

УДК 537.9, 53.043

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

© 2021 г. Л. Н. Лукьянова^{1,*}, О. А. Усов¹, М. П. Волков¹, И. В. Макаренко¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 28.12.2020 г.

Рассмотрены основные направления экспериментальных исследований топологических изоляторов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, которые связаны с возможностью использования свойств поверхностных состояний фермионов Дирака в термоэлектричестве. Обсуждаются результаты исследований межслоевой поверхности Ван-дер-Ваальса (0001) в монокристаллических слоистых пленках твердых растворов *n*- и *p*-типа проводимости с замещениями атомов в подрешетках Bi и Te, выполненные методами микро-рамановской спектроскопии, сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии. Проведен анализ осцилляций гальваномагнитных эффектов в сильных магнитных полях и термоэлектрических свойств, измеренных при нормальных условиях и при высоких давлениях. Определены составы твердых растворов, в которых вклад поверхностных состояний фермионов Дирака возрастает за счет увеличения поверхностной концентрации фермионов и скорости Ферми в зависимости от энергии точки Дирака, величины коэффициента Зеебека и параметра мощности.

DOI: 10.1134/S1992722321030122

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Морфология межслоевой поверхности и микро-рамановская спектроскопия
2. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия
3. Гальваномагнитные свойства в сильных магнитных полях
4. Термоэлектрические свойства
5. Термоэлектрические свойства при высоких давлениях

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы (ТР) на основе халькогенидов висмута и сурьмы являются эффективными низкотемпературными термоэлектриками с оптимальными свойствами для интервала температур 100–500 К в зависимости от состава и концентрации носителей заряда [1, 2], кроме того, они относятся к перспективным топологическим изоляторам [3, 4]. В этих материалах топологические поверхностные состояния возникают в результате инверсии электронных зон вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия. При этом объемная часть становится изолятором

[3, 4], а электроны на поверхности обладают необычными металлическими свойствами, характерными для фермионов Дирака, а именно, линейной дисперсией и спиральной спиновой текстурой, которые обеспечивают отсутствие обратного рассеяния электронов на немагнитных примесях и дефектах.

Исследования топологических изоляторов (ТИ) начались сравнительно недавно, но уже в настоящее время свойства поверхностных электронных состояний применяются в оптоэлектронике [5, 6], спинтронике [7, 8], а в последние годы значительно возрос интерес к использованию свойств ТИ в термоэлектричестве [9–11]. Детально исследованы двойные соединения Bi_2Te_3 [12, 13], Bi_2Se_3 [14, 15], Sb_2Te_3 [16], твердые растворы *n*-типа $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, BiSbTeSe_2 [17] и *p*-типа $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ [18]. Для перечисленных материалов были определены параметры поверхностных состояний фермионов Дирака из анализа результатов транспортных свойств в сильных магнитных полях [19], а также полученных методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [20, 21].

Возможность повышения термоэлектрической эффективности в ТИ в [9, 10, 22] связывают с усилением энергетической зависимости

спектрального распределения средних длин свободного пробега не только фононов, но и электронов, что определяется линейной дисперсией, вызванной сильным спин-орбитальным взаимодействием.

В [22] показано, что эта энергетическая зависимость в ТИ становится значительной в силу нетривиальной дираковской зонной структуры и является одной из причин увеличения коэффициента Зеебека в топологических термоэлектриках. Коэффициент Зеебека возрастает за счет фильтрации электронов с учетом спектрального распределения длин свободного пробега, когда размеры наноструктурированных зерен становятся сравнимыми с размерами доминирующих длин свободного пробега. По оценкам [23] наноструктурирование в ТИ становится наиболее эффективным при размерах зерен в несколько десятков нанометров. Дополнительное повышение коэффициента Зеебека в ТИ может происходить за счет искажения локальной электронной плотности состояний [10].

Важной проблемой, возникающей при исследовании топологических термоэлектриков, является остаточная объемная проводимость, связанная с наличием дефектов [18, 24]. В [18] рассматривается подход к решению этой проблемы на примере тонких пленок тройных соединений $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Было показано, как изменение параметров поверхностных состояний фермионов Дирака в зависимости от состава ТР $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, приводит к снижению объемной проводимости за счет уменьшения дефектов в объеме. Исследование температурной зависимости поверхностного сопротивления R_{sq} в твердых растворах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ при x от 0 до 1 [18] позволило определить состав при $x = 0.94-0.96$, в котором проводимость за счет дефектов уменьшается и наблюдается повышение поверхностной подвижности фермионов. При изменении состава пленок было установлено, что с ростом содержания Sb в ТР точка Дирака монотонно перемещается из объемной валентной зоны при $x = 0$ и переходит в запрещенную зону при $x = 0.88$. Геометрия конуса Дирака также изменяется, с ростом x в ТР $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ наклон конуса становится более крутым, что указывает на увеличение скорости фермионов Дирака. Снижение объемной проводимости в ТИ происходит в результате оптимизации составов ТР вследствие взаимной компенсации вкладов в проводимость акцепторных и донорных собственных дефектов [25–27].

Для получения локальных характеристик поверхностных электронных состояний фермионов Дирака, а именно, морфологии и дифференциальной туннельной проводимости dI_t/dU , исполь-

зуются методы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [17, 20, 28–30]. Спектры dI_t/dU , пропорциональные электронной плотности состояний, позволяют определить энергию точки Дирака E_D , положение краев валентной зоны E_V и зоны проводимости E_C , положение уровня Ферми E_F и ширину запрещенной зоны E_g . Дифференциальная туннельная проводимость dI_t/dU была исследована в Bi_2Se_3 , твердых растворах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $n\text{-BiSbTeSe}_2$ [17] и в Bi_2Te_3 , легированных таллием [20]. В туннельных спектрах положение точки Дирака определялось по изменению наклона производной dI_t/dU . Для более точного определения спектральных особенностей и уточнения положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости по отношению к точке Дирака используется вторая производная d^2I/dU^2 . Эти результаты [17, 20] находятся в хорошем согласии с данными, полученными методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [31].

Перспективным направлением повышения термоэлектрической эффективности является использование магнитных материалов и спинового эффекта Зеебека, определяющего спиновый ток, пропорциональный градиенту температуры, который в отличие от электрического тока практически не рассеивается на дефектах [7]. Спиновый ток в виде неравновесных спиновых волн (магнонов) преобразуется в электрический с помощью металлов с высоким спин-орбитальным взаимодействием (Pt, W и Ta). Для гетероструктуры, состоящей из ТИ $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ и ферримагнитного изолятора на основе иттриевого феррита-граната, было показано, что спиновый коэффициент Зеебека в ТИ обеспечивает преобразование спинового тока в электрический на порядок эффективнее, чем при использовании металлов [8]. В присутствии температурного градиента в пленке ферримагнитного изолятора генерируются неравновесные спиновые волны, а в ТИ $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ возникает электрический ток в результате релаксации магнонов на границе раздела гетероперехода благодаря эффекту близости и сильной связи между спином и импульсом фермионов. Величина напряжения, связанная со спиновым коэффициентом Зеебека, достигает в ТИ максимального значения при оптимальном положении уровня Ферми в зависимости от состава термоэлектрика.

Одно из возможных практических применений свойств поверхностных состояний фермионов Дирака основано на использовании эффекта сверхтекучести топологических экситонов, возникающей в гетероструктурах на основе Bi_2Te_3 , которая является причиной увеличения проводимости и термоэлектрической эффективности.

Топологический экситонный конденсат теоретически предсказан в работах [14, 32], на основе которых в США запатентован способ создания эффективных термоэлектрических устройств с использованием поверхностных топологических экситонов в гетероструктурах из ТИ [33]. Подобные гетероструктуры, состоящие из двух различных топологических термоэлектриков Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , содержащие p - n -переход, с верхним слоем из Sb_2Te_3 были выращены методом МЛЭ и исследованы методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением в [16]. Показано, что положение уровня Ферми регулируется в интервале около 200 мэВ за счет изменения толщины верхнего слоя, что является важным шагом в исследовании конденсата топологических экситонов.

Термоэлектрическая эффективность тонкопленочных экситонных структур, состоящих из Bi_2Te_3 n - и p -типа, разделенных тонким изолирующим слоем, может быть существенно увеличена за счет уменьшения сопротивления структуры и увеличения коэффициента Зеебека. В такой структуре за счет кулоновского взаимодействия электронно-дырочных пар на границе полупроводника и изолятора возникают экситоны при оптимальных толщинах пленок и изолирующих слоев. Согласно теоретическим оценкам [15] в экситонной структуре сопротивление, связанное с эффектом кулоновского увлечения, становится существенно меньше, чем сопротивление каждой пленки.

Влияние топологических поверхностных состояний фермионов Дирака на термоэлектрические свойства топологических материалов рассматривалось в [11]. Методами топологии и термической квантовой теории поля теоретически показано, что в материалах на основе Bi_2Te_3 топологические поверхностные состояния фермионов приводят к аномальному увеличению коэффициента Зеебека, связанному с локальным переносом тепла электронно-дырочными парами Швингера, возникшими на горячей стороне термоэлектрика. Безразмерная термоэлектрическая эффективность этих топологических материалов составляет $ZT = 2.7$, что согласуется с экспериментальными результатами для сверхрешеток p -типа $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [34].

Далее рассмотрим результаты исследований поверхностных состояний фермионов Дирака в слоистых пленках ТР на основе Bi_2Te_3 , полученные методами микро-рамановской спектроскопии, СТМ и СТС, с помощью исследований гальваномагнитных свойств, измеренных в сильных магнитных полях, а также рассмотрим термоэлектрические свойства при нормальных условиях и при высоких давлениях.

1. МОРФОЛОГИЯ МЕЖСЛОЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ И МИКРО-РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 относятся к ван-дер-ваальсовым кристаллам, которые описываются пр. гр. $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$. Кристаллическая структура состоит из плоских анизотропных слоев, состоящих из пяти атомных плоскостей, разделенных щелями Ван-дер-Ваальса, что обеспечивает расслоение кристалла вдоль плоскостей (0001), перпендикулярных оси третьего порядка c . Образцы для исследований толщиной до 100–120 нм были приготовлены механическим расслоением монокристаллических блоков, вырезанных из объемных слитков, выращенных методом направленной кристаллизации с прецизионной регулировкой температуры. В слоистых пленках исследовали морфологию межслоевой поверхности (0001) полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Характерное изображение межслоевой поверхности (0001) в ТР n - и p -типа $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ и n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ с высоким коэффициентом Зеебека $S > 260$ – 270 мкВ K^{-1} и низкой концентрацией носителей заряда около 5×10^{18} см^{-3} содержит отдельные островки с латеральными размерами 20–40 нм. Островки срастаются в массивы и образуют широкие террасы и ступени высотой ~ 1 нм со слабой шероховатостью ($R_q = 0.3$ нм) и малой высотой нанофрагментов ($H_a = 1.9$ нм), соответствующей максимуму функции распределения нанофрагментов на межслоевой поверхности [35, 36].

В ТР с ростом количества замещенных атомов и более высокой концентрацией носителей заряда поверхность (0001) имеет складчатую структуру, и значения R_q и H_a возрастают. В составе p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с наиболее высокой концентрацией носителей заряда при $S = 178$ мкВ K^{-1} , в котором на межслоевой поверхности наблюдались дислокации и канавки, величины $R_q = 12.1$ нм и $H_a = 50.5$ нм значительно возрастали [35]. Такое изменение характера межслоевой поверхности в ТР с ростом количества замещенных атомов и увеличением концентрации носителей можно объяснить диффузионными процессами и упругими напряжениями, которые приводят к деформации межслоевой поверхности в процессе кристаллизации.

Морфологию поверхности (0001) также исследовали методом проводящей АСМ в слоистых пленках на примере n - Bi_2Te_3 для анализа механизмов локальной проводимости в структуре зонд-образец и оценки влияния на нее морфологии поверхности и топологических поверхностных состояний фермионов Дирака [37]. На изображениях морфологии поверхности (0001) на террасах были обнаружены провалы глубиной 1 нм, в

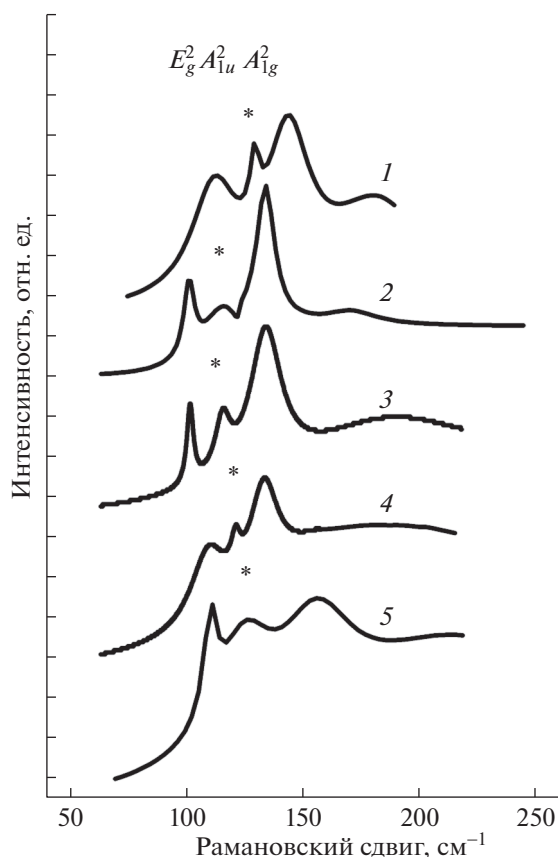


Рис. 1. Рамановские спектры слоистых пленок твердых растворов: $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (1), $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (2), $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (3), $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (4), $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (5).

которых сопротивление на порядок меньше, чем в точках на террасах. При напряжении ~ 1 В в слоистых пленках $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ наблюдали эффект переключения сопротивления, сопровождающийся уменьшением сопротивления на 3 порядка и, следовательно, увеличением подвижности. С уменьшением толщины пленки распались на чешуйки, в которых сопротивление уменьшалось на 5–6 порядков при переключении сопротивления с соответствующим увеличением подвижности, что определяется ростом вклада поверхностных состояний фермионов Дирака. Данные по морфологии использовали при анализе и систематизации микро-рамановских спектров в зависимости от состава, толщины и коэффициента Зеебека слоистых пленок.

Микро-рамановские спектры пленок исследовали с помощью спектрометра Renishaw micro-Raman spectrometer RM 2000. Кроме высокочастотных активных фононных мод E_g^2 и A_{1g}^2 в рамановских спектрах обнаружены неактивные A_{1u}^2 фононы, появление которых связано с нарушением инверсионной симметрии кристалла в по-

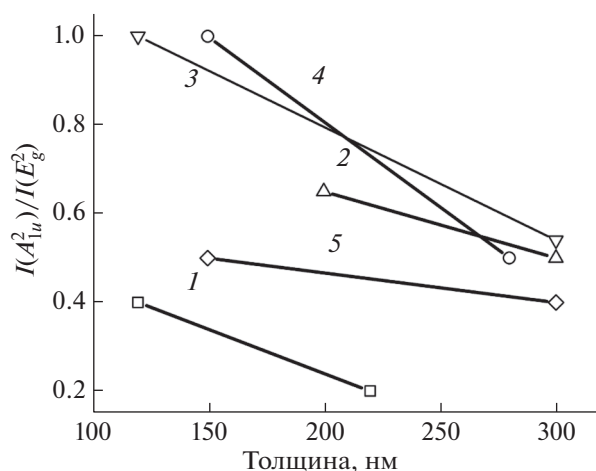


Рис. 2. Зависимость относительных интенсивностей рамановских мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ от толщины слоистых пленок в теллуриде висмута и твердых растворах. Обозначения образцов как на рис. 1.

верхностном слое (рис. 1). При анализе микро-рамановских спектров использовали соотношения интенсивностей спектральных линий неактивных A_{1u}^2 и активных E_g^2 фононов, которые связаны с неупругим рассеянием света на тепловых решеточных колебаниях атомов. Соотношения интенсивностей неактивных и активных фононов $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ возрастают до единицы с уменьшением толщины при высоком качестве межслоевой поверхности пленок $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [35, 36] с высокими значениями коэффициента Зеебека до 280 мкВ К^{-1} при низкой концентрации электронов ($\sim 3\text{--}4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) (рис. 2). Рост соотношения $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ связан с увеличением электронной плотности дираковских поверхностных состояний [38, 39] и указывает на увеличение вклада поверхностных состояний дираковских фермионов при уменьшении толщины пленок с высоким качеством поверхности (0001).

Корреляция между величиной относительной интенсивности рамановских мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$, связанной с влиянием поверхностных топологических состояний фермионов Дирака в тонких слоях, и морфологией межслоевой поверхности согласуется с аналогичными результатами для теллурида и селенида висмута, полученными при исследовании электронных свойств фермионов Дирака методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [40]. Увеличение плотности поверхностных носителей заряда приводит к усилению электрон-фононного взаимодействия и увеличению интенсивности наиболее чувствительных к нему продольных оптических

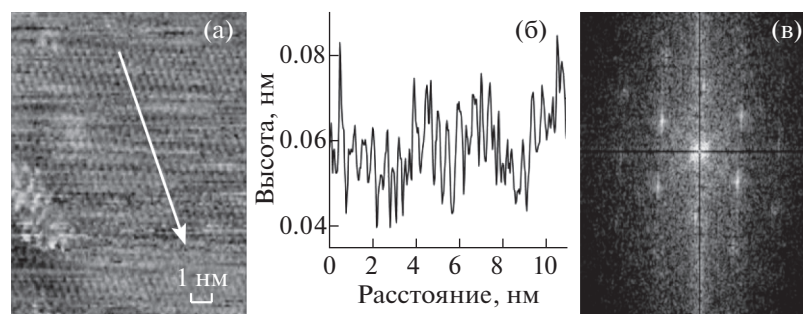


Рис. 3. СТМ-изображение морфологии (а), профиль распределения высот атомов (б) и БПФ-изображение (в), полученные на поверхности (0001) в твердом растворе $p\text{-Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Ge}_y\text{Te}_3$ ($x = y = 0.01$).

фононов A_{lu}^2 [39]. Кроме того, дополнительное увеличение соотношения интенсивностей $I(A_{lu}^2)/I(E_g^2)$ может быть связано с возбуждением дираковских плазмонов на границе металл–изолятор [41]. Анализ спектров микро-рамановского рассеяния межслоевой поверхности в тонких слоистых пленках ТР n - и p -типа позволил определить составы, в которых соотношение $I(A_{lu}^2)/I(E_g^2)$ возрастает, что указывает на увеличение влияния топологических поверхностных состояний фермионов Дирака при высоких значениях коэффициентов Зеебека.

2. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

Поверхностные состояния фермионов Дирака на межслоевой поверхности Ван-дер-Ваальса (0001) исследовали методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии в p - и n -типах Bi_2Te_3 , твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x = 1-1.6$, $y = 0, 0.06-0.09$), $p\text{-Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Ge}_y\text{Te}_3$ ($x = y = 0.01$) [42, 43] и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.12-0.3$) [44]. Морфологию межслоевой поверхности (0001) в термоэлектриках регистрировали с помощью СТМ. Типичные изображения морфологии, линейные профили распределения высот, характеризующие положение атомов на поверхности (0001), и результаты быстрого преобразования Фурье (БПФ) изображений показали, что для всех исследованных термоэлектриков поверхность (0001) характеризуется высоким качеством ГПУ-структуры (рис. 3) [42–44]. Для образцов различного состава в зависимости от легирования перепад высот на поверхности (0001) изменяется от 0.025 до 0.07 нм в n -типе [44] и от 0.06 до 0.1 нм в p -типе [42] при разрешении высоты рельефа 0.05 Å. Особенности длинноволновой модуляции на профилях изображений поверхности (0001) зависят от локальных искажений плотности поверхностных электронных состояний, возникающих при замещении атомов при образовании ТР

и легировании избытком Те и галогенидами металлов [42–44].

Фурье-образы поверхности (0001) представляют собой спектральное распределение интенсивностей двумерного обратного пространства с центром в точке Γ зоны Бриллюэна (рис. 3в). В окрестности точки Γ зоны Бриллюэна на изображениях обратного пространства наблюдаются характерные для ТИ осцилляции Фриделя, связанные с интерференцией квазичастичных возбуждений поверхностных электронов на дефектах [28, 30]. Наряду со спектральными компонентами первого порядка на БПФ-образах наблюдались компоненты более высоких порядков, интенсивность которых увеличивалась в ТР с замещением атомов в обеих подрешетках Bi_2Te_3 , а также с увеличением концентрации носителей заряда.

В топологических термоэлектриках различного состава была измерена дифференциальная туннельная проводимость dI_t/dU в зависимости от напряжения U на поверхности (0001) при комнатной температуре. Из зависимостей dI_t/dU от U были определены положение точки Дирака E_D , края валентной зоны E_V и зоны проводимости E_C , ширина запрещенной зоны E_g [42–44]. Показано, что в исследованных составах термоэлектриков p -типа точка Дирака E_D находится в валентной зоне E_V , и положение E_D сдвигается к потолку E_V с увеличением количества замещенных атомов в подрешетке Bi. Замещения атомов в подрешетке Те приводят к дополнительному сдвигу E_D даже при небольшом количестве Se. В ТР n -типа точка Дирака E_D располагается в запрещенной зоне и сдвигается по направлению к валентной зоне с ростом количества атомов Se до $y = 0.24$, затем сдвиг E_D замедляется [43]. С ростом атомных замещений в ТР увеличивается сдвиг краев валентной зоны и зоны проводимости, что приводит к росту ширины запрещенной зоны E_g . Увеличение E_g по сравнению с оптическими данными происходит вследствие изменения плотности состоя-

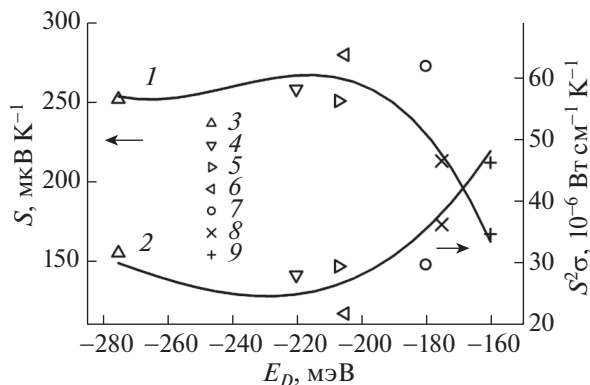


Рис. 4. Зависимость коэффициента Зеебека S (1) и фактора мощности $S^2\sigma$ (2) от энергии точки Дирака E_D : p - Bi_2Te_3 (3), p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$; 4 – $x = 1$, $y = 0.06$, 5 – $x = 1.15$, $y = 0.06$, 6 – $x = 1.2$, $y = 0.09$, 7 – $x = 1.3$, $y = 0.09$, 8 – $x = 1.55$, $y = 0$, 9 – $x = 1.6$, $y = 0.06$.

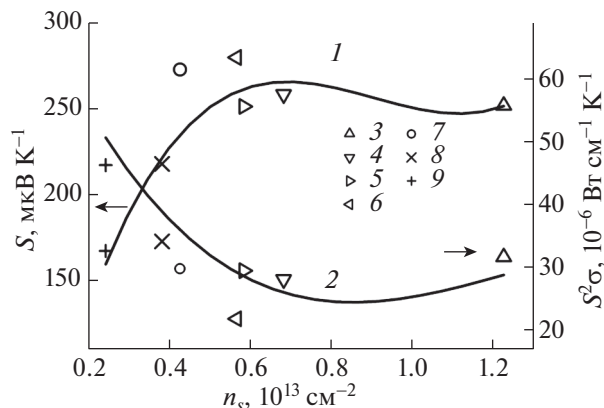


Рис. 5. Зависимость коэффициента Зеебека S (1) и фактора мощности $S^2\sigma$ (2) от поверхностной концентрации фермионов Дирака n_s в p - Bi_2Te_3 и твердых растворах p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ и p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$. Обозначения точек как на рис. 4.

ний при инверсии краев запрещенной зоны в ГИ [45].

Результаты исследований дифференциальной проводимости dI_t/dU рассматривали совместно с термоэлектрическими свойствами. В ТР p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ установлены корреляционные зависимости между параметрами поверхностных состояний фермионов Дирака, коэффициентом Зеебека S , параметром мощности $S^2\sigma$ (рис. 4) и произведением $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, пропорциональным термоэлектрической эффективности Z [42]. Показано, что величины $S^2\sigma$ и $(m/m_0)^{3/2}\mu$ в зависимости от положения точки Дирака E_D возрастают с увеличением сдвига E_D к потолку валентной зоны с ростом замещенных атомов в подрешетках Bi и Te. Наибольший сдвиг E_D наблюдается в составах при $x = 1.55$, 1.6 , $y = 0.06$, оптимизированных для температур выше комнатной при значениях коэффициента Зеебека ~ 170 мкВ К $^{-1}$. В материалах n -типа наибольший сдвиг точки E_D обнаружен в составе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 1\% \text{In}_2\text{Te}_3$ при $S = -213$ мкВ К $^{-1}$ с оптимальными свойствами при комнатной температуре.

В ТР p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ и n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ при увеличении содержания атомов Sb в p - и Se в n -типе скорость Ферми v_F и, следовательно, подвижность μ в поверхностном слое возрастают [18, 42, 43]. Рост v_F в ТР p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ с высокими параметрами мощности при ($x = 1.55$, $y = 0$; $x = 1.6$, $y = 0.06$) обеспечивает увеличение вклада топологических поверхностных состояний фермионов Дирака в термоэлектрические свойства в таких составах. В ТР p -типа с меньшими замещениями атомов при $x = 1-1.3$, $y = 0.06$, 0.09 , высокими значениями коэффициента Зеебека ($S = 275$ мкВ К $^{-1}$) и оптимальными свойствами в области температур ниже комнатной

влияние топологических поверхностных состояний обусловлено увеличением поверхностной концентрации фермионов Дирака n_s . Для ТР n -типа наибольший рост v_F наблюдался в составе n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ($S = -193$ мкВ К $^{-1}$), а увеличение поверхностной концентрации n_s получено в n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 1\% \text{In}_2\text{Te}_3$ с высоким параметром мощности.

Таким образом, исследования методами СТМ и СТС позволяют установить влияние состава ТР на зависимость между параметрами поверхностных состояний фермионов Дирака и термоэлектрическими свойствами, а именно, положением точки Дирака, скоростью Ферми, поверхностной концентрацией фермионов и коэффициентом Зеебека, параметрами мощности и материала.

3. ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Влияние поверхностных состояний фермионов Дирака на свойства слоистых пленок определяли из температурных зависимостей компонент тензора магнетосопротивления R_{xx} и эффекта Холла R_H , измеренных при различных магнитных полях B . Зависимости R_H и R_{xx} от температуры при $B = 5$ и 10 Тл, нормированные к сопротивлению при $T = 50$ и 100 К, при низких температурах выходят на плато (рис. 6) вследствие обнаруженного топологического фазового перехода [46]. Соотношения $R_{xx}/R_{xx}(T = 100, 50 \text{ К})$ и $R_H/R_H(T = 100, 50 \text{ К})$ возрастают с уменьшением температуры, т.е. приповерхностный слой становится изолятором, в котором все электроны локализованы. При $B = 0$ температурная зависимость сопротивления имеет явно выраженный металлический характер (рис. 6).

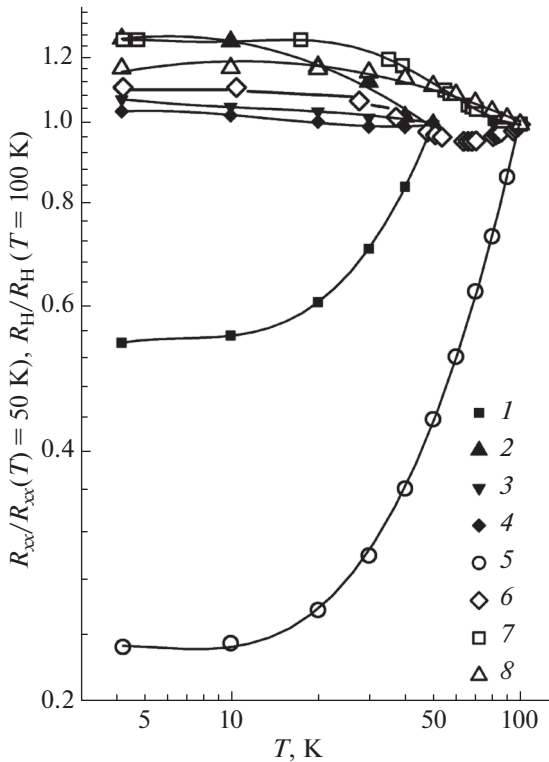


Рис. 6. Температурные зависимости поперечного магнетосопротивления R_{xx} в пленке $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, нормированные к величине $R_{xx}(T = 50\text{ K})$, и холловского сопротивления R_H , нормированные по отношению к величине $R_H(T = 100\text{ K})$. B : 1, 5 – 0, 2, 6 – 2.5, 3, 7 – 5, 4, 8 – 10 Тл.

Нелинейную зависимость магнетосопротивления на плато от магнитного поля (рис. 6), когда зависимости $R_{xx}/R_{xx}(T = 50\text{ K})$, построенные при $B = 10\text{ Тл}$, расположены ниже, чем при меньших магнитных полях, можно объяснить зависимостью длины квантовой фазовой когерентности l_ϕ от магнитного поля. Оценки длины квантовой фазовой когерентности l_ϕ , связанной с процессами неупругого рассеяния электронов, показали, что величина l_ϕ много больше длины свободного пробега электрона [46]. Следовательно, топологические поверхностные состояния в достаточно толстых образцах до нескольких сотен нанометров, обнаруженные при исследовании транспортных свойств в сильных магнитных полях, в микро-рамановских и туннельных спектрах, и термоэлектрических свойств, могут быть обусловлены влиянием большой длины квантовой фазовой когерентности.

Из зависимостей холловского сопротивления R_H от величины магнитного поля B , измеренных при низких температурах в гетероэпитаксиальных пленках $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ толщиной $\sim 300\text{ нм}$, следует, что осцилляции R_H в магнитном поле не являются синусоидальными в отличие от осцилляций

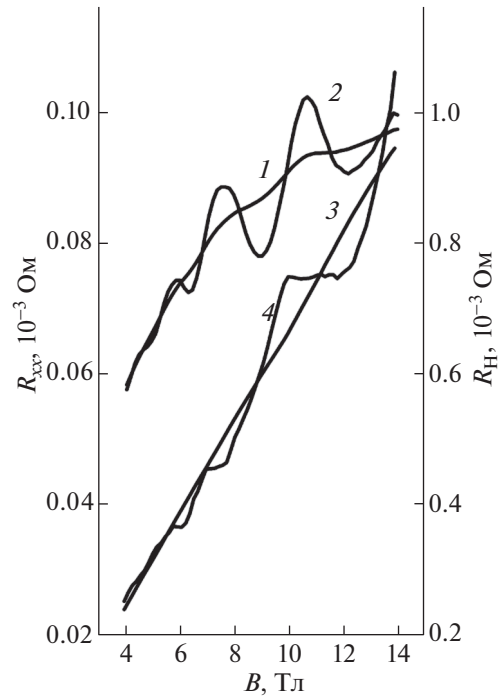


Рис. 7. Зависимости магнетосопротивления R_{xx} (1), холловского сопротивления R_H (2), соответствующих осцилляций магнетосопротивления (3) и холловского сопротивления (4) от магнитного поля B в пленке $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

магнетосопротивления. На зависимостях R_H от B были обнаружены характерные для квантового эффекта Холла и типичные для трехмерных ТИ [46] ступени (плато), положение которых соответствует максимумам осцилляций магнетосопротивления (рис. 7). На каждом плато холловское сопротивление R_H пленок $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ пропорционально обратной величине индекса уровня Ландау n_L и обратно пропорционально толщине образца.

Топологические поверхностные состояния фермионов Дирака в пленках $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.06}$ исследовали с помощью анализа зависимостей поперечного магнетосопротивления $\Delta\rho_{xx}$ от обратной величины магнитного поля B^{-1} в полях до 14 Тл при температурах $T = 5\text{--}20\text{ K}$ с использованием БПФ (рис. 8, кривые 1–3, вставка 2). Было обнаружено, что зависимости спектральных значений амплитуды осцилляций магнетосопротивления A от частоты F в пленке $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.06}$ имеют более сложный спектр, чем двойные соединения, и характеризуются двумя резонансными частотами [47, 48].

В модели Лифшица–Косевича рассчитаны: циклотронная резонансная частота осцилляций F , волновой вектор k_F , поверхностная концентрация фермионов n_s , циклотронная эффективная

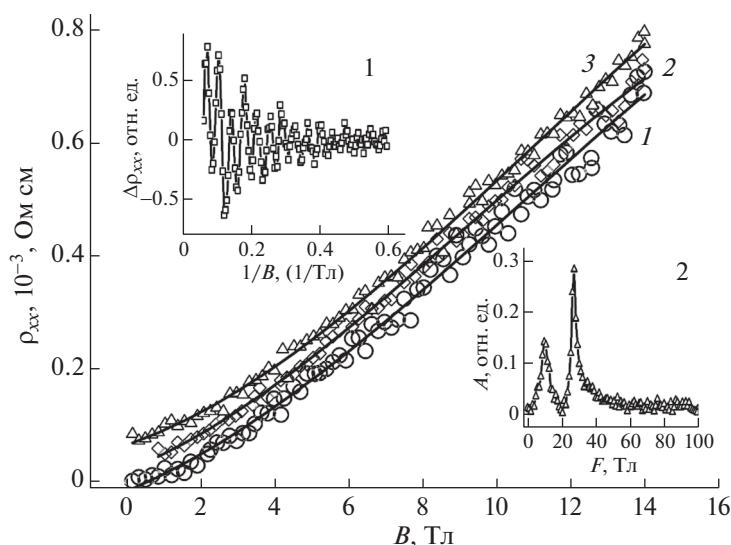


Рис. 8. Экспериментальные зависимости магнетосопротивления $\Delta\rho_{xx}$ (1–3) от магнитного поля B для пленки $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$. На зависимости (1–3) наложены фоновые линии, аппроксимированные полиномом третьей степени, пересекающие $\rho_{xx}(B)$; 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15 К. На вставке 1 – зависимость квантовых осцилляций магнетосопротивления $\Delta\rho_{xx}$ от обратного магнитного поля B^{-1} при 5 К после вычитания фоновых линий, аппроксимированных полиномами третьей степени. На вставке 2 – зависимость нормированных спектральных значений амплитуды осцилляций магнетосопротивления A от частоты F при 5 К, полученная методом БПФ.

масса $m_{\text{свс}}$, энергия Ферми E_F , температура Дингеля T_D , время релаксации τ , длина свободного пробега l_F , скорость Ферми v_F , подвижность фермионов μ для двух резонансных частот. Основные параметры поверхностных состояний, оказывающие влияние на термоэлектрические свойства, для пленки $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ составили: $n_s = 0.65 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $l_F = 98 \text{ нм}$, $v_F = 2.8 \times 10^5 \text{ м/с}$, $\mu = 0.52 \text{ м}^2/\text{В с}$, что согласуется с данными для состава $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ [49]. Рассчитанные величины n_s , l_F , v_F и μ в пленке $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ выше, чем в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ [47], что указывает на увеличение вклада поверхностных состояний фермионов Дирака в термоэлектрические свойства многокомпонентного ТР.

4. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Термоэлектрические свойства исследовали в пленках $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ в интервале температур 77–300 К. Было выявлено, что сдвиг температурной зависимости коэффициента Зеебека $S(T)$ в область низких температур сопровождается ростом коэффициента Зеебека по сравнению с объемными образцами (рис. 9, кривые 1, 2, вставка). Характер зависимостей $S(T)$ в пленках $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ определяется изменением механизма рассеяния носителей заряда [50], что подтверждается результатами совместных исследований коэффициента Зеебека и гальваномагнитных эффектов в рамках многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассе-

нием. Как было показано в [50], параметр рассеяния $|\eta|$ возрастает в пленках по сравнению с объемными материалами на основе Bi_2Te_3 . Для изотропного механизма рассеяния время релаксации имеет вид $\tau \propto \tau_0 E^r$, где τ_0 не зависит от энергии, и увеличение $|\eta|$ связано с более резкой энергетической зависимостью времени релаксации в пленках ТИ, чем в объемных образцах. Из анализа и оценок энергетической зависимости длин свободного пробега электронов $l_F(E)$ в ТИ в [9, 22] следует, что электроны имеют более широкий спектр $l_F(E)$, чем фононы. Особенности энергетических зависимостей электронов и фононов и различие в спектральном распределении длин свободного пробега обеспечивают эффект фильтрации, приводящий к увеличению коэффициента Зеебека в пленке $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$.

На вид зависимости $\sigma(T)$ влияет соотношение между объемной и поверхностной электропроводностью, которое зависит от наличия дефектов в объеме ТИ [25, 26]. Слабое снижение электропроводности в пленке $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ по сравнению с объемным материалом (рис. 9, вставка, кривые 3, 4) достигается оптимизацией состава и концентрации носителей заряда и высокой поверхностной подвижностью фермионов ($\mu = 0.52 \text{ м}^2/\text{В с}$), величина которой была определена из высокочастотных осцилляций магнетосопротивления (рис. 8, вставка 2). Сильная энергетическая зависимость длины свободного пробега фононов в узком интервале энергий, который по оценкам может быть на несколько порядков

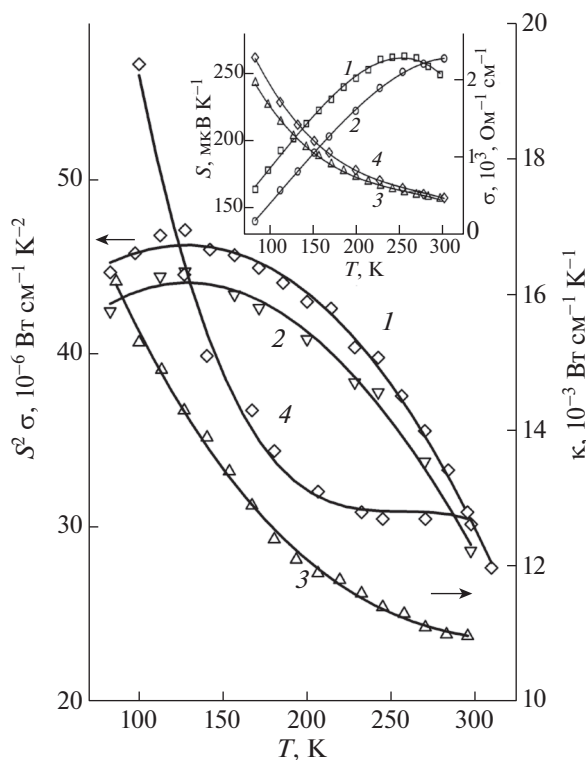


Рис. 9. Температурные зависимости параметра мощности $S^2\sigma$ (1, 2) и теплопроводности κ (3, 4) в слоистой пленке (1, 3) и объемном образце (2, 4) твердого раствора $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.06}$. На вставке – температурные зависимости коэффициента Зеебека S (1, 2) и электропроводности σ (3, 4).

меньше, чем интервал энергий электронов [9, 22], является причиной интенсивного рассеяния фононов на межфазных и межкристаллитных границах и снижения теплопроводности кристаллической решетки в слоистых пленках (рис. 9, кривые 3, 4).

Таким образом, рост коэффициента Зеебека определяет увеличение параметра мощности $S^2\sigma$ в пленке $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (рис. 9, кривые 1, 2), а уменьшение теплопроводности и ослабление ее зависимости от температуры обеспечивают высокую термоэлектрическую эффективность (рис. 10, кривые 1, 3) в области низких температур. Средние величины термоэлектрической эффективности в пленке $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ следующие: $\langle Z \rangle = 3.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $T = 80\text{--}250 \text{ K}$, $\langle Z \rangle = 2.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для объемного образца, $Z_{\text{max}} = 3.65 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 185 K для пленки, $Z_{\text{max}} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 200 K для объемного образца, который, как и пленки, был оптимизирован по составу и термоэлектрическим свойствам к температурам ниже комнатной.

Аналогичные температурные зависимости термоэлектрических свойств, в которых наблю-

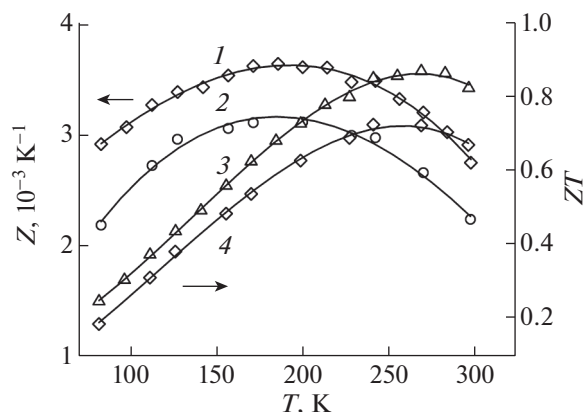


Рис. 10. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z и ZT в слоистой пленке (1, 3) и объемном образце (2, 4) твердого раствора $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.06}$.

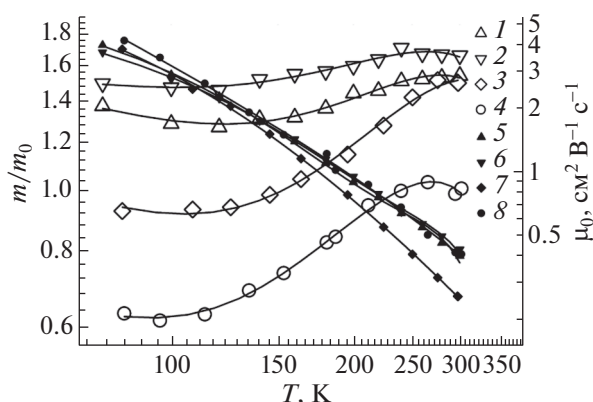


Рис. 11. Температурные зависимости эффективной массы плотности состояний m/m_0 (1–4) и подвижности носителей заряда μ_0 (5–8) в эпитаксиальных пленках (1, 2, 5, 6) и объемных образцах (3, 4, 7, 8) твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

дался сдвиг максимума коэффициента Зеебека и параметра мощности к низким температурам, получены при исследовании гетероэпитаксиальных пленок Bi_2Te_3 и твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, выращенных методом горячей стенки [51]. В гетероэпитаксиальных пленках определены эффективная масса плотности состояний m/m_0 и подвижность μ_0 (рис. 11) с учетом изменений механизма рассеяния носителей заряда вследствие рассеяния на межфазных и межкристаллитных границах [50, 51]. Эффективная масса m/m_0 в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ выше, чем в объемных образцах, и имеет слабую зависимость от температуры, в то время как в объемных материалах m/m_0 резко уменьшается при снижении температуры, как и коэффициент Зеебека (рис. 11). Благодаря росту эффектив-

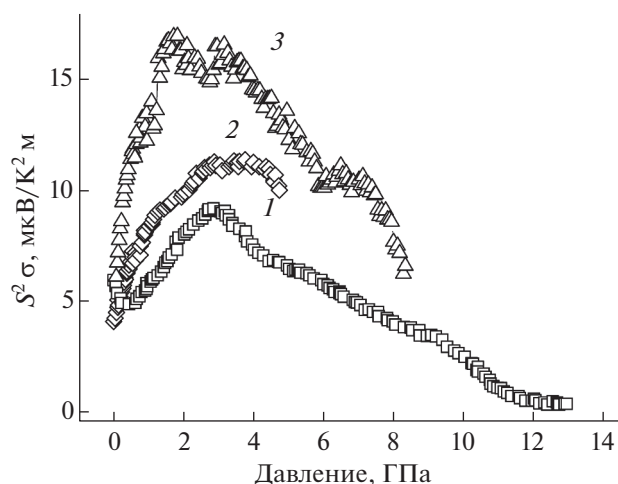


Рис. 12. Зависимости фактора мощности от давления при 295 К в p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (1), n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.65}\text{Se}_{0.65}\text{S}_{0.7}$ (2), n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$ (3).

ной массы и ее слабой температурной зависимости в пленках возрастает параметр материала $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, поскольку подвижность снижается слабо [51]. По оценкам в пленках p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ $ZT = 0.8$ при температурах 180–200 К и $ZT = 0.5$ –0.6 вплоть до 120 К за счет практически постоянной эффективной массы в этой области температур. В объемных образцах p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, оптимизированных для области низких температур, $ZT = 0.6$ при 200 К и резко уменьшается с понижением температуры.

5. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Исследования термоэлектрических свойств в субмикронных монокристаллических слоистых пленках ТР n - и p -типа различного состава на основе Bi_2Te_3 проводили в зависимости от давления при комнатной температуре [52–55]. Измерения коэффициента Зеебека S и электропроводности σ в пленках ТР p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.65}\text{Se}_{0.65}\text{S}_{0.7}$ и n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$ [52, 55] в зависимости от давления P показали, что величина S слабо уменьшается, а σ значительно возрастает, обеспечивая рост параметра мощности $S^2\sigma$ до максимальных значений при $P \sim 3$ –4 ГПа (рис. 12). В области давлений, которым соответствует максимум параметра мощности, на зависимостях $S(P)$ (рис. 13) обнаружены электронные изоструктурные топологические фазовые переходы [55]. Фазовый переход на производной dS/dP в твердом растворе p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ сопровождается изменением наклонов зависимостей $S(P)$ и $\sigma(P)$ (рис. 13). Подобные изменения наклонов зависимостей эффективной массы m/m_0 и подвижности μ_0 от давления, свя-

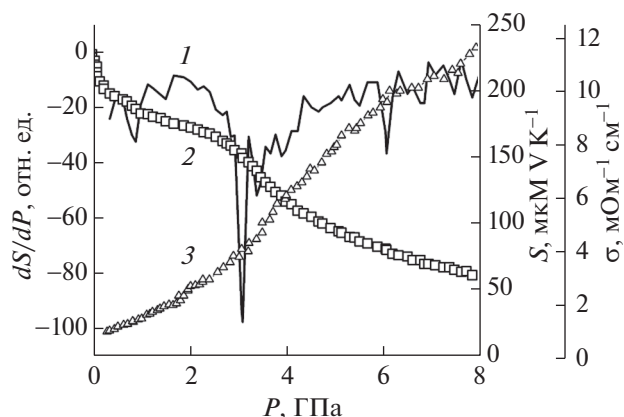


Рис. 13. Производная dS/dP (1), коэффициент Зеебека S (2) и электропроводность σ (3) в зависимости от давления P в пленке p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

занные с топологическими фазовыми переходами, наблюдались в ТР n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$ [52]. В области топологических фазовых переходов в результате сжатия межщелевых пространств Вандер-Ваальса и ослабления связи между спином и импульсом [56, 57] происходит переход исходного сильного ТИ в слабый. В многокомпонентных ТР зависимости dS/dP становятся размытыми и находятся в более широкой области давлений 2–6 ГПа, что может быть связано с беспорядком в распределении атомов при замещениях $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, $\text{Se} + \text{S}$ и изменением инверсии краев валентной зоны и зоны проводимости [58].

Полученные величины параметра мощности в ТР вместе с известными из литературы данными о теплопроводности, измеренными при давлениях до 10 ГПа в двойных соединениях Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 [59], позволили оценить термоэлектрическую эффективность. Согласно [59] теплопроводность возрастает при давлениях 3–4 ГПа не более чем на 50%. С учетом увеличения параметра мощности в ТР (рис. 12) термоэлектрическая эффективность Z при комнатной температуре может достигать $(6$ – $7) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Слоистые пленки ТР, в которых были измерены термоэлектрические свойства при высоких давлениях, использовались при разработке модели термоэлектрического преобразователя высокого давления в институте Физики металлов УрО РАН. В разработанной модели предусмотрено регулирование величины давления для оптимизации характеристик термоэлемента [54].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткий обзор работ, посвященных исследованию топологических изоляторов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, показал, что влияние свойств поверхностных состояний фер-

мионов Дирака приводит к повышению термоэлектрической эффективности за счет нескольких факторов. Прежде всего это повышение коэффициента Зеебека, связанное с эффектом энергетической фильтрации электронов, благодаря усилению зависимости времени релаксации от энергии и более широкому энергетическому спектру электронов, чем фононов в топологических изоляторах. Увеличение коэффициента Зеебека определяет рост параметра мощности, несмотря на снижение электропроводности, зависящее от соотношения между вкладами поверхностной и объемной проводимости, на которое существенно влияют дефекты в объеме топологического изолятора. Частичная компенсация дефектов и, следовательно, увеличение подвижности достигаются оптимизацией состава и концентрации носителей, что влияет на положение уровня Ферми и точки Дирака по отношению к краям валентной зоны и зоны проводимости. Интенсивное рассеяние фононов на межфазных и межкристаллитных границах зерен снижает решеточную теплопроводность, что вместе с ростом параметра мощности обеспечивает увеличение термоэлектрической эффективности в слоистых термоэлектриках.

Обсуждаемые в обзоре способы практических применений свойств поверхностных состояний фермионов Дирака основаны на эффекте сверхтекучести топологических экситонов, которые возникают в гетероструктурах на основе теллурида висмута, содержащих p - n -переход. Интерес к тонкопленочным экситонным структурам, состоящим из Bi_2Te_3 n - и p -типа, разделенным тонким изолирующим слоем, определяется возможностью уменьшения сопротивления и увеличения коэффициента Зеебека структуры за счет эффекта кулоновского увеличения носителей заряда по сравнению с отдельными пленками.

Приведем результаты исследований спектров микро-рамановского рассеяния, осцилляционных эффектов, измеренных в сильных магнитных полях, и термоэлектрических свойств, выполненных в нормальных условиях и при высоких давлениях на слоистых пленках твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы различного состава n - и p -типа проводимости.

Из анализа спектров микро-рамановского рассеяния на межслоевой поверхности в тонких слоистых пленках на основе халькогенидов висмута и сурьмы n - и p -типа определены составы, в которых наблюдается увеличение влияния топологических поверхностных состояний фермионов Дирака в зависимости от величины коэффициента Зеебека.

С помощью исследований методами СТМ и СТС установлены зависимости между положением точки Дирака, скоростью Ферми, поверхност-

ной концентрацией фермионов и термоэлектрическими свойствами – коэффициентом Зеебека S , и параметрами мощности $S^2\sigma$ и материала $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$. Определены составы твердых растворов, для которых в зависимости от величин S , $S^2\sigma$ и $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ вклад поверхностных состояний фермионов Дирака возрастает либо вследствие увеличения скорости Ферми, либо роста поверхностной концентрации фермионов. Так, в твердых растворах с высоким параметром мощности, оптимизированных для температур вблизи или выше комнатной, вклад поверхностных состояний определяется ростом скорости Ферми. В твердых растворах с высоким коэффициентом Зеебека, с оптимальными свойствами для температур ниже комнатной, влияние поверхностных состояний связано с ростом поверхностной концентрации фермионов.

Параметры топологических поверхностных состояний фермионов Дирака в слоистых пленках многокомпонентных твердых растворов определены из осцилляций магнетосопротивления, измеренных в сильных магнитных полях при низких температурах. Основные параметры, оказывающие влияние на термоэлектрические свойства, такие как длина свободного пробега фермионов, скорость Ферми, поверхностная концентрация и подвижность фермионов, рассчитаны для слоистых пленок. Показано, что эти параметры в пленках многокомпонентных твердых растворов выше, чем в пленках Bi_2Te_3 , что указывает на рост влияния поверхностных состояний фермионов Дирака на термоэлектрические свойства.

Рост термоэлектрической эффективности в пленках многокомпонентных твердых растворов, оптимизированных для температур ниже комнатной, связан с увеличением коэффициента Зеебека и снижением теплопроводности при слабом уменьшении электропроводности. Величина коэффициента Зеебека в пленках обусловлена более высокой энергетической зависимостью времени релаксации τ , чем в объемных материалах, вследствие роста параметра рассеяния носителей заряда в энергетической зависимости τ . Величина параметра рассеяния рассчитана в рамках многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием по данным, полученным из исследований коэффициента Зеебека и гальваномагнитных эффектов. Слабое снижение электропроводности в пленках объясняется высокой поверхностной подвижностью фермионов, рассчитанной из осцилляций магнетосопротивления в сильных магнитных полях. Интенсивное рассеяние фононов на межфазных и межкристаллитных границах приводит к снижению теплопроводности кристаллической решетки и полной теплопроводности в пленках.

Термоэлектрические свойства в субмикронных пленках твердых растворов различного состава измерены при высоких давлениях. Показано, что параметр мощности возрастает в 2.5–3 раза в области изоструктурных фазовых топологических переходов при давлении 3–4 ГПа и незначительном росте теплопроводности. Рост параметра мощности определяет увеличение термоэлектрической эффективности практически в 2 раза при комнатной температуре по сравнению с нормальными условиями, что делает перспективным использование разработанных многокомпонентных твердых растворов в термоэлектрическом модуле с регулируемым давлением.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00464).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J.* // *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. New York: Springer, 2001. P. 295.
2. *Rowe D.M.* // *Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics* / Ed Rowe D.M. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. P. 23.
3. *Hasan M.Z., Kane C.L.* // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. P. 3045.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
4. *Seifert P., Kastl C., Holleitner A.W.* // *The Role of Topology in Materials* / Eds. Gupta S., Saxena A. 2018. V. 189. P. 491.
5. *Lee J., Koo J., Jhon Y.M., Lee J.H.* // *Opt. Express*. 2014. V. 22. P. 6165.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.006165>
6. *Liu H., Zhu X., Sun X. et al.* // *ACS Nano*. 2019. V. 13. P. 13573.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07563>
7. *Uchida K., Xiao J., Adachi H. et al.* // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 894.
<https://doi.org/10.1038/nmat2856>
8. *Jiang Z., Chang C.Z., Masir M.R. et al.* // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 11458.
<https://doi.org/10.1038/nmat2856>
9. *Xu N., Xu Y., Zhu J.* // *npj Quant. Mater.* 2017. V. 2. P. 51.
<https://doi.org/10.1038/s41535-017-0054-3>
10. *Heremans J., Cava R., Samarth N.* // *Nat. Rev. Mater.* 2017. V. 2. P. 17049.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.49>
11. *Baldomir D., Failde D.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 6324.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-42744-3>
12. *Qu D.X., Hor Y.S., Xiong J. et al.* // *Science*. 2010. V. 329. P. 821.
<https://doi.org/10.1126/science.1189792>
13. *Yu X., He L., Lang M. et al.* // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. P. 015705.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/1/015705>
14. *Seradjeh B., Moore J.E., Franz M.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 066402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.066402>
15. *Wu K., Rademaker L., Zaanen J.* // *Phys. Rev. Appl.* 2014. V. 2. P. 054013.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.2.054013>
16. *Eschbach M., Mlynczak E., Kellner J. et al.* // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 8816.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9816>
17. *Nam H., Xu Y., Miotkowski I. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2019. V. 128. P. 251.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.10.026>
18. *Zhang J., Chang C.Z., Zhang Z. et al.* // *Nat. Commun.* 2011. V. 2. P. 574.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1588>
19. *Веденев С.И.* // *Успехи физ. наук*. 2017. Т. 187. С. 411.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.01.038053>
20. *Alpichshev Z., Analytis J.G., Chu J.H. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. P. 016401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.016401>
21. *Sanchez-Barriga J., Scholz M.R., Golias E. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. P. 195413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.195413>
22. *Liu T.-H., Zhou J., Li M. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2018. V. 115. P. 879.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1715477115>
23. *Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G.* // *Energy Environ. Sci.* 2009. V. 2. P. 466.
<https://doi.org/10.1039/B822664B>
24. *Knispel T., Jolie W., Borgwardt N. et al.* // *Phys. Rev. B*. V. 96. P. 195135.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.195135>
25. *Taskin A.A., Ren Z., Sasaki S. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 016801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.016801>
26. *Ren Z., Taskin A.A., Sasaki S. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 165311.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.241306>
27. *Ando Y.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2013. V. 82. P. 102001.
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.102001>
28. *He X., Li H., Chen L., Wu K.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 8830.
<https://doi.org/10.1038/srep08830>
29. *Dmitriev A. Yu., Fedotov N.I., Nasretdinova V.F., Zaitsev-Zotov S.V.* // *JETP Lett.* 2014. V. 100. P. 442.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X1418009X>
30. *Sessi P., Otrokov M.M., Bathon T.* // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. P. 161407(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.161407>
31. *Arakane T., Sato T., Souma S. et al.* // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. P. 636.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1639>
32. *Chen Y.P.* // *Proc. SPIE*. 2012. V. 8373. P. 83730B-02.
<https://doi.org/10.1117/12.920513>
33. *Chen Y.* «Surface excitonic thermoelectric devices» US Patent Application ID 20120138115, 2012.
34. *Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'quinn B.* // *Nature*. 2001. V. 413. P. 597.
<https://doi.org/10.1038/35098012>

35. Лукьянова Л.Н., Бибик А.Ю., Асеев В.А. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 1390.
36. Лукьянова Л.Н., Бибик А.Ю., Асеев В.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. С. 763.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2017.06.44553.13>
37. Kunkel T.S., Lukyanova L.N., Ankudinov A.V., Usov O.A. // *Ferroelectrics*. 2018. V. 525. P. 156.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1432828>
38. Teweldebrhan D., Goyal V., Balandin A.A. // *Nano Lett.* V. 10. P. 1209.
<https://doi.org/10.1021/nl903590b>
39. Glinka Yu.D., Babakiray S., Johnson T.A., Lederman D. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2015. V. 27. P. 052203.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/5/052203>
40. Plucinski L., Herdt A., Fahrenedorf S. // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 053706.
<https://doi.org/10.1063/1.4789353>
41. Pietro D., Ortolani M., Limaj O.A. // *Nat. Nanotechnol.* 2013. V. 8. P. 556.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2013.134>
42. Lukyanova L.N., Makarenko I.V., Usov O.A., Dementev P.A. // *Semicond. Sci. Technol.* 2018. V. 33. P. 055001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6641/aab538>
43. Lukyanova L.N., Makarenko I.V., Usov O.A., Dementev P.A. // *Semiconductors*. 2019. V. 53. P. 1860.
<https://doi.org/10.1134/S1063782619050142>
44. Лукьянова Л.Н., Макаренко И.В., Усов О.А., Деметьев П.А. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. С. 654.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2019.05.47557.15>
45. Whitney W.S., Brar V.W., Ou Y. // *Nano Lett.* 2017. V. 17. P. 255.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03992>
46. Лукьянова Л.Н., Бойков Ю.А., Усов О.А. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. С. 880.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44632.18>
47. Лукьянова Л.Н., Бойков Ю.А., Данилов В.А. и др. // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 907.
48. Лукьянова Л.Н., Усов О.А., Волков М.П. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. С. 626.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2019.05.47551.09>
49. Tu N.H., Tanabe Y., Satake Y. et al. // *Nano Lett.* 2017. V. 17. P. 2354.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05260>
50. Lukyanova L.N., Voikov Yu.A., Danilov V.A. et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 2015. V. 30. P. 015011.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/1/015011>
51. Лукьянова Л.Н., Бойков Ю.А., Усов О.А., Данилов В.А. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. С. 726.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2017.06.44543.02>
52. Коробейников И.В., Лукьянова Л.Н., Воронцов Г.В. // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 263.
53. Ovsyannikov S.V., Morozova N.V., Korobeinikov I.V. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 143901.
<https://doi.org/10.1063/1.4916947>
54. Korobeinikov I.V., Morozova N.V., Lukyanova L.N. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. P. 025501.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9b5f>
55. Коробейников И.В., Морозова Н.В., Лукьянова Л.Н. и др. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. С. 741.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2019.06.47719.28>
56. Zhang M., Wang X., Rahman A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. P. 041907.
<https://doi.org/10.1063/1.5012842>
57. Park K., Heremans J.J., Scarola V.W. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. P. 186801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.186801>
58. Kim J.S., Juneja R., Salke N.P. et al. // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. P. 115903.
<https://doi.org/10.1063/1.5018857>
59. Jacobsen M.K., Sinogeikin S.V., Kumar R.S., Cornelius A.L. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2012. V. 73. P. 1154.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.05.001>