16 ат.% Sb; (б) температурные зависимости теплопроводности массивных образцов Bi и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, согласно работам [25,26]: 1 — Bi, $x = 0$; 2 — $\text{Bi}_{0,999}\text{Sb}_{0,01}$, $x = 0,1$; 3 — $\text{Bi}_{0,865}\text{Sb}_{0,135}$, $x = 0,001$; в фольгах 4 — $x = 0,03$ и 5 — $x = 0,16$.

приводит к $\chi \sim T^n$, где $2 < n < 3$, наблюдаемая в нашем эксперименте зависимость $\chi \sim T^{1,2}$ — результат значительного вклада в теплопроводность рассеяния на точечных дефектах, что представляется обоснованным для случая исследованных здесь сплавов Bi-Sb. При более высоких температурах выше максимума на кривой $\chi(T)$ наблюдается уменьшение коэффициента теплопроводности при увеличении температуры. Это хорошо извест-

ная температурная область доминирования фонон-фононного рассеяния в U -процессах. Начальная экспоненциальная температурная зависимость, за которой следует более слабая температурная зависимость, модифицируется рассеянием фононов на точечных дефектах. В этой области температур также можно наблюдать влияние изменений электронной подсистемы на теплопроводность исследуемых фольг. Например, можно связать теплопроводность полупроводникового образца (Bi–16 ат.% Sb) с возбуждением электронов выше ~ 20 мВ ширины запрещенной зоны, что хорошо видно на температурной зависимости приведенного электросопротивления, показанной на вставке рис. 7. Поэтому, согласно нашим экспериментальным данным для $\chi(T)$ и данным, полученным в работах [2,24–28], следует считать, что в фольгах сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, помимо рассеяния на электронах и примеси, фононы имеют дополнительное рассеяние на поверхности и границах зерен фольг, что приводит к значительному уменьшению χ в области низких температур.

Результаты исследования температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$, термоэдс $\alpha(T)$ и теплопроводности $\chi(T)$ дали возможность рассчитать температурные зависимости силового фактора $\alpha^2\sigma(T)$ (рис. 8, вставка) и термоэлектрической эффективности $ZT(T) = \alpha^2\sigma/\chi(T)$ (рис. 10).

Как видно на рис. 10, максимальные значения термоэлектрической эффективности наблюдаются в фольгах полупроводниковых сплавов Bi–16 ат.% Sb n -типа. В интервале температур 120–220 К, $ZT = 0,5$, что почти в

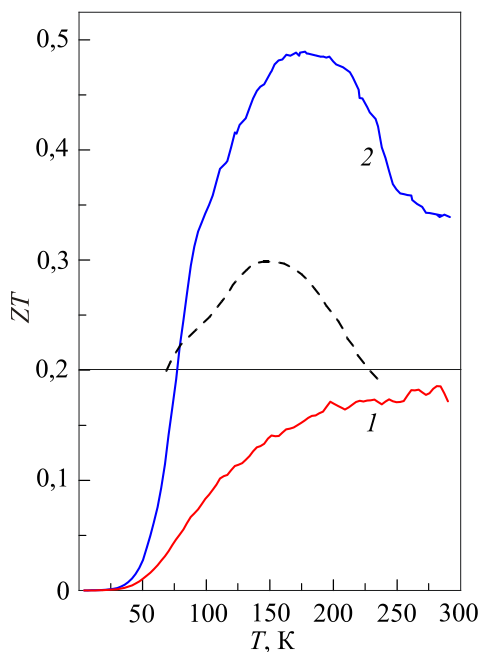


Рис. 10. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности $ZT(T)$ для фольг сплавов Bi–3 ат.% Sb (1), Bi–16 ат.% Sb (2), пунктирная кривая — массивный образец n -типа Bi–12 ат.% Sb.

2 раза превышает максимальные значения, полученные на n -типа полупроводниковых сплавах Bi–12 ат.% Sb и в пленках аналогичного состава и кристаллографической ориентации [29].

Известно, что максимальные значения термоэлектрической эффективности достигаются при ориентации тригональной оси C_3 вдоль оси образца, когда значения $ZT = 0,5$ при 100 К, и наблюдаются только в массивных образцах Bi–12 ат.% Sb при ориентации образцов вдоль тригональной оси ($\Delta T \parallel I \parallel C_3$) [30]. Слои, пленки и нити на базе сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с кристаллографической ориентацией C_3 вдоль длины практически до настоящего времени не получены [9,19,29].

Таким образом, исследуемые фольги полупроводникового сплава Bi–16 ат.% Sb, имеющие термоэлектрическую добротность $ZT \approx 0,5$ в области (80 К $< T < 150$ К), могут использоваться в качестве n -ветвей низкотемпературных продольных термоэлементов [1–3,5,30].

Выводы

Впервые проведено комплексное экспериментальное исследование температурных зависимостей термоэлектрических параметров: удельного сопротивления $\rho(T)$, термоэдс $\alpha(T)$ и теплопроводности $\chi(T)$ полуметаллических Bi–3 ат.% Sb и полупроводниковых Bi–16 ат.% Sb фольг. Фольги сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ толщиной 10–20 мкм получали высокоскоростной кристаллизацией тонкого слоя расплава на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра.

Установлено, что теплопроводность полуметаллических фольг Bi–3 ат.% Sb в области низких температур ($T < 15$ К) на 2 порядка, а в полупроводниковых фольг — на порядок меньше, чем в массивных образцах. Уменьшение теплопроводности фольг в области низких температур трактуется с точки зрения возрастания рассеяния фононов на поверхности и на границах зерен фольг.

Расчет термоэлектрической эффективности $ZT(T) = \alpha^2\sigma/\chi(T)$ из экспериментальных данных показал, что ZT в области температур 100–250 К почти в 2 раза превышает значения, полученные на массивных образцах аналогичного состава и кристаллографической ориентации.

Работа выполнена при поддержке Институционального проекта 15.817.02.09А.

1. G.E. Smit and R. Wolfe, *Appl. Phys.* **33**(3), 841 (1962).
2. Г.А. Иванов, В.А. Куликов, В.Л. Налетов, А.Ф. Панарин, А.Р. Регель, *ФТП* **6**(7), 1296 (1972).
3. Н.А. Родионов, Г.А. Иванов, Н.А. Редько, *ФТТ* **24**(6), 1881 (1982).
4. J.-P. Issi and J. Heremans, *The Thermal Conductivity of the Group V Semimetals*, Proc. 15th Int. Conf. Thermal Conductivity, Ottawa (1977).
5. Л.И. Анатычук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*, Киев: Наукова думка (1979).

6. L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16631 (1993).
7. O. Rabin, Y.-M. Lin, and M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **79**(1), 81 (2001).
8. S. Tang and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **89**, 045424 (2014).
9. E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, and S. Lyubchenko, *Appl. Phys. Lett.* **82**(16), 2628 (2003).
10. M. Otsuka, R. Homma, and Y. Hasegawa, *J. Electronic Mater.* **46**(5), 2976 (2017).
11. A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, *Phys. Rev. B* **77**, 035422 (2008).
12. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, and B.E. LaForge, *Science* **297**, 2229 (2002).
13. A.A. Taskin, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **82**, 121302R (2010).
14. J.C.Y. Teo, L. Fu, and C.L. Kane, *Phys. Rev. B* **78**, 045428 (2008).
15. D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, J.H. Dil, F. Meier, L. Patthey, J. Osterwalder, G. Bihlmayer, Y.S. Hor, R.J. Cava, and M.Z. Hasan, *Nature* **452**, 970 (2008).
16. M.Z. Hasan and C.L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
17. P. Ghaemi, R.S.K. Mong, and J.E. Moore, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 166603 (2010).
18. A.V. Demidchik and V.G. Shepelevich, *Inorganic Materials* **40**(4), 391 (2004) [*Neorganicheskie Materialy* **40**(4), 462 (2004)].
19. A.A. Nikolaeva, L.A. Konopko, T.E. Huber, P.P. Bodiul, and I.A. Popov, *J. Solid State Chem.* **193**, 71 (2012).
20. L.S. Lerner, K.F. Cuff, and L.R. Williams, *Rev. Mod. Phys.* **40**(4), 770 (1968).
21. Г.А. Миронова, Я.Г. Пономарев, *ФНТ* **5**, 542 (1979) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **5**, 262 (1979)].
22. М.В. Суслов, В.А. Комаров, А.В. Суслов, *ФТП* **51**(7), 900 (2017).
23. Dong-Xia Qu, Sarah K. Roberts, and George F. Chapline, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 176801 (2013).
24. D.T. Morelli, D.L. Partin, and J. Heremans, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S257 (1990).
25. В.Д. Каган, Н.А. Редько, *ЖЭТФ* **100**(10), 1205 (1991).
26. Н.А. Редько, В.Д. Каган, *ФТТ* **36**(7), 1978 (1994).
27. П.П. Бодюл, М.П. Бойко, Н.А. Редько, *ФТТ* **28**(10), 3182 (1986).
28. В.Н. Копылов, Л.П. Межов-Деглин, *ЖЭТФ* **65**(8), 720 (1973).
29. J.W. Roh, K. Hippalgaonkar, J.H. Nam, R. Chen, M.Z. Li, P. Ercius, A. Majumdar, W. Kim, and W. Lee, *ACS Nano* **5**(5), 3954 (2011).
30. N.A. Red'ko, *Thermoelectric Efficiency of Semiconducting Bi-Sb Alloys*, Proc. XIV Intern. Conf. on Thermoelectrics, M.V. Vedernikov, M.I. Fedorov, and A.E. Kaliazin (eds.), A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg (1995).

Thermoelectric figure of merit semimetal and semiconductor $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy foils

A. Nikolaeva, L. Konopko, I. Ghergishan, K. Rogacki, P. Stachowiak, A. Jeżowski, V. Shepelevich, V. Prokoshin, and S. Gusakova

Temperature dependences of thermal conductivity $\chi(T)$, electrical conductivity $\sigma(T)$, and thermopower $\alpha(T)$ in foils of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys in the semimetal and semiconductor states in a temperature range of 4.2–300 K are experimentally studied. Foils of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys are prepared by high-speed crystallization of a thin layer of the melt on the polished inner surface of a rotating copper cylinder. High crystallization rates at a level of $v = 5 \cdot 10^5$ m/s provide a uniform distribution of the components in the volume. The foils have a thickness of 10–30 μm , the $10\bar{1}2$ texture parallel to the foil plane, and the C_3 axis coinciding with the normal to the foil surface. It is shown that, in the low-temperature range ($T < 10$ K), the thermal conductivity of the semimetal (Bi–3 at% Sb) and semiconductor (Bi–16 at% Sb) foils is, respectively, two orders of magnitude and an order of magnitude lower than the thermal conductivity of the bulk samples of the same composition. This effect is interpreted the point of view of the combined additional phonon scattering on both surface and grainboundary of the foil. The $\rho(T)$, $\alpha(T)$, and $\chi(T)$ dependences are used to calculate the thermoelectric figure of merit of the foils $ZT = \alpha^2 \sigma / \chi$ in a temperature range of 5–300 K. It is found that, at 100 K, thermoelectric figure of merit ZT in the semiconductor $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys is 2 times higher than that of the bulk samples of the same composition and crystallographic orientation; this feature can be used in low-temperature thermoelectric energy converters.

PACS: 72.20.Pa Thermoelectric and thermomagnetic effects;

65.80.–g Thermal properties of small particles, nanocrystals, nanotubes, and other related systems;

68.35.–p Solid surfaces and solid-solid interfaces: structure and energetics.

Keywords: semiconductor foils, thermoelectricity, topological insulator, dimensional effects, phonon scattering, thermal conductivity.