Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 5, с. 325 – 328 © 2014 г. 10 марта

Термоэлектрические свойства полупроводника Bi_2Te_3 с различной концентрацией носителей при высоких давлениях

В. В. Бражкин[1], *А. И. Орлов*

Институт физики высоких давлений им. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Россия

Поступила в редакцию 30 января 2014 г.

Проведены измерения абсолютной термоЭДС и относительного электросопротивления Bi_2Te_3 n-типа под гидростатическим давлением до 9 ГПа при комнатной температуре. При давлениях более 5 ГПа и до фазового перехода (7 ГПа) обнаружен аномальный рост термоЭДС для образцов с концентрацией носителей тока менее 10^{19} см$^{-3}$. У наиболее чистого образца ($n = 10^{18}$ см$^{-3}$) термоЭДС достигает величины +150 мкВ/К. На барических зависимостях электросопротивления n-Bi_2Te_3 не обнаружено никаких аномалий вплоть до давления фазового перехода (7 ГПа). Таким образом, в Bi_2Te_3 под давлением перед фазовым переходом обнаружено состояние с гигантской термоэлектрической эффективностью.

DOI: 10.7868/S0370274X14050099

Узкощелевой полупроводник Bi_2Te_3 давно привлекал внимание исследователей как один из объектов, являющихся основой термоэлектрических материалов в области средних температур [1]. В последнее время интерес к этому соединению резко возрос в связи с тем, что данный полупроводник служит ярким представителем топологических изоляторов [2–8].

Под высоким давлением, кроме фазы с тетрадимитовой кристаллической структурой, в Bi_2Te_3 было обнаружено несколько других фаз. Предложена фазовая P–T-диаграмма, полученная под негидростатическим давлением [9], а затем и в условиях гидростатики [10, 11]. При давлениях выше 7 ГПа образуется стабильная фаза II. При этом при температурах ниже 200 °C ее образование происходит через промежуточную фазу IIa. Обратный переход из фазы высокого давления II в исходную стабильную фазу I осуществляется через две промежуточные фазы, Ia и Ib [11]. В обзоре [7] описано современное состояние исследований под давлением Bi_2Te_3 в связи с его свойствами как топологического изолятора.

Как промежуточные, так и все стабильные фазы высокого давления являются металлическими [10]. В исходной модификации Bi_2Te_3 ширина запрещенной зоны составляет 0.13 эВ при нормальных условиях. С ростом давления она уменьшается и приближается к нулю при давлении около 5 ГПа [12, 13]. Область давлений от 5 до 7 ГПа представляет особый интерес для исследований Bi_2Te_3. Возможно, что при давлении выше 5 ГПа происходит электронный фазовый переход из узкощелевого полупроводника Bi_2Te_3 в бесщелевое состояние (либо в полуметаллическое состояние). В этой области давлений также обнаружена сверхпроводимость до $T_c \sim 4$ К [14, 15].

Мы попытались в определенной степени восполнить пробел в данном направлении и провели детальные исследования термоЭДС в указанном диапазоне давлений для образцов Bi_2Te_3 n-типа с различной концентрацией носителей. Ранее измерения термоЭДС проводились лишь на образцах p-типа [10]. Возможно, полученные новые экспериментальные результаты будут полезны для исследований состояния данных топологических изоляторов вблизи перехода металл–диэлектрик.

Измерения термоЭДС и электросопротивления осуществлялись под гидростатическим давлением до 9 ГПа в камере Тороид [16]. Несколько экспериментов было проведено в условиях квазигидростатики по методике, аналогичной описанной в работе [17]. Образцы Bi_2Te_3, исследуемые под давлением, имели размер $2 \times 2 \times 6$ мм^3. Они были вырезаны из блоков, выращенных по методу Чохральского. Концентрация носителей тока определялась по коэффициенту Холла, а также по величине термоЭДС на основании данных работы [18]. Измерения под давлением проводились на монокристаллических образцах. Почти во всех экспериментах измерялись величины вдоль плоскости скола. В нескольких экспериментах были измерены и поперечные составляющие. Несмотря на сильную анизотропию монокристалла, качественное поведение поперечных составляющих оказалось аналогичным поведению продольных составляющих. Электросопротивление под давлением из-

[1] e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

мерялось по четырехточечному методу. Это позволяло исключить добавки сопротивления на контактах и подводящих проводах. Измерения проводились на переменном токе. Тем самым исключалась добавка, вызванная термоЭДС, которая в данных термоэлектриках может быть значительной.

Основная часть результатов представляет собой измерения термоЭДС и электросопротивления Bi_2Te_3 n-типа с различной концентрацией носителей при комнатной температуре в предпереходной области давлений (5–7 ГПа). Ранее было установлено, что для образцов p-типа термоЭДС плавно уменьшается с ростом давления и при переходе в фазу высокого давления изменяет знак [10]. Для образцов n-типа с концентрацией носителей тока более 10^{19} см$^{-3}$ наблюдается аналогичное плавное *уменьшение* термоЭДС по абсолютной величине вплоть до начала фазового превращения при давлении 7 ГПа (рис. 1). Таким образом, фактически наблюдалось зеркальное

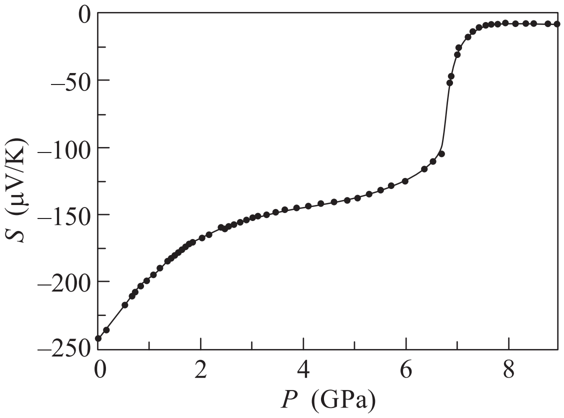

Рис. 1. Зависимость термоЭДС от давления в Bi_2Te_3 с концентрацией носителей тока $n = 10^{19}$ см$^{-3}$

отображение ранее полученной зависимости для p-Bi_2Te_3 [10].

В то же время для образцов n-типа с меньшей концентрацией носителей тока поведение термоЭДС оказывается качественно иным (рис. 2). При малых давлениях (до 1 ГПа) наблюдается небольшое возрастание термоЭДС по модулю, а затем ее уменьшение. При давлениях около 5 ГПа термоЭДС меняет знак на положительный и продолжает расти, пока не начинается фазовое превращение при давлении 7 ГПа. Для наиболее чистых образцов с концентрацией $n = 10^{18}$ см$^{-3}$ в предпереходной области давлений наблюдается аномально большое положительное значение термоЭДС (до +150 мкВ/К (см. рис. 3).

Зависимости электросопротивления Bi_2Te_3 от давления для различных образцов качественно не

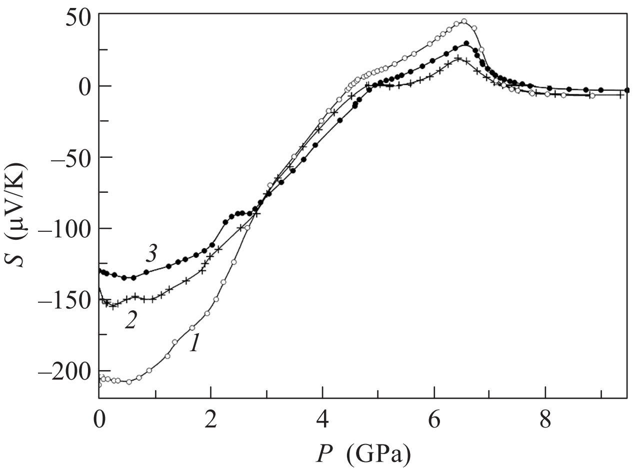

Рис. 2. Зависимости термоЭДС от давления в Bi_2Te_3 с концентрациями носителей тока $n = 6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (*1*), $n = 4 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (*2*), $n = 2 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (*3*)

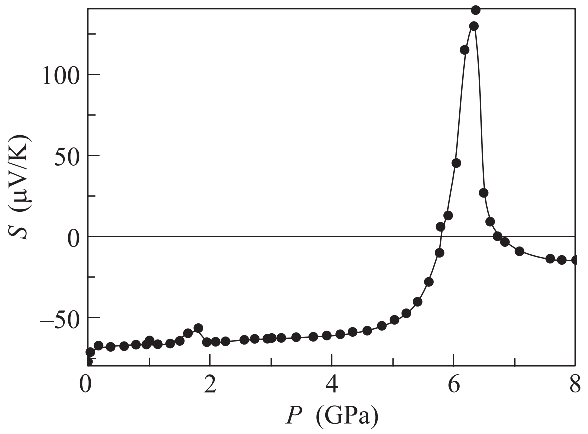

Рис. 3. Зависимость термоЭДС от давления в Bi_2Te_3 с концентрацией носителей тока $n = 10^{18}$ см$^{-3}$

отличаются друг от друга. На рис. 4 приведена соответствующая зависимость для наиболее чистого образца с концентрацией носителей $n = 10^{18}$ см$^{-3}$. Эксперименты в квазигидростатических условиях, поставленные по методике, описанной в работе [17], не показали каких-либо качественных отличий в результатах от данных, полученных в "чистой" гидростатике.

Сделаем несколько замечаний относительно фазовой P–T-диаграммы Bi_2Te_3. В работе [9] она была построена в основном по изобарам электросопротивления в условиях негидростатики. Можно предположить, что образование стабильной фазы высокого давления происходит через промежуточную метастабильную не только до температур 200 °C, как это наблюдалось в гидростатических условиях [10, 11], а почти до кривой плавления. В то же время ряд экс-

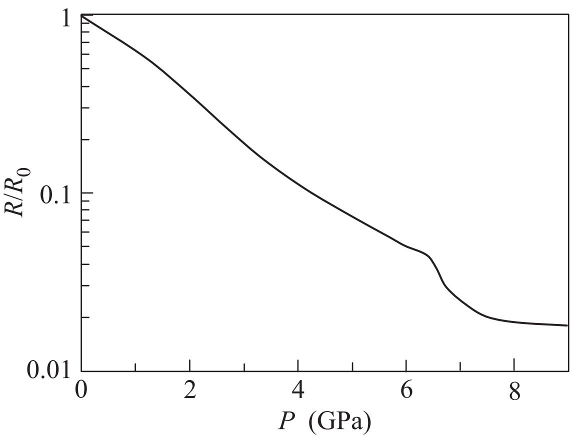

Рис. 4. Зависимость относительного электросопротивления от давления для образца с $n = 10^{18}$ см$^{-3}$

периментов, проведенных в условиях квазигидростатики по методике, описанной в работе [17], не показал отличий от данных гидростатических измерений. Заметим, что скачки электросопротивления, по которым регистрировались фазовые переходы в работе [9], очень невелики. Электросопротивление при этом измерялось на постоянном токе, и в нем присутствовала составляющая от термоЭДС. В результате первая аномалия электросопротивления могла быть вызвана не фазовым переходом, а резким изменением наведенной термоЭДС при давлениях выше 5 ГПа в предпереходной области исходной фазы I.

В работах [14, 15] измерялась температура сверхпроводимости под давлением для различных образцов $\mathrm{Bi_2Te_3}$. Шкала давлений в данных работах была завышена. Реально сверхпроводимость возникает, начиная с давления 5 ГПа. Структурный переход имеет место при 7 ГПа. Именно в предпереходном диапазоне давлений от 5 до 7 ГПа наблюдалась очень сильная зависимость сверхпроводящих свойств от концентрации носителей тока [14, 15]. В последние годы сверхпроводимость под давлением очень интенсивно изучалась в связи с открытием топологических изоляторов (см., например, [4]).

В заключение проанализируем зависимость от давления термоэлектрической эффективности $z = S^2/\rho\lambda$, где ρ – электросопротивление, а λ – теплопроводность. Еще в ранних работах был обнаружен рост этого параметра под давлением при давлениях до 1.5 ГПа (см., например, [19]). В [20] сообщается о возрастании величины S^2/ρ под высоким давлением в несколько раз. Согласно данным работы [21] теплопроводность $\mathrm{Bi_2Te_3}$ возрастает с давлением почти монотонно, причем и этот рост в пределах исходной фазы происходит не более чем в два раза. В итоге для образца с концентрацией носителей тока $n = 10^{18}$ см$^{-3}$ в предпереходной области давлений (около 6 ГПа) величина z возрастает с давлением более чем в десять раз и достигает рекордных значений.

Таким образом, в области давлений 5–7 ГПа соединение $\mathrm{Bi_2Te_3}$ демонстрирует аномальное поведение электрон-транспортных свойств. В дальнейшем представляет интерес выяснить, как при этом модифицируются свойства топологического изолятора, присущие данному соединению.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории полупроводников Института металлургии им. Байкова Т.Е. Свечниковой и Л.Д. Ивановой за выращенные образцы $\mathrm{Bi_2Te_3}$, а также О.Б. Циоку за полезные советы при обсуждении и Л.Г. Хвостанцеву за предоставление интересной тематики.

1. Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3*, Наука, М. (1972).
2. H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Day, Z. Fang, and S. C. Zhang, Nature Phys. **5**, 438 (2009).
3. Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, Phys. Rev. B **82**, 241306 (2010).
4. C. Zhang, L. Sun, Z. Chen, X. J. Zhou, Q. Wu, W. Yi, J. Guo, X. L. Dong, and Z. X. Zhao, Phys. Rev. B: Condens Matter. Mater. Phys. **83**, 140504 (2011).
5. M. G. Vergniory, T. V. Menshchikova, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, Письма в ЖЭТФ **95**(4), 230 (2012).
6. Ch. Jin, Bull. Amer. Phys. Soc. **58**(7) (2013).
7. F. J. Manjon, R. Vilaplana, O. Gomis, E. Perez-Gonzalez, D. Santamaria-Perez, V. Marin-Borras, A. Segura, J. Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, C. Drasar, V. Kucek, and V. Munoz-Sanjose, Phys. St. Solidi B **250**(4), 669 (2013).
8. I. Efthimiopoulos, J. Zhang, M. Kucway, C. Park, R. C. Ewing, and Y. Wang, Scientific Reports **3**, 2665 (2013).
9. Л. Ф. Верещагин, Э. Я. Атабаева, Н. А. Бенделиани, ФТТ **13**(8), 2452 (1971).
10. L. G. Khvostantsev, A. I. Orlov, N. Kh. Abrikosov, T. E. Svechnikova, S. N. Chizhevskaya, Phys. Stat. Sol. A **71**, 49 (1982).
11. A. I. Orlov and L. G. Khvostantsev, Experiment in Geosciences **7**(2), 56 (1998).
12. Ch.-Y. Li, A. L. Ruoff, and C. W. Spencer, J. of Appl. Phys. **32**(9), 1733 (1961).
13. Е. С. Ицкевич, С. В. Попова, Э. Я. Атабаева, ДАН **153**, 306 (1963).
14. М. А. Ильина, Е. С. Ицкевич, ФТТ **13**(8), 2496 (1971).

15. М. А. Ильина, Е. С. Ицкевич, ФТТ **17**(1), 154 (1975).
16. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, High Temp.–High Press. **9**, 637 (1977).
17. А. И. Орлов, В. В. Бражкин, Письма в ЖЭТФ **97**(5), 309 (2013).
18. C. Satterwaite and R. Ure, Phys. Rev. **108**, 1164 (1957).
19. A. A. Averkin, Z. Z. Zhaparov, and L. S. Stilbans, Sov. Phys. Semicond. **5**, 1954 (1972).
20. S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, G. V. Vorontsov, A. Y. Manakov, A. Y. Likhacheva, and V. A. Kulbachinskii, J. of Appl. Phys. **104**, 53713 (2008).
21. M. K. Jacobsen, J. Phys.: Conference Series **73**(9), 1154 (2012).