

УДК 539.261.1

Ніколаєва А.А.^{1,2}, Конопко Л.А.^{1,2}, Хубер Т.Е.³,
Кобилянська А.К.¹, Пара Г. І.¹

¹ Інститут Електронної інженерії та нанотехнологій ім. Д. Гіцу АНМ
вул. Академічна, 3/3, м. Кишинів, MD-2028, Молдова;

² Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів і низьких температур,
вул. Гаявицка 95, Вроцлав, 53-421, Польща;

³ Хімічний факультет, Університет Ховарда, 500, вул. 6,
Вашингтон, 20059, США.

ВПЛИВ ТОПОЛОГІЧНИХ ПЕРЕХОДІВ ЛІФШИЦА, ІНДУКОВАНИХ ДЕФОРМАЦІЄЮ РОЗТЯГУВАННЯ НА ТЕРМОЕРС ТА ОПР НИТОК ВІСМУТУ

У роботі показано результати дослідження впливу пружної деформації розтягування на термоЕРС та опір монокристалічних ниток Ві в інтервалі температур 4.2–300 К. Монокристалічні нитки Ві різних діаметрів (70 нм і 320 нм) у скляній оболонці отримували литтям з рідкої фази за методом Улитовського та за даними дослідженнями рентгенівської дифракції мали однакову орієнтацію (1011) уздовж осі нитки. Методом вивчення осциляцій Шубнікова де Гааза в нитках чистого Ві і вісмуту, легovanого оловом, переконливо доведено, що точка зміни знака термоЕРС на деформаційних залежностях термоЕРС $\alpha(\xi)$ пов'язана з електронним топологічним переходом індукованим пружною деформацією, за якого Т-дірки в точці Т-зони Бріллюена зникають, що збігається з положенням максимуму на деформаційній кривій опору $R(\xi)$. Обговорюється питання підвищення термоелектричної ефективності ниток Ві за деформації в області високих температур.

Ключові слова: термоелектрика, нитки вісмуту, пружна деформація, осциляції Шубнікова де Гааза, квантово розмірний ефект, топологічні переходи

This paper presents the results of studying the effect of elastic deformation on the resistance and thermopower of bismuth nanowires at 4.2 - 300 K. Glass-coated single-crystal Bi wires of different diameters (70 and 320 nm) were prepared by high-frequency liquid phase casting by the Ulitovsky method. According to X-Ray diffraction, all the wires had the same (1011) orientation along the wire axis. Methods of investigation of Shubnikov-de Haas oscillations in the pure and Sn-doped Bi wires have conclusively proven that the point of the thermopower sign inversion on the deformation dependences $\alpha(\xi)$, which coincides with the position of the maximum resistance on $R(\xi)$, is associated with an electronic topological transition induced by the elastic deformation whereby the T-holes at T-point of the Brillouin zone disappear. The enhancement of the thermoelectric figure of merit of Bi wires under high-temperature deformation is discussed.

Key words: thermoelectricity, bismuth wires, elastic deformation, Shubnikov-de Haas oscillations, quantum size effect, topological transitions.

Вступ

Великий інтерес до термоелектрики в останні роки обумовлено розвитком нових концепцій, теорій і нанотехнологій, що відкривають нові шляхи підвищення термоелектричної ефективності як

у наноструктурах, так і в масивних нанотекстурованих матеріалах [1 – 4]. Термоелектрична ефективність визначається виразом: $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де α – термоЕРС, σ – питома провідність, $\chi = \chi_e + \chi_p$, χ_p – теплопровідність ґратки, χ_e – електронна теплопровідність.

Особливе місце займають нанонитки на основі вісмуту і його сплавів [1 – 3, 5]. Квантові й класичні розмірні ефекти спостережувані в нанонитках, відкривають перспективи керування електронним і фононним транспортом за допомогою структурої інженерії. У роботах [1 – 3] було показано зростання термоелектричної ефективності в розмірно-обмежених структурах і зокрема в нанонитках *Bi*. Зростання Z може відбуватися як за рахунок квантово-розмірного ефекту, що призводить до переходу напівметал-напівпровідник за збільшення густини станів поблизу рівня Фермі, що у свою чергу приводить до істотного збільшення термоЕРС. У результаті чого силовий фактор ($\alpha^2 \sigma$) зростає в порівнянні з масивними зразками. З іншого боку, розсіювання носіїв і фононів на границі призведе до зменшення теплопровідності, що також призводить до зростання Z . При цьому необхідно, щоб реалізація механізму розсіювання фононів (що погіршує ефективність) не перешкоджала ефективному транспорту носіїв заряду [6]. Малий діаметр нанониток призводить до ефективного розсіювання фононів поверхнею і гігантського зменшення теплопровідності [7, 8].

Тільки в декількох роботах було зроблено експериментальне дослідження теплопровідності в нанонитках вісмуту [5, 9, 10] з різною структурою та виготовлених різними способами. Як у монокристалічних нитках, так і в полікристалічних, спостерігалася значне зниження теплопровідності зі зменшенням діаметра ниток d . Крім того, у монокристалічних нитках *Bi* спостерігалася значна анізотропія теплопровідності [10], що перевищує значення масивних зразків *Bi*. У роботі [5] було показано, що в монокристалічних нанонитках *Bi*, вирощених у напрямку (110) (тобто перпендикулярно тригональній вісі), теплопровідність в 4 рази менша, ніж у нитках з напрямком росту (102) і зі зменшенням діаметра значно зменшується, що вказує на наявність сильного розсіювання гарячих носіїв на границях.

Пошук матеріалів з комбінацією таких властивостей, як висока електропровідність, є завданням оптимізації й підвищення термоелектричної ефективності. Складне регулювання властивостей може здійснюватися на базі знань взаємозв'язків структури й властивостей напівметалів і напівпровідників різної властивості з опорою на теоретичні концепції фізики конденсованого стану.

Одним з можливих методів керування термоелектричними параметрами є пружна деформація, за якої відбувається істотна зміна топології поверхні Фермі в *Bi* і його сплавах [11, 12, 13].

У роботі [13] було показано, що пружна деформація в монокристалічних нанонитках *Bi*, у скляній оболонці може досягати 2 – 3 % відносного подовження, що призводить до істотної зміни топології поверхні Фермі.

У пропонованій роботі подано результати дослідження зміни провідності й термоЕРС при пружній деформації монокристалічних ниток *Bi* у скляній оболонці різних діаметрів в інтервалі температур 4.2 – 300 К. Зміна топології поверхні Фермі контролювалося за допомогою осциляцій Шубнікова де Гааза (ШДГ) в нитках чистого й легованого *Sn* вісмуту.

Зразки, методика експерименту

Нитки чистого вісмуту й вісмуту, легованого оловом у скляній оболонці, отримали литтям з рідкої фази за методом Улитовського – Тейлора [13 – 16] і являли собою монокристал строго циліндричної форми з діаметрами від 75 нм до декількох мікрон з орієнтацією (10 $\bar{1}$ 1) – уздовж осі нитки (рис. 1).

Тестові дослідження за допомогою рентгенограм обертання субмікронних ниток *Vi* показали, що отримані нитки були монокристалічними, як правило, однієї й тієї ж орієнтації: вісь нитки збігається з ΓL – напрямком у приведеній зоні Брілюєна, яке розташоване в бісекторно-тригональній площині та становить із бісекторною віссю кут 19.5° (рис. 1).

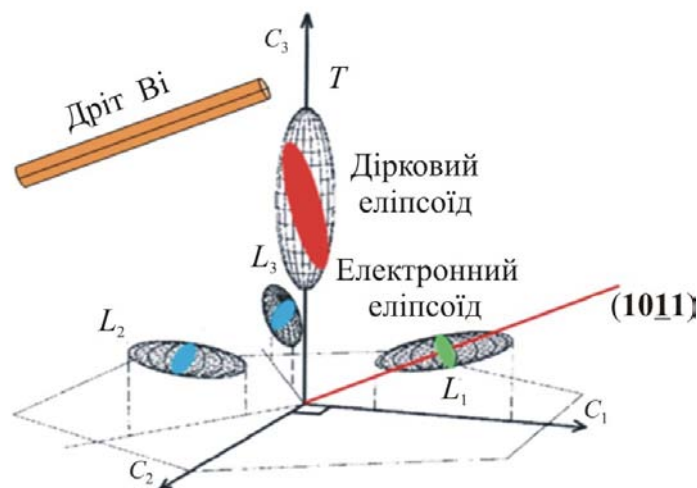


Рис. 1. Орієнтація $(10\bar{1}1)$ поверхні фермі вісмуту щодо осі нитки.

При цьому тригональна вісь C_3 нахилена до осі нитки під кутом в 70° , а одна з бінарних осей C_2 перпендикулярна до осі.

Орієнтація кристалографічних осей у нитках *Vi* і його сплавах і досконалість структури, підтверджувалися також дослідженнями кутових діаграм обертання поперечного магнітоопору, а також за допомогою дослідження осциляцій ШДГ [13 – 16].

Для досліджень деформаційних кривих опору $R(\xi)$, термоЕРС $\alpha(\xi)$ і осциляцій ШДГ було сконструйовано спеціальний тримач (рис. 2), що дозволяє проводити дослідження в інтервалі температур 4.2 – 300 К як по точках, так і в автоматичному режимі за пружних розтягань ниток до 2 – 3% відносного подовження в магнітних полях до 14Т [17].

Під час дослідження ниток під дією пружного розтягування нитка прикріплюється на кільце з берилієвої бронзи діаметром ≈ 5 мм (рис. 2, а). Два контактні майданчики розмірами 2мм \times 1 \times 0.5мм з склотекстоліту, фольгованного міддю, укріплені на кільці на відстані 2 – 3 мм один від одного, на них прикріплюється зразок і нагрівач для створення градієнта температури під час вимірювання термоЕРС. Градієнт температури підтримувався мініатюрною пічкою й вимірювався диференціальною термопарою *Cu-Fe*. Усі дані – сигнал зі зразка, температура, градієнт температури й розрахункове значення термоЕРС виводилися на комп'ютер і спостерігалися в процесі вимірювань на моніторі. Уся конструкція – кільце з берилієвої бронзи зі зразком містилася у тримачі (рис. 2, б).

Один кінець кільця (а) нерухомо закріплювався, а другий (б) з'єднувався з розтягувальною рухливою частиною. Переміщення гвинта (4) при його обертанні передається вільному кінцю пружини (3), яка з'єднана штоком (2) з берилієвим кільцем, що призводить до зміни величини силового впливу на кільце з термічно обробленої берилієвої бронзи й відповідно до зміни величини деформації цього кільця, а також до зміни подовження відрізка мікродроту *Vi*, міцно закріпленого до протилежних точок берилієвого кільця. Вісь гвинта за допомогою зубчастої передачі з'єднана із двигуном постійного струму, а також з'єднана з багатообертвовим потенціометром. За зміною опору

потенціометра можна визначити кут повороту гвинта й відповідно визначити зміну подовження зразка. Така схема дала можливість автоматизувати здійснення експерименту. У цьому випадку із включенням двигуна програма видає команду цифровим мультиметрам на вимірювання опору потенціометра й на вимірювання опору або термоЕРС зразка, виводить криву $R(\xi)$ або $\alpha(\xi)$ на монітор і записує вимірювані дані у файл.

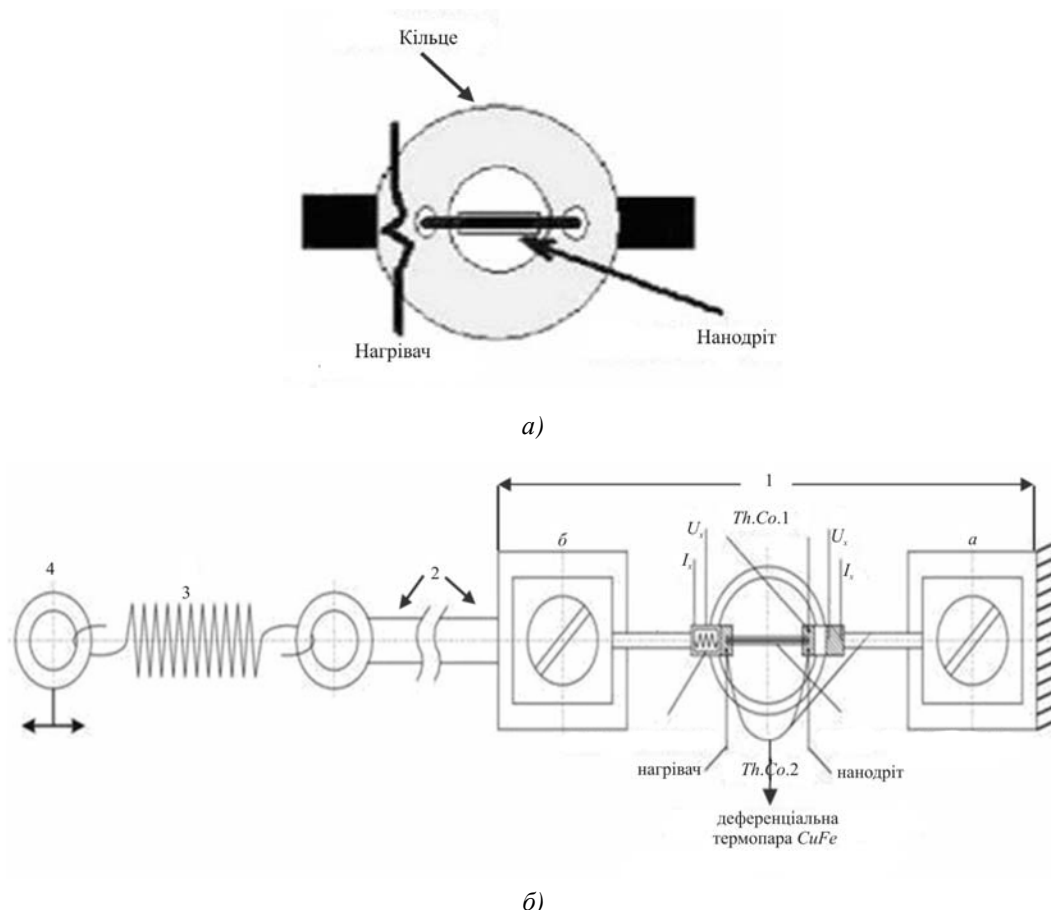


Рис.2. (а) – схема кріплення зразка на кільці з берилієвої бронзи під час вимірювань кінетичних властивостей ниток в умовах пружного розтягування, б) – схема тримача для зразка (нитки), що робить можливим проводити дослідження при пружному розтяганні, в інтервалі температур 2 - 300 К. (1-конструкція кільця з берилієвої бронзи, Th.Co.2 – диференціальна термопара CuFe, 2 – нитка, що регулює напругу від пружини до обійми).

Попередньо здійснювалось градування кільця, що розтягується, від прикладеного зусилля під мікроскопом за $T = 300$ К. Наведена конструкція давала можливість плавно розтягувати зразок до 2 – 3% відносного видовження $\xi = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%$, де l_0 – довжина зразка до розтягання. Точність вимірювання розтяжного зусилля становила $\sim 2\%$.

Особлива увага приділялася дотриманню умови пружного розтягування. Із цією метою здійснювалися численні цикли розтягування й оцінювалася відтворюваність результатів. Температурні залежності опору й термоЕРС, як у відсутності розтягання, так і за пружного розтягування здійснювалися в автоматичному режимі на комп'ютеризованій установці в інтервалі температур 77 – 300 К в лабораторії фізики й електроніки напівметалів ІЭИН АНМ, а в області 4.2 – 300 К в Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів і низьких температур (Вроцлав, Польща) у магнітних полях до 14 Т.

Результати й обговорення

Було здійснено комплексні вимірювання температурних залежностей опору $R(T)$, термоЕРС $\alpha(T)$, а також деформаційні залежності опору $R(\xi)$ і $\alpha(\xi)$ ниток Bi різних діаметрів в інтервалі температур 4.2 – 300 К.

Для однозначної інтерпретації та реєстрації зміни від T -дірок перетину поверхні Фермі за пружної деформації, використовувалися нитки, леговані акцепторною домішкою Sn , у яких рівень Фермі зміщується по шкалі енергій униз і концентрація T - дірок значно зростає. Це дозволяло досліджувати осциляції ШдГ за пружної деформації на залежностях $R(B)$, а не на похідних $\partial R/\partial B(B)$, що значно спрощувало експеримент.

Відомо, що осциляції ШдГ від T -дірок у поздовжній конфігурації $B \parallel I$ ниток чистого Bi (при $\xi = 0$) видно тільки в сильних магнітних полях, на похідних $\partial R/\partial B(B)$, як правило, на нитках, у яких поздовжній магнітоопір не насичується в сильному магнітному полі, а починає зростати за $B > 8 T$ [18]. Хоча при точній орієнтації магнітного поля $B \parallel I$ і паралельно напрямку $(10\bar{1}1)$ в нитках Bi з $d < 500$ нм магнітоопір насичується в магнітних полях $6 T < B < 14 T$ [16, 19].

Відзначимо, що, як було встановлено раніше, на нитках з $d < 75$ нм спостерігався перехід напівметал-напівпровідник, обумовлений квантово розмірним ефектом, який проявлявся в «напівпровідниковому» характері залежності $R(T)$ і зміною знака термоЕРС на $\alpha(T)$ [13 – 15, 19].

На рис. 3 показано деформаційні залежності опору R від розтягання ниток Bi різних діаметрів d за 4.2 К. Пружність процесу деформації (розтягування) підтверджувалася відтворюваністю результатів при численних циклах пружного розтягування. Для ниток Bi з $d \geq 90$ нм характерною рисою є те, що в області низьких температур (4.2 К) на деформаційній кривій $R(\xi)$ є мінімум, за $\xi = 0.8 - 1.2$ % в області електронного топологічного переходу $3e^L + 1h^T \rightarrow 2e^L + 1h^T$, потім опір різко зростає в 2 – 4 рази і в області максимальних розтягувань утворюється аномальний максимум, після якого наставала область пластичності. Така немонотонна залежність опору від розтяжного зусилля характерна для всіх ниток з $d > 90$ нм.

З діаметром нитки, меншого як 80 нм, вигляд деформаційних кривих за 4.2 К змінюється, максимум на $R(\xi)$ зменшується й з діаметром ниток 60 – 45 нм, деформаційна крива $R(\xi)$ має спадний характер (рис. 3, крива 1). Опір $R(\xi)$ зменшується на 20 – 30%. Такий вид деформаційної кривої опору $R(\xi)$ характерний для ниток вісмуту, легованих Te (рис. 3, крива 2), коли дірки в T не актуальні й провідність визначається тільки L -елекtrонами. Таким чином, цей факт є опосередкованим доказом переходу напівметал – напівпровідник у нитках Bi з $d < 80$ нм за рахунок квантово розмірного ефекту.

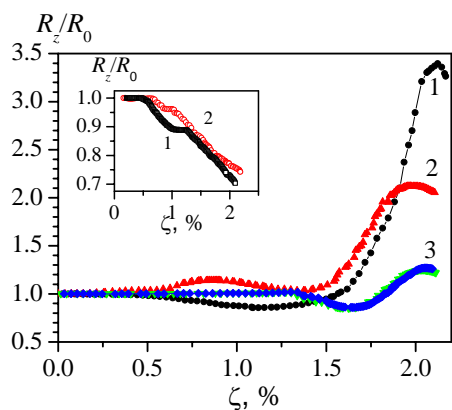


Рис. 3 Деформаційні криві приведенного опору $R_z/R_0(\xi)$ ниток Bi різних діаметрів за $T = 4.2$ К. 1. $d = 300$ нм, 2. $d = 110$ нм, 3. $d = 80$ нм.
 На вставці: деформаційні залежності опору $R(\xi)$ нитки Bi (1), $T = 4.2$ К, $d = 50$ нм і (2) $Bi-0.025at\%Te$, $d = 200$ нм.
 Шкала для кривої 2 збільшена вдвічі.

На рисунках 4, 5 показано трансформацію деформаційних кривих опору $R(\xi)$ і термоЕРС (ξ) ниток Bi з $d = 320$ нм, із зростанням температури від 4.2 К до 300 К. Спостерігається поступовий перехід від немонотонної залежності $R(\xi)$ за 4.2 К до лінійної залежності (із двома нахилами), зменшення опору з деформацією розтягування за температур 250 – 300 К (рис. 4, крива 9).

Чим менший діаметр ниток d , тим за більш високої температури відбувається перехід від немонотонної залежності $R(\xi)$ до лінійного зменшення опору з підвищенням температури. Величина максимуму опору $R(\xi)$ і хід деформаційної залежності $R(\xi)$ істотно залежать від температури T (рис. 4).

З підвищенням температури величина максимуму на деформаційній кривій опору суттєво зменшувалася (рис. 4). Вставка на рис. 4 показує експоненційний ріст величини максимуму зі зменшенням температури, що вказує на зменшення концентрації носіїв заряду.

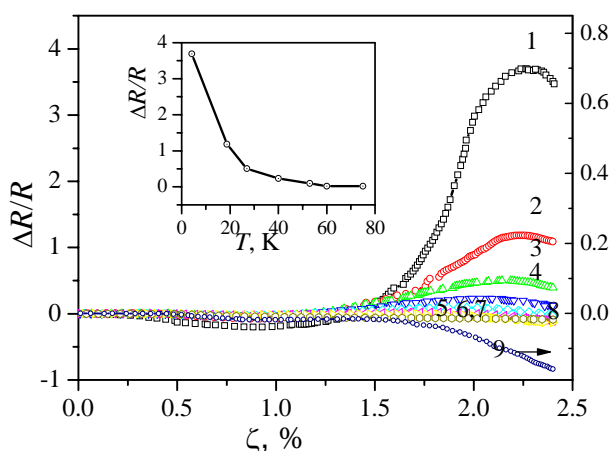


Рис. 4 Деформаційні залежності відносного опору $\Delta R/R(\xi)$ нитки Bi з $d = 320$ нм: 1 - $T=4.2$, 2 - $T = 18.7$, 3 - $T = 27$, 4 - $T = 40$, 5 - $T = 53$, 6 - $T = 60$, 7 - $T = 75$, 8 - $T=187$, 9- $T=203$ К. На вставці: залежність величини максимуму опору $(\Delta R/R)_{\max}$ на деформаційних залежностях опору від температури T .

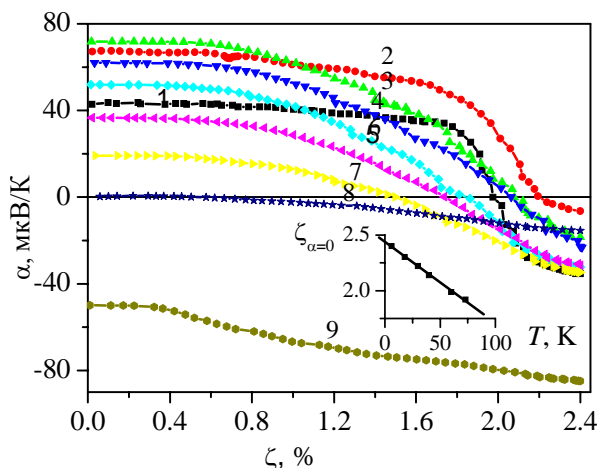


Рис. 5 Деформаційні залежності термоЕРС $\alpha(\xi)$ за різних температур нитки Bi з $d = 320$ нм 1 - $T = 4.2$, 2 - $T = 18.7$, 3 - $T = 27$, 4 - $T = 40$, 5 - $T = 53$, 6 - $T = 60$, 7 - $T = 75$, 8 - $T = 187$, 9 - $T = 203$ К.. На вставці: залежність величини пружної деформації ξ , при якій термоЕРС змінює знак при розтягуванні, від температури T .

На рис. 5 показано деформаційні залежності термоЕРС нитки Bi з $d = 320$ нм за різних температур. Встановлено, що з підвищенням температури, зміна знака термоЕРС зміщується в область більш слабких пружних деформацій (вставка на рис. 5).

Залежність температури зміни знака термоЕРС із (+) на (-), на деформаційних кривих термоЕРС $\alpha(\xi)$ має майже лінійний характер (вставка на рис. 5). Різні температурні залежності аномалій опору й термоЕРС є доказом того, що поведінка опору обумовлена іншим механізмом, ніж термоЕРС, але обидва факти вказують на зменшення концентрації T -дірок за деформації розтягування ниток Bi з орієнтацією (1011) уздовж осі.

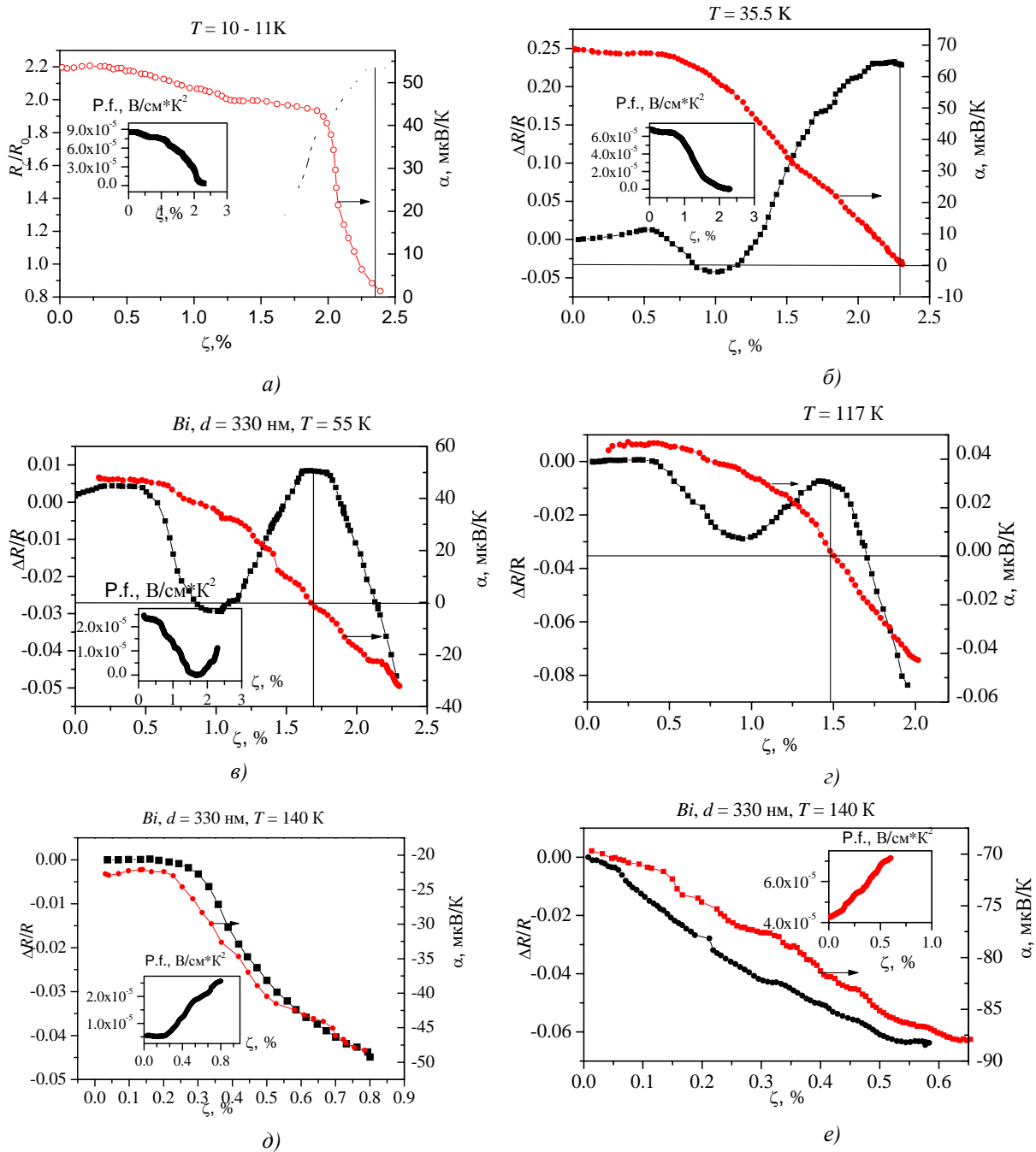


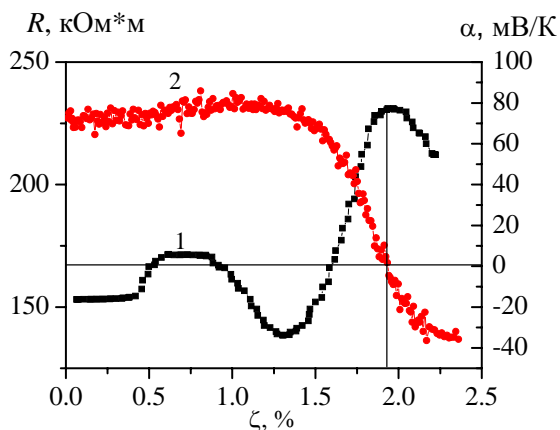
Рис. 6. Деформаційні залежності відносного опору $\Delta R/R(\xi)$ і термоЕРС $\alpha(\xi)$ нитки $Bi, d = 330$ нм за різних температур: а) $T = 11$ K, б) $T = 35,5$ K, в) $T = 55$ K, г) $T = 117$ K, д) $T = 140$ K, е) $T = 300$ K. На вставках – деформаційні залежності силового фактора $P.f. = \alpha^2 \sigma$.

На рис. 6, 7 показано деформаційні залежності опору й термоЕРС ниток Bi з $d = 320$ нм і з $d = 75$ нм за різних температур.

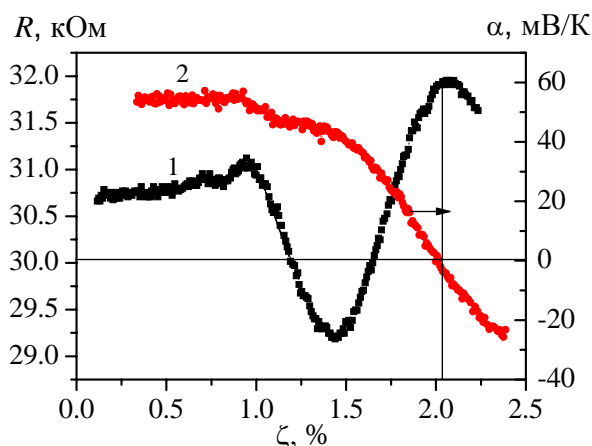
Як було показано в [12, 20], анізотропна деформація кристалічної ґратки ниток Bi призводить до сильної нееквівалентної зміни об'єму окремих частин поверхні Фермі, не викликаючи при цьому істотної анізотропії та кутів нахилу у зростаючих електронних еліпсоїдів.

Зменшення опору на $R(\xi)$ за деформації в області розтягувань $0 - 1$ % і утворення мінімуму за $\xi = 0.8 - 1.1$ % пояснюється з погляду електронного топологічного переходу, за якого носії з

електронного еліпсоїда L_1 , витягнутого уздовж осі нитки, з менш рухливими носіями перетікають в $L_{2,3}$ електронні еліпсоїди з більш рухливими носіями заряду аж до електронного топологічного переходу $3_e^L + 1_h^T \rightarrow 2_e^L + 1_h^T$. Саме за цих значень (на деформаційній кривій опору $R(\xi)$) за 4.2 К утворюється мінімум (рис. 6 а, б, в, г, д, е, рис. 7).



а)



б)

Рис. 7. Деформаційні залежності опору $R(\xi)$ (1) і термоЕРС $\alpha(\xi)$ (2) у нанонитках Bi , $d=70$ нм за різних температур: а) кривая 1 - $T = 4.2$ К, кривая 2 - $T = 6.6$ К; б) $T = 55$ К.

На наявність переходу $3_{ee} + 1_h \rightarrow 2_{ee} + 1_h$ за анізотропної деформації масивних кристалів Bi уперше зазначено в роботах [12, 20], а з розтягуванням віскерів у [21]. В області деформацій, що передують перетворенню S^e в нуль, концентрація носіїв L_1 в екстремумі настільки мала, що внесок в електропровідність уже не спостерігається. У масивних зразках критична деформація $\xi_k \approx 0.5\%$, що добре узгоджується з значенням $\xi_k = 0.4\%$ у віскерів Bi [21]. Згідно з оцінками, проведеними в [20] такий ЕТП (електронний топологічний перехід) має відбуватися за $\xi = 0.4\%$.

За 200 К опір зменшується у всій області пружних розтягувань, абсолютна величина $\Delta R/R$ у цій області температур 250 – 300 К не більше 10 – 15 %. Температура, за якої відбувається якісна зміна залежності $R(\xi)$ залежить від діаметра ниток d . Немонотонна залежність $R(\xi)$ спостерігається практично в ниток усіх досліджуваних діаметрів ($d > 80$ нм) і сягає до температур 100 – 200 К, зміщаючись зі зменшенням діаметра в область більш високих температур.

Звертає на себе увагу той факт, що максимум на деформаційних кривих опору за різних температур збігається із точкою зміни знака термоЕРС із (+) на (-) на деформаційних кривих термоЕРС (рис. 6 а-г, рис. 7).

Найбільш точну інформацію про зміну поверхні Фермі і її зміну з деформацією ґратки було отримано з ефекту Шубнікова де Гааза.

Як уже згадувалося, осциляції ШДГ від T -дірок (від перетину дірок близького до максимального), звичайно, погано видно на нитках при $B \parallel I$ на $R(B)$, тобто на поздовжньому магнітоопорі, особливо якщо еліпсоїд зменшується через деформацію, відбувається швидке падіння амплітуди осциляцій. Однак експерименти на масивних зразках Bi під час запису похідних $\partial R/\partial B$ (B) як в \perp , так і \parallel магнітних полях, показали, що за деформації розтягування уздовж бісекторної осі відбувається зменшення об'єму діркового еліпсоїда в T [12, 20]. Експерименти на нитках, легованих акцепторною домішкою Sn , коли рівень Фермі визначається за шкалою енергій униз, і концентрація T -дірок зростає за легування, призводять до прояву осциляцій ШДГ від T -дірок на поздовжньому магнітоопорі навіть на $R(B)$ (рис. 8) і тому легко простежити за зміною періоду осциляцій ШДГ від T -дірок (рис. 8) за деформації в нитках з орієнтацією $(10\bar{1}1)$.

Для наочності на рис. 8 наведено осциляції ШДГ, на поздовжньому магнітоопорі $R(B)$ нитки $Bi-0.07at\%Sn$ з $d = 600$ нм при різних значеннях деформації розтягування. Вставка на рис. 8 показує на зменшення частоти осциляцій ШДГ від T -дірок L_1 і $L_{2,3}$ діркових еліпсоїдів в точці L зони Бриллюена $f = [\Delta(1/H)]^{-1} = \frac{S_{ex}c}{eh}$, де S_{ex} – екстремальний перетин ПФ, перпендикулярний напрямку магнітного поля (заштрихована область перетину діркового еліпсоїда на рис. 1. Із рис. 8 (вставка) випливає, що обсяги поверхності Фермі T -дірок (f_1) і $L_{2,3}$ -діркових еліпсоїдів в точці L (f_3) зменшуються, а обсяг діркового еліпсоїда L_1 (f_2) – зростає.

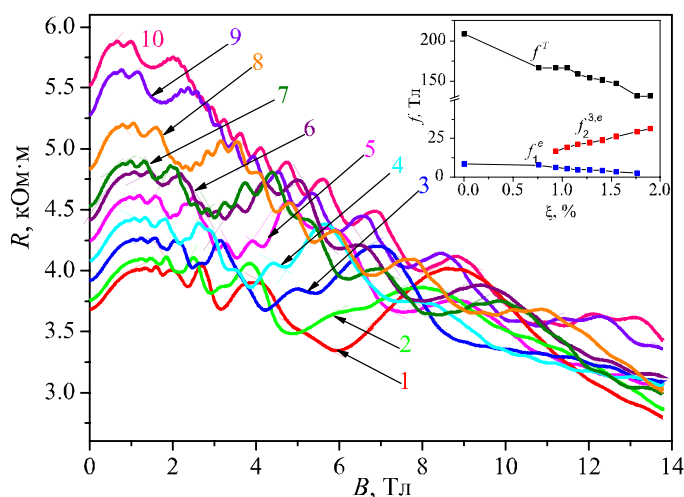


Рис. 8 Осциляція ШДГ на поздовжньому магнітоопорі $R(B)$ ($B \parallel I$) нитки $Bi-0.07at\%Sn$ з орієнтацією $(10\bar{1}1)$ уздовж осі нитки $d = 600$ нм при фіксованих значеннях пружного розтягування від $\xi = 0$ до $\xi = 1.9$ %, $T = 4.2$ К.
 На вставці: деформаційні залежності частот осциляції ШДГ від перетинів поверхні Фермі: T -дірок (f_1), L_1 -діркового (f_2) і $L_{2,3}$ -діркових еліпсоїдів (f_3) при $T = 4.2$ К.

Оцінка значення пружної деформації, за якої відбудеться зникнення T -еліпсоїда, здійснювалася з урахуванням даних осциляцій ШДГ на масивних зразках Bi (метод екстраполяції до 2 % відносного подовження) дає значення $\xi = 1.0$ %, коли зусилля на розтяг спрямоване уздовж осі

C_1 . Враховуючи, що вісь ниток Bi відхилена на 20 % від бісекторної осі C_1 і те, що топологічний перехід $3_{ee} + 1_h \rightarrow 2_{ee} + 1_h$, відбувається в нитках Bi зі значеннями $\xi=0.8 - 1$ %, тобто перевищуючи вдвічі, ніж в масивних зразках Bi ($\xi_K=0.4$ %), орієнтованих уздовж C_1 , значення $\xi = 2.2$ % відносного подовження є реальними, що вказує на зникнення T - еліпсоїда в нитках Bi у точці максимуму на залежності $R(\xi)$. Саме в цій точці й відбувається зміна знака термоЕРС із (+) на (-).

З погляду практичного застосування у термоелектричному аспекті цікаво було простежити у комплексі зміну опору $R(\xi)$, термоЕРС $\alpha(\xi)$ та $P.f.$ (фактора потужності) від пружної деформації розтягування в області температур 200 – 300 К. На рис. 6 *a-e* (вставки) наведено розраховані значення $P.f.$ залежно від розтягування нитки Bi з $d = 320$ нм за різних температур. Встановлено, що ріст $P.f.$ відбувається тільки в області температур, де опір зменшується, тобто в області високих температур. В області низьких температур, де $R(\xi)$ носить немонотонний характер та $P.f.$ зменшується. Одночасне зменшення опору й зростання абсолютного значення термоЕРС при деформації розтягування в нитках Bi , в області високих температур $T > 250$ К, приводить до росту $P.f. = |\alpha|^2 \sigma$ у два рази (рис. 6, а), який досягає значення $7.2 \cdot 10^{-5}$ Вт/см \cdot К 2 за температур 250 – 300 К, при $\zeta = 0.6$ % для нитки з $d = 330$ нм. Обмеження росту $P.f.$ пов'язано з обмеженням області пружного розтягування ниток Bi до 1.5 % в області температур $T > 250$ К.

Враховуючи той факт, що теплопровідність у нанонитках Bi з $d = 200$ нм за 300 К принаймні більш, ніж в 3 рази менша [5, 10], ніж в масивних зразках, слід очікувати значення ZT більше одиниці за 300 К.

Висновки

Здійснено комплексні дослідження деформаційних залежностей опору й термоЕРС монокристалічних ниток Bi , різних діаметрів у скляній оболонці в інтервалі температур 4.2 – 300 К. Показано, що аномалії на деформаційних залежностях опору $R(\xi)$ і термоЕРС $\alpha(\xi)$ відповідають електронним топологічним переходам, індукованими деформацією.

Методом вивчення осциляцій Шубнікова де Гааза в нитках, як чистого так і легovanого акцепторною домішкою вісмуту, переконливо доведено, що точка зміни знаку термоЕРС на $\alpha(\xi)$, що збігається з положенням максимуму на $R(\xi)$ в області низьких температур, пов'язана з електронним топологічним переходом, індукованим сильною (до 6 ГПа) пружною деформацією, при якій дірки в точці T - зони Бріллоена стають не актуальними. Спостерігається підвищення термоелектричної ефективності до $Z > 1$ в області 300 К при пружній деформації розтягування монокристалічних ниток Bi з орієнтацією (1011) уздовж осі.

Роботу виконано за підтримки Інституційного проекту 15.817.02.09А.

Література

1. Hicks L. D., Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, Phys. Rev. B. 1993, v. 47, p. 16631 – 16634.
2. Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M. S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. Phys. Rev. B. 2000-I, v. 62, p. 4610 – 4623.
3. Heremans J. and Thrush C. M. Thermoelectric power of bismuth nanowires. Phys. Rev. B. 1999, v. 59, p. 12579 – 12583.
4. Saleh R, Thomas P, Zvyagin I P. Internal currents in multi-layer structures. Superlattices Microstruct., 1991, v. 10(1), p. 59 – 62.

5. Heremans J. P. Low-Dimensional Thermoelectricity, *Acta Physica Polonica*. 2005, 108, p. 609 – 634.
6. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M.G. Recent developments in bulk thermoelectric materials. *Mater. Res. Soc. Bull.* 2006, v. 31, p. 199 – 205.
7. Ivanov Y.V. Ballistic thermoelectric transport in a lattice liquid. *J. Phys. Cond. Matter*. 2010, v. 22, N24, p. 245602.
8. Weathers A., Shi L. Thermal Transport Measurement Techniques for Nanowires and Nanotubes. arXiv:1504.05128 [cond-mat.mes-hall], 20 Apr 2015.
9. Moore Arden L, Pettes Michael T., Zhou Feng, and Shi Li. Thermal conductivity suppression in bismuth nanowires. *J. Appl. Phys.* 2009, v. 106, p. 034310.
10. Jong Wook Roh, Kedar Hippalgaonkar, Jin Hee Ham, Renkun Chen, Ming Zhi Li, Peter Ercius, Arun Majumdar, Woonchul Kim, and Wooyoung Lee. Observation of anisotropy in thermal conductivity of individual single-crystalline bismuth nanowires. *ACS Nano*, 2011, v. 5, nr. 5, p. 3954 – 3960.
11. Брандт Н.Б., Егоров В.С., Лавренюк М.Ю., Минина Е.Я., Савин А.М. Особенности термоэдс и сопротивления при электронных топологических переходах в висмуте и его сплавах. *ЖЭТФ*, 1985, т. 89, №. 6, с. 2257 – 2269.
12. Брандт Н.Б. Изменение зонной структуры у Bi и $Bi_{1-x}Sb_x$ при деформациях типа одноосного растяжения /– Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, Н.Я. Минина, В.Д. Щироких. // *ЖЭТФ*, 1980, т. 78, №. 3, с. 1114 – 1131.
13. Gitsu D., Konopko L., Nikolaeva A., Huber T. Pressure-dependent thermopower of individual Bi nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2005, v. 86, p. 10210.
14. Brandt N.B., Gitsu D.V., Nikolaeva A.A. and Ponomarev Ya.G. Investigation of size effects in thin cylindrical bismuth single crystals in a magnetic field. *Zh. Exp. Teor. Fiz.*, 1977, v. 72, p. 2332 [(Sov. Phys. JETP, 45 (6), 1977)].
15. Nikolaeva A.A., Konopko L.A., Tsurkan A.K., Huber T.E. Thermoelectric properties of single-crystal $Bi-Sn$ wires with different crystallographic orientation at elastic strains. *J. of Thermoelectricity* 2009, №3, p.41 – 59.
16. Nikolaeva A., Konopko L., Huber T., Para Gh., and Tsurkan A.. Effect of Weak and High Magnetic Fields in Longitudinal and Transverse Configurations on Magneto- Thermoelectric Properties Quantum Bi - wires. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014, v. 50, N1, p. 57 – 62.
17. Бодюл П.П. Способ создания упругого анизотропного деформирования монокристаллов в условиях их одноосного растяжения. / П.П., Бодюл, В.Ф. Гарабаджиу, Е.П. Кондра, А.А. Николаева // Авт. Свид. № 48100511/9 от 30.01.91.
18. Пара Г. И. Термомагнитные и термоэлектрические свойства нано и микронитей на основе полуметалла Bi . Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Кишинев, 2012 г., 197 с.
19. Gitsu D. V., Huber T. E., Konopko L. A., and Nikolaeva A. A. Size Effects in Quantum Single Crystal Bismuth Wires in Glass Cover. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2009, v. 4, Nr.1, p.40 – 51.
20. Брандт П. Б., Кульбачинский В. А., Минина Н.Я. Электронный фазовый переход 2,5 рода у Bi при: растяжении. *Физ. низких температур*, 1978, т.4, № 4, с.527 – 530.
21. Гайдуков Ю.П., Данилова Н.П, Щербина-Самойлова М.Б. Прочность и электрические свойства нитевидных кристаллов висмута.- *Физ. низких температур*, 1978, т.. 4, № 2, с.250 – 255.
22. Редько Н.А. Теплопроводность сплавов на основе висмута в условиях комбинированного фонон-примесного рассеяния фононов. *Письма в ЖТФ*. 1990. т.16. №22. с.52 – 56.

Надійшла до редакції 10.09.2015