

Термоэлектрические и гальваномагнитные свойства халькогенов (Te, Se) при высоком давлении до 30 ГПа

В. В. Щенников, С. В. Овсянников

Институт физики металлов Уральского отд. РАН 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 сентября 2001 г.

После переработки 15 октября 2001 г.

Выполнены измерения продольного и поперечного эффектов Нернста – Эттингсгаузена при высоком давлении до 30 ГПа. В качестве демонстрации возможностей данной методики приведены результаты исследований Te и Se в области фазовых превращений полупроводник – металл. Установлен обусловленный уменьшением ширины запрещенной зоны рост подвижности дырок с увеличением давления, что согласуется с данными магнитосопротивления. Определены механизмы рассеяния дырок при высоком давлении.

PACS: 62.50.+p, 72.15.Gd, 72.20.Nz

Для изучения параметров электронной структуры полупроводников, в том числе оценки эффективной массы носителей заряда m , обычно измеряют оптические свойства или гальваномагнитные эффекты, которые определяются подвижностью электронов и дырок [1–4]. При высоком давлении P в интервале от 0 до 100 ГПа гальваномагнитные эффекты являются более удобным инструментом зондирования электронной структуры [5]; альтернативные оптические измерения в инфракрасном диапазоне проводятся реже из-за сложности эксперимента [6]. Термомагнитные эффекты, как и гальваномагнитные, также характеризуют подвижность μ носителей заряда и механизмы их рассеяния, но имеют перед последними ряд преимуществ [7, 2]. Так, от параметра рассеяния зависят не только величины, но и знаки продольного и поперечного эффектов Нернста – Эттингсгаузена (Н-Э) [7, 2]. Поперечный эффект Н-Э сильно зависит от подвижности, в противоположность своему гальваномагнитному аналогу – эффекту Холла, не зависящему от μ [2, 7]. Таким образом, изучение термомагнитных эффектов при сверхвысоких давлениях представляется весьма актуальным, но таких исследований при P выше 3 ГПа, судя по имеющимся литературным данным [3, 7, 8], не проводилось.

Цель настоящей работы состояла в разработке методики термомагнитных исследований при сверхвысоком давлении. Наиболее интересными объектами для таких измерений являются полупроводники, в которых подвижность, а значит, эффективная масса носителей заряда сильно меняются с давлением. Для большинства известных полупроводников эффективная масса носителей m пропорциональна ширине запрещенной щели E_g , что соответствует общим теоре-

тическим представлениям зонной теории [2–4]. В то же время, поведение m для полупроводников с прямой и непрямой запрещенной зонами при $E_g \rightarrow 0$ должно различаться, поскольку в последнем случае величина массы определяется другими энергетическими зазорами. Хорошо известны две группы веществ с прямой полупроводниковой щелью – кубические кристаллы InSb и HgTe (щель в точке Γ зоны Бриллюэна), имеющие область структурной стабильности до ~ 2 ГПа [1, 8], и тригональные кристаллы Te и Se (щель в точке H ; в Se эта щель становится наименьшей при давлении выше 5 ГПа [1–4]). В качестве материалов для исследований были выбраны элементарные полупроводники Te и Se, у которых в интервале 0–4 и 0–25 ГПа ширина запрещенной зоны E_g уменьшается до нуля [4, 5] и при этом подвижности дырок экспоненциально возрастают [5]. Образцы полупроводникового теллура имели концентрацию дырок $p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T = 4.2 \text{ К}$. Вторым материалом был серый аморфный Se. Кристаллическая структура образцов контролировалась методами рентгеновской и нейтронной дифракции. При атмосферном давлении термомагнитные эффекты в Te исследовались в [7], а для Se таких данных нет вследствие низкой подвижности дырок [1, 4].

Высокое давление до 30 ГПа создавалось с помощью камер из синтетических сверхтвердых материалов (алмаз, нитрид бора) [9, 10]. На рис.1 показана схема расположения образца в камере высокого давления и размещение контактов. Ранее в таких камерах были разработаны методики исследования термоэдс S [9, 11, 12] и магнитосопротивления MR [5, 13, 14] при давлениях до 30 ГПа. Методика измерений термомагнитного эффекта Н-Э фактически представля-

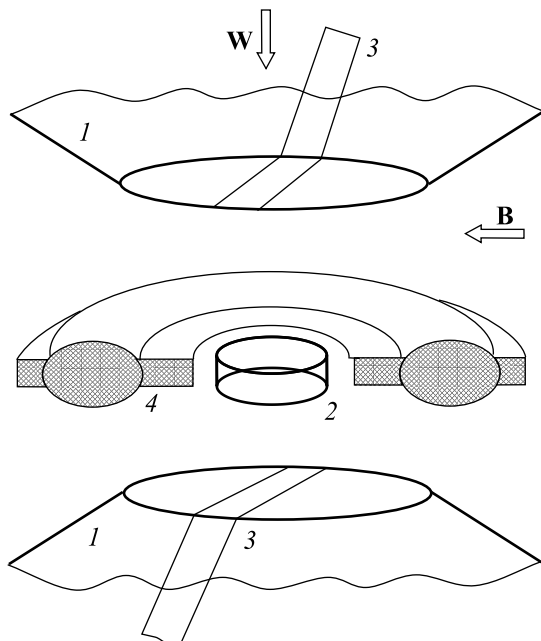


Рис.1. Схема расположения камеры высокого давления с образцом в магнитном поле B : 1 – алмазные наковальни, 2 – образец, 3 – потенциальные прижимные контакты, 4 – сжимаемая прокладка из катлинита. Показаны направления магнитного поля B и теплового потока W , создающего перепад температур в образце

ет собой комбинацию первых двух. Алмазные наковальни, теплопроводность которых в несколько раз выше, чем у меди, использовали в качестве теплоотводов (рис.1) [9, 11–14]. Для создания градиента температур нагревали одну наковальню с помощью нагревательного элемента; температура в фиксированных точках наковален измерялась термопарами [11–14]. Измерения проводились как в стационарном тепловом режиме, так и в нестационарном [12], для того, чтобы исключить влияние тока нагревательного элемента на термомагнитный сигнал. Величина P в квазигидростатической среде (катлинит) оценивалась с точностью $\pm 10\%$ по градуировочным зависимостям, построенным по фазовым переходам в Bi , ZnS , GaP и других материалах [9, 10]. Использовались четыре разных камеры с независимой калибровкой с рабочим диаметром наковален от 0.6 до 1.0 мм. Наковальни были как изолирующими (нитрид бора, алмаз), так и проводящими (синтетический алмаз) [9–11].

Образцы имели форму дисков толщиной ~ 0.05 – 0.02 и диаметром ~ 0.3 мм (см. рис.1). Поскольку длина значительно меньше ширины, геометрический фактор магнитосопротивления для таких образцов приблизительно такой же, как для диска Корбино (то есть величина эффекта максимальна),

где из-за отсутствия боковых граней не происходит накопления заряда и не возникает компенсирующее поле Холла [2]. Для снятия сигналов MR и S использовались прижимные контакты из платино-серебряной ленты толщиной 5 мкм и шириной 0.1 мм [3–5] (термоэдс этого материала очень мала) либо проводящие алмазные наковальни; для подвода тока также применялась вторая пара прижимных контактов, либо он подводился через наковальни. В случае использования наковален в качестве электродов учитывалась вносимая в термоэдс погрешность [12–14].

При фиксированных давлениях (как при увеличении, так и при снижении P) выполнялись параллельные измерения S и MR в магнитном поле B до 2 Тл, создаваемом в панцирном электромагните. Ощутимые эффекты MR и $S(B)$ при замыкании наковален отсутствовали. Из-за не совсем симметричного расположения контактов на образце обычно существует вклад эффекта Холла в магнитосопротивление и наоборот, так что требуются специальные меры для компенсации этих вкладов [2]. В наших экспериментах это достигалось путем поворота камеры в магнитном поле относительно своей оси. Измерения проводились с помощью установки, позволяющей одновременно регистрировать и накапливать в энерго-независимой памяти все параметры эксперимента и сигналы от образца, с последующей передачей данных на компьютер [12].

На рис.2 показаны экспериментальные зависимости термоэлектрического сигнала и MR от магнитной индукции для образца Te при разных положениях камеры относительно оси. Термоэлектрический сигнал представлял собой сумму линейного и квадратичного по магнитному полю составляющих, которые мы связали с термомагнитными эффектами Н-Э [7, 2] (см. рис.2). Вклад поперечного эффекта был очень велик, но при повороте камеры на 90° поперечный эффект Н-Э (линейный) переходил в продольный (квадратичный). Это позволило отдельно измерить и продольный и поперечный эффекты Н-Э с одних и тех же потенциальных контактов. Поперечный эффект измерялся в положении камеры, соответствующем максимальному сигналу. Вклад эффекта Холла в MR при двух положениях камеры, соответствующих продольному и поперечному эффектам, значительно слабее и был заметен только при алгебраическом вычитании снятых экспериментальных кривых MR (см. рис.2). Аналогичные зависимости были получены в остальных камерах как для Te , так и для Se , независимо от вида контактов и материала наковален.

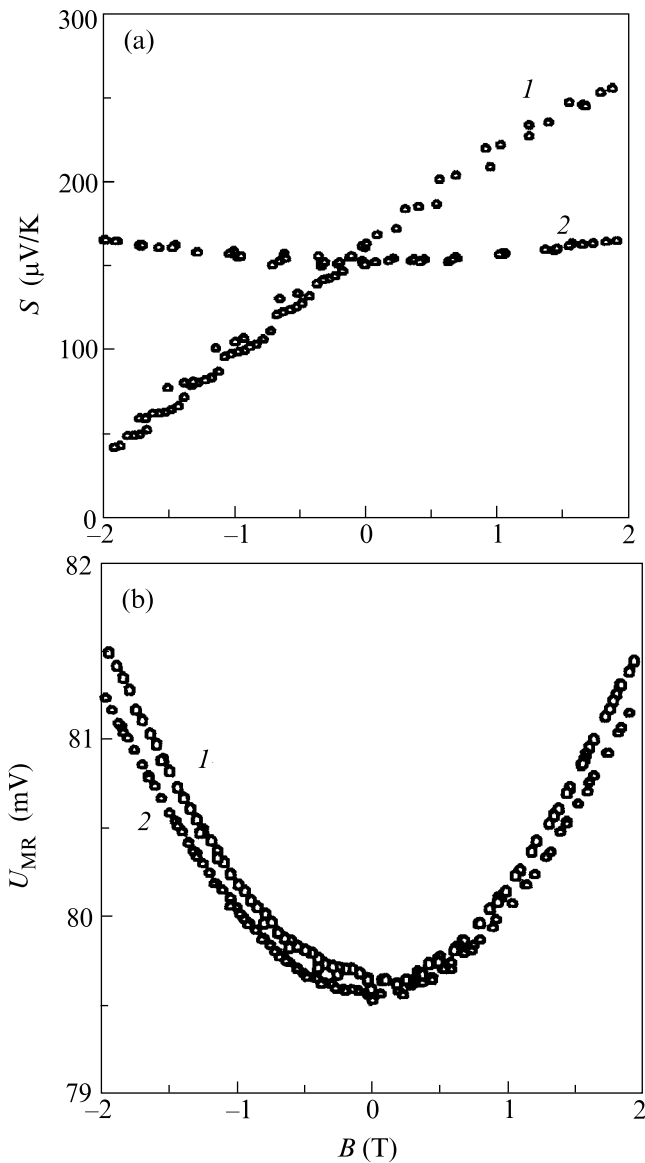


Рис. 2. Зависимости термоэлектрического сигнала (а) и сигнала магнитосопротивления (б) от магнитного поля для образца Те, измеренные в камере с накопальниками из нитрида бора при $T = 295$ К и фиксированном давлении ~ 1.5 ГПа для двух положений камеры в магнитном поле (кривые 1 и 2), отличающихся поворотом на 90° . Положение 1 соответствует продольному, а положение 2 – поперечному эффектам Н-Э (использовались две пары прижимных контактов)

Математические выражения для поперечного MR и продольного и поперечного эффектов Н-Э для полупроводника со стандартной зоной в слабых магнитных полях имеют следующий вид [7, 2]:

$$MR \equiv \frac{\Delta\rho(B)}{\rho} = A_1(\mu B)^2, \quad (1)$$

$$\Delta S_{\parallel}(B) = A_2 \left(\frac{k}{e}\right) (\mu B)^2, \quad (2)$$

$$Q = A_3 r \left(\frac{k}{e}\right) (\mu). \quad (3)$$

В формулах (1)–(3) ρ – удельное электросопротивление, k – постоянная Больцмана, r – параметр рассеяния, описывающий зависимость времени релаксации τ импульса носителей заряда от энергии ε : $\tau(\varepsilon) \approx (\varepsilon)^r$, а постоянные A_1 , A_2 и A_3 , являющиеся функциями параметра рассеяния, определяются интегралами Ферми [2, 7]. Для случая рассеяния носителей заряда на акустических колебаниях решетки, который преимущественно реализуется при комнатных температурах, константы A_1 , A_2 и A_3 имеют величины $\sim 9\pi/16(1 - \pi/4)$, $3\pi/8$ и $9\pi/16(1 - \pi/8)$, то есть порядка ~ 1 [2]. Знак коэффициента Q поперечного эффекта Н-Э для рассеяния на акустических фононах ($r = -1/2$) отрицателен, а продольный эффект, напротив, положителен (S возрастает в магнитном поле) [2, 7]. Для другого предельного случая – рассеяния на ионах примеси ($r = 3/2$) знаки обоих эффектов меняются на противоположные [2, 7].

В эксперименте измеряются электрические напряжения $U_{\parallel}(B)$ и $\Delta U_{\perp}(B)$ [2]:

$$\Delta U_{\parallel}(B)/\Delta x = \Delta S(B) \cdot \Delta T/\Delta x, \quad (4)$$

$$\Delta U_{\perp}(B)/\Delta y = BQ \cdot \Delta T/\Delta x. \quad (5)$$

Здесь Δx и Δy – соответственно, расстояния между горячим и холодным концами образца (то есть длина) и между потенциальными контактами в направлении, перпендикулярном магнитному полю и потоку тепла (расстояние, на которое верхний и нижний потенциальные контакты или края образца смещены друг относительно друга). Выражение (4) при сокращении Δx в левой и правой частях дает величину продольного эффекта $\Delta S(B) = \Delta U_{\parallel}(B)/\Delta T$, которая не зависит от размеров образца. Для поперечного эффекта Н-Э измеряемый сигнал зависит от размеров, то есть он пропорционален как коэффициенту Q , так и отношению $\Delta y/\Delta x$: $\Delta S_{\perp}(B) = \Delta U_{\perp}(B)/\Delta T = Q \cdot B(\Delta y/\Delta x)$.

Наблюдаемые в наших экспериментах продольный и поперечный термомагнитные эффекты имели квадратичную и линейную зависимости от B , в соответствии с теоретическими выражениями (2), (3). Для Те наблюдался рост продольного и поперечного эффектов Н-Э при увеличении P до ~ 4 ГПа (рис.3), а затем начинался спад, связанный с переходом в металлическую фазу высокого давления

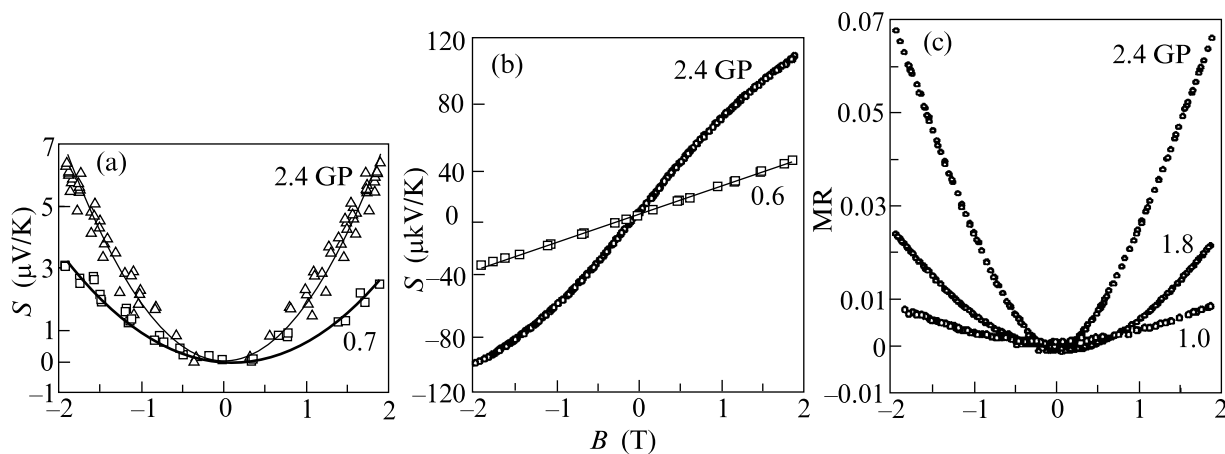


Рис.3. Продольный (а) и поперечный (б) эффекты Н-Э и магнитосопротивление (с) образца Те, измеренное в камере из синтетических алмазов (с двумя прижимными контактами) при $T = 295$ К и фиксированном давлении, ГПа

(на рисунке не показано). Отклонение поперечного эффекта от линейной зависимости при $B \geq 1$ Тл (рис.3) связано с нарушением условия слабого поля $\mu B < 1$ из-за возрастания подвижности; в сильном поле Q обратно пропорционально B^2 [2, 7]. Рост μ под давлением наблюдается также из данных MR (см. рис.3с и [13, 15]). В аморфном Se подвижность дырок очень низка, поэтому измерения в магнитном поле были возможны только при высоком давлении, в тригональной фазе [14, 16]. Для Se также эффекты увеличивались до точки перехода вблизи $P_t = 25$ ГПа [4, 14, 16], а затем наблюдалось их уменьшение (рис.4). Переход в металлическое состояние фиксировался по резкому уменьшению барических коэффициентов S и ρ [13, 14, 16].

В измеряемый поперечный эффект $\Delta S_{\perp} = \Delta U_{\perp}(B)/\Delta T$ входит отношение $\Delta y/\Delta x$, и, соответственно, вычисленные из него по формуле (3) значения μ имеют такой же множитель, тогда как определенные из продольного эффекта подвижности не должны зависеть от размеров образца. Действительно, значения μ из MR и продольного эффекта Н-Э отличались не более чем на 20–30%, а для поперечного эффекта Н-Э отношение подвижностей достигало 2–3 раз (рис.4). Чтобы установить знак поперечного коэффициента Н-Э, нужно знать расположение потенциальных контактов, которое в нашем случае является случайным. При атмосферном давлении знак этого эффекта в Те отрицателен [7], что соответствует параметру рассеяния $r = -1/2$. При высоком давлении знак сохраняется. Это показывает поведение продольного эффекта Н-Э, который возрастает с магнитным полем (см. рис.2 и 3) (при $r = 3/2$ знак продольного эффекта должен

быть отрицательным [2]). В образце Se наблюдается аналогичное поведение продольного эффекта в магнитном поле, следовательно, знак поперечного эффекта также отрицателен, и доминирующим при комнатных температурах является рассеяние на акустических колебаниях решетки [1–4].

Значения подвижностей, оцененные из обоих термомагнитных эффектов и MR , росли по мере приближения к P_t , что связано с уменьшением E_g и соответствующим (для полупроводников с прямой щелью) уменьшением m [4, 13–16]. Уменьшение ширины запрещенной зоны под давлением можно было контролировать по снижению величины S , пропорциональной E_g [1–4, 13, 14] (см. рис.2). Величины и барические зависимости μ для Те согласуются с данными MR , полученными ранее при гидростатических давлениях до 1.5 ГПа [15]. Возрастание подвижности дырок в Se с ростом давления также согласуется с данными MR настоящей работы и полученными в [13–15]. Электронная структура Те и Se, согласно известным теоретическим расчетам, является идентичной, причем с ростом давления это сходство должно усиливаться [1–4, 17]. Как видно из результатов работы (см. рис.2–4), в области перехода полупроводник – металл под давлением в Se и Те, действительно, наблюдается одинаковое поведение эффектов Н-Э и MR [13–15], причем оцененные значения подвижностей близки по величине.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что термомагнитные эффекты (Нернста–Эттингсаузена) являются удобным инструментом изучения электронной структуры полупроводников при сверхвысоких давлениях, а также подвижности и механизмов рассеяния носителей заряда фаз вы-

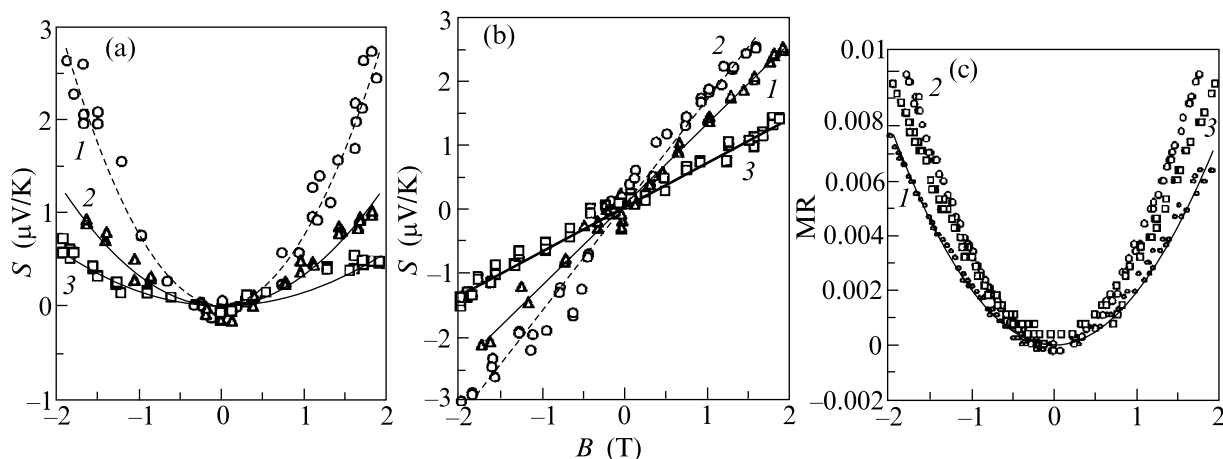


Рис.4. Продольный (а) и поперечный (б) эффекты Н-Э и магнитосопротивление (с) образца Se, измеренные в камере из синтетических алмазов (с двумя парами прижимных контактов) при $T = 295$ К и фиксированном давлении, ГПа: а) 1 – 20; 2 – 23; 3 – 26; б) 1 – 20; 2 – 23; 3 – 29; в) 1 – 20; 2 – 23; 3 – 26

сокого давления. Из экспериментальных исследований зависимости $\mu(P)$ при $E_g \sim 0$, полученной из термомагнитных измерений, можно определять тип электронной структуры – прямая или не прямая щель в электронном спектре [5]. Результаты работы могут иметь интересные практические приложения, поскольку термомагнитные (гальванотермомагнитные) эффекты в определенных условиях являются более эффективным методом охлаждения, чем традиционный термоэлектрический эффект Пельтье [2, 18].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 01-02-17203 и Российского физического общества (стипендия ОФО РФ).

1. И. М. Цидильковский, *Электроны и дырки в полупроводниках*, М.: Наука, 1972.
2. К. Зеегер, *Физика полупроводников*, М.: Мир, 1977 [K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, Wien-N.Y., 1973].
3. И. М. Цидильковский, *Концепция эффективной массы*, Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
4. В. В. Соболев, А. М. Широков, *Электронная структура халькогенов*, М.: Наука, 1988.
5. V. V. Shchennikov, *Phys. Stat. Sol.* **b223**, 561 (2001).

6. M. Kobayashi, *Phys. Stat. Sol.* **b223**, 55 (2001).
7. И. М. Цидильковский, *Термомагнитные явления в полупроводниках*, М.: Гос. Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1960.
8. М. М. Akselrod, К. М. Demchuk, and И. М. Tsidilkovskii, *Phys. Stat. Sol.* **27**, 249 (1968).
9. И. М. Цидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман, *ФТП* **17**, 958 (1983).
10. В. В. Щенников, В. А. Смирнов, Патент № 2050180, 1995.
11. V. V. Shchennikov and A. V. Bazhenov, *Review of High Pressure Science and Technology* **6**, 657 (1997).
12. V. V. Shchennikov, A. Yu. Derevskov, and V. A. Smirnov, in: *High pressure chemical engineering*, 1996, Elsevier, Amsterdam...-Tokyo, Eds. Ph. Rudolf von Rohr and Ch. Trepp, p. 667.
13. В. В. Щенников, *ФТТ* **42**, 626 (2000).
14. В. В. Щенников, В. И. Осотов, *ФТТ* **37**, 448 (1995).
15. М. В. Глушков, Е. С. Ицкевич, Ю. В. Косичкин и др., *ФТТ* **19**, 3580 (1977).
16. F. P. Bundy and K. J. Dunn, *J. Chem. Phys.* **71**, 1550 (1979).
17. Б. А. Волков, О. Панкратов, С. В. Пахомов, *ЖЭТФ* **86**, 2293 (1995).
18. Г. А. Иванов, Е. К. Иорданишвили, В. Л. Налетов и др., в сб.: *Низкотемпературные термоэлектрические материалы*, под ред. Д. В. Гицу, АН Молдавской ССР, Кишинев, 1970, с. 182.