

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

Институт физики металлов Уральского отделения РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990, Россия

ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ РЕЗКИЕ СКАЧКИ ЭФФЕКТА ЗЕЕБЕКА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Обнаружено, что полупроводниковые соединения на основе HgTe, Si, Bi₂Te₃, PbTe и т.д. испытывают резкие скачки эффекта Зеебека с инверсией знака (или без неё) при воздействии высокого давления до 20 ГПа. Рассмотрение возможных причин, приводящих к указанному аномальному поведению эффекта Зеебека, проведено на основе анализа особенностей электронной зонной структуры, а также изменения дефектно-примесной системы для различных видов материалов.

Ключевые слова: эффект Зеебека, высокое давление, полупроводники.

Semiconductor compounds based on HgTe, Si, Bi₂Te₃ and PbTe, etc. have been found to suffer abrupt jumps of the Seebeck effect with (or without) the inversion of its sign on exposure to high pressure up to 20 GPa. Possible reasons for the above anomalous behavior of the Seebeck effect have been considered based on the analysis of the electron band structure features, as well as the variation of the defect-impurity system for different kinds of materials.

Key words: Seebeck effect, high pressure, semiconductor.

Введение

Высокое давление обычно оказывает сильное влияние на материалы, в частности, оно может вызывать резкие изменения термоЭДС (эффекта Зеебека, S) [1]. Эти особенности подходят для применения в различных электронных устройствах. Цель данной работы – поиск материалов, обладающих способностью к резким изменениям эффекта Зеебека, а также выявление общих причин такого поведения.

Детали эксперимента

Измерения эффекта Зеебека проводились в камере высокого давления тороидального типа с полусферическими вогнутыми наковальнями, изготовленными из твердого сплава (карбида вольфрама) с диаметром вершины наковальни ~ 1 мм [2, 3]. Типичные размеры образца $\sim 200 \times 200 \times 250$ мкм³. Камера загружалась в автоматизированную установку высокого давления [4]. Значения давления были определены с погрешностью $\sim 10\%$ по калибровочной кривой "усилие-давление", основанной на известных и хорошо поддающихся обнаружению фазовых переходах, вызванных воздействием давления, в Bi, PbS, PbSe, CdSe и в других соединениях [2]. Наконья, обладающие высокой электропроводностью, были использованы в качестве электрических выходов от образца. В измерениях термоЭДС верхняя

наковальня нагревалась [4]. Разность температур вдоль толщины образца (ΔT) измерялась с помощью термопар. Возможный небольшой вклад в значение термоЭДС от наковален был проверен путем измерения термоЭДС S чистого свинца, имеющего значение, близкое к нулю ($S \approx -1.27$ мкВ/К) [2-4].

Результаты и обсуждение

Резкие скачки термоЭДС при приложении давления впервые наблюдались в халькогенидах ртути HgX ($X=Te, Se$) [1] при фазовом переходе под давлением $P \sim 0.8 - 1.6$ ГПа из структуры цинковой обманки в структуру киновари, соответствующем преобразованию электронной зонной структуры из полуметалла – в широкозонный полупроводник [5-7]. В данной работе были взяты некоторые тройные соединения на основе HgX , а также другие соединения для поиска указанного выше явления.

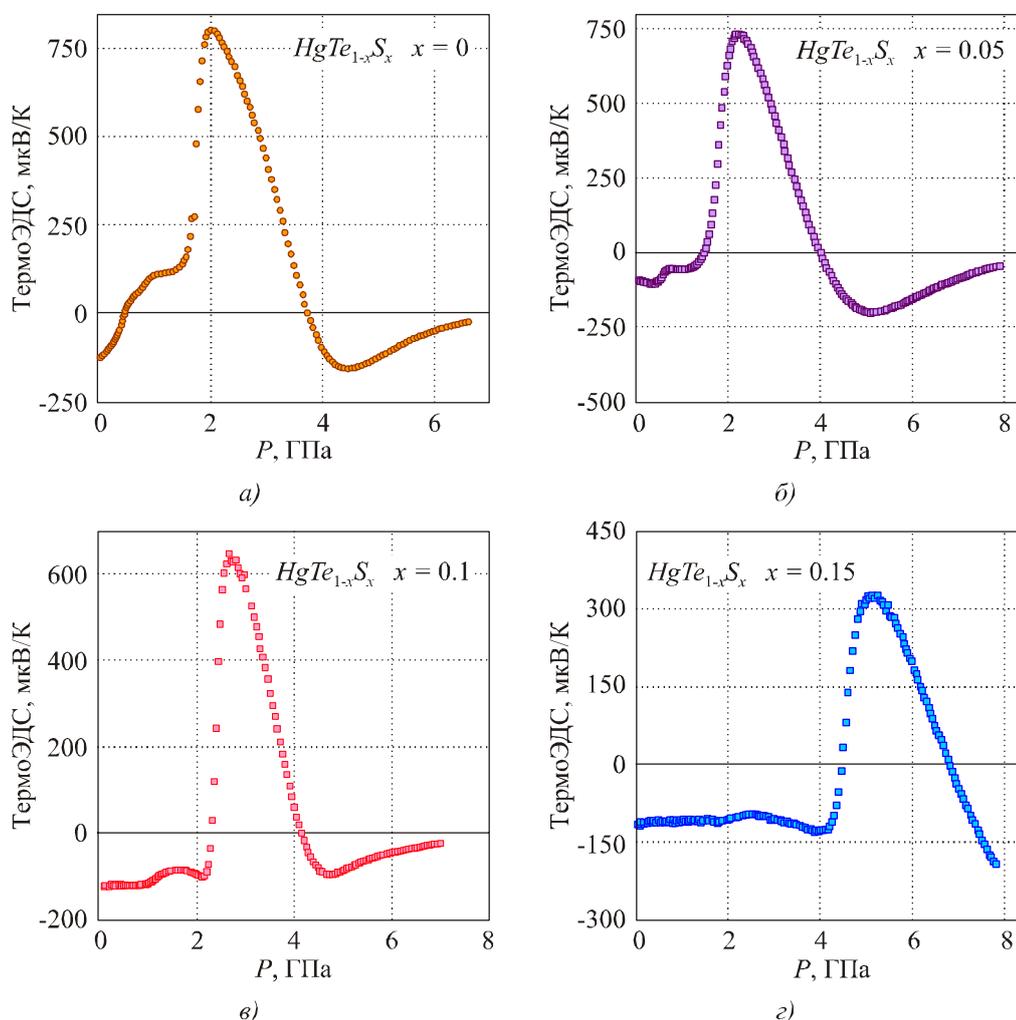


Рис. 1. Зависимость термоЭДС от давления для кристаллов $HgTe_{1-x}S_x$.

В соединениях на основе $HgTe$ была также обнаружена инверсия знака термоЭДС в исходной кубической решетке при низком давлении ($P \sim 0.5$ ГПа для $HgTe$ [1]) и в полупроводниковой фазе вблизи $P \sim 4 - 6$ ГПа (рис. 1) [1]. Инверсия S в полуметаллической фазе $HgTe$, вероятно, связана с электронным переходом в бесщелевое состояние [8], а в полу-

проводниковой фазе со структурой киновари – с изменением парциальных вкладов электронов (σ_n) и дырок (σ_p) в суммарную проводимость $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$ от $\sigma_n/\sigma_p > 1$ к $\sigma_n/\sigma_p < 1$. Поведение $S(P)$ можно описать, используя выражение для термоЭДС S собственного полупроводника [9]:

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

где k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, $b = \sigma_n/\sigma_p$ – отношение парциальных проводимостей электронов и дырок, E_g – ширина запрещенной зоны (энергетическая щель), T – температура, r_n (r_p) и m_n^* (m_p^*), соответственно, – параметр рассеяния и эффективная масса плотности состояний электронов (дырок).

Открытие полупроводниковой щели E_g при фазовом превращении полуметалл-полупроводник [1] приводит к резкому скачку значения S , а изменение отношения парциальных проводимостей σ_n/σ_p , обусловленное изменением параметров электронных и дырочных зон под давлением, а именно, – эффективных масс и подвижностей электронов и дырок, – является причиной инверсии знака S . С увеличением содержания серы (x), обе особенности смещаются в сторону более высоких давлений (рис. 1). Фазы высокого давления со структурой киновари у кристаллов $HgTeS$ должны быть хорошими термоэлектриками, подобно $HgTe$ [10, 11]. Для соединений на основе $HgSe$ наблюдается только первая особенность S (резкий скачок) (рис. 2). Подобное поведение $S(P)$ наблюдалась также для многих полупроводников при высоких давлениях до 30 ГПа (PbX , $ZnTe$, $GaAs$ и др. [10]).

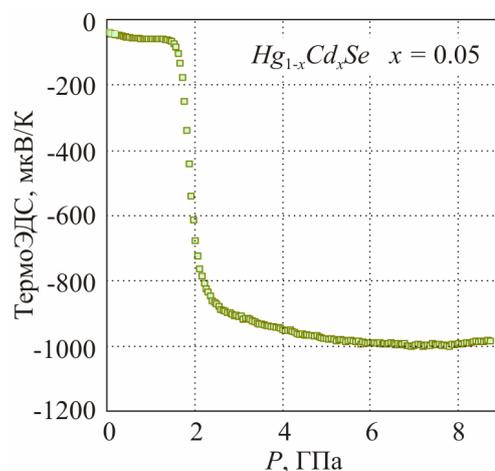


Рис. 2. Зависимость термоЭДС от давления для $Hg_{1-x}Cd_xSe$.

В кристаллах $Si_{1-x}Ge_x$ ($x < 0.05$) резкие скачки S с инверсией знака, наблюдаемые при умеренных давлениях [12] далеко от структурных фазовых переходов, могут быть также объяснены формулой (1), если предположить изменение отношения парциальных проводимостей вследствие изменений в “примесно-дефектной” системе, которая приводит к эффективному “легированию” материалов. “Термодоноры” в Si связаны с междоузельными атомами кислорода и дефектами структуры, и, как известно [13], зависят от давления. Изменение σ_p и σ_n в этом случае может быть описано формулами 2 и 3 для легированного полупроводника с двумя типами носителей заряда [14]:

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

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

Здесь n_0 – разность концентраций донорных и акцепторных примесей; n и p – концентрации электронов и дырок; A_c и A_v – плотности состояний электронных и дырочных зон. Изменение в “примесно-дефектной” системе приводит к инверсии знака n_0 и, следовательно, к кардинальным изменениям отношения σ_n/σ_p от $\sigma_n/\sigma_p > 1$ к $\sigma_n/\sigma_p < 1$ (рис. 3).

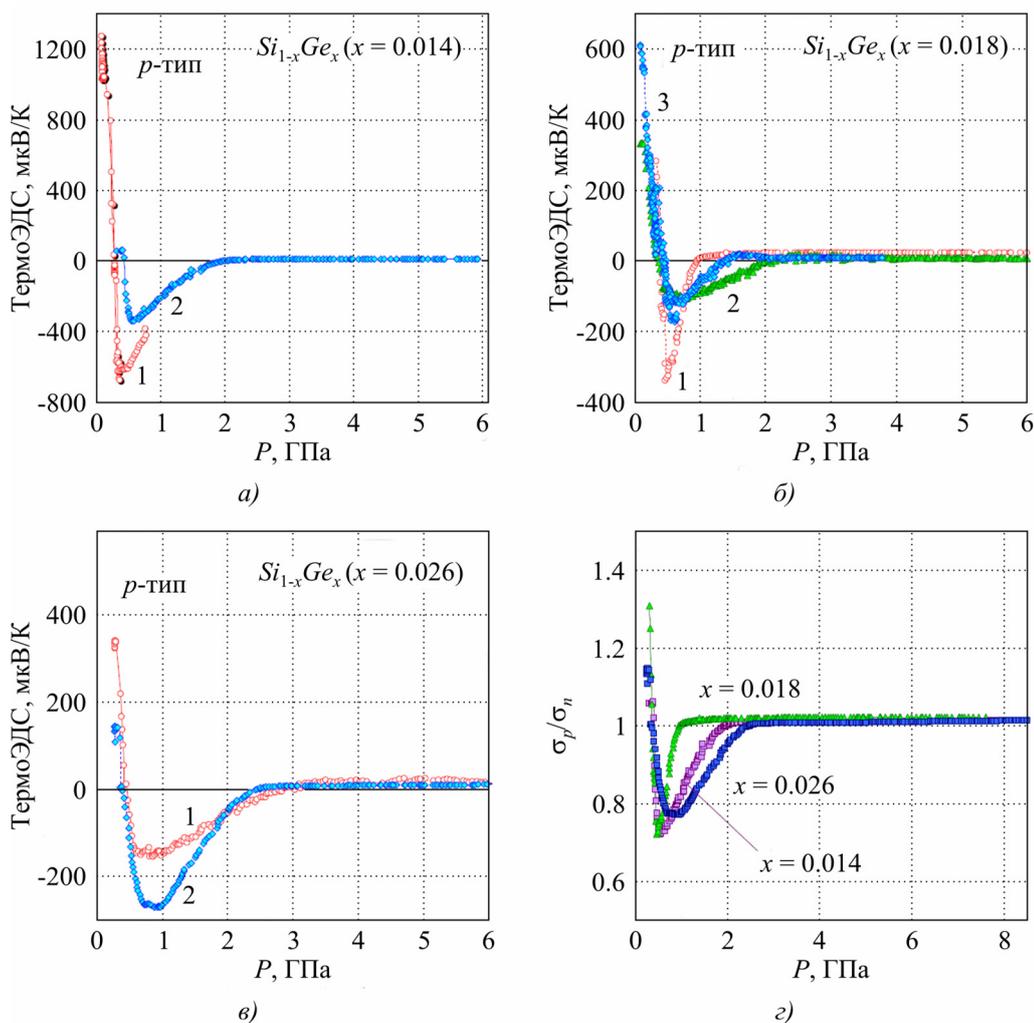


Рис. 3. Зависимость термоЭДС (а – в) и отношения проводимости дырок к проводимости электронов (σ_p/σ_n) (г) от давления для кристаллов $Si_{1-x}Ge_x$. Цифры указаны номера микрообразцов, вырезанных из одного кристалла $Si_{1-x}Ge_x$ [12].

Для соединений на основе Bi_2Te_3 при легировании возникает топология поверхности Ферми из-за многозонной электронной структуры [15]. Этот топологический переход может возникать при приложении давления [15], приводя к соответствующему сдвигу электронных и дырочных зон и положения уровня Ферми. Легирование индием, как известно, усиливает аномальное поведение S в процессе указанного выше изменения электронной структуры под давлением [15], что проявляется в резких скачках $S(P)$ около $P \sim 1$ ГПа (рис. 4).

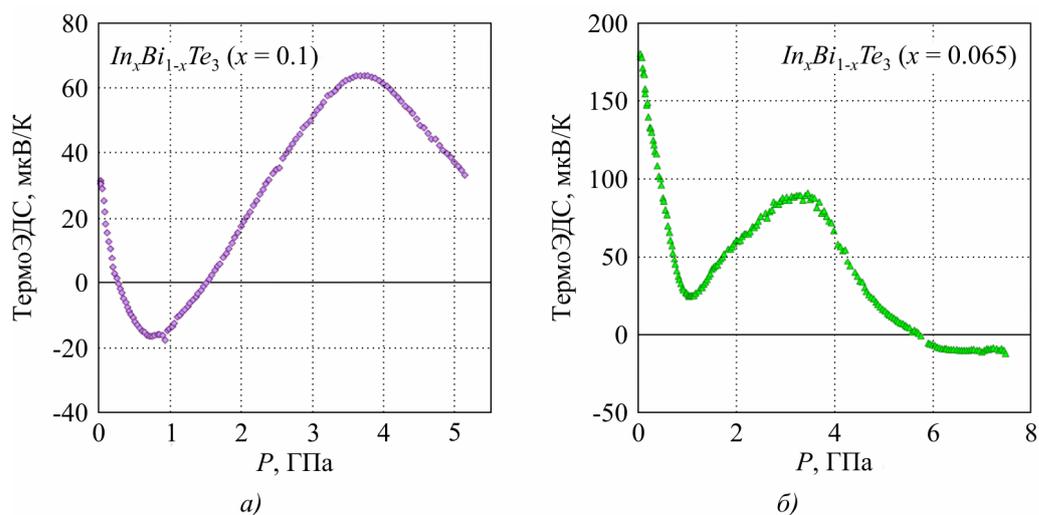


Рис. 4. Зависимость термоЭДС от давления для $In_xBi_{1-x}Te_3$.

При давлениях $P \sim 3$ ГПа в Bi_2Te_3 происходит другой топологический переход [15], и вследствие этого на кривых $S(P)$ для двойных [15] и тройных соединений на основе Bi_2Te_3 появляется пик (рис. 4).

Выводы

Резкие скачки и инверсия знака коэффициента Зеебека наблюдается в некоторых соединениях под давлением. Основными причинами указанных явлений является открытие полупроводниковой щели при фазовом переходе и изменение либо параметров электронных и дырочных зон, либо состояния “дефектно-примесной” системы под давлением, приводящего к “легированию” и компенсации электронного (дырочного) вклада в проводимость. Изменение топологии поверхности Ферми также возможно для получения указанных эффектов. Определенные фазы и состояния, возникающие под высоким давлением, подходят для термоэлектрического применения [10, 11, 15, 16]. Экспериментальные данные настоящей работы подтверждают реализацию указанных механизмов изменения $S(P)$ для различных видов соединений.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН (проект № 01.2.006 13394), УрО РАН в рамках программы “вещество при высоких плотностях энергии” Президиума РАН (проект 12-П-2-1004), Министерства образования и науки России (контракт 14.518.11.7020) и программы ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН (проект №13-2-032-ЯЦ). Авторы выражают благодарность профессору В.А. Кульбачинскому, В.М. Фрасуняку, Н.В. Абросимову, А. Мисюку за предоставление образцов.

Литература

1. I.M. Tsidil'kovskii, V.V. Shchennikov, and N.G. Gluzman, Thermoelectric Power of Mercury Chalcogenides at Very High Pressures, *Semiconductors* 17 (5), 604-606 (1983).
2. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Manakov, Measurement of Seebeck effect (Thermoelectric Power) at High Pressure up to 40 GPa, *J. Phys. Chem. Solids* 71, 1168-1174 (2010).
3. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, M.A. Shvetsova, L.S. Dubrovinsky, and A. Polian, Tuning of the Stoichiometry of $Fe_{1-x}O$ Wüstite by Compression, *Phys. Rev. B* 81, 060101 (2010).

4. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Derevskov, and V.V. Shchennikov, Jr., Automated Portable High-Pressure Setup for Study of Phase Transitions in Solids, *J. Phys. Chem. Solids* 67, 2203-2209 (2006).
5. N.G. Gluzman, V.V. Shchennikov, Investigation of the High-Pressure Phase of *HgSe*, *Physics of the Solid State* 21 (10), 1844-1846 (1979).
6. V.V. Shchennikov, N.G. Gluzman, Pressure-Induced Zero-Gap Semiconductor-Finite-Gap-Metal Transitions in Mercury Telluride, *Physics of the Solid State* 23 (10), 1800-1803 (1981).
7. I.M. Tsidil'kovskii, V.V. Shchennikov, and N.G. Gluzman, Metallization of Mercury Chalcogenides under Ultrahigh Pressures, *Physics of the Solid State* 24 (9), 1507-1511 (1982).
8. V.V. Shchennikov, N.P. Gavaleshko, and V.M. Frasunyak, Phase Transition in *HgTeS* Crystals at High Pressure, *Phys. Solid State* 37(10), 1943-1946 (1995).
9. K. Seeger, *Semiconductor Physics* (Wien, NY, Springer, 1973), 514 p.
10. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How One Can Improve a Performance of Thermoelectrics, *Chem. Mater.* 22 (3), 635-647 (2010).
11. X. Chen, Y. Wang, T. Cui, Y. Ma, G. Zou, and T. Iitaka, *HgTe*: A Potential Thermoelectric Material in the Cinnabar Phase, *J. Chem. Phys.* 128, 194713 (2008).
12. I.V. Korobeinikov, N.V. Morozova, A. Misiuk, N.V. Abrosimov, and V.V. Shchennikov, "Smart" Silicon: Switching Between *p*- and *n*-Conduction under Compression, *Appl. Phys. Lett.* 101(6), 062107 (2012).
13. V.V. Shchennikov, Vs.V. Shchennikov, S.V. Streltsov, I.V. Korobeinikov, and S.V. Ovsyannikov, Thermoelectric Power of Different Phases and States of Silicon at High Pressure, *J. Electron. Mater.* 2013, DOI: 10.1007/s11664-013-2602-3.
14. W. Paul, D.M. Warshawer, *Solids under Pressure* (New York, McGraw-Hill, 1963), 524 p.
15. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, G.V. Vorontsov, A.Y. Manakov, A.Y. Likhacheva, and V.A. Kulbachinskii, Giant Improvement of Thermoelectric Power Factor of *Bi₂Te₃* Under Pressure, *J. Appl. Phys.* 104, 053713 (2008).
16. Y. Wang, X. Chen, T. Cui, Y. Niu, Y. Wang, M. Wang, Y. Ma, and G. Zou, Enhanced Thermoelectric Performance of *PbTe* Within the Orthorhombic Pnma Phase, *Phys. Rev. B* 76, 155127 (2007).

Поступила в редакцию 28.05.2013.