

Морозова Н.В., Коробейников І.В., Курочка К.В., Щенников В.В.

Інститут фізики металів Уральського відділення Російської академії наук,
вул. Софії Ковалевської, 18, Єкатеринбург, 620990, Росія

ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ, В ЯКИХ ВІДБУВАЮТЬСЯ РІЗКІ СТРИБКИ ЕФЕКТУ ЗЕСЕБКА ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Виявлено, що в напівпровідникових сполуках на основі HgTe, Si, Bi₂Te₃, PbTe і т.д. відбуваються різкі стрибки ефекту Зеебека з інверсією знаку (або без неї) при впливі високого тиску до 20 ГПа. Розгляд можливих причин, що приводять до зазначеної вище аномальної поведінки ефекту Зеебека, проведений на основі аналізу особливостей електронної зонної структури, а також зміни дефектно-домішкової системи для різних видів матеріалів.

Ключові слова: ефект Зеебека, високий тиск, напівпровідники

Semiconductor compounds based on HgTe, Si, Bi₂Te₃ and PbTe, etc. have been found to suffer the abrupt jumps of Seebeck effect with (or without) the inversion of its sign under high pressure application up to 20 GPa. The consideration of possible reasons tending to above anomalous behavior of the Seebeck effect is performed basing on the analysis of the electron band structure peculiarities as well as the variation of the defect-impurity system for different kinds of materials.

Key words: Seebeck effect, high pressure, semiconductor

Вступ

Високий тиск зазвичай сильно впливає на матеріали, зокрема, він може викликати різкі зміни термоЕРС (ефекту Зеебека, S) [1]. Ці особливості підходять для застосування в різних електронних пристроях. Мета даної роботи – пошук матеріалів, що володіють вищевказаними різкими змінами ефекту Зеебека, а також виявлення загальних причин такої поведінки.

Деталі експерименту

Вимірювання ефекту Зеебека проводилися в камері високого тиску тороїдального типу з напівсферичними ввігнутими ковадлами, виготовленими з твердого сплаву (карбиду вольфраму) з діаметром вершини ковадла ~ 1 мм [2,3]. Типові розміри зразка $\sim 200 \times 200 \times 250$ мкм³. Камера завантажувалася в автоматизовану установку високого тиску [4]. Значення тиску були визначені з похибкою $\sim 10\%$ по каліброваній кривій "зусилля-тиск" заснованої на відомих фазових переходах, що легко виявляються, викликаних впливом тиску, в Bi , PbS , $PbSe$, $CdSe$ та в інших сполуках [2]. Ковадла, що володіють високою електропровідністю, були використані в якості електричних виходів від зразка. При вимірюванні термоЕРС верхнє ковадло нагрівалося [4]. Різниця температур уздовж товщини зразка (ΔT) вимірювалася за допомогою термопар. Можливий невеликий внесок у значення термоЕРС від ковадл був перевірений шляхом вимірювання S чистого свинцю, що має значення S близьке до нуля ($S \approx -1.27$ мкВ/К) [2-4].

Результати й обговорення

Різкі стрибки S при застосуванні тиску вперше спостерігалися в халькогенідах ртуті HgX ($X - Te, Se$) [1] при фазовому переході під тиском $\sim 0.8-1.6$ ГПа зі структури цинкової обманки в структуру кіноварі, відповідному перетворенню електронної зонної структури з напівметалу – у широкозонний напівпровідник [5-7]. У даній роботі були взяті деякі потрійні сполуки на основі HgX , а також інші сполуки для пошуку зазначеного вище явища.

У сполуках на основі $HgTe$ була також виявлена інверсія знака S у вихідній кубічній решітці при низькому P (~ 0.5 ГПа для $HgTe$ [1]) і в напівпровідниковій фазі поблизу $\sim 4-6$ ГПа (рис.1) [1]. Інверсія S у напівметалевій фазі $HgTe$, імовірно, пов'язана з електронним переходом у безщілинний стан [8], у той час як інверсія S у напівпровідниковій фазі зі структурою кіноварі відповідає зміні парціальних внесків електронів (σ_n) і дірок (σ_p) у сумарну провідність $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$ від $\sigma_n/\sigma_p > 1$ до $\sigma_n/\sigma_p < 1$. Поведінка $S(P)$ може бути описана, використовуючи вираження для S власного напівпровідника [9]:

$$S = -\frac{k}{|e|} \left[\frac{b-1}{b+1} \cdot \frac{E_g}{2kT} + \left(r_n + \frac{5}{2} \right) \frac{b}{b+1} - \left(r_p + \frac{5}{2} \right) \frac{1}{b+1} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \right], \quad (1)$$

де k – постійна Больцмана, e – заряд електрона, $b = \sigma_n/\sigma_p$ – відношення парціальних провідностей електронів і дірок, E_g – енергетична щілина, T – температура, r_n (r_p) і m_n^* (m_p^*) відповідно параметр розсіювання й ефективна маса щільності станів електронів (дірок).

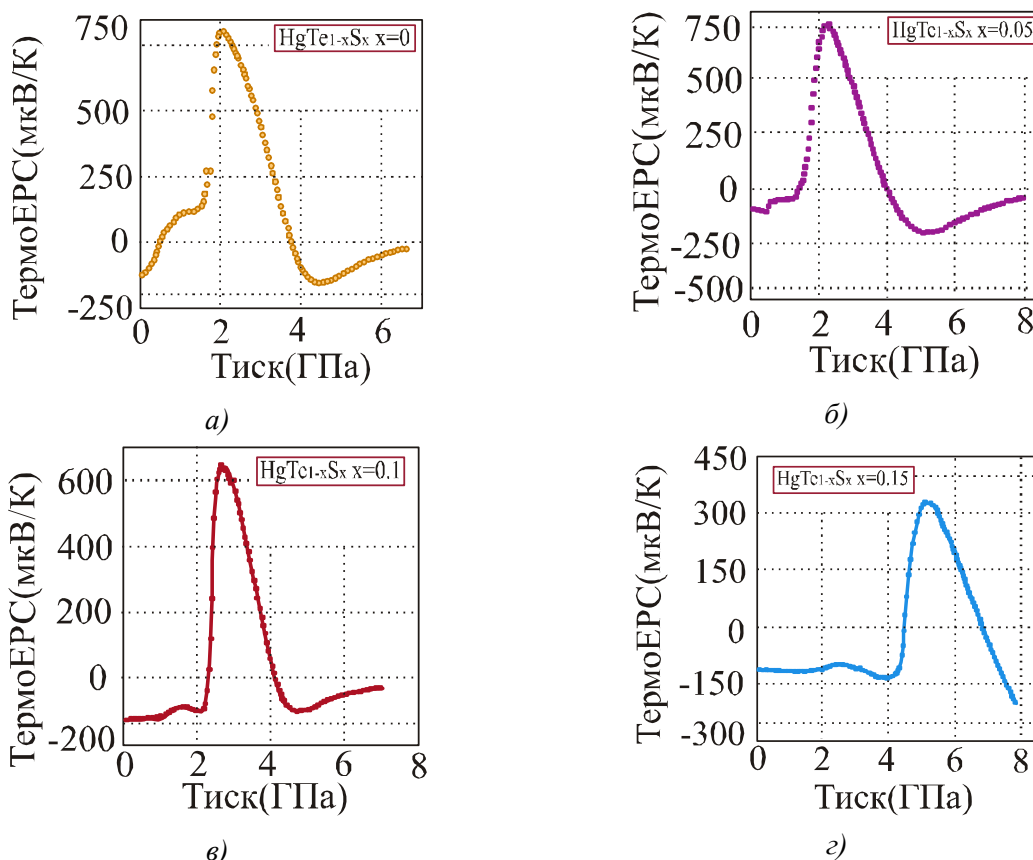


Рис. 1. Залежність термоЕРС від тиску для кристалів $HgTe_{1-x}S_x$.

Відкриття напівпровідникової щілини E_g при фазовому перетворенні напівметал-напівпровідник [1] приводить до різкого стрибка значення S , а зміна відношення парціальних провідностей σ_n/σ_p , обумовлена зміною параметрів електронних і дірочних зон під тиском, а

сама, – ефективних мас і рухливостей електронів і дірок, є причиною інверсії знака S . Обидві особливості зміщуються у бік більш високих тисків зі збільшенням вмісту сірки (x) (рис.1). Фази високого тиску зі структурою кіноварі у кристалів $HgTeS$ повинні бути гарними термоелектриками, подібно до $HgTe$ [10, 11]. Для сполук на основі $HgSe$ спостерігається тільки перша особливість S (різкий стрибок) (рис. 2). Подібна поведінка $S(P)$ спостерігалася також для багатьох напівпровідників при високих тисках до 30 ГПа (PbX , $ZnTe$, $GaAs$ та ін. [10]).

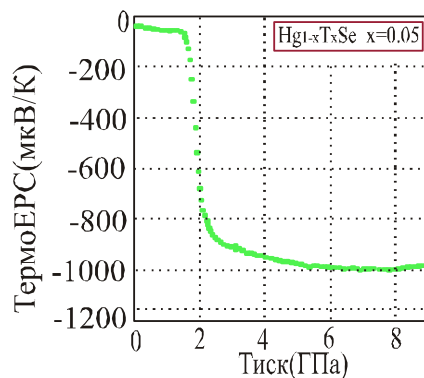


Рис. 2. Залежність термоЕРС від тиску для $Hg_{1-x}Cd_xSe$.

У кристалах $Si_{1-x}Ge_x$ ($x < 0.05$) різкі стрибки S з інверсією знака при помірних тисках [12] далеко від структурних фазових переходів можуть бути також пояснені формулою 1, припускаючи зміну відношення парціальних провідностей внаслідок змін в “домішково-дефектній” системі, яка приводить до ефективного “легування” матеріалів. “Термодонори” в Si пов’язані з міжвузловими атомами кисню й дефектами структури, і, як відомо, залежать від тиску [13]. Зміна σ_p і σ_n у цьому випадку може бути описана формулою (2) для легованого напівпровідника із двома типами носіїв заряду [14]:

$$n = \frac{n_0}{2} + \left[\left(\frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp\left(-\frac{E_g}{kT} \right) \right]^{1/2}, \quad (2)$$

$$p = \frac{n_0}{2} + \left[\left(\frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp\left(-\frac{E_g}{kT} \right) \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Тут, n_0 – різниця концентрацій донорних і акцепторних домішок; k – постійна Больцмана, E_g – напівпровідникова заборонена зона; n і p – концентрації електронів і дірок; A_c і A_v – щільності станів електронних і діркових зон. Зміна в “домішково-дефектній” системі приводить до інверсії знака n_0 і, отже, до кардинальних змін відношення σ_n/σ_p від $\sigma_n/\sigma_p > 1$ до $\sigma_n/\sigma_p < 1$ (рис. 3).

Для сполук на основі Bi_2Te_3 при легуванні виникає топологія поверхні Фермі через багатозонну електронну структуру [15]. Цей топологічний перехід може виникати при застосуванні тиску [15], приводячи до відповідного зсуву електронних і діркових зон і положення рівня Фермі. Легування індієм, як відомо, підсилює аномальну поведінку S у процесі зазначеної вище зміни електронної структури під тиском [15], що проявляється в різних стрибках $S(P)$ близько ~ 1 ГПа (рис.4) [15].

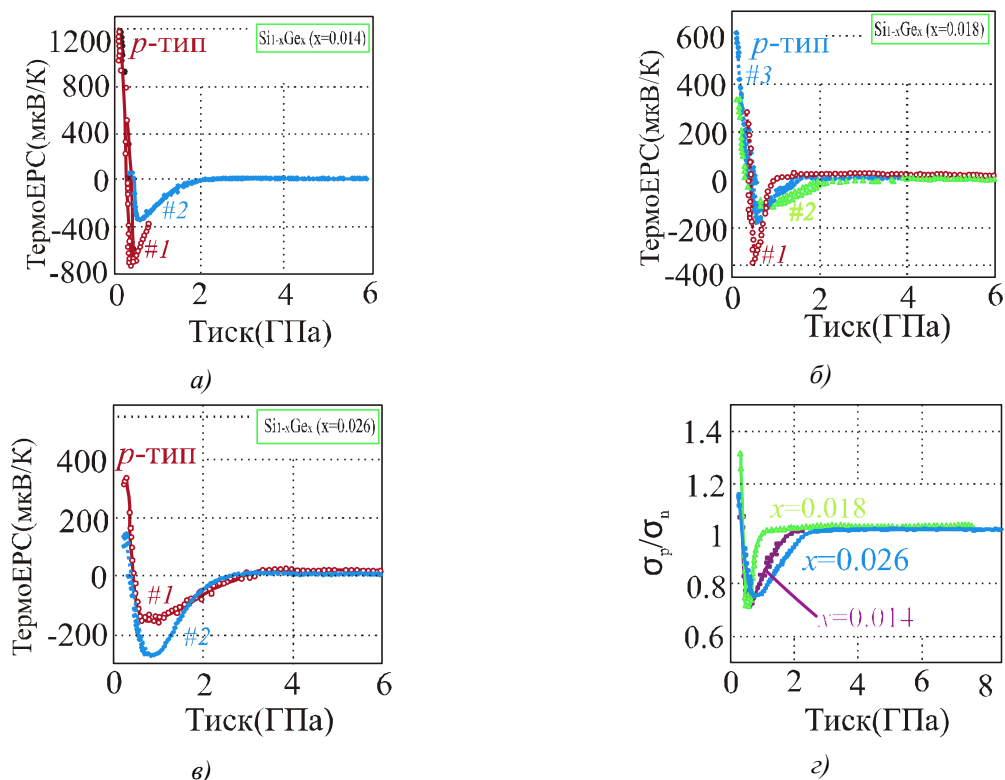


Рис. 3. Залежність термоЕРС (а-в) і відношення провідності дірок до провідності електронів (σ_p/σ_n) (г) від тиску для кристалів $Si_{1-x}Ge_x$. Цифрами зазначені номери мікророзрізків, вирізаних з одного кристала $Si_{1-x}Ge_x$ [12].

При тисках $P \sim 3$ ГПа в Bi_2Te_3 відбувається інший топологічний перехід [15], і внаслідок цього з'являється пік на кривих $S(P)$ для подвійних [15] і потрійних сполук на основі Bi_2Te_3 (рис.4).

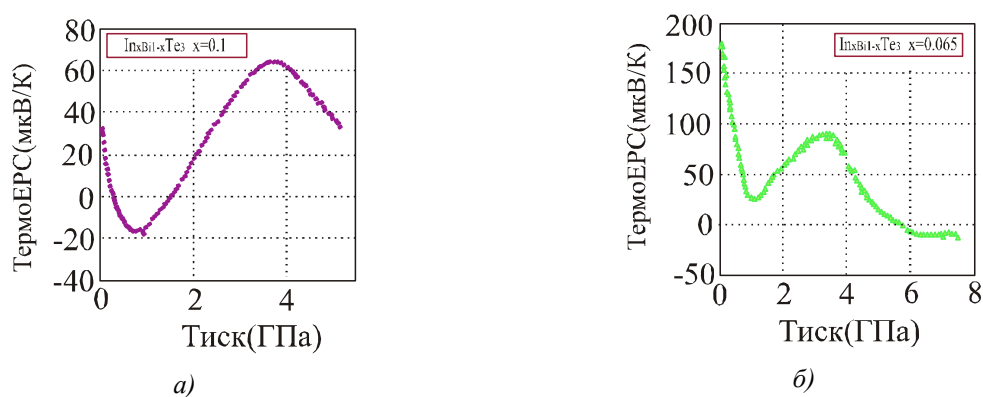


Рис. 4. Залежність термоЕРС від тиску для $In_xBi_{1-x}Te_3$.

Висновки

Різкі стрибки та інверсія знака коефіцієнта Зеебека спостерігається в деяких сполуках під тиском. Основними причинами зазначених явищ є відкриття напівпровідникової щілини при фазовому переході та зміна, або параметрів електронних і діркових зон, або стану “дефектно-домішкової” системи під тиском, що приводить до “легування” і компенсації електронних (діркових) внесків у провідність. Зміна топології поверхні Фермі також можлива для одержання зазначених вище ефектів. Певні фази і стани, що виникають під високим тиском, підходять для

термоелектричного застосування [10,11,15,16]. Експериментальні дані даної роботи підтверджують реалізацію зазначених вище механізмів зміни $S(P)$ для різних видів сполук.

Подяка. Робота виконана за фінансової підтримки Програми РАН (проект № 01.2.006 13394), Уро РАН в рамках програми "речовина при високих щільності енергії" Президії РАН (проект 12-П-2-1004), Міністерства освіти і науки Росії (контракт 14.518.11.7020) і програми орієнтованих фундаментальних досліджень Уро РАН (проект № 13-2-032-ЯЦ)» Автори висловлюють подяку професору В.А. Кульбачинському, В.М. Фрасуняку, Н.В. Абросімову, А. Місюку за надання зразків.

Література

1. Tsidil'kovskii I.M., Shchennikov V.V., Gluzman N.G., Thermoelectric power of mercury chalcogenides at very high pressures, *Sov. Phys. Semicond.*, 17(5), 1983, 604-606.
2. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Manakov A.Y., Measurement of Seebeck effect (thermoelectric power) at high pressure up to 40 GPa, *J. Phys. Chem. Solids*, 71, 2010, 1168-1174.
3. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Shvetsova M.A., Dubrovinsky L.S., and Polian A., Tuning of the stoichiometry of $Fe_{1-x}O$ wüstite by compression, *Phys. Rev. B*, 81, 2010, 060101.
4. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Derevskov A.Y., Shchennikov V.V. Jr., Automated portable high-pressure setup for study of phase transitions in solids, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 2006, 2203-2209.
5. Gluzman N.G., Shchennikov V.V., Investigation of the high-pressure phase of HgSe, *Sov. Phys. Solid State*, 21(10), 1979, 1844-1846.
6. Shchennikov V.V., Gluzman N.G., Pressure-induced zero-gap semiconductor-finite-gap-metal transitions in mercury telluride, *Sov. Phys. Solid State*, 23(10), 1981, 1800-1803.
7. Tsidil'kovskii I.M., Shchennikov V.V., Gluzman N.G., Metallization of mercury chalcogenides under ultrahigh pressures, *Sov. Phys. Solid State*, 24(9), 1982, 1507-1511.
8. Shchennikov V.V., Gavaleshko N.P., Frasunyak V.M., Phase transition in *HgTeS* crystals at high pressure, *Phys. Solid State*, 37(10), 1995, 1943-1946.
9. Seeger K., *Semiconductor Physics*, Wien, NY, Springer, 1973, 514.
10. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How One Can Improve a Performance of Thermoelectrics, *Chem. Mater.*, 22(3), 2010, 635-647.
11. Chen X., Wang Y., Cui T., Ma Y., Zou G., Iitaka T., *HgTe*: A potential thermoelectric material in the cinnabar phase, *J. Chem. Phys.*, 128, 2008, 194713.
12. Korobeinikov I.V., Morozova N.V., Misiuk A., Abrosimov N.V., Shchennikov V.V., "Smart" silicon: Switching between *p*- and *n*-conduction under compression, *Appl. Phys. Lett.*, 101(6), 2012, 062107.
13. Shchennikov V.V., Shchennikov V.S., Streltsov S.V., Korobeinikov I.V., Ovsyannikov S.V., Thermoelectric Power of Different Phases and States of Silicon at High Pressure, *J. Electron. Mater.*, 2013, DOI: 10.1007/s11664-013-2602-3.
14. Paul W., Warshawer D.M., *Solids under pressure*, New York, McGraw-Hill, 1963, 524.
15. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Vorontsov G.V., Manakov A.Y., Likhacheva A.Y., Kulbachinskii V.A., Giant improvement of thermoelectric power factor of *Bi₂Te₃* under pressure, *J. Appl. Phys.*, 104, 2008, 053713.
16. Wang Y., Chen X., Cui T., Niu Y., Wang Y., Wang M., Ma Y., Zou G., Enhanced thermoelectric performance of *PbTe* within the orthorhombic *Pnma* phase, *Phys. Rev. B*, 76, 2007, 155127.

Надійшла до редакції 28.05.2013