

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Коробейников Игорь Витальевич

Термоэлектрические явления в твердых растворах Si-Ge и $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ при
высоком давлении

01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель –
кандидат физико-математических
наук Овсянников С.В.

Екатеринбург – 2021

Содержание

Введение	4
1. Исследование фазовых переходов и термоэлектрических свойств твердых растворах Si-Ge и (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃	15
1.1 Кристаллическая и электронная структура кремния, германия и их сплавов	15
1.2 Фазовые переходы под давлением в кремнии и германии	17
1.3 Зонная структура фаз высокого давления кремния	23
1.4 Термоэлектрические и структурные свойства (Bi,Sb) ₂ (Te,Se) ₃	25
1.5 Анализ выражений для кинетических эффектов	27
1.6 Постановка задачи	29
2. Методика эксперимента	30
2.1 Приготовление и аттестация образцов	30
2.2 Методика термоэлектрических измерений на микрообразцах при высоком давлении	33
2.3 Методика исследования рентгеновской дифракции и спектров комбинационного рассеяния света	38
3. Элементарные полупроводники (на примере IV группы Si, Ge)	40
3.1 Термоэлектрические свойства различных фаз и состояний кремния при высоком давлении.	40
3.2 ТермоЭДС германия в полупроводниковой и металлической фазах ..	48
3.3 Метастабильные фазы германия	63
3.4 Краткие выводы	69
4. Твердые растворы элементарных полупроводников (Si-Ge)	70
4.1 Твердые растворы Si-Ge с преобладанием германия: эффекты высокого давления на термоЭДС в кубической фазе со структурой алмаза	70
4.2 Твердые растворы Si-Ge с преобладанием германия: изменение термоЭДС при фазовом переходе под давлением	75
4.3 Твердые растворы Si-Ge с преобладанием кремния: эффекты высокого давления на термоЭДС в фазе со структурой алмаза	82
4.4 Твердые растворы Si-Ge с преобладанием кремния: изменение термоЭДС при фазовом переходе под давлением	90
4.5 Твердые растворы Si-Ge с преобладанием кремния: спектры КРС под давлением	94
4.6 Потенциальное инновационное применение твердых растворов Si-Ge	100
4.7 Краткие выводы	104
5. Бинарные полупроводники и их твердые растворы на примере V-VI групп	105
5.1 Термоэлектрические свойства Bi ₂ Te ₃ и (Bi,Sb) ₂ (Te,Se,S) ₃ при высоком давлении	105
5.2 Структурные свойства (Bi, Sb) ₂ Te ₃ при высоких давлениях	112

5.3 Термоэлемент высокого давления	123
5.4 Краткие выводы	129
Заключение	130
Список работ автора	132
Список литературы	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы и степень ее разработанности:

Создание новых функциональных материалов, обладающих различными физическими и химическими свойствами, является одним из основных направлений исследований в материаловедении и инженерии. Между тем, хорошо известные и широко распространенные материалы могут также демонстрировать новые особенности, что также может способствовать появлению инновационных технологий. По этой причине хорошо известные и широко распространенные материалы всегда находятся в фокусе внимания исследований. Регулирование электронных, оптических, магнитных и других параметров материалов с помощью приложенного механического стресса является эффективной стратегией, которая может привести к созданию полезных устройств для практического применения. Например, можно упомянуть недавний прогресс в предсказании и экспериментальной реализации новых метастабильных полиморфных модификаций с разнообразными оптоэлектронными характеристиками в таких ключевых промышленных полупроводниках, как кремний [1–4] и германий [5–7].

Постепенный переход от микроэлектроники к нанoeлектронике и связанная с этим миниатюризация составных элементов электронных устройств ставят новые задачи и требуют альтернативных методов модификации и контроля свойств [8]. Изменение температуры может индуцировать значительные изменения в электронных транспортных свойствах (например, p - n переходы), в таких соединениях как $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ [9], AgBiSe_2 [10], AgCuS [11] и др.. Однако, на практике такой подход может быть использован лишь ограничено в устройствах микро- и нанoeлектроники. Другие методы, такие как контролируемое легирование поверхностных слоев, имплантация или облучение, и последовательный отжиг также не всегда применимы. В то же время, методы, основанные на регулировании прикладываемых механических напряжений (стрессов) для целей изменения свойств полупроводников в микро и нано масштабах, представляются перспективными для использования в различных оптоэлектронных устройствах,

таких как переключатели, диоды, транзисторы, или элементы памяти. Ряд фундаментальных исследований полупроводников выявили существенные структурные и электронные переходы, вызываемые давлением, которые, в свою очередь, сопровождаются значительными изменениями в оптоэлектронных свойствах, включая смену типа проводимости [12]. Эти наблюдения подтверждают существенный потенциал данного метода. Так например, среди прочего, сообщалось, что, варьируя величину механического напряжения в тонких пленках InN, можно регулировать ширину запрещенной зоны [13], или можно формировать («печатать») электропроводящие зоны на поверхности кремния, используя вдавливание наноиндентором [14]. Более того, индентирование поверхности было предложено как эффективная методика для механической записи данных, и этот подход, к примеру, был реализован в устройствах памяти IBM со сверхвысокой плотностью хранения [15].

Возможность управления электрической проводимостью с помощью приложенного механического напряжения и, в частности, возможность аккуратного изменения типа проводимости (p –, n –) может существенно расширить функциональность существующих полупроводниковых материалов и основанных на них устройствах. С другой стороны, это могло бы стимулировать появление новых электронных устройств.

Кремний, германий и их сплавы (Si-Ge) являются классическими полупроводниками и играют важную роль для фундаментальной науки и широкого промышленного применения. Кремний остается одним из важнейших технологических материалов для человечества. Решающий вклад в установление его электронной зонной структуры внесли эксперименты с изменяемым высоким гидростатическим давлением [16]. Он находит множество промышленных применений, например, в солнечных батареях и в различных устройствах микроэлектроники. В 1980-х годах кремний также был предложен в качестве многообещающего механического материала, что в конечном итоге привело к развитию так называемых микро- (нано) -опто-электромеханических системах,

M(N)OEMS [17]. В настоящее время кремний является основным материалом, используемым для изготовления миниатюрных механизмов, начиная от микротурбин и заканчивая зеркальными матрицами и жидкими кристаллами. Сильная взаимосвязь между электронными и механическими свойствами кремния используется в устройствах MEMS [17], что особенно проявляется в фазовом переходе «полупроводник-металл», который может быть легко вызван микроиндентированием [17, 18]. В устройствах на основе кремния локальные механические напряжения могут вызвать фазовые переходы даже при незначительных значениях нагрузки [18].

Сплавы кремний и германия перспективны для использования в таких отраслях, как биполярные технологии [19], устройства фотоники [20], литий-ионные батареи [21] и технологии преобразования энергии, где они используются в качестве элементов солнечных батарей и термоэлектрических преобразователей [22, 23]. Таким образом, данные материалы постоянно находятся в фокусе исследований. Путем применения различных методик, включая высокobarный и высокотемпературный синтез, можно получить различные новые полиморфные модификации кремния и германия, в частности такие полиморфы, как Si_{24} [24] или Si_{10} [2], гексагональные фазы Ge и сплавов SiGe с прямой запрещенной зоной [25], а также многие другие фазы, с предсказанным стабильным состоянием [3, 26].

Термоэлектрические материалы, которые могли бы эффективно преобразовывать тепло в электричество и наоборот, представляют значительный интерес из-за их большого потенциала, например, для различных энергосберегающих технологий. Подобно широко распространенным солнечным батареям, которые преобразуют солнечную энергию в электричество, тем самым способствуя снижению затрат на жизнь (энергию), компактные термоэлектрические модули, использующие тепловую энергию, вырабатываемую в результате технологических процессов, а затем преобразующие ее в полезный электрический сигнал, могут потенциально также иметь широкое распространение. Основное препятствие, ограничивающее

практическое использование таких энергосберегающих устройств, в первую очередь связано с низкими эксплуатационными характеристиками существующих термоэлектриков.

Открытие выдающихся термоэлектрических свойств Bi_2Te_3 [27] стимулировало развитие новой области науки и техники, связанной с термоэлектричеством. В настоящее время халькогенидные сплавы на основе этого термоэлектрика $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z)_3$ по-прежнему являются одними из наиболее известных материалов для термоэлектрических применений при температурах, близких к комнатной [28].

Регулирование величины ширины запрещенной зоны термоэлектриков путем приложения некоторых внешних воздействий, таких как механическое напряжение, представляется одной из эффективных стратегий поиска электронных состояний или структурных фаз с улучшенными термоэлектрическими характеристиками. Характеристики термоэлектрического материала, которые определяют его коэффициент мощности, такие как коэффициент Зеебека и удельное электрическое сопротивление, являются функциями от величины ширины запрещенной зоны, и, следовательно, они могут резко изменяться из-за изменения величины ширины запрещенной зоны при приложении давления или механического напряжения. Этот подход использовался как в экспериментальных, так и в теоретических исследованиях различных термоэлектриков, например сплавов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ [12, 28–33], BiTeI [34], PbTe [35] и некоторых других. Результаты, полученные в этих работах, показали, что этот метод действительно очень перспективен.

Цель работы состояла в том, чтобы выяснить особенности влияния высокого давления (до 20 ГПа) на термоэлектрические и электронные свойства полупроводниковых материалов: кремния и германия, их твердых растворов, а также бинарных полупроводников V-VI группы и их твердых растворов.

В связи с этим, были поставлены следующие *задачи*:

- Установить величину и знак термоЭДС кремния и германия в металлических фазах высокого давления и метастабильных фазах.
- Определить условия изменения величины и знака термоЭДС в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.014 \leq x \leq 0.026$) под действием давления в области стабильности исходной фазы с алмазоподобной структурой.
- Определить характер влияния содержания кремния в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.87 \leq x \leq 1$) на знак и величину термоЭДС в метастабильной тетрагональной фазе, полученной при декомпрессии твердых растворов после приложения высокого давления выше 13 ГПа.
- Провести анализ барического поведения термоЭДС, электросопротивления и термоэлектрического фактора мощности твердых многокомпонентных растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ($x = 0.27, 0.3, y = 0$ и $x = y = 0.09$) и $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 2$). Изучить возможность улучшения термоэлектрических параметров в этих соединениях путем приложения квазигидростатического давления.
- Разработать модель термоэлектрического модуля, позволяющего использовать эффекты высокого давления для повышения термоэлектрических параметров.
- Установить последовательность структурных фазовых переходов в твердом растворе $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в области давлений до 25 ГПа и исследовать поведение структурных параметров Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ под давлением в орторомбической фазе.

Научная новизна работы может быть сформулирована следующим образом:

- Получены данные о величине, знаке и зависимости от давления термоЭДС в полупроводниковых и металлических фазах высокого давления в образцах кремния и германия с различной исходной дефектно-примесной структурой при комнатной температуре. Показано, что величина и знак термоЭДС кремния и

германия в металлических фазах высокого давления являются собственными характеристиками этих материалов, определяя их как системы p -типа.

- Обнаружен эффект изменения знака термоЭДС в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.014 < x < 0.026$) под действием небольших приложенных давлений около 1 ГПа.
- Установлено, что в области давлений около 2-3 ГПа термоэлектрический фактор мощности многокомпонентных твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ($x = 0.27, 0.3$, $y = 0$ и $x = y = 0.09$) и $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) значительно повышается.
- Разработана модель термоэлектрического модуля высокого давления, в котором, рабочие термоэлектрические характеристики как отдельных элементов, так и модуля в целом, могут настраиваться при помощи изменения величины приложенного давления.
- Получены рентгеноструктурные данные для образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ под давлением до 25 ГПа. Установлены фазовые переходы в моноклинные структуры с симметриями $C2/m$ и $C2/c$ при давлениях 9.5 и 18 ГПа, соответственно.

Положения, выносимые на защиту:

1. Величина и знак термоЭДС кремния и германия в металлических фазах высокого давления не зависят от дефектно-примесной структуры исходных образцов, а являются собственными характеристиками этих материалов.
2. В кристаллах $n\text{-Ge}$ приложенное давление изменяет тип проводимости на p -тип в исходной полупроводниковой фазе со структурой типа алмаза. Данная инверсия типа электрической проводимости должна быть связана с расщеплением под действием давления перекрывающихся зон «тяжелых» и «легких» дырок, и последующим переносом заряда в зону «легких» дырок с более подвижными носителями. Инверсия знака n – p обратима, если приложенное давление не превышает 2 ГПа, и становится необратимой, если приложенное давление больше, чем 2 ГПа.

3. Твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.87 \leq x \leq 0.98$) с преобладанием германия при декомпрессии после приложения высоких давлений выше 13 ГПа переходят в полупроводниковую фазу со структурой типа Ge-III. При этом, величина термоЭДС в этой фазе зависит от содержания кремния x и меняется в пределах от -300 мкВ/К ($x = 0.98$) до +170 мкВ/К ($x = 0.87$)
4. В твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.014 \leq x \leq 0.026$) с преобладанием кремния тип электрической проводимости может изменяться с p - на n -тип под действием давлений около 0.3-1.5 ГПа. Данное изменение может быть как обратимым, так и необратимым, в зависимости от величины приложенного давления.
5. В области давлений 2-3 ГПа термоэлектрический фактор мощности твердых многокомпонентных растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ($x = 0.27, 0.3, y = 0$ и $x = y = 0.09$) и $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0.4, 0.5, 0.6$) увеличивается в 2.5-3 раза.
6. В кристалле $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ ромбоэдрическая фаза со структурой типа Bi_2Te_3 , которая обладает хорошими термоэлектрическими характеристиками, остается стабильной до 9.5 ГПа. При более высоких давлениях происходят два фазовых перехода: сначала в моноклинную структуру с симметрией $C2/m$, а затем, выше 18 ГПа, в моноклинную фазу с симметрией $C2/c$.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в следующем:

- Полученные данные о сильных изменениях электронных свойств твердых растворов кремний-германий под давлением расширяют научные знания об особенностях влияния высокого давления на термоэлектрические и электронные свойства полупроводниковых материалов и могут быть использованы в технологиях производства различных элементов и переключателей в микроэлектронных устройствах.
- Обнаруженное повышение коэффициента термоэлектрической мощности в 2.5-3 раза для многокомпонентных составов на основе халькогенидов висмута и сурьмы под давлением указывает на перспективность и принципиальную

возможность использования эффектов высокого давления в термоэлектрических устройствах.

Методология и методы диссертационного исследования:

Основным экспериментальным методом в работе является методика термоэлектрических измерений микрообразцов в условиях высокого квазигидростатического давления до 25 ГПа. Данная методика позволяет получать данные в форме зависимостей термоЭДС (эффекта Зеебека) и электросопротивления от давления. В диссертационной работе также представлены результаты рентгеноструктурных и оптических исследований твердых растворов Si-Ge и $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, полученные как при нормальном давлении (до и после экспериментов при высоком давлении), так и в условиях высокого приложенного давления до 40 ГПа. Применение методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света позволяло контролировать изменения в кристаллической структуре образцов, и, в частности, регистрировать структурные фазовые переходы, вызванные приложенным внешним давлением.

Степень достоверности полученных результатов:

Достоверность полученных автором результатов исследований подтверждается использованием высококачественных кристаллических полупроводниковых материалов, синтезированных и аттестованных в лабораториях крупных российских и зарубежных научно-исследовательских организаций, апробированными экспериментальным оборудованием и установками, согласием полученных в работе результатов с имеющимися литературными данными.

Личный вклад автора:

Представленные в диссертации результаты получены автором под научным руководством кандидата физико-математических наук Овсянникова С. В.

Автор лично участвовал в планировании, подготовке и проведении экспериментов с применением методики термоэлектрических измерений под давлением, в обработке и анализе полученных результатов, подготовке результатов исследований к публикации.

Монокристаллы твердых растворов Si-Ge с преобладанием кремния были синтезированы к.т.н. Абросимовым Н.В. в Лейбницевском Институте роста кристаллов (Германия, г. Берлин). Твердые растворы Si-Ge с преобладанием германия синтезированы к.ф.-м.н. Овсянниковым С.В. в Баварском геологическом институте (Германия, г. Байройт). Кристаллы Bi_2Te_3 были синтезированы в Московском государственном университете им. Ломоносова (Россия, г. Москва) и подготовлены д.ф.-м.н. Кульбачинским В. А.. Монокристаллы твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ были выращены в Физико-техническом институте им. Иоффе (Россия, г. Санкт-Петербург) и подготовлены д.ф.-м.н. Лукьяновой Л.Н.. Автор лично готовил микрообразцы для термоэлектрических измерений под давлением.

Рентгеноструктурные исследования и исследования комбинационного рассеяния света под давлением проводились в Баварском геологическом институте. Автор лично участвовал в обработке и анализе полученных данных, обсуждении с научным руководителем и коллегами полученных результатов, подготовке к публикации статей и тезисов докладов. Результаты исследований докладывались автором на всероссийских и международных конференциях.

Автор благодарен своему научному руководителю Овсянникову С.В., Морозовой Н.В. за помощь в проведении экспериментов при высоком давлении и анализе полученных данных, Якунину М.В. и Чариковой Т.Б. за постоянную поддержку, Неверову В.Н. за помощь в подготовке диссертационной работы, а также соавторам всех работ.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Электрон» Г.р.№ АААА-А18-118020190098-5. Результаты диссертации были получены в процессе выполнения грантов РФФИ (№ 14-08-31023 и № 14-02-

00622), гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024) с головной организацией - ИФП СО РАН.

Соответствие диссертации паспорту специальности:

Содержание диссертации соответствует пункту 6 «Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах» и пункту 18 «Разработка физических принципов работы приборов на базе полупроводниковых материалов и композиционных полупроводниковых структур» паспорта специальности 01.04.10. Физика полупроводников.

Публикации по результатам работы:

По теме диссертационной работы опубликовано 15 статей, в том числе 12 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международных системах цитирования Scopus и Web of Science, а также 17 тезисов докладов в материалах международных и российских научных конференций.

Апробация работы:

Основные результаты, представленные в данной диссертационной работе, обсуждались на 16 российских и международных семинарах, школах, симпозиумах и конференциях:

52-ой, 53-ей, 54-ой и 58-ой Европейских международных конференций по физике и техники высоких давлений (Лион, Франция, 2014; Мадрид, Испания, 2015; Байройт, Германия 2016; Тенерифе, Испания, 2020г); XXI-ой, XXII-ой и XXIII-ей Уральских международных зимних школах по физике полупроводников (Россия, Екатеринбург, 2016, 2018 и 2020 гг.); XX-ой Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20) (Екатеринбург 2019г); XIV-ой Российской конференции по физике полупроводников (Новосибирск 2019г); XIII-ом Межгосударственном семинаре «Термоэлектрики и их применение» (Санкт-Петербург, 2013г); XIV-ым и XV-ом Международных форумах по термоэлектричеству (Москва 2011г и Таллин 2013г);

Конференции SPIE Photonics West (США, Сан-Франциско, 2013г); Международной конференции по термоэлектричеству (Ольборг, Дания, 2012г); Международной конференции по технологии синтеза дефектов в полупроводниках (GADEST, Германия, Лойперсдорф, 2011г); 12-ом международном симпозиуме по физике материалов (ISPMA 12) (Чехия, Прага, 2011г).

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ автора и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 170 страницах, включая 3 таблицы и 49 рисунков. Список литературы составляет 302 наименования.

1 Исследование фазовых переходов и термоэлектрических свойств сплавов кремния и германия, и твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы (обзор)

1.1 Кристаллическая и электронная структура кремния, германия и их сплавов

Кремний и германий, а также их сплавы, кристаллизуются в кубическую структуру алмаза (рисунки 1.1а-б) [36, 37]. Параметр решетки сплавов кремний-германий варьируется в пределах от 5.43 Å для кремния до 5.66 Å для чистого германия с небольшим отклонением от правила Вегарда [36, 38–41]. Эти данные предполагают наличие локальных деформаций в материалах Si–Ge, которые связаны с изменением как длины связей между атомами Si (Ge), так и их углов [42]. Эти деформации могут влиять на свойства сплавов Si–Ge. Например, как было обнаружено в исследованиях спектроскопии КРС, фононные моды сплавов Si–Ge с номинально одинаковым химическим составом могут иметь разные волновые числа из-за вклада этих спонтанных локальных деформаций [43].

Сплавы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x > 0.85$) обладают более высокими параметрами подвижности носителей заряда, чем кремний [44–46], и их электропроводимость увеличивается при росте содержания германия [46]. Ширина запрещенной зоны сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ зависит от их состава, но в различной манере для сплавов с преобладанием кремния и для сплавов с преобладанием германия (рисунок 1.1). Как видно из рисунка 1.1в энергетическая щель в сплавах с преобладанием кремния постепенно сужается с ростом содержания германия; в сплавах с преобладанием германия, в свою очередь, энергетическая щель расширяется более выражено с ростом содержания кремния в диапазоне от 0.64 эВ до 0.85 эВ для состава $\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$ (рисунок 1.1) [47–49].

В сплавах Si–Ge, которые кристаллизуются в кубическую структуру алмаза с одним уникальным кристаллографическим узлом для атомов, атомы Si и Ge могут быть распространены произвольно в объеме кристалла [50, 51]. Однако, несмотря

на то, что примеси Si/Ge являются взаимно изовалентными, из-за разности размеров атомарных радиусов (110 против 125 пм) (рисунки 1.1а и 1.1б) эти сплавы могут обладать различной структурой точечных дефектов, в зависимости от их химического состава и метода синтеза. Синтез идеальных твердых растворов Si-Ge представляется непростой задачей [52–55]. Для небольших замещений Si/Ge можно ожидать однородности по химическому составу в образце, тогда как более высокие уровни замещения Si/Ge могут приводить к скоплению атомов Si/Ge, а также образованию областей, с более высоким содержанием кремния (или германия) [56, 57]. Например, при синхротронных топографических исследованиях объемных кристаллов Si-Ge с небольшим содержанием Ge (1.4–2.6 ат.%) наблюдались небольшие, но многочисленные бороздки атомов германия и было показано, что высокотемпературный отжиг может сделать эти кристаллы более однородными [38, 54].

В некоторых работах было отмечено, что более малые атомы кремния имеют тенденцию к образованию кластеров в решетке германия, что в свою очередь вызывает локальные деформации в кристаллической структуре и изменения в конфигурации электронной плотности [58, 59]. А большие атомы германия имеют тенденцию к внедрению в решетку кремния в качестве отдельных атомов, что ведет к образованию внутренних напряжений сжатия [35, 60]. Данные напряжения компенсируются взаимодействием атомов германия с другими точечными дефектами, и зачастую возле атомов германия формируются вакансии [61, 62]. Исходя из этого, можно сделать предположение о том, что приложение высокого давления/стресса может модифицировать исходную дефектную структуру сплавов Si-Ge, и таким образом, изменить их электронные и другие свойства.

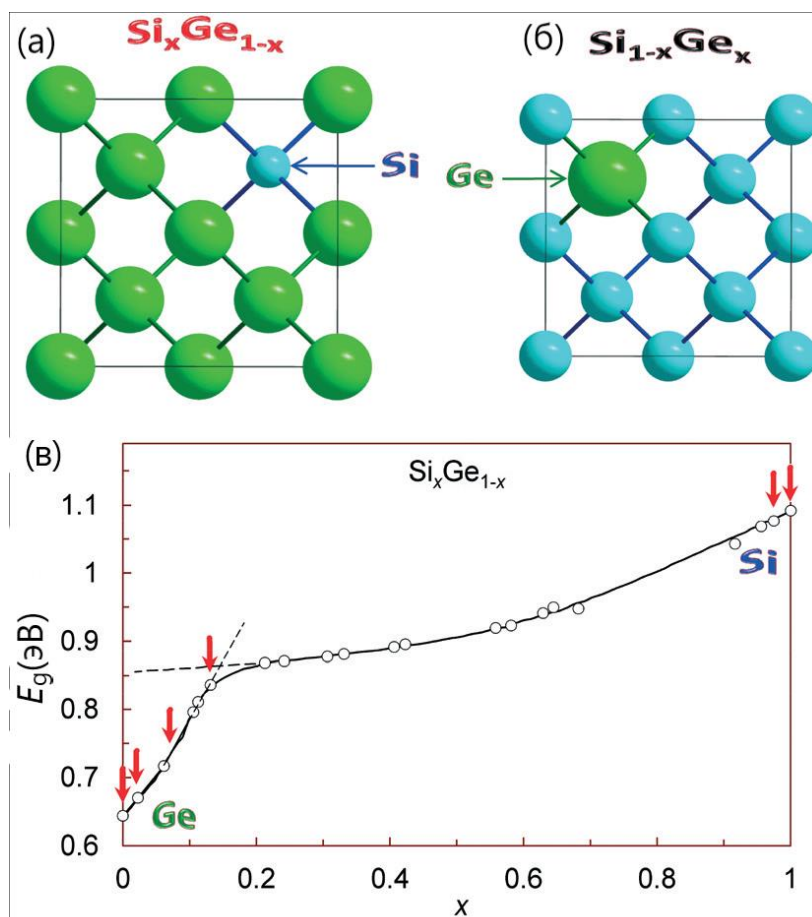


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура (а) германия, с небольшим замещением кремнием, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ и (б) кремния, с небольшим замещением германием, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. (в) Зависимость от состава ширины запрещенной зоны сплавов Si–Ge, построенная из литературных данных для релаксированных твердых растворов (белые кружки, соединенные сплошной кривой, из ссылки [47]). Красные стрелки соответствуют составам, исследованным в рамках диссертационной работы.

1.2 Фазовые переходы под давлением в кремнии и германии

В настоящее время известно около 13 различных фаз Si [63–70]. Фазы Si высокого давления в диапазоне от 0 до 30 ГПа вместе с их структурными характеристиками приведены в таблице 1.1. Последовательность фазовых превращений при повышении гидростатического давления до 30 ГПа следующая [66] (рисунок 1.2):

$$\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{XI} \rightarrow \text{V}$$

При приложении давления 10–12 ГПа Si с алмазной структурой переходит в металлическую фазу β -Sn (Si-II) с пространственной группой $I4_1/amd$, #141 [68, 70–74]. Данные рентгеновской дифракции показали существование двухфазных областей в широком диапазоне давлений вблизи границ перехода [66]. Образование метастабильных фаз, наблюдаемых при декомпрессии, зависит от условий снятия давления. Для ступенчатой медленной декомпрессии последовательность переходов следующая [64] (рисунок 1.2):



Таблица 1.1 – Метастабильные и высокобарные фазы кремния в диапазоне давлений 0-30 ГПа.

Фаза	Давление (P , ГПа)	Тип решётки	Параметр решётки ($\text{\AA}$), Объём ($\text{\AA}^3$)	Лит-ра
Si-I	0-12	$Fd\bar{3}m - O_h^7$ ГЦК алмазная	$a = 5.431$, $V = 20.024$	[65]
Si-II	11-14	$I\frac{4_1}{a}md - D_{4h}^{19}$ тетрагональная тип β -олово	$a = 4.665$, $c = 2.565$, $V = 13.93$ ($P = 11.7$ ГПа)	[65]
Si-XI	13-16	$Imma - D_{2h}^{28}$ орторомбическая	$a = 4.737$, $b = 4.479$, $c = 2.552$, $V = 13.6$ ($P = 15.4$ ГПа)	[67]
Si-V	16-38	$P\frac{6}{m}mm - D_{6h}^1$ гексагональная	$a = 2.549$, $c = 2.383$, $V = 14.0$ ($P = 16.2$ ГПа)	[66, 68]
Метастабильные фазы				
Si-III	0-9	$Ia\bar{3} - T_h^7$ кубическая $bc8$	$a = 6.636$, $V = 18.26$	[65]
Si-XII	2-9	$R\bar{3} - C_{3d}^2$ ромбоэдрическая $r8$	$a = 4.665$, $\gamma = 110.07$, $V = 16.61$ ($P = 8.2$ ГПа)	[69]
Si-IV	0	$P\frac{6_3}{m}mc - D_{6h}^4$ гексагональная 2H-4	$a = 3.80$, $c = 6.28$, $V = 19.63$	[70]

Снятие давления приводит к образованию двух метастабильных фаз: фазы $r8$ (Si-XII) с пространственной группой $R\bar{3}$, #148 ниже 8 ГПа и фазы $bc8$ (Si -III) с пространственной группой $Ia\bar{3}$, #206 ниже 2 ГПа [70, 75–78]. Si-III является полуметаллом p -типа с концентрацией носителей $p \sim 5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [75, 78][79]. Более поздние работы выявили наличие ультразвуковой прямой щели в 30 мэВ в данной фазе [80].

О первом термоэлектрическом исследовании кремния при высоком давлении в диапазоне давлений до 35 ГПа, проведенном в камере высокого давления с синтетическими алмазными наковальнями, сообщалось в работе [81]. В данной работе изучалась связь между значениями S и удельным сопротивлением ρ в окрестности фазового перехода полупроводник – металл. Было показано, что кремний в его металлическом состоянии характеризуется положительными значениями $S \leq +10 \text{ мкВ/К}$, близкими к значениям, указанным для металлических фаз высокого давления в полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ [82, 83].

Дальнейшие детальные исследования термоЭДС фаз высокого давления Si были выполнены с использованием монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского (Cz-Si), и подвергнутых различным предварительным обработкам, включая Р–Т-отжиг, легирование атомами азота и облучение частицами высоких энергий [12, 35, 78, 84–94]. Обнаружена корреляция между давлением перехода П–М и механическими свойствами, такими как микротвердость для образцов с разной концентрацией остаточного междоузельного кислорода [17, 18, 95].

Было показано, что значения термоЭДС для различных металлических фаз кремния близки к $S \approx 8 \pm 3 \text{ мкВ/К}$, но коэффициент давления S существенно меняется с давлением. Таким образом, фазовые переходы в фазы Si-XI и Si-V были обнаружены при повышении давления выше 12 ГПа и 16 ГПа соответственно;

аналогично, переходы в метастабильные фазы Si-XII и Si-III наблюдались при декомпрессии с резкими изменениями коэффициента dS/dP ниже 9 ГПа и 3 ГПа соответственно.

Интересно, что структурные переходы между фазами металлического кремния сопровождаются небольшими объемными изменениями (таблица 1.1), слабо проявляющимися как в электросопротивлении [78, 91–93], так и в оптических спектрах [96]. Однако они отчетливо проявляются по изменению коэффициента давления термоЭДС; например, для образцов *p*-типа коэффициент dS/dP дважды меняет знак вблизи границ указанных фазовых переходов [93]. Было замечено определенное сходство в изменениях термоЭДС [93] и температуры сверхпроводящего перехода T_c под давлением [97]; основные изменения в обоих случаях наблюдались для фазового перехода с минимальным объемным эффектом (т.е. Si-II $\rightarrow$ Si-IX [65]).

Вблизи фазового перехода в Si-II при температуре около 10 ГПа было обнаружено, что значения термоЭДС образцов с гидрогенизированным слоем уменьшаются по сравнению с исходными значениями образцов *p*-Si. Слой, имплантированный водородом, имеет отрицательный знак термоЭДС, т.е. противоположен таковому для объемного материала. Однако значения S для металлических фаз высокого давления, имеющих структуру β -Sn (Si-II), орторомбическую структуру Si-XI (выше 12 ГПа) и простую гексагональную структуру Si-V (выше 16 ГПа), равны примерно одинаково для разных групп образцов [87, 88]. Изменение кристаллической структуры после обработки высоким давлением исследовали с помощью ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. Наблюдаемое уменьшение S предположительно связывалось с образованием аморфной фазы в дополнение к метастабильной Si-III [84].

Приведенные выше данные показывают сдвиг давления перехода П–М, определенный из зависимости $S(P)$ для разных групп образцов кремния. Установлена корреляционная зависимость между термоэлектрическими свойствами при высоком давлении, с одной стороны, и концентрацией остаточного

междоузельного кислорода c_O (который всегда присутствует в Cz-Si) с другой. На этой зависимости наблюдается максимум значения давления перехода П–М (P_t) около $c_O \approx 9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [35, 84–88, 94]. Экспериментальная зависимость P_t от концентрации носителей заряда (n , p) также была определена [12, 78, 93] для разных групп предварительно обработанных $P - T$ образцов Cz-Si [12].

Легирование азотом во время роста Cz-Si приводит к увеличению механической прочности и значения микротвердости и, следовательно, к сдвигу перехода П – М в область более высоких давлений по сравнению с нелегированным Cz-Si. Это легирование также привело к отрицательному знаку термоЭДС для образцов Si:N [35, 85, 86]. Исследование с помощью спектроскопии КРС при высоком давлении показало, что химическое легирование кремния (с В и Ge) может заметно изменить значение давления перехода [98]. Следует отметить, что легирование нанокристаллического Si атомами Er^{3+} до 2 ат.% также приводит к значительному увеличению P_t на несколько ГПа [99].

Фазовая диаграмма кремния при высоком давлении была предметом многочисленных теоретических исследований из-за ее особого технологического значения. Основная цель - поиск новых структурных фаз с желаемыми электронными свойствами, такими как прямая запрещенная зона и оптические спектры полезные для приложений. После снятия давления металлическая фаза β -Sn не возвращается в кубическую фазу алмаза, а вместо этого превращается в метастабильные фазы с искаженной тетраэдрической связью. Однако сообщалось, что для разных режимов сброса давления возможны и другие фазы. После быстрого (< 100 мс) сброса давления были получены две другие фазы кремния, обозначенные как Si-VIII и Si-IX. Эксперименты с наноиндентированием кремния обнаружили другую фазу, Si-XIII, хотя о ее структуре мало что известно [63]. Обнаружено, что другая, пока не наблюдаемая фаза Si ($st12$) имеет большую плотность электронных состояний вблизи краев зон, что при легировании может обеспечить достаточное количество состояний на уровне Ферми, чтобы привести к более высокой T_c , чем ранее найденные значения в других полиморфных модификациях кремния [100,

101]. Таким образом, расчеты как известных, так и гипотетических фаз Si все еще очень актуальны [100–102], хотя термоэлектрические свойства фаз высокого давления кремния еще не рассматривались теоретически.

На рисунке 1.2 представлены кристаллические структуры кремния и германия. Германий также, как и кремний, при нормальном давлении кристаллизуются в структуре типа кубического алмаза с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, # 227 (известной как Ge-I). Аналогично кремнию, при приложении высокого давления выше 9–13 ГПа эта структура типа алмаза трансформируется в металлическую структуру типа β -Sn с пространственной группой $I4_1/amd$, #141 (Ge-II) [68, 103, 104]. При медленной декомпрессии структура β -Sn-типа Ge обычно трансформируется в метастабильную структуру $st12$ с пространственной группой $P4_32_12$, #96 (известной как Ge-III), которая может быть получена в нормальных условиях [103–106]. В редких случаях, в зависимости от условий напряженного состояния, после сброса давления Ge может также принять ту же структуру, что и Si-III (известная как Ge-IV). Эта фаза может быть получена путем очень быстрой декомпрессии (меньшей чем 1 с) [199].

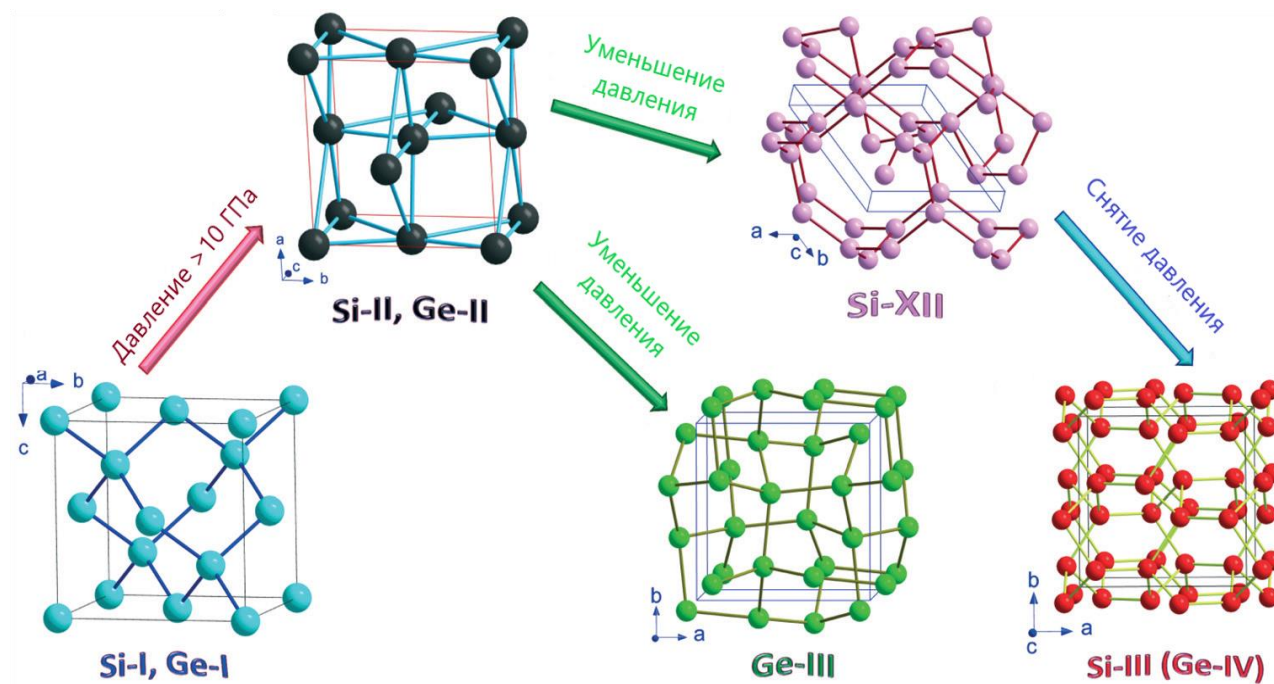


Рисунок 1.2 – Некоторые кристаллические структуры кремния и германия.

1.3 Зонная структура фаз высокого давления кремния

Результаты расчетов электронной зонной структуры исходной алмазной решетки Si (рисунок 1.3), проведенные ранее в институте Физики металлов УрО РАН показали хорошее согласие с общепринятой картиной [102] в то время как величина полупроводниковой щели, найденная из этих расчетов, была немного меньше экспериментального значения 1.1 эВ. Этот результат может быть объяснен на основе теоретических подходов, предложенных в работах [100, 101]. Минимальный базисный набор s- и p-орбиталей оказался совершенно недостаточным для описания зон Si-I; так как зоны проводимости имеют слишком большую энергию, включение d-орбиталей в базисный набор необходимо для получения реальной электронной зонной структуры Si [102].

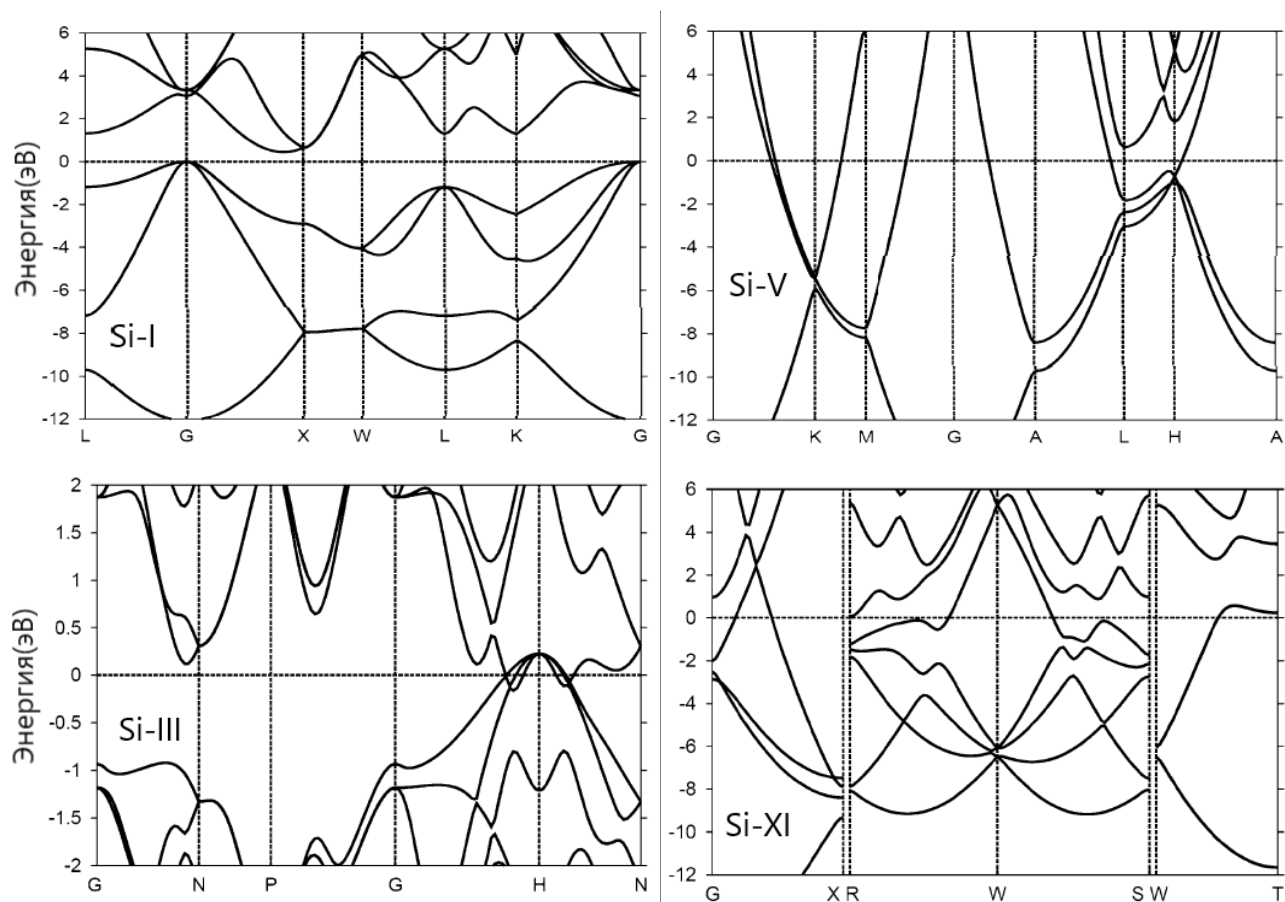


Рисунок 1.3 – Зонная структура LDA для фаз Si-I, Si-III, Si-V и Si-XI [A1]. Уровень Ферми выставлен в ноль. Ось абсцисс соответствует волновым векторам электронов вдоль определенных направлений зоны Бриллюэна.

Результаты расчетов электронной зонной структуры для фаз III, V и XI (рисунки 1.3, 1.4) подтверждают металлический характер указанных выше модификаций Si, а также фазы Si-II [102]. Зона проводимости и валентная зона перекрываются в окрестности уровня Ферми (рисунок 1.3). Приблизительные значения перекрытия зоны проводимости и валентной зоны для фаз Si-XI, Si-V и Si-II находятся в диапазоне от 8 до 10 эВ (рисунок 1.3) [100]. Предыдущие исследования фазы Si-III обнаружили прямое перекрытие зоны проводимости и валентной зоны [107]. Это перекрытие качественно согласуется с результатами LDA-расчетов.

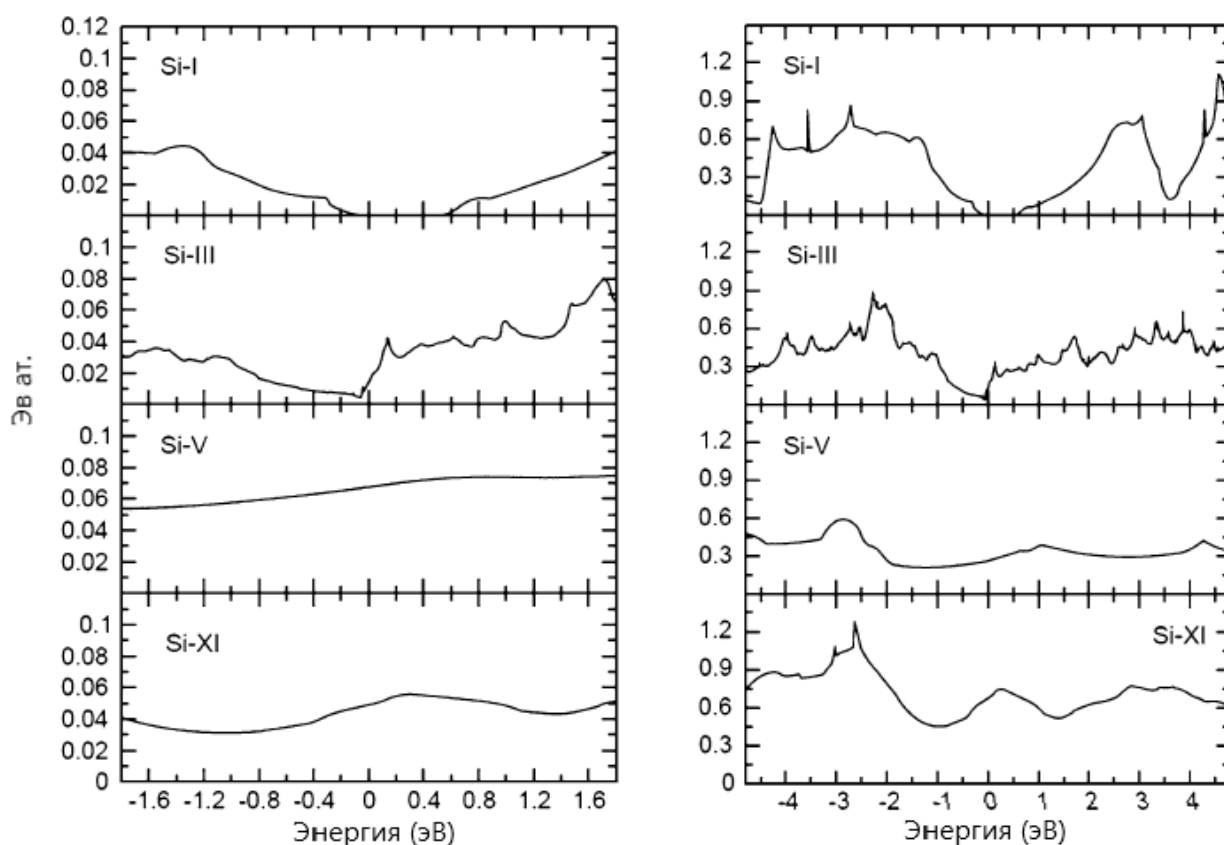


Рисунок 1.4 – Парциальная и полная плотность состояний Si-d для различных фаз [A1]. Уровень Ферми находится при нулевой энергии.

Из расчетов электронной зонной структуры были определены суммарная плотность электронных состояний и парциальная плотность d-состояний (рисунок 1.4). Существенная роль d-орбиталей в электронной зонной структуре вблизи уровня Ферми для фазы высокого давления Si-II обсуждалась в [102].

Следовательно, можно ожидать, что d-орбитали существенно влияют на электронную зонную структуру других фаз высокого давления Si. Общей чертой зонных структур этих фаз, а также Si-II [102] является заметный вклад d-зоны в связи и формирование состояний вблизи уровня Ферми (рисунок 1.4).

1.4 Термоэлектрические и структурные свойства твердых растворов (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃

Теллурид висмута, Bi₂Te₃, является хорошо известным и всё еще очень многообещающим материалом для термоэлектрических применений при комнатной температуре [27], например, в сплавах (Bi_{1-x}Sb_x)₂(Te_{1-y}Se_y)₃ [28, 108]. Часто эти сплавы рассматриваются вместе с химически родственными халькогенидами мышьяка. Между тем структурные и физические свойства халькогенидов этого семейства сильно различаются в зависимости от масс катионов и анионов (рисунок 1.5). На рисунке 1.5б представлены литературные данные о значениях ширины запрещенной зоны для кристаллических и аморфных фаз этих халькогенидов при нормальных условиях. Кривая величины запрещенной зоны демонстрирует четкое различие между орторомбическими, моноклинными и аморфными фазами более легких халькогенидов, с одной стороны, и ромбоэдрическими фазами более тяжелых халькогенидов, с другой (рисунок 1.5б). Интересно отметить, что в более ранних работах предполагалось, что при приложении давлений выше 6–8 ГПа моноклинная фаза C2/m As₂Te₃ трансформируется в ромбоэдрическую фазу типа Bi₂Te₃ [109]. Расчетное значение ширины запрещенной зоны As₂Te₃ типа Bi₂Te₃ составило $E_g \approx 0.12$ эВ при нормальных условиях [110]. Этот прогноз соответствует кривой запрещенной зоны, изображенной на рисунке 1.5б, и выделяет As₂Te₃ как «связующий» для этого семейства. Однако недавние подробные экспериментальные и теоретические исследования As₂Te₃ не подтвердили эти более ранние результаты [111]. В

продолжение этих исследований недавно было заявлено, что другой легкий полупроводник, Ga_2S_3 , кристаллизующийся в моноклинной структуре Cc со значением ширины запрещенной зоны $E_g \approx 2.8$ эВ при атмосферном давлении, также претерпевает фазовый переход в ромбоэдрическую фазу типа Bi_2Te_3 при приложенном давлении выше 16 ГПа [112]. Приведенные выше данные указывают на то, что может существовать более широкий класс материалов, которые можно стабилизировать в этой редкой и очень многообещающей для термоэлектричества кристаллической решетке типа Bi_2Te_3 .

Структурные свойства и фазовые переходы под давлением для большинства бинарных и многих тройных халькогенидов семейства $(\text{Bi}, \text{Sb}, \text{As})_2(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})_3$, а также для других распространенных термоэлектриков на сегодняшний день хорошо изучены [113–127]. Тем не менее, вызванные давлением изменения электронных зонных структур их исходных полупроводниковых фаз, которые наиболее интересны для термоэлектрических применений, все еще остаются предметом обсуждения. Недавние исследования реконструкций топологии поверхности Ферми ромбоэдрических фаз Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 обнаружили, что уровень дырочного легирования существенно влияет на их свойства [128, 129]. Ситуация усложняется при приложении давления из-за смещения положения дырочных зон и изменения их заселенности [130–134].

Влияние давления на коэффициент термоэлектрической мощности ($PF = S^2/\rho$, где S - термоЭДС, а ρ - удельное электрическое сопротивление) или/и безразмерную термоэлектрическую величину добротность, ZT ($S^2T/(\rho k)$, где T - температура, k - теплопроводность) Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 изучалось в нескольких работах [29–31, 135–139]. Эти исследования показали значительный потенциал данного подхода; однако их результаты не были последовательными: получены довольно противоречивые результаты, предполагающие как положительное, так и отрицательное влияние давления на термоэлектрические параметры этих материалов. Установлено, что ромбоэдрическая фаза $R\bar{3}m$ Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 претерпевает фазовый переход в моноклинную решетку $C2/m$ выше 6–8 ГПа [113,

123, 124, 140, 141]. Дальнейшее сжатие приводит к переходу в другую моноклинную фазу $C2/c$ и выше 20–25 ГПа образуются сплавы $\text{Bi}(\text{Sb})\text{-Te}$, кристаллизующиеся в объёмно-центрированной кубической решетке [114, 119, 120, 122, 142, 143].

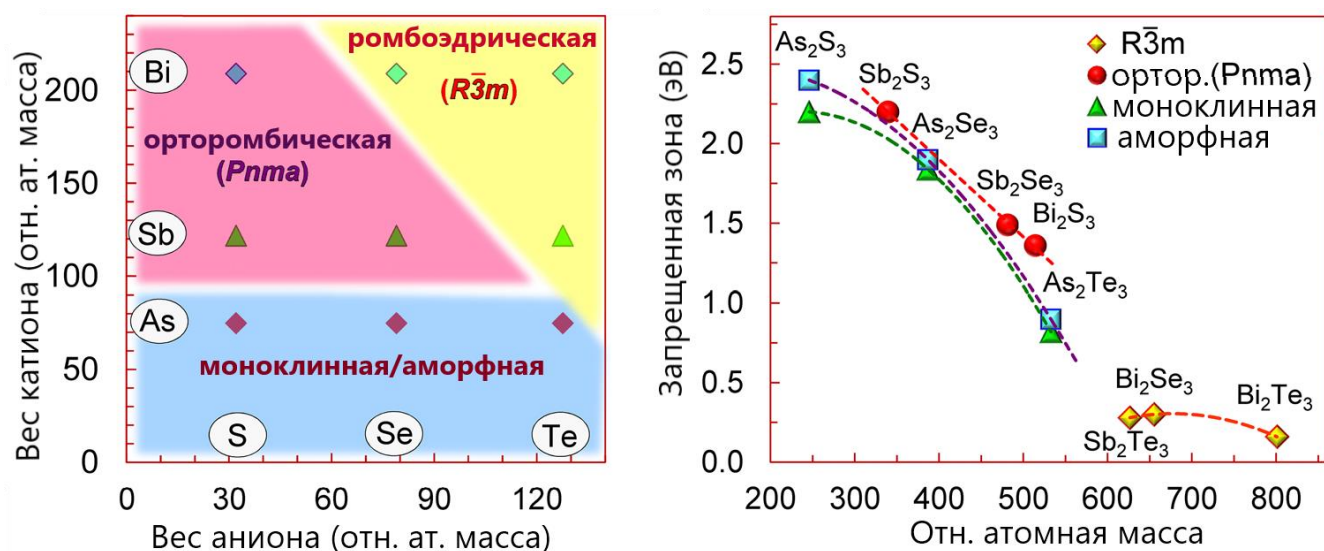


Рисунок 1.5 – Структурная и «энергетическая» фазовые диаграммы соединений $(\text{Bi}, \text{Sb}, \text{As})_2(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})_3$ в нормальных условиях в зависимости от веса их катионов и анионов. Показаны усредненные экспериментальные значения ширины запрещенной зоны, имеющиеся в литературе [12, 28-33].

1.5 Анализ выражений для кинетических эффектов

В случае полупроводника, электрическая проводимость (σ) имеет экспоненциальную зависимость от величины запрещенной зоны (E_g):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (1.1)$$

где k – постоянная Больцмана, а T – температура.

ТермоЭДС собственных полупроводников с двухзонной электрической проводимостью зависит напрямую от величины запрещенной зоны (E_g) и

соотношением между вкладками проводимостей электронов (σ_n) и дырок (σ_p) в соответствии с соотношением [144]:

$$s = -\frac{k}{|e|} \left(\frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \cdot \frac{E_g}{2kT} + \left(r_n + \frac{5}{2} \right) \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} - \left(r_p + \frac{5}{2} \right) \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \right) \quad (1.2)$$

где e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, а T – температура, $r_n(r_p)$ and m_n^* (m_p^*) – параметры рассеяния и эффективные массы плотности состояний электронов (дырок) соответственно.

Для оценки термоэлектрических параметров требуются данные о поведении коэффициента теплопроводности исследуемых материалов. В случае полупроводников коэффициент теплопроводности (k) можно представить в следующем виде:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L, \quad (1.3)$$

где κ_e и κ_L – соответственно электронная и решеточная компоненты коэффициента теплопроводности. Как правило с ростом давления коэффициент теплопроводности увеличивается, причем его изменение можно описать как зависимость от объемного модуля упругости. По экспериментальным наблюдениям многочисленных геологических материалов была выведена линейная модель зависимости теплопроводности от давления для диапазона относительно небольшого давления ($P \ll B_0/B'_0$) [145]:

$$\kappa_L \sim \frac{\alpha}{T} \left(1 + \frac{\varphi P}{B_0} \right), \quad (1.4)$$

где α – коэффициент теплового расширения, T – температура, B'_0 – производная объемного модуля упругости по давлению и φ – экспериментальный параметр, обычно равный 7 ± 1 [145].

Электронная компонента теплопроводности κ_e напрямую связана с электропроводностью по линейному закону Видемана-Франца [144]:

$$\kappa_e = LT\sigma, \quad (1.5)$$

Где L – число Лоренца. Для металлов число Лоренца близко к величине $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ ВТ}^2/\text{К}^2$ [144], тогда как для большинства термоэлектрических материалов величина числа Лоренца экспериментально была определена близкой к величине, предсказанной для невырожденного электронного газа, $L = 1.55 \times 10^{-8} \text{ ВТ}^2/\text{К}^2$ [146, 147].

1.6 Постановка задачи

Таким образом, в настоящей главе были рассмотрены структурные, электронные и другие свойства твердых растворов кремний-германий и твердых растворов на основе теллуридов (селенидов) висмута и сурьмы. Приведены данные литературного обзора по исследованию фазовых переходов под давлением и электронных свойств фаз высокого давления данных полупроводниковых кристаллов. Приведены основные выражения для кинетических эффектов в полупроводниках – данные выражения использовались в работе для анализа экспериментальных результатов. Был очерчен круг нерешенных задач в этих материалах, подчеркнута их важность и актуальность, как для физики полупроводников так и для микроэлектроники и микротехнологий.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы выяснить особенности влияния высокого давления (до 20 ГПа) на термоэлектрические и электронные свойства полупроводниковых материалов: кремния и германия, их твердых растворов, а также бинарных полупроводников V-VI группы и их твердых растворов.

2 Методика эксперимента

2.1 Приготовление и аттестация образцов

Для исследования были взяты монокристаллы кремния *p*-типа, выращенного методом Чохральского. Кристаллы вырезаны из монокристаллических пластин выращенного *p*-Si с исходными значениями термоЭДС +372 мкВ/К, +287 мкВ/К, +450 мкВ/К и +420 мкВ/К соответственно. Кристаллическая структура образцов контролировалась до и после экспериментов при высоком давлении с помощью рентгеновских измерений $L_{2,3}$ -эмиссии и спектроскопии КРС [148].

Кристаллы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.014, 0.018, 0.026$) также были выращены методом Чохральского [149] и аттестованы несколькими методами (таблица 2.1) [38, 150].

Для исследований германия использовалось несколько обычных объемных монокристаллических слитков как с *n*- так и с *p*-типом проводимости от разных производителей. Для удобства эти объемные образцы обозначены буквами D, G и K, далее в тексте, небольшие микроскопические образцы, вырезанные из этих слитков пронумерованы соответствующим образом (например, образцы, вырезанные из слитка D, пронумерованы как №D1, №D2, и т.д.). Концентрация носителей в этих объемных слитках составляла около $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Также в Баварском геологическом институте были синтезированы два объемных образца германия из обычного порошка при давлении 20 ГПа и температуре 600° С, с использованием 1200-тонного прессы с несколькими наковальнями. Исходные кристаллы, а также образцы, взятые после экспериментов при высоком давлении, исследовались стандартными структурными и оптическими методами.

Таблица 2.1 – Образцы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и их характеристики.

Образец	Концентрация (см^{-3})	
	носители	кислород
$p\text{-Si}_{0.986}\text{Ge}_{0.014}$	$\sim 2 \times 10^{15}$	5.4×10^{17}
$p\text{-Si}_{0.982}\text{Ge}_{0.018}$	$\sim 10^{15}$	1.2×10^{18}
$p\text{-Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$	$\sim 5 \times 10^{15}$	7.9×10^{17}
$p\text{-Si}$	1.9×10^{15}	7.7×10^{18}
$n\text{-Si}$	3.7×10^{15}	8.9×10^{17}

Электронная структура образцов чистого германия была исследована методом спектроскопии поглощения в ближней инфракрасной области с использованием спектрометра с преобразованием Фурье IFS 120 Bruker. Для исследования поглощения исходные образцы были дважды отполированы до толщины примерно 15–20 мкм; образцы, подвергнутые экспериментам при высоком давлении, имели примерно одинаковую толщину.

Крупно-зернистые поликристаллы твердых растворов $\text{Si}_{0.02}\text{Ge}_{0.98}$, $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$, и $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$ были синтезированы в условиях высоких температур и высоких давлений в прессе с несколькими наковальнями [151]. Процедура синтеза была такая же как и в предыдущих исследованиях [152]. Состав образцов аттестован с применением сканирующего электронного микроскопа (SEM) LEO-1530. За исключением образцов $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$, которые имели небольшие отклонения в составе по объему, все остальные образцы были химически однородны.

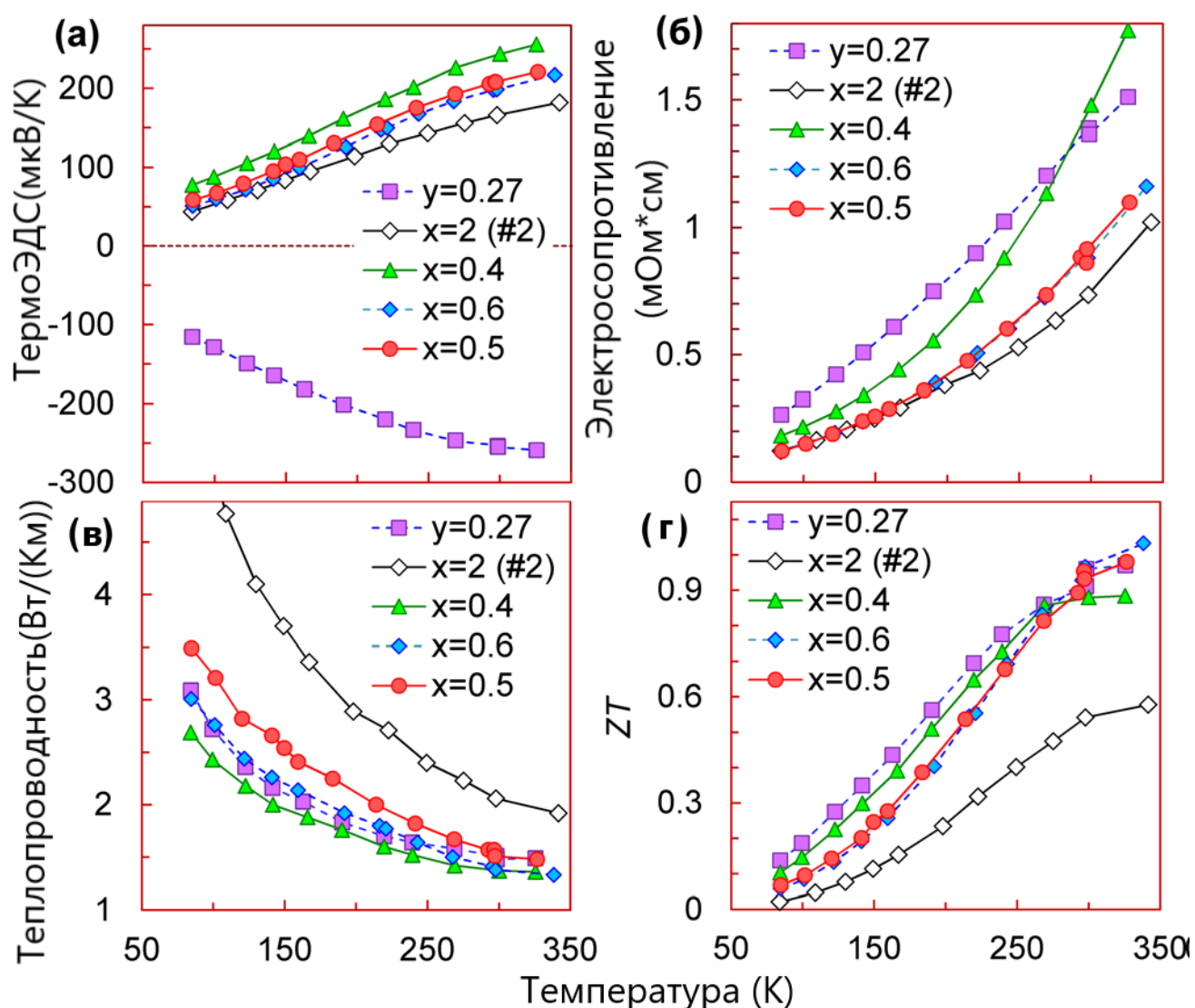


Рисунок 2.1 – Температурные зависимости термоЭДС (а), удельного электрического сопротивления (б), теплопроводности (в) и добротности, ZT (г) $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0.4, 0.5, 0.6$ и 2) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y=0.27$).

Монокристаллические слитки Bi_2Te_3 были выращены вертикальным методом Бриджмена, а твердые растворы $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0.4, 0.5, 0.6$), $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y=0.27, 0.24$), $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.65}\text{Se}_{0.65}\text{S}_{0.7}$ – методом вертикального зонного выравнивания в Физико-техническом институте им. Иоффе. Кристаллическая структура и химический состав образцов аттестованы. На рисунке 2.1 показаны термоэлектрические свойства некоторых твердых растворов, полученные в интервале температур 70 – 350 К. Рентгеновские дифракционные изображения,

полученные на монокристаллах нескольких твердых растворов, показаны на рисунке 2.2. Все образцы кристаллизовались в стандартной ромбоэдрической структуре типа $R\bar{3}m$ Bi_2Te_3 и демонстрировали незначительные отклонения в параметрах решетки.

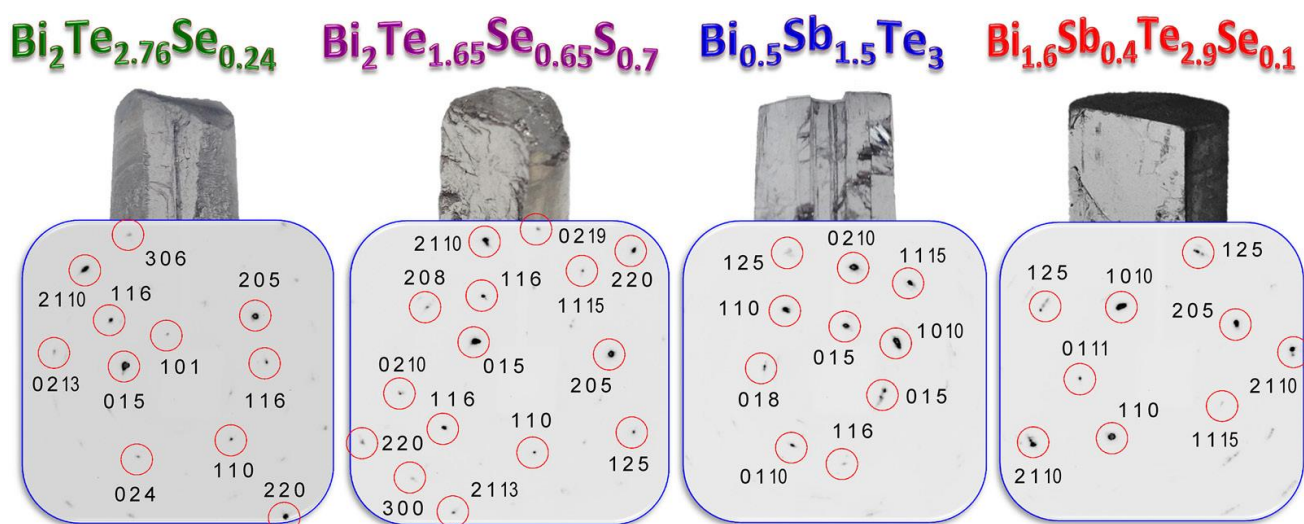


Рисунок 2.2 – Фотографии больших сантиметровых слитков, некоторых термоэлектриков и типичные рентгеновские дифракционные изображения микроскопических монокристаллических образцов, вырезанных из этих слитков. Дифракционные отражения на рентгенограммах всех образцов проиндексированы в ромбоэдрической структуре $R\bar{3}m$.

2.2 Методика термоэлектрических измерений на микрообразцах при высоком давлении

Эксперименты по электронному транспорту проводились в камере высокого давления типа наковальни модифицированного типа Бриджмена при непрерывном изменении приложенного давления до 20 ГПа при комнатной температуре [153, 154]. Камера высокого давления была загружена в автоматизированную установку

мини-пресса, позволяющую плавно создавать приложенное давление (за счет использования электродвигателей) для циклов увеличения и уменьшения давления с автоматической записью всех соответствующих выходных сигналов – приложенная сила и сжатие образца, температуры наковален, температурный градиента ΔT и электрический сигнал от образца [84, 155]. Типичное время стадии сжатия или декомпрессии равнялось порядка 15-20 минут. Сила, приложенная к камере высокого давления, загруженной внутри автоматической установки мини-пресса, автоматически измерялась непосредственно с помощью цифрового динамометра. Далее, значение давления внутри камеры автоматически рассчитывалось с погрешностью 10% по калибровочной кривой, основанной на хорошо известных и отчетливо наблюдаемых фазовых переходах в нескольких полупроводниках, таких как ZnS, GaP и т. д. [153].

Экспериментальные исследования проводились с использованием наковален двух типов. Камеры одного типа имели обычные плоские наковальни из спеченных алмазов с рабочим диаметром (калетами) около 600 мкм (рисунок 2.3а) и позволяли проводить измерения под высоким давлением до 20 ГПа [12, 155]. Аналогично, другой тип имел полусферически вогнутые наковальни из твердого сплава с рабочим диаметром около 1 мм и позволял проводить измерения под высоким давлением до 9 ГПа. В этой камере, однако, обеспечивалось более равномерное давление в большем объеме (рисунок 2.3б) [156, 157]. В первой камере измерялись тонкие образцы размером около $200 \times 200 \times 30$ мкм³. В этой камере соотношение толщины образца (30 мкм) и

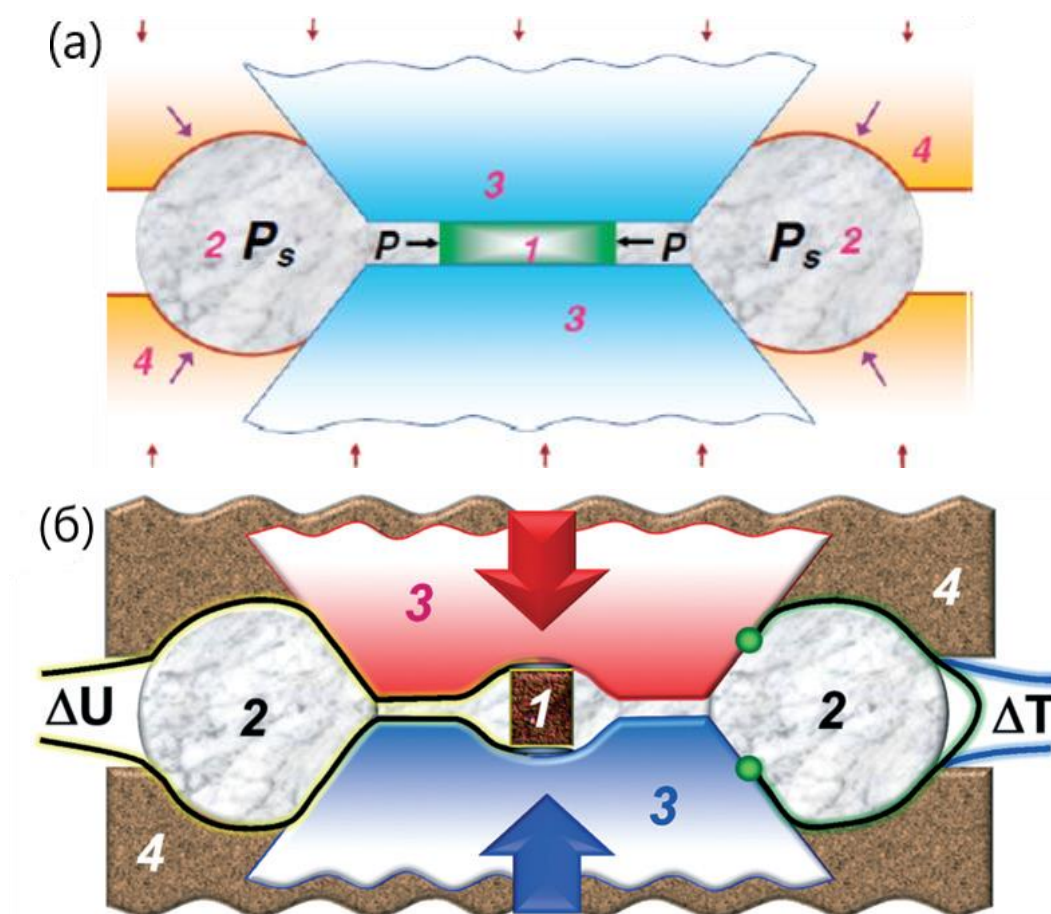


Рисунок 2.3 – Схема (а) камеры высокого давления с плоскими наковальнями и (б) камеры с полусферическими углублениями в наковальнях. 1 - образец, 2 - емкость для образца из известняка, 3 - наковальни, 4 - опорные плунжеры. В центральной части прокладки вокруг образца создается высокое квазигидростатическое давление P (от 0 ГПа до 20 ГПа).

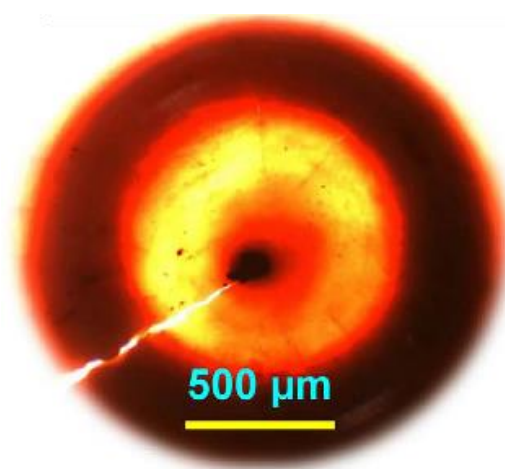


Рисунок 2.4 – Фотография контейнера с образцом (черный кружок), извлеченным после экспериментов под высоким давлением.

диаметра рабочей поверхности наковален (600 мкм) равнялось порядка 0.05. Данная величина меньше, чем граничное значение 0.055-0.057, которое недавно было определено как необходимое для исключения одноосных компонент сжатия в твердом теле [158]. Во второй камере исследовались объемные образцы с типичными размерами около $150 \times 150 \times 150$ мкм³. В обеих камерах образец загружался в контейнер из известняка (состоящего преимущественно из CaCO₃) (рисунок 2.3), который служил как средой, передающей давление, так и прокладкой для удержания образцов в пространстве между наковальнями [154]. Известняк имеет низкий предел сдвиговой деформации, и таким образом является подходящим материалом для среды, передающей давление [159], которая по своим характеристикам сравнима с порошком NaCl [160]. Основной компонент известняка (кальцит), как известно, претерпевает фазовые переходы при давлении порядка 1.5-2 ГПа, сопряженные с эффектами объема [161]. Данное обстоятельство лишь усиливает квазигидростатичность давления, окружающего образец. Согласованность результатов, собранных в двух разных камерах, показала, что незначительные негидростатические напряжения не оказали заметного влияния на результаты. При визуальном осмотре контейнеров с образцов, извлеченных после экспериментов под высоким давлением, проверялось положение образца (рисунок 2.4).

Электросопротивление измерялось квазичетырехзондовым методом (два раздвоенных контакта) [155]. При измерениях коэффициента Зеебека верхняя наковальня нагревалась электрическим нагревателем для создания разности температур (ΔT) в несколько градусов между верхним и нижним краями образца (рисунок 2.3). Эта разница температур, ΔT , генерировала термоэлектрическое напряжение и измерялась с помощью термопар, прикрепленных к фиксированным точкам на наковальнях (рисунок 2.3), теплопроводность которых была на несколько порядков выше, чем у исследованных термоэлектриков. Относительная погрешность в определении значений коэффициента Зеебека данным методом была связана с потенциальной

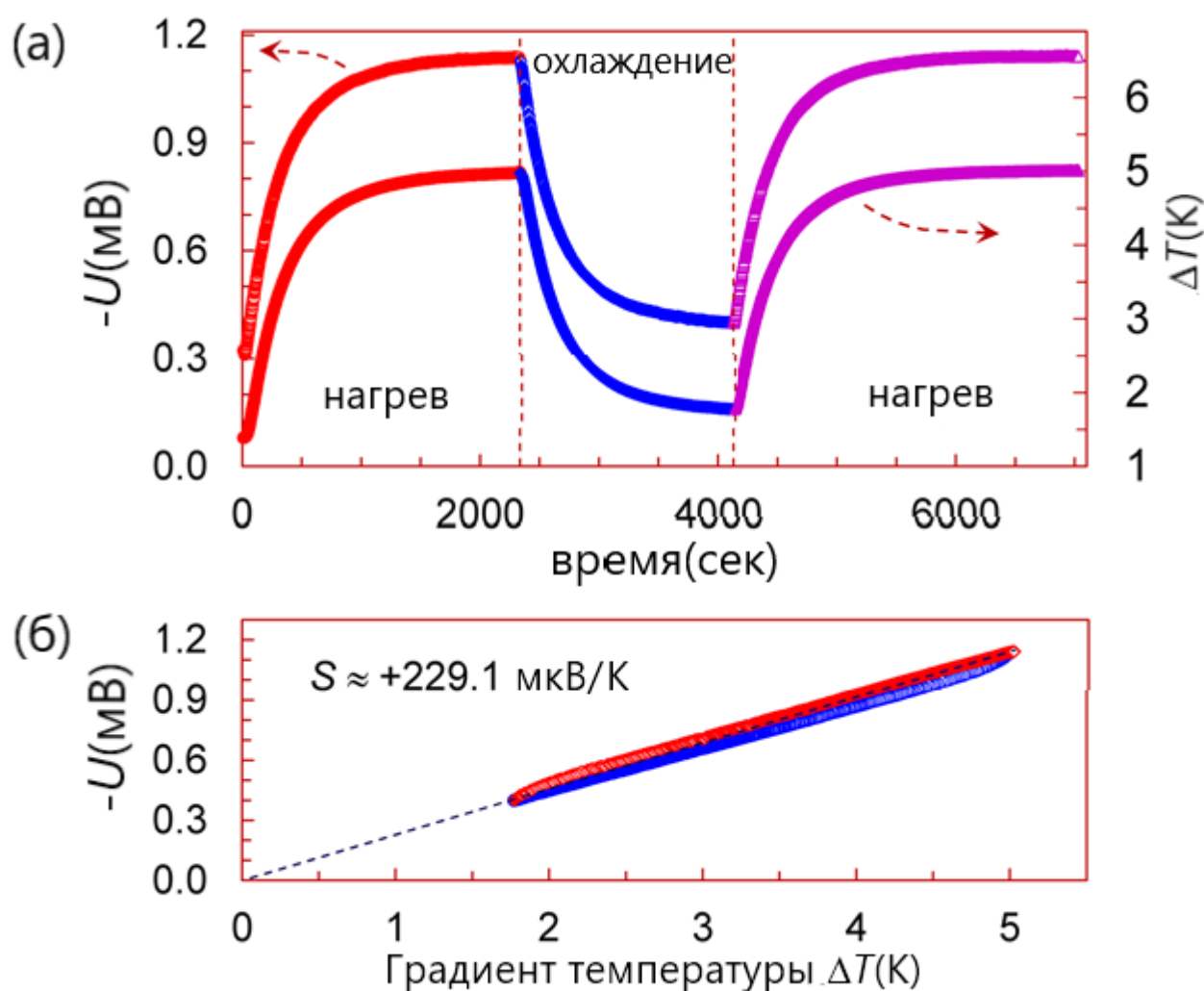


Рисунок 2.5 – (а) Периодическое создание разности температур ΔT и термоэлектрического напряжения ΔU в образце $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ путем включения/выключения электрического нагревателя. (б) Определение значения коэффициента Зеебека как $S = -\Delta U/\Delta T$.

погрешностью в оценке вышеупомянутого значения ΔT , и оказалось, что оно составляет менее 5% [162]. Для проверки точности определения ΔT указанным выше методом, были протестированы несколько калиброванных материалов с точно известными коэффициентами Зеебека. Термоэлектрический сигнал от образца регистрировался либо с помощью высокопроводящих наконечников наковальен высокого давления с присоединенными электрическими проводами,

либо с помощью ленточных контактов Pt–Ag, находящихся под давлением. Незначительный и почти не зависящий от давления вклад в значение коэффициента Зеебека от самих контактов был оценен в тестовых измерениях металлического свинца (Pb) с почти нулевым значением коэффициента Зеебека ($-1.27 \text{ мкВ} \cdot \text{K}^{-1}$). Также проверялось, чтобы термоэлектрический сигнал, ΔU , всегда был линейной функцией разности температур, ΔT , и не имел каких-либо паразитных вкладов (рисунок 2.5).

2.3 Методика исследования рентгеновской дифракции и спектров комбинационного рассеяния света.

Эволюция спектров комбинационного рассеяния света и рентгенограмм твердых растворов Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ под давлением изучалась в камерах с алмазными наковальнями с кулетами порядка 400 мкм с использованием среды, передающей давление метанол-этанол (4:1). Исследования спектров КРС проводились на двух установках. В одной из них спектры КРС возбуждались пучком 514.5 нм Ar-лазера и анализировались с помощью Ramascope компании Renishaw; в другой спектры возбуждались пучком 632.8 нм гелий-неонового лазера и анализировались на спектрометре LabRam. Спектральное разрешение установки порядка 0.5 см^{-1} . Рентгеновская дифракция и КРС также применялись для исследования образцов до и после экспериментов в условиях высоких давлений.

Структурные исследования сплавов кремний германий проводились с использованием дифрактометра высокой яркости Rigaku с $\lambda = 0.5594 \text{ Å}$ (источник излучения Ag K_α) и 0.7108 Å (источник излучения Mo K_α), оснащенном фокусирующей рентгеновской оптикой Osmic и детектором Bruker Apex CCD. Для одного из образцов, а именно $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$, проводились исследования КРС in situ в условиях высоких давлений до 40 ГПа. В этом исследовании использовалась камера с алмазными наковальнями по типу поршень-цилиндр (BX90) [163], с

использованием контейнера-прокладки из рения. Отверстие в рениевом контейнере, куда помещался образец, заполнялось неоном, как средой, передающей давление, с использованием аппаратуры Баварского Геологического института для заправки газом [164]. Неоновая среда обеспечивает высокий уровень квазигидростатичности в окрестности образца вплоть до максимального давления 40 ГПа [165]. Величина давления определялась по сдвигу люминесцентной линии рубина.

Рентгеноструктурные исследования кристаллов Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ проводились на станции четвертого канала ускорителя ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Будкера (Новосибирск, Россия) на длине волны $0,3675\text{\AA}$ и на канале PETRA III P02.2. в DESY (Гамбург), [166] с использованием длины волны $0,29135\text{\AA}$.

3 Элементарные полупроводники (на примере IV группы Si, Ge)

В данной главе представлены исследования термоЭДС чистого монокристаллического кремния и германия при приложении высокого давления до 20 ГПа, то есть в диапазоне, включающем известный фазовый переход полупроводник-металл от кубической структуры алмаза (Si-I и Ge-I) к объёмно-центрированной тетрагональной структуре β -Sn (Si-II и Ge-II) около 10-12 ГПа. Полученные экспериментальные данные для различных фаз Si были сопоставлены с результатами теоретических расчетов. Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A1-A5].

3.1 Термоэлектрические свойства различных фаз и состояний кремния при высоком давлении

Экспериментальные данные исследования термоэлектрической ЭДС показывают ряд особенностей, которые могут быть отнесены к известным фазовым переходам (рисунки 3.1-3.2; таблица 1.1). В нелегированных образцах Cz-Si как p -, так и n -типа в области стабильности исходной алмазной структуры наблюдалось только снижение $|S|$ под давлением (рисунок 3.1). Это связано с тем, что как известно, фундаментальная непрямая щель кремния постепенно уменьшается с ростом давления [16, 167]. Падение термоЭДС выше 10 ГПа связано с фазовым переходом полупроводник – металл в фазу Si-II (рисунок 3.2). Изменения наклона кривых $S(P)$ в металлическом состоянии (рисунок 3.2) можно отнести к известным фазовым превращениям (таблица 1.1). Всего наблюдаются три фазы высокого давления (Si-II, Si-XI и Si-V) в диапазоне давлений от 9 ГПа до 25 ГПа (таблица 1.1). Кривые $S(P)$ для разных образцов показывают фазовый переход в фазу Si-II при различных величинах давления, что согласуется с предыдущими результатами

для легированного Si, основанными на термоэлектрических (ТЕ) данных [12, 35, 78, 84–88, 91–94] и измерениях комбинационного рассеяния света [98].

Как было указано в первой главе, при снижении давления фазовые переходы в Si происходят при $P < 9.4$ ГПа в ромбоэдрическую фазу Si-XII (*r8*) и при $P < 2$ ГПа в фазу Si-III (*bc8*) с объемно-центрированной кубической структурой (таблица 1.1). Резкие изменения коэффициента S ниже этих значений давления (рисунок 3.3), вероятно, соответствуют указанным выше переходам. Значения S для фазы Si-III больше, чем для металлических фаз.

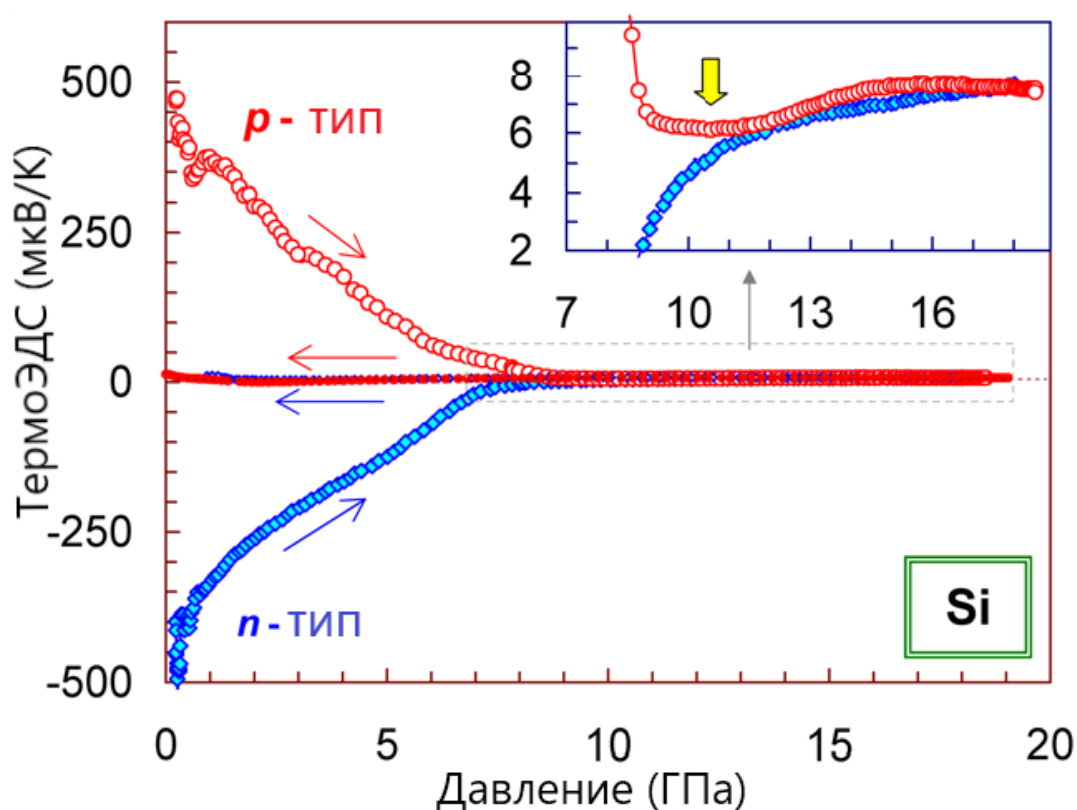


Рисунок 3.1 – Зависимости термоэдс Si от давления. Направление изменения давления указано тонкими стрелками. Объемная стрелка на указывает на переход к металлу. На вставке показан увеличенный диапазон высокого давления.

Результаты термоэлектрических исследований можно сравнить с данными оптических исследований и измерениями эффекта Холла для метастабильных и высокобарных фаз кремния. Металлические фазы Si под высоким давлением (Si-II,

Si-XI и Si-V) имеют большие коэффициенты отражения в видимой области спектра, [96] что свидетельствует о высокой концентрации носителей заряда. Таким образом, можно ожидать очень малые значений S [144] для металлических фаз Si высокого давления. В соответствии с данными эффекта Холла, полученными после обработки под высоким давлением ($P < 18$ ГПа) [75], фаза Si-III представляет собой полуметалл p -типа с небольшим перекрытием зон менее 0.3 эВ. Концентрация носителей заряда была оценена как $n_p = 5 \pm 2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что хорошо соответствует результатам расчета зонной структуры Si-III (рисунок 1.3) [100, 101].

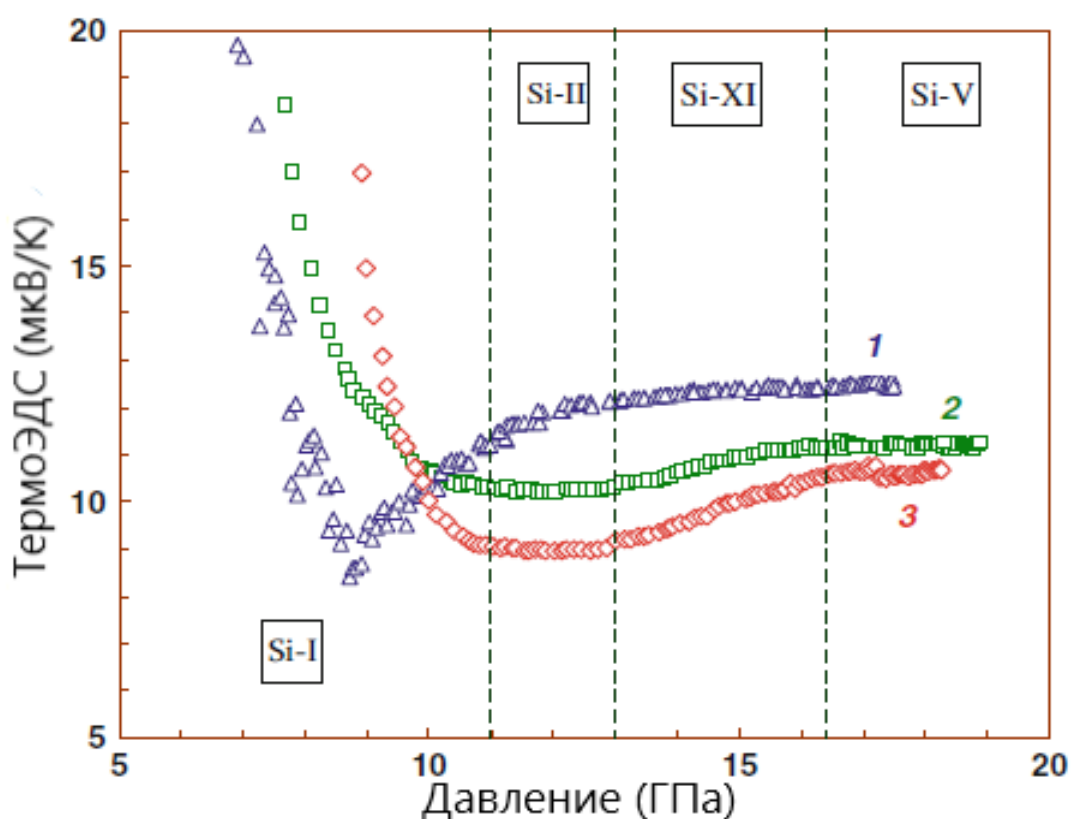


Рисунок 3.2 – Зависимость термоЭДС S от увеличения давления для образцов №1 (кривая 1), №4 (кривая 2) и №3 (кривая 3); пунктирными линиями показаны границы фаз на основе структурных рентгеновских данных (таблица 1.1 и ссылки в ней).

Для полуметаллов значение термоЭДС обычно больше, чем для металлов, из-за меньшей концентрации носителей заряда и, следовательно, гораздо меньших

значений энергии Ферми [168]. На втором и последующих циклах увеличения давления также были видны особенности сжатия образца от давления (рисунок 3.4) [78, 91, 92]. Фазовый переход $\text{Si-I} \rightarrow \text{Si-II}$, индуцированный давлением и последующие переходы, имеющие гораздо меньшие объемные эффекты, могут быть четко прослежены на зависимостях давления как толщины образца, так и разницы температур вдоль образца [12, 35, 78, 84–94] (рисунок 3.4).

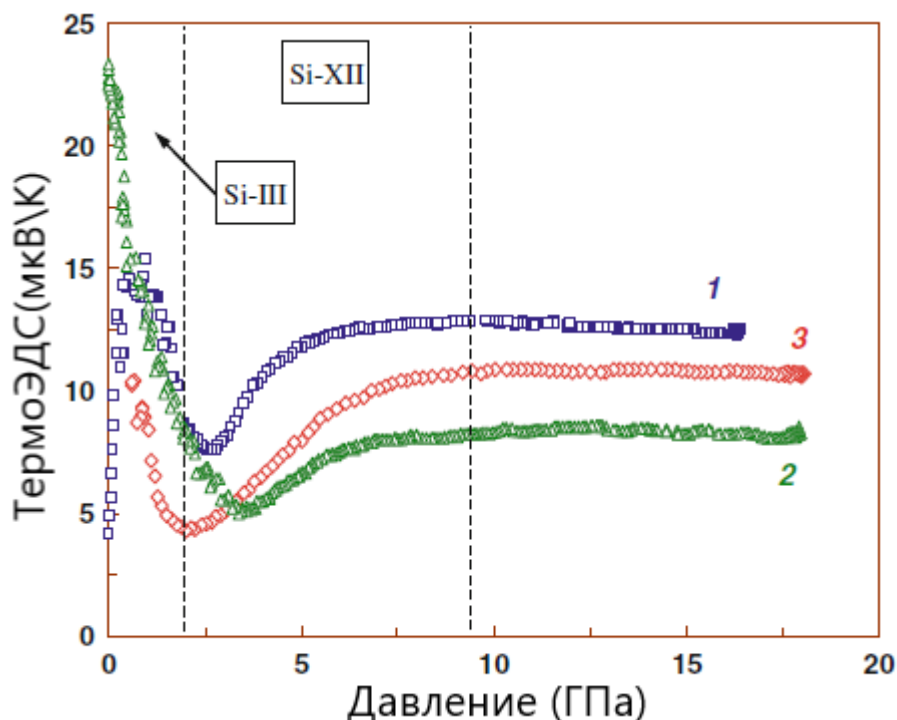


Рисунок 3.3 – Зависимость термоЭДС S от уменьшения давления для образцов 1, 2 и 3.

Учитывая возможное смешение различных фаз кремния (Si-III и Si-XII), последовательность фазовых переходов при повторном повышении давления может быть более сложной из-за возможной конкуренции между фазами [35, 87].

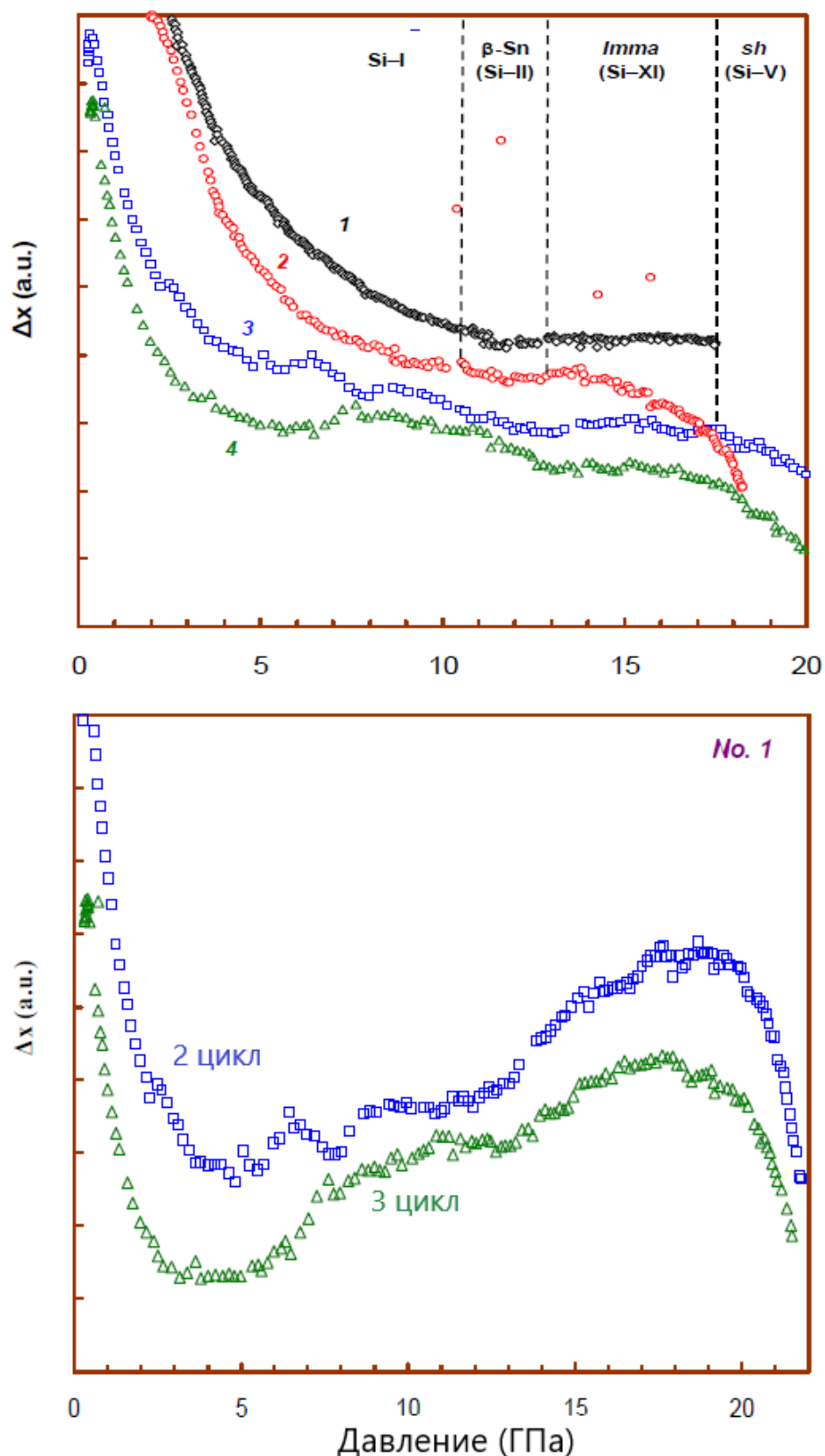


Рисунок 3.4 – Вариации толщины образца кремния от давления в относительных единицах (вверху) и те же зависимости после вычитания линейной части (внизу) для нескольких циклов увеличения давления

Термоэлектрические характеристики фаз высокого давления и метастабильных фаз Si были проанализированы с использованием уравнения для термоЭДС металла с носителями заряда s- и d-типа [169]. Диффузионная термоЭДС металлических фаз Si, носителями в которых являются s- и d-электроны, должна иметь вклад, связанный с рассеянием s-электронов на носителях d-зоны, следующим образом [169]:

$$S \approx -\frac{\pi^2 k_0^2 T}{3e} \left(\frac{3}{2E_F} - \frac{1}{N_d(E)} \frac{\partial N_d(E)}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_F} \quad (3.1)$$

где E_F - энергия Ферми, k_0 - постоянная Больцмана, e - абсолютное значение заряда электрона, T - абсолютная температура, E - энергия электрона, а N_d - плотность состояний в d-зоне.

Высокая концентрация электронов n обычно приводит к малым значениям первого члена $\sim 3/2 \times (86 \text{ мкВ/К}) \times kT/E_F \leq 1 \text{ мкВ/К}$ в приведенном выше уравнении для S для большинства простых металлов [144]. Для таких фаз, как Si-II, Si-XI и Si-V с членом $kT/E_F \approx 0.025 \text{ эВ/10 эВ}$ при комнатной температуре, оценки примерно такие же. Таким образом, второй член, описывающий рассеяние s-электронов на носителях d-зоны, влияет на величину и знак S [169]. Для почти пустой d-зоны этот член дает положительный знак S , в то время как для заполненной d-зоны, ее знак отрицательный. Это было качественно показано для ряда переходных металлов с d-зонами, заполненными более или менее наполовину [169]. Недавно этот подход был успешно применен для объяснения аналогичного поведения термоЭДС редкоземельных металлов при давлении в диапазоне до 20 ГПа [170].

Плотность d-состояний, установленная в результате расчетов электронной зонной структуры фаз высокого давления Si (рисунок 1.4), приведенных в первой главе, была использована для оценки второго члена в уравнении (3.1). Наконец, с использованием этого уравнения, вклад второго члена в S для фаз III, V и XI оказался равным $\sim 58 \pm 7 \text{ мкВ/К}$, $+1.2 \text{ мкВ/К}$ и $+4 \text{ мкВ/К}$, соответственно. Эти

значения качественно согласуются с определенными в экспериментах (рисунок 3.2) и, в частности, могут объяснить относительно большое значение S для Si-III. Основным результатом этих расчетов является положительный знак термоЭДС для всех фаз высокого давления, что согласуется с экспериментом (рисунок 3.2 и работы [12, 35, 78, 81, 84–94]). Более низкая на 2 порядка концентрация носителей заряда в полуметаллической фазе Si-III по сравнению с металлическими фазами и пониженное значение энергии Ферми (примерно соответствующее перекрытию зон) должно увеличивать первый, «кинетический» член kT/E_F в уравнении для S . В настоящей работе мы не оцениваем этот вклад. Можно заметить, что из-за почти эквивалентного вклада электронной и дырочной зон в проводимость фазы Si-III (рисунок 3.3) указанная выше добавка к термоЭДС $S_1 \approx (S_n \cdot \sigma_n + S_p \cdot \sigma_p) / (\sigma_n + \sigma_p)$, где S_n и S_p - значения S электронной и дырочной зон, а σ_n и σ_p - парциальные проводимости этих зон [144], может быть существенно сокращена.

Экспериментальные результаты значений термоЭДС для высокobarных и метастабильных фаз кремния, таких как Si-V, Si-XI и Si-III, качественно согласуются с результатами расчетов электронной зонной структуры. Положительный знак S для всех фаз кремния высокого давления, установленный в настоящих экспериментах, можно объяснить вкладом d-состояний в электронные зоны в окрестности уровня Ферми. Разница в значениях S для металлической фазы высокого давления и метастабильной фазы кремния, обнаруженная экспериментально (в работах [12, 35, 78, 84–88, 91–94] и в настоящей работе), может быть объяснена перестройкой кристаллической структуры и соответствующим изменением s-, p-, и d-электронных конфигурации. Точно так же положительные значения термоЭДС для «металлических» фаз высокого давления других соединений $A^N B^{8-N}$ [81, 171] можно объяснить вкладом d-состояний в электронные зоны в окрестности уровня Ферми. Это предположение основано на теории валентной связи [172]. В соответствии с изложенным выше подходом для построения структур с повышенным координационным числом используются различные электронные конфигурации, в том числе учитывающие участие d-

орбиталей (dsp^2 , d^2p^2 , d^2sp и т. д.) необходимых вместо sp^3 как для алмазной решетки Si-I [172]. В металлической фазе β -Sn (Si-II), скорее всего, реализуется электронная конфигурация dsp^2 (таблица 1.1) [102]. Аналогичные s-, p-, и d-конфигурации также должны быть реализованы в фазах более высокого давления, таких как Si-V и Si-XI, имеющих более высокие координационные числа (рисунок 3.5).

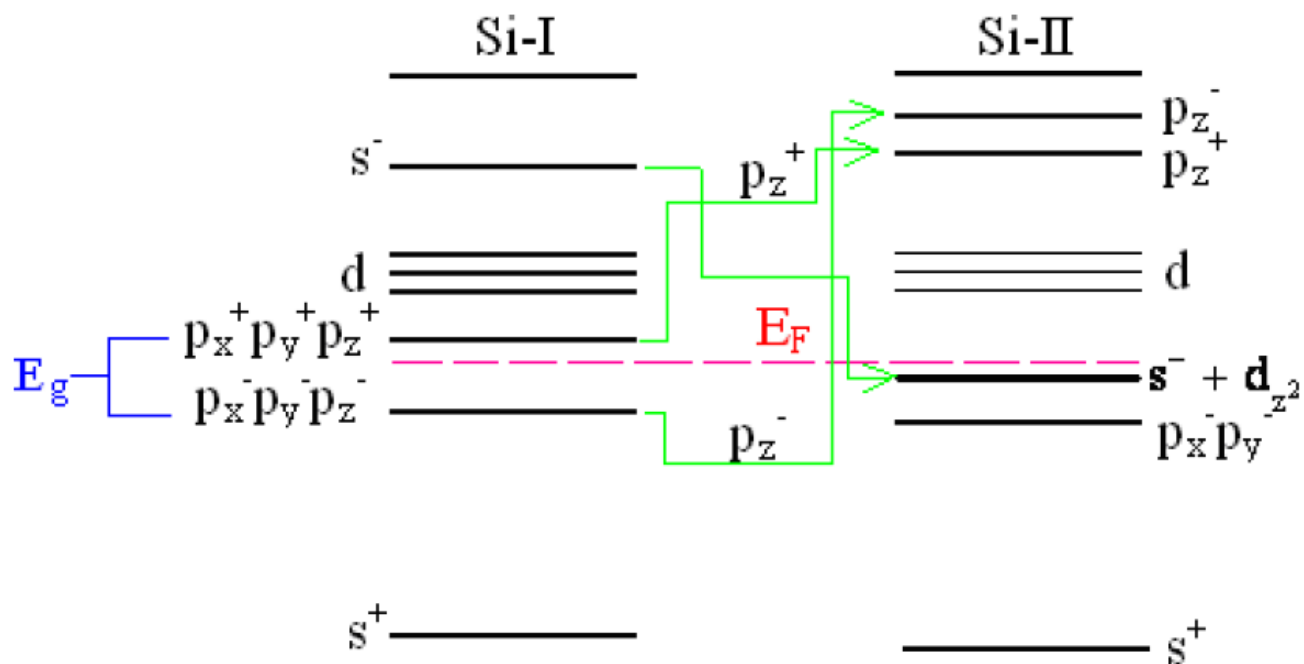


Рисунок 3.5 – Схема уровней энергии в точке Γ для фаз Si-I и Si-II. Некоторые соответствия уровней энергии между двумя фазами представлены зелеными линиями со стрелками [102].

Результаты исследования термоэлектрических свойств кремния в широком диапазоне давлений представляются интересными из-за возможных применений в таких технологиях, как термомеханические системы хранения данных на основе Si [168] и ТЭ-нанорайстввах на основе Si [95, 173, 174]. Фаза Si-III, полученная после обработки под высоким давлением, представляет особый интерес для применений в термоэлектричестве.

3.2 ТермоЭДС германия в полупроводниковой и металлической фазах

Репрезентативный набор структурных и оптических данных, полученных на монокристаллических слитках германия, представлен на рисунке 3.6. Все слитки имели структуру типа алмаза (пространственная группа № 227 – $Fd\bar{3}m$) (рисунки 3.6а-б) и показали характерный пик КРС при $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.6в). Спектры поглощения в ближней инфракрасной области демонстрируют очень резкий край полосы поглощения около 0.8 эВ (рисунок 3.6г). Стандартное выражение для краев полосы поглощения в полупроводниках с почти параболическими энергетическими зонами: $\alpha = \alpha_0 [(E - E_g)/E_g]^n + C$ (где α - коэффициент поглощения, α_0 - константа, E - энергия, C - приборный сдвиг, и $n \sim 1/2$ и ~ 2 для прямой и непрямой запрещенной зоны соответственно), позволяет оценить прямую ширину запрещенной зоны на уровне 0.8 эВ (рисунок 3.6г). Это значение полностью согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми эту щель относят к прямому электронному переходу между верхом валентной зоны и низом зоны проводимости в точке Г зоны Бриллюэна [16, 175, 176]. Однако известно, что германий имеет непрямую фундаментальную ширину запрещенной зоны $E_g = 0.67$ эВ [16, 175, 176]. Полученные спектры поглощения предполагают существование непрямой запрещенной зоны где-то между 0.6 и 0.7 эВ (рисунок 3.6г), однако этот край поглощения был скрыт очень сильными резонансными эффектами в образцах с двусторонней полировкой.

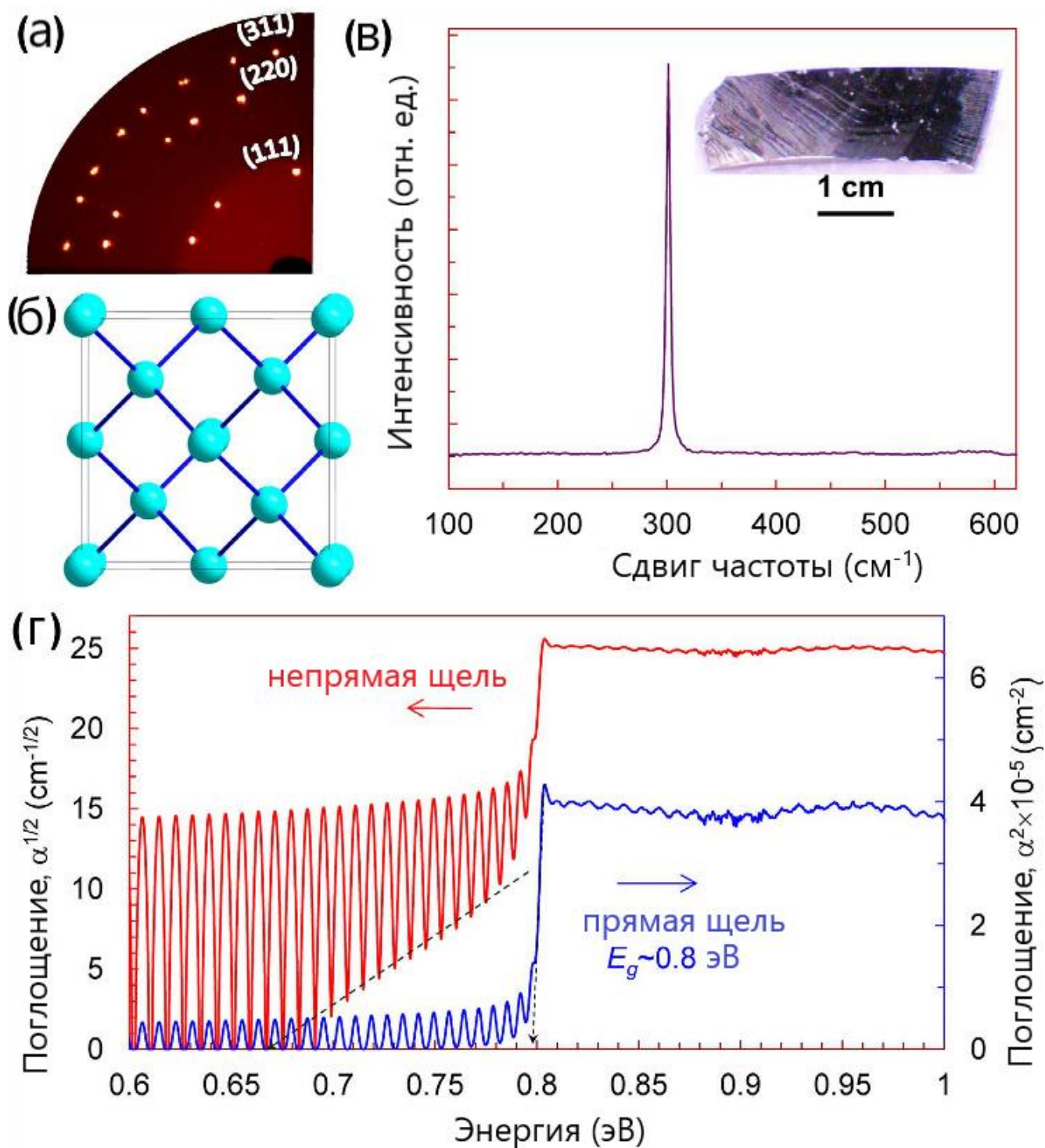


Рисунок 3.6 – Структурные и оптические свойства монокристаллических образцов германия в нормальных условиях. (а) Часть двумерной дифрактограммы одного из образцов и его индексация в кубической решетке алмаза. (б) Кубическая алмазная решетка германия (Ge-I). (в) спектр КРС и фотография одного из образцов. (г) Спектр поглощения в ближней инфракрасной области (α).

Исследования коэффициента Зеебека как функции от приложенного давления до 19 ГПа проводились на кристаллах, вырезанных из разных слитков германия (D, G, K) (рисунок 3.7). Эти кривые получены при комнатной температуре в камере с плоскими наковальнями. Этот диапазон давлений охватывает область известного фазового перехода от исходной решетки типа кубического алмаза (Ge-I) к металлической фазе с решеткой типа β -Sn (Ge-II) примерно при 10 ГПа [68, 103, 104]. Как показано в главе 1, при декомпрессии германий может превратиться в одну из своих метастабильных полиморфных модификаций вместо того, чтобы вернуться в исходную фазу типа кубического алмаза (Ge-I) [76, 77, 105, 177]. Для определения кристаллической решетки образцов после обработки высоким давлением, они были исследованы методами комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции. При приложении давления термоЭДС образцов германия демонстрировала резкие изменения своей величины и знака в области стабильности исходной фазы кубического алмаза (рисунок 3.7). Чтобы подробно изучить эти особенности, были проведены измерения на нескольких образцах в области до 7 ГПа в двух различных камерах высокого давления с плоскими и тороидальными наковальнями. Кроме того, проведены измерения термоЭДС метастабильной фазы германия при высоком давлении до 18 ГПа.

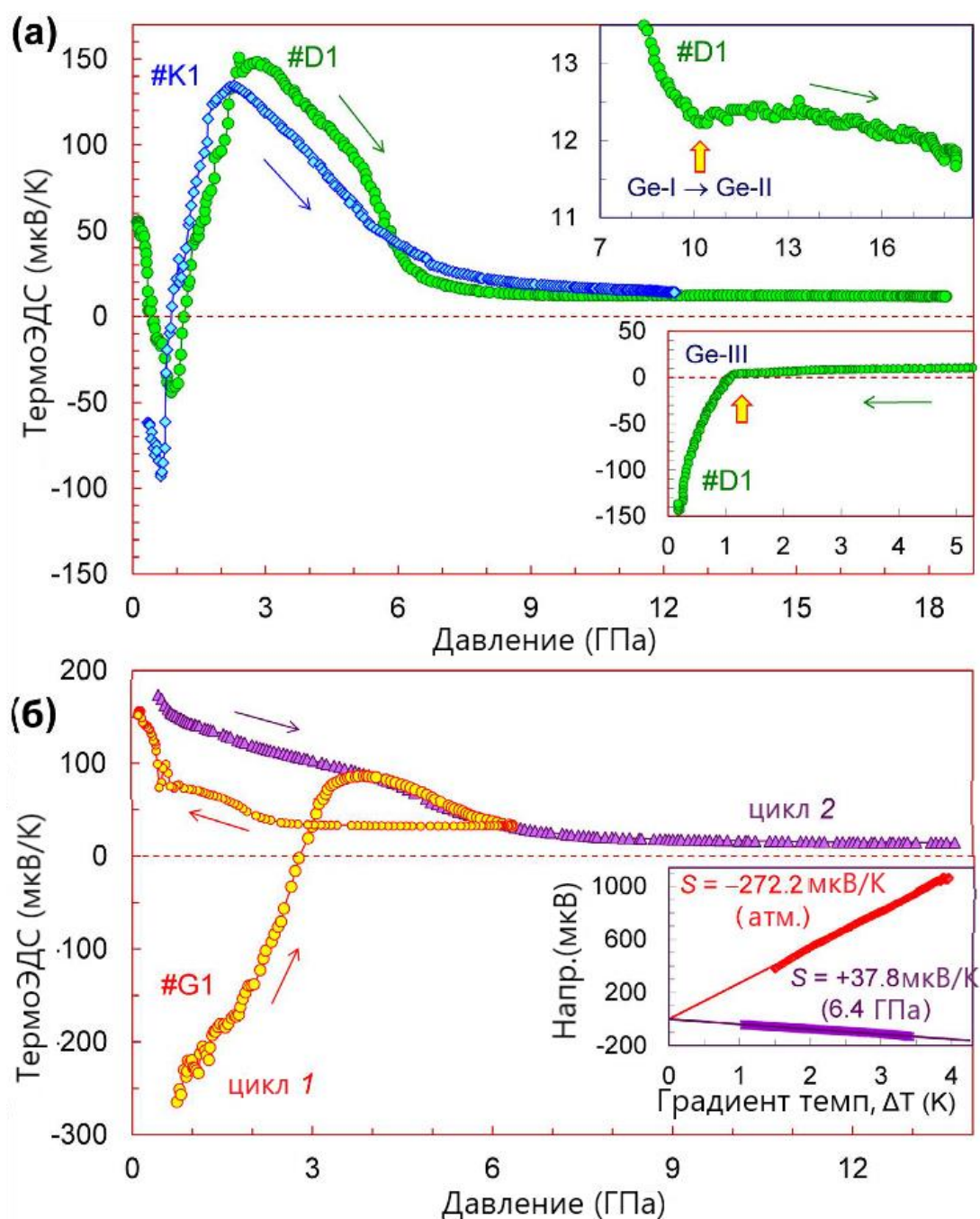


Рисунок 3.7 – Зависимость $S(P)$ для трех образцов Ge (№ К1, № D1 и № G1). Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. (а) На верхней вставке показана увеличенная часть кривой сжатия для образца № D1 с фазовым переходом в металлическую фазу, отмеченную стрелкой. На нижней вставке показана зависимость термоЭДС на стадии декомпрессии для этого образца № D1. (б) Зависимости приведены для двух последовательных циклов сжатия-декомпрессии. На вставке показаны примеры определения значений S для 1-го цикла по линейным наклонам $S = -U/\Delta T$.

При атмосферном давлении образцы от двух слитков германия *D* и *K* показали скомпенсированную электропроводность с сопоставимыми дырочным и электронным вкладами. Между тем, образцы *D* демонстрировали небольшое преобладание вклада *p*-типа в общую проводимость, а образцы *K* – преобладание *n*-типа (рисунок 3.7а). Образцы *G*, характеризовались более выраженной проводимостью *n*-типа при атмосферном давлении (рисунок 3.7б). Германий с одним доминирующим типом носителей заряда обычно имеет более высокие коэффициенты Зеебека, составляющие порядка нескольких сотен мкВ/К [178, 179]. При увеличении давления коэффициенты Зеебека образцов № *K1* и № *G1* демонстрировали инверсию знака («–» — «+» или *n* – *p*) около 1 и 3 ГПа соответственно (рисунок 3.7). В то время как образец № *D1* показал двойную инверсию знака *p*–*n*–*p* в начале цикла сжатия до 2 ГПа (рисунок 3.7а). В целом, под приложенным давлением все три образца демонстрировали одинаковые максимумы коэффициентов Зеебека при давлении около 3–4 ГПа с последующим постепенным падением значения термоЭДС (рисунок 3.7). На кривой термоЭДС образца № *D1* был обнаружен отчетливый перегиб около 10 ГПа, который можно объяснить переходом в металлическую фазу β -Sn (верхняя вставка на рисунке 3.7а). ТермоЭДС кремния при фазовом переходе полупроводник-металл при аналогичном давлении 10 ГПа проявляла ту же особенность как показано в предыдущем параграфе. В металлической фазе β -Sn коэффициент Зеебека германия немного варьировался около значения $S \approx + 12$ мкВ/К при изменении давления (рисунок 3.7а). При уменьшении давления термоЭДС в образце № *D1* изменила свой знак при давлении примерно 1 ГПа и далее устремилась к высоким отрицательным значениям, что свидетельствует о переходе в полупроводниковую фазу (нижняя вставка на рисунке 3.7а). Напротив, коэффициент Зеебека образца № *G1*, при уменьшении давления от 6 ГПа, то есть из точки ниже фазового перехода, сохранил положительные значения и приобрел значение $S \sim + 150$ мкВ/К после того, как давление было снято с образца (рисунок 3.7б). В цикле повторного приложения давления образец № *G1* уже вел себя как материал *p*-типа (рисунок 3.7б).

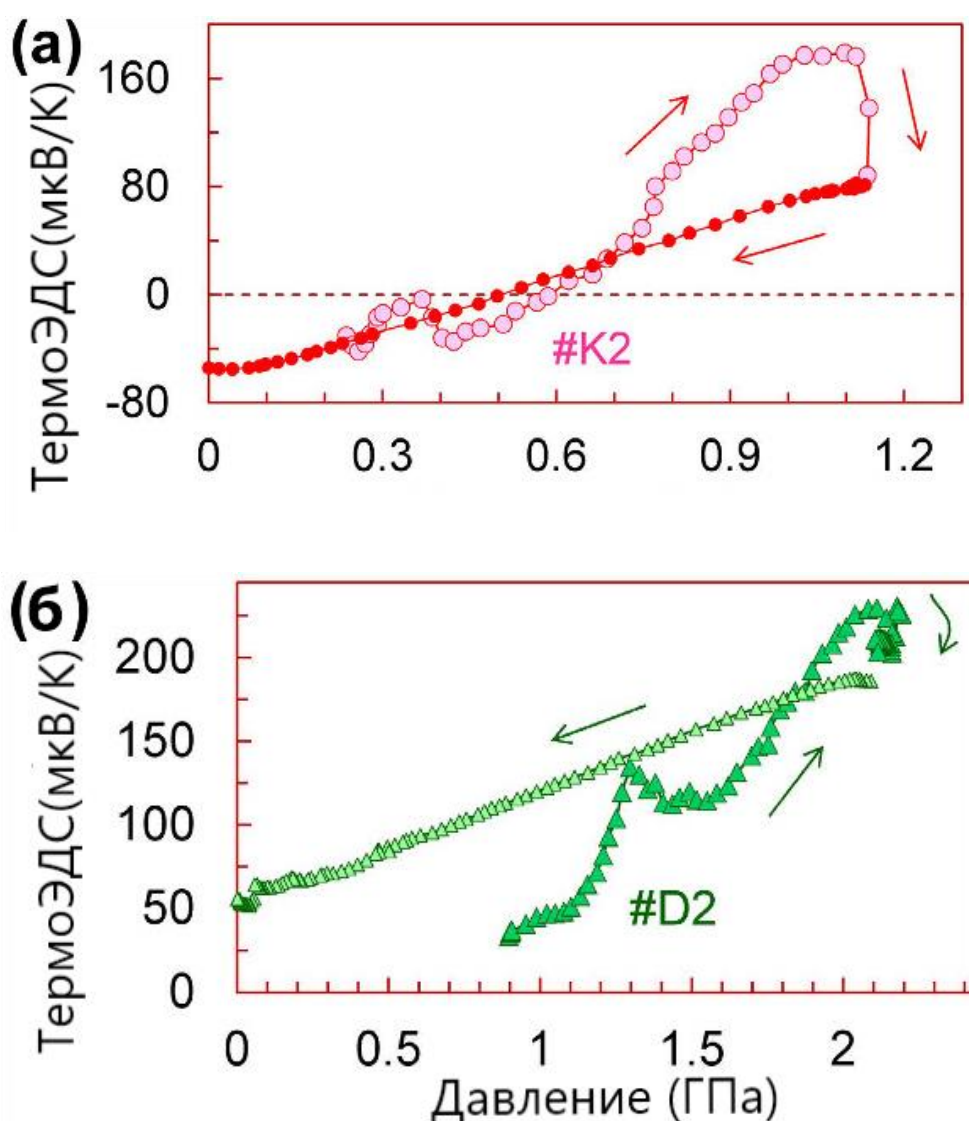


Рисунок 3.8 – Зависимость термоЭДС от давления исходных образцов германия (а) № K2 и (б) № D2. Эти кривые получены при комнатной температуре в камере с плоскими наковальнями. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. (а) и (б) показывают, что изменения термоЭДС обратимы, если приложенное давление меньше 1–2 ГПа.

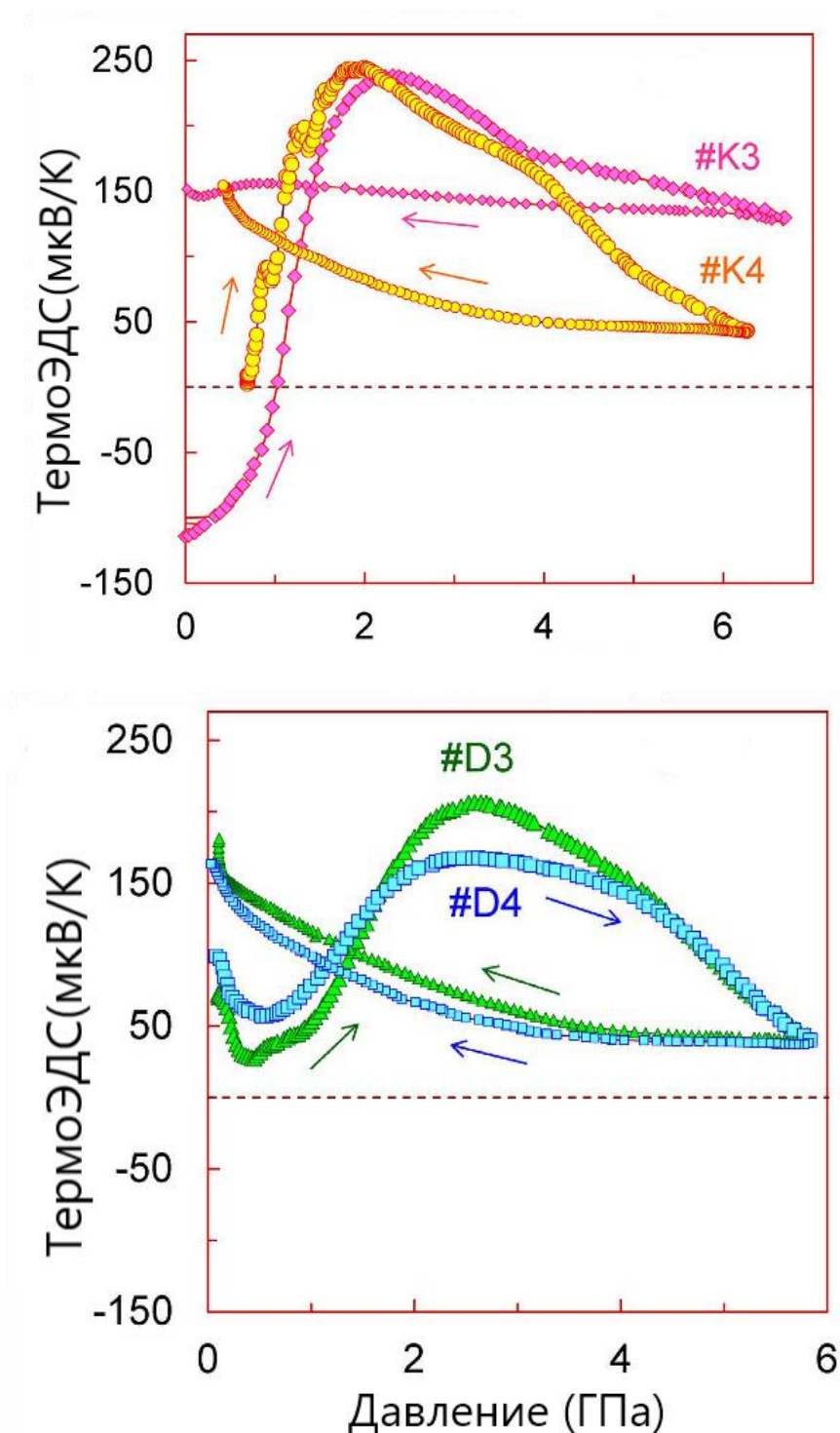


Рисунок 3.9 – Зависимость термоЭДС от давления исходных образцов германия (а) № КЗ-4 и (б) № DЗ-4. Эти кривые получены при комнатной температуре в камере с плоскими наковальнями. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. (а) и (б) показывают необратимые изменения термоЭДС для более высоких приложенных давлений до 6–7 ГПа. После снятия давления эффект Зеебека изменился до значений $+(150\text{--}200)$ мкВ/К.

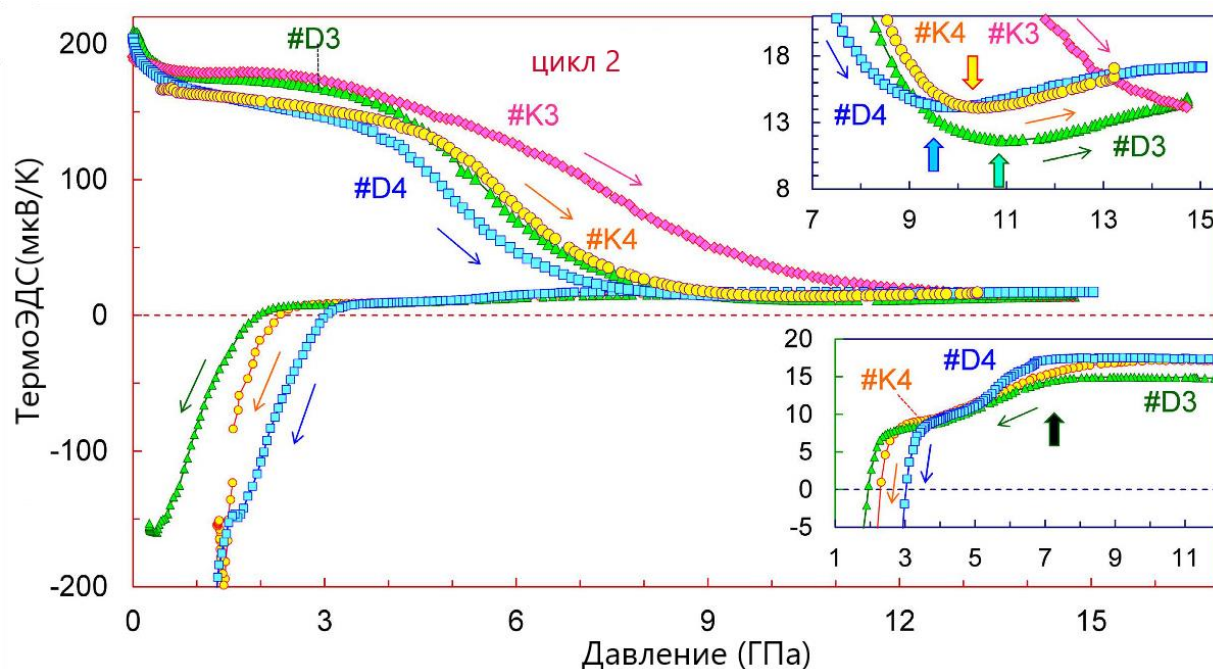


Рисунок 3.10 – Зависимость термоЭДС от давления исходных образцов германия № K3-4 и № D3-4 на втором цикле изменения давления, который проходил через точку фазового перехода в металлическую фазу β -Sn-типа (указано на верхней вставке стрелками). На нижней вставке показаны кривые декомпрессии в увеличенном масштабе, которые имеют отчетливые особенности при 2–3 и 6–7 ГПа. Эти кривые получены при комнатной температуре в камере с плоскими наковальнями. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления.

Для детального изучения обнаруженной инверсии термоЭДС, вызванной воздействием давления, были проведены исследования зависимости термоЭДС от давления еще для нескольких образцов германия (рисунки 3.8-3.10). По результатам таких исследований можно сделать выводы и заключения следующим образом:

- 1) Изменение величины термоЭДС приложенным давления до 1 ГПа по всей видимости обратимо (рисунок 3.8а). Это видно, например, в образце № K2, в котором наблюдалась инверсия n – p около 0.55 ГПа при сжатии до 1.1 ГПа, а затем при снятии давления (рисунок 3.8а). Образец № D2, при декомпрессии от 2.1 ГПа, показал определенный положительный сдвиг в значении термоЭДС после снятия

давления (рисунок 3.8б). В другом образце, после снятия более высокого давления в 3 ГПа, этот положительный сдвиг стал более значительным, и коэффициент Зеебека поднялся до величины $S \sim + 100$ мкВ/К.

2) Обработка более высокими давлениями в диапазоне от 4 до 9 ГПа, то есть выше плоского экстремума на кривых термоЭДС, всегда приводит к необратимому переходу к проводимости *p*-типа (рисунки 3.7б и 3.9а, б). После снятия давления коэффициент Зеебека достигает значений $S \sim + (150-200)$ мкВ/К.

3) Обработка высоким давлением выше точки фазового перехода полупроводник-металл (10 ГПа) приводит к образованию метастабильной фазы *st12* (Ge-III), которая характеризуется преобладанием проводимости *n*-типа и коэффициентом Зеебека равным $S \sim - (150-250)$ мкВ/К (рисунок 3.10, нижняя вставка на рисунке 3.7а).

Хотя мы обнаружили очень хорошую согласованность данных по термоЭДС, полученных для различных образцов германия, характер экстремумов около 2–4 ГПа заметно варьировался от образца к образцу (рисунки 3.7-3.10). Кривая термоЭДС для образца № К3 выше 4 ГПа показала значительное отклонение от кривой для образца № К4 (рисунок 3.9а), тем самым указывая на то, что появление градиентов давления приводит к размытию экстремума термоЭДС. Появление этих градиентов давления связано с сильным смещением образца из центральной области контейнера из известняка (рисунок 2.4) в сторону одного из ее краев.

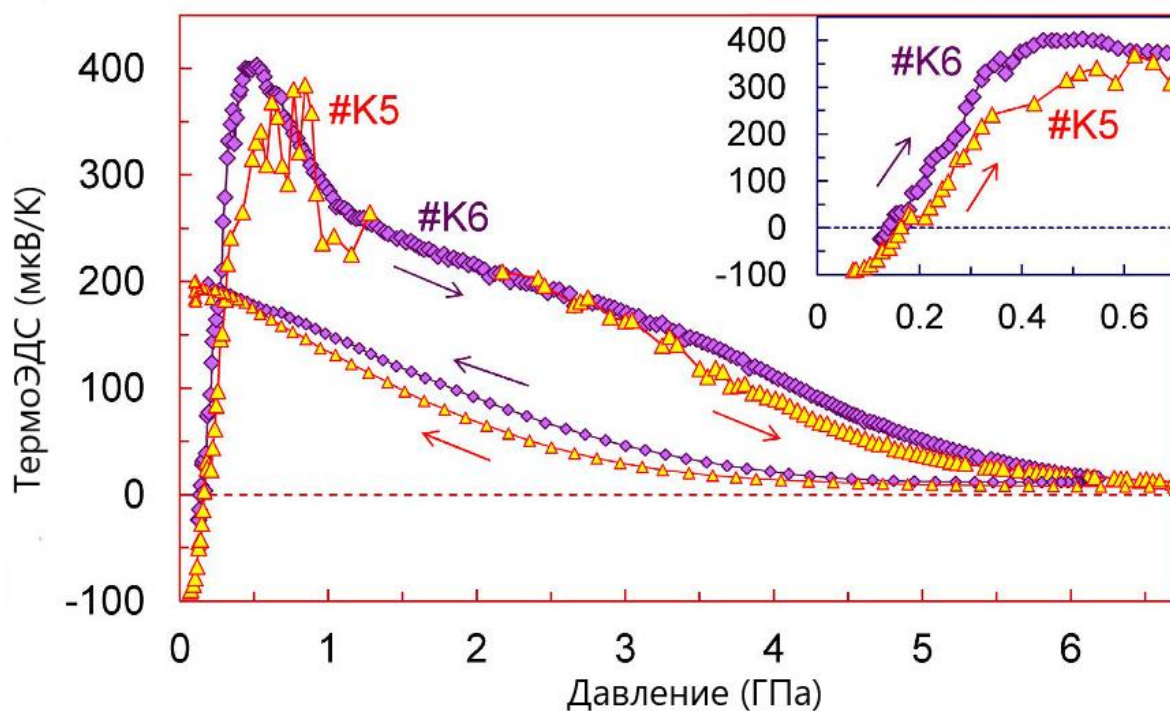


Рисунок 3.11 – Зависимость термоЭДС от давления для исходных образцов германия №K5-№K6. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. Шум в термоэлектрическом сигнале от образца № K5 около 1–2 ГПа, вероятно, был связан с проблемами с электрическими контактами. На вставке показаны части этих кривых в диапазоне до 0.7 ГПа в увеличенном масштабе.

Для сравнения были измерены коэффициенты Зеебека еще двух образцов № K5 и № K5 под давлением до 6–7 ГПа в камере высокого давления с вогнутыми наковальнями, которые обеспечивали более однородное квазигидростатическое давление (рисунок 2.3б). Зависимости термоЭДС от давления, измеренные в этой камере, также имели инверсию знака $n - p$ с последующим ярко выраженным экстремумом (рисунок 3.11). Но по сравнению с данными, полученными в камере с плоскими наковальнями на образцах, вырезанных из того же слитка K (№ K1, № K3, № K4) (рисунки 3.7а и 3.9а), эти особенности в поведении термоЭДС, по-видимому, смещены в сторону более низких давлений (рисунок 3.11). Таким образом, коэффициент Зеебека германия, измеренный в камере с вогнутыми наковальнями, продемонстрировал аномально высокую производную по давлению

порядка 1000 мкВ/ГПа в диапазоне от нормального давления до 0.5 ГПа (вставка на рисунке 3.11). После снятия давления германий с исходным n -типом проводимости также приобрел p -тип и имел коэффициент Зеебека $S \sim +200$ мкВ/К (рисунок 3.11). Сравнивая данные, полученные в двух разных камерах высокого давления, мы можем сделать вывод, что наличие незначительных негидростатических напряжений может частично подавить и размыть экстремум в зависимости термоЭДС от давления (рисунки 3.7 и 3.8).

Коэффициент Зеебека (S) собственного немагнитного полупроводника линейно зависит как от его ширины запрещенной зоны (E_g), так и от отношения дырочного (σ_p) и электронного вкладов (σ_n) в электрическую проводимость, и в простом двухзонном случае определяется следующим соотношением [144]:

$$s = -\frac{k}{|e|} \left(\frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \cdot \frac{E_g}{2kT} + \left(r_n + \frac{5}{2} \right) \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} - \left(r_p + \frac{5}{2} \right) \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \right) \quad (3.2)$$

где, k - постоянная Больцмана, e - заряд электрона ($k/|e| \approx 86.4$ мкВ/К), T - температура, $r_n(r_p)$ и $m_n^*(m_p^*)$ - параметры рассеяния и эффективные массы плотности состояний электронов (дырок) соответственно. Исследуемые нами образцы германия являются собственными полупроводниками, поэтому их поведение может быть проанализировано в рамках данной модели. Ранее было исследовано, что ширина как не прямой, так и прямой запрещенной зоны в фазе германия со структурой кубического алмаза увеличивается с ростом давления с коэффициентами около 4 мэВ/ГПа для не прямой щели, [16] и 120 мэВ/ГПа для прямой щели [16, 176]. Как видно из уравнения (3.2) эти умеренные вариации ширины запрещенной зоны не могут объяснить аномальное поведение термоЭДС под давлением (рисунки 3.7-3.11). Следовательно, эти инверсии термоЭДС могут быть объяснены только вариациями отношений σ_p/σ_n и m_p/m_n (уравнение 3.2). Для образцов германия с проводимостью n -типа (т.е. $\sigma_p = 0$) и с типичными значениями параметра рассеяния $r_n - 1/2$ и $E_g = 0.67$ эВ, [16, 176] коэффициент Зеебека должен быть больше, чем - 1 мВ/К. В образце № G1 (рисунки 3.7б) значение термоЭДС при нормальном давлении равнялось лишь $S \sim -270$ мкВ/К, что позволяет

предположить, что отношение σ_p/σ_n составляет 0.63 (уравнение (3.2)). Электропроводность двух других образцов из слитков D и K , у которых коэффициенты Зеебека составляли примерно ± 50 мкВ/К при атмосферном давлении (рисунок 3.7а), по-видимому, была скомпенсирована ($\sigma_p \approx \sigma_n$).

Таким образом, переход под давлением к p -типу проводимости в германии (рисунки 3.7-3.11) должен быть связан с увеличением частичного вклада от дырок (уравнение 3.2). Этот вклад дырок в проводимость определяется соотношением $\sigma_p = \mu_p p$, где p - «эффективная» концентрация дырок, а μ_p - их «эффективное» значение подвижности [144]. Поскольку фундаментальная запрещенная зона германия лишь незначительно расширяется с ростом давления [16], концентрация носителей заряда, которая в собственных полупроводниках связана с собственными точечными дефектами в кристаллической решетке, неизбежными примесями и термически активированными носителями, не должна увеличиваться с давлением. Следовательно, высокие положительные значения коэффициента Зеебека вблизи 1–4 ГПа (рисунки 3.7-3.11), указывающие на то, что p -тип проводимости становится преобладающим, могут быть связаны с увеличением подвижности дырок.

Как известно, верх валентной зоны германия в точке Γ зоны Бриллюэна состоит из двух перекрывающихся зон, так называемых «легких» и «тяжелых» дырок, с типичными эффективными массами около $0.043m_0$ и $0.33m_0$, соответственно [180–182]. В ряде работ заявлялось об экспериментальном наблюдении четких переходов в электронной зонной структуре германия под давлением 2–3 ГПа [16, 183–185]. Например, было обнаружено, что электрическая проводимость n -Ge умеренно снижается с давлением до 2 ГПа [16] или 3 ГПа [183], что согласуется с незначительным расширением его ширины запрещенной зоны [16], но выше этой точки давления электропроводность начинает увеличиваться с ростом давления [16, 183]. В другой работе были обнаружены перегибы при 1.8 ГПа на кривых зависимостей фононных энергий германия от давления, которые были ассоциированы с реконструкцией зонной структуры [184]. В последней

статье предполагалось, что при приложении давления дно Δ -долины зоны проводимости германия смещается ниже дна долин Γ и L , и, следовательно, его основная непрямая запрещенная зона становится связанной с переходом между дном этой Δ долины и вершины валентной зоны в точке Γ зоны Бриллюэна [184]. Резкие изменения в электронных транспортных свойствах германия, обнаруженные в области 3 ГПа в еще одной работе, также были связаны с междолинным переходом [185]. Между тем, следует также отметить, что некоторые другие исследования электронных транспортных свойств германия не обнаружили каких-либо заметных особенностей при указанных давлениях [16]. Еще в одной работе, рассматривающей аномальное поведение германия в кубической алмазной фазе, была предложена возможность переноса дырочных носителей из зоны «тяжелых» дырок в «легкую» вызванная давлением [186, 187]. Значения подвижности носителей зоны «легких» дырок должны быть существенно выше, чем подвижности носителей зоны «тяжелых» дырок, и, следовательно, при таком переносе вклад дырок в электропроводность должен быть значительно увеличен. В соответствии с этой гипотезой, два недавних исследования деформации сжатия германия, легированным оловом [188], и напряженных пленок чистого германия [189] четко подтвердили предложенное выше расщепление зон «тяжелых» и «легких» дырок.

Резкая инверсия n – p , вызванная давлением, и высокие положительные значения коэффициента Зеебека, которые мы наблюдали при давлениях 1–5 ГПа (рисунки 3.7-3.11), указывали на резкое усиление дырочного вклада в проводимость (уравнение 3.2). Эту особенность можно хорошо объяснить рассмотренным выше расщеплением двух подзон дырок под действием приложенного давления и последующим переносом носителей из зоны «тяжелых» в зону «легких» дырок. Эта модель также может объяснить аномально высокое значение производной коэффициента Зеебека от давления, которое мы наблюдали (вставка на рисунке 3.11), а также ключевую роль незначительных негидростатических напряжений, что было видно из сравнения данных,

полученных в двух разных камерах (рисунки 3.7а, 3.9а, б и 3.11). Можно предположить, что эта тонкая реконструкция зонной структуры в германии должна ограничиваться количеством доступных свободных дырочных носителей. Таким образом, ярко выраженные n – p -инверсии, обнаруженные нами в данной работе (рисунки 3.7-3.11), могут быть хорошо видны в образцах с собственной полупроводниковой проводимостью. В то время как в сильно легированных образцах n -типа такая инверсия знака n - p под давлением вряд ли будет наблюдаема, хотя некоторые аномалии в свойствах, возникающие в результате расщепления дырочных подзон, все же могут иметь место.

Необратимый сдвиг к p -типу проводимости, наблюдаемый в образцах, после приложения высоких давлений ниже точки фазового перехода $\text{Ge-I} \rightarrow \text{Ge-II}$, т.е. в фазе кубического алмаза (рисунки 3.7, 3.9а, б и 3.11), скорее всего, связан с сохранением остаточных деформаций, которые могут сохранять расщепление зон «легких» и «тяжелых» дырок после снятия давления. Но следует также отметить, что приложение высокого давления может вызвать ряд «повреждений» кристаллической решетки, и, следовательно, собственная дефектная структура кристаллов может модифицироваться под давлением. Более ранние исследования воздействия бомбардировки германия быстрыми нейтронами показали, что точечные повреждения в его кристаллической решетке приводят к p -типу проводимости [190, 191]. Эти результаты согласуются с нашими выводами (рисунки 3.7-3.11). Теоретические исследования потенциальных точечных дефектов, которые могут образовываться при внешнем механическом воздействии на кристаллическую решетку германия, выявили два энергетически выгодных междоузельных дефекта, таких как: 1) электрически нейтральная конфигурация «расщепленная междоузельная структура» и 2) конфигурация «открытая корзинка», которая имеет донорный тип [192, 193]. Таким образом, нельзя сделать однозначный вывод о том, какие виды дефектов потенциально могут способствовать усилению проводимости p -типа, но их вклад не может быть значительным.

Выше 10 ГПа в металлической фазе германия β -Sn-типа коэффициент Зеебека в разных образцах варьировался от $S \sim +5$ до $+17$ мкВ/К (вставки на рисунке 3.7а, 3.10). Наименьшие значения были получены в образцах, претерпевающих переход в металлическую фазу Ge-II из метастабильной Ge-III, с одновременной инверсией знака $n - p$ в коэффициенте Зеебека. Но при фазовом переходе из исходной фазы Ge-I кубического алмаза с проводимостью p -типа значения термоЭДС металлической фазы Ge-II были существенно выше $S \sim + (11 - 17)$ мкВ/К (вставка на рисунке 3.10). Это различие можно объяснить тем, что при структурном переходе в металлическую фазу β -Sn-типа образцы проходили через область сосуществования фаз, и, следовательно, выше 10 ГПа вклады Ge-I или фазы Ge-III n -типа все еще были значительными. Между тем, все образцы продемонстрировали одинаковые восходящие тенденции на кривых давления термоЭДС в металлической β -Sn фазе (вставки на рисунке 3.10). Такое поведение должно быть связано с постепенным восстановлением зонной структуры. Для «простых» металлов со слабо изменяемой зонной структурой ожидается, что объемное сжатие приведет к умеренному снижению абсолютного значения термоЭДС из-за пропорционального увеличения «эффективной» концентрации свободных носителей заряда [169]. Однако даже элементарные металлы отклоняются от этой тенденции [170], тем самым указывая на то, что модификации зонной структуры вносят основной вклад в зависимости их коэффициентов Зеебека от давления. Возвращаясь к данным по термоЭДС металлической фазы германия β -Sn-типа, можно сделать следующие выводы: 1) фазовый переход Ge-I $\rightarrow$ Ge-II лучше всего проявлялся в образце № D1 при 10 ГПа (рисунок 3.7а), 2) значение термоЭДС чистой фазы β -Sn составляет около $S \approx +12$ мкВ/К, 3) после завершения фазового перехода поведение термоЭДС фазы β -Sn-типа соответствует приведенным выше предположениям для «простых» металлов (вставка на рисунке 3.7а) [169].

3.3 Метастабильные фазы германия

Для определения кристаллической структуры образцов, после приложения высокого давления, они были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и дифракции рентгеновских лучей. На рисунке 3.12 показаны эти данные на примере образца № D1, который превратился в слегка текстурированный поликристалл. Спектры комбинационного рассеяния света, снятые в различных точках на его поверхности, показали пики при 88, 99, 149, 185, 191, 212, 228, 244, 273 и 300 см^{-1} (рисунок 3.12а). Интенсивность этих пиков КРС сильно варьировалась от точки к точке (рисунок 3.12а), что указывает на высокую чувствительность спектров к ориентации кристаллических зерен. Эти спектры комбинационного рассеяния хорошо согласуются со спектрами, наблюдавшимися в предыдущих работах на метастабильной фазе германия, полученной либо в камерах с алмазными наковальнями [77], либо с помощью наноиндентирования поверхности [194, 195]. В литературе эти спектры приписывались простой тетрагональной решетке с 12 атомами в элементарной ячейке *st12* (Ge-III) [77, 194, 195]. В то же время в других статьях сообщалось о других спектрах комбинационного рассеяния, например о сильном пике около 200 см^{-1} , и они адресовались другой метастабильной фазе с объемно-центрированной кубической решеткой с 8 атомами в элементарной ячейке (*bc8*, Ge-IV) [76, 196–198]. Более ранние исследования показали, что образование метастабильных фаз в германии контролируется как скоростью уменьшения давления [199], так и характером сжатия [105]. Уточнение дифрактограммы рентгеновских лучей по методу Ритвельду, полученной на образце № D1 после приложения высокого давления, подтвердило тетрагональную структуру $P4_32_12$ Ge-III (рисунки 3.12г, д). Параметры элементарной ячейки и координаты атомов были определены следующими: $a = 5,927(2) \text{ \AA}$, $c = 6,969(6) \text{ \AA}$, $V = 244,8(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, Ge1 [0,093(3), 0,093(3), 0] и Ge2 [0,170(8), 0,363(6), 0,255(6)]. Эти параметры аналогичны тем, о которых сообщалось ранее для этой фазы [200].

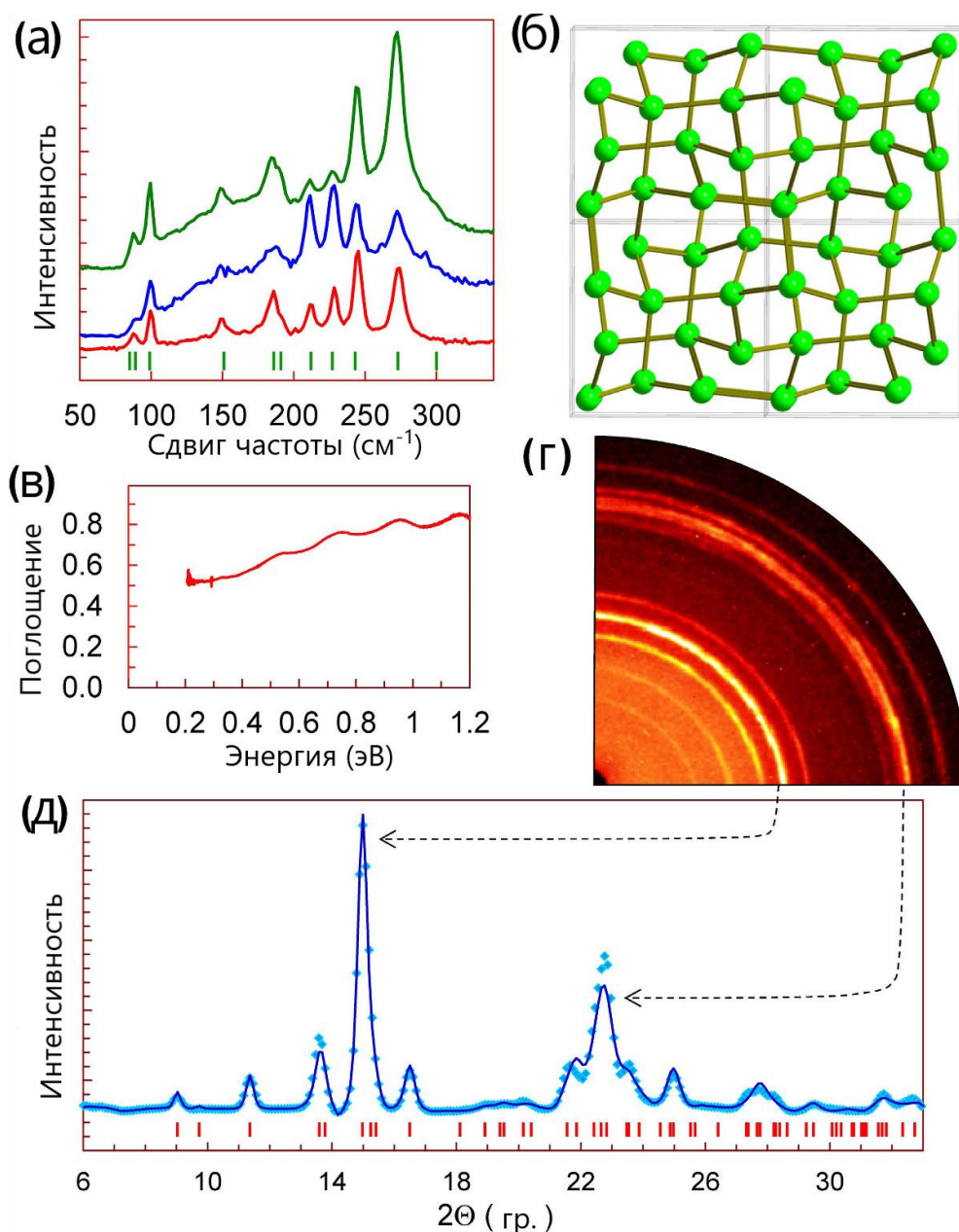


Рисунок. 3.12 – Структурные и оптические свойства фазы *st12* германия, при нормальном давлении (образец № *D1* после снятия давления). (а) Спектры КРС, полученные в различных точках образца. Черточками указано положение пиков для Ge-III, взятое из лит. [77]. (б) Кристаллическая структура Ge-III спроецирована вниз в *c*-направлении. (в) Спектр поглощения образца со структурой *st12*. (г) Часть двумерной дифрактограммы. (д) Уточнение по методу Ритвельду картины дифракции рентгеновских лучей после вычитания фонового сигнала. Точки - экспериментальные данные, сплошная линия - расчетный профиль, штрихи - ожидаемые положения отражения для структуры *st12*. Остаточный параметр этого уточнения составил около $R_p = 13.6\%$.

Примечательно, что, кроме этой тетрагональной фазы Ge-III, в образце № D1 не было никаких следов каких-либо других фаз. Два других образца, № G1 и № K1, после обработки высоким давлением представляли собой смесь как исходной, так и тетрагональной фазы *st12*. Эти факты показывают, что для приготовления чистой фазы *st12* необходимо приложить высокое давление значительно выше точки фазового перехода 10 ГПа.

Кривая термоЭДС для образца № D1 показала, что при снижении давления ниже 1 ГПа он превратился в полупроводник с преобладающей проводимостью *n*-типа (нижняя вставка на рисунке 3.7а). Более ранние расчеты зонной структуры предсказывают, что фаза *st12* германия должна быть прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.7$ эВ [201]. Основная часть образца № D1, кристаллизующегося в этой структуре *st12* (Ge-III), представляла собой тонкую дискообразную пленку толщиной ~ 15 мкм и диаметром ~ 150 мкм, и, следовательно, можно было продолжить исследование его электронной зонной структуры с помощью спектроскопии поглощения в ближней инфракрасной области (рисунок 3.12в). Однако эти спектры не выявили краев полосы поглощения. Но здесь следует отметить, что многочисленные дефекты и высокие концентрации свободных носителей, связанные с этими дефектами, часто затрудняют прямое наблюдение краев полосы поглощения в поликристаллических полупроводниках. Для получения метастабильной фазы германия в большем количестве для более детальных исследований, был проведен синтез в условиях высоких температур и высоких давлений до 20 ГПа на прессах большого объема. Объемные образцы, полученные в результате такого синтеза, были многофазными и казались более подходящими для исследований разнообразия полиморфных модификаций германия, нежели конкретно метастабильной фазы.

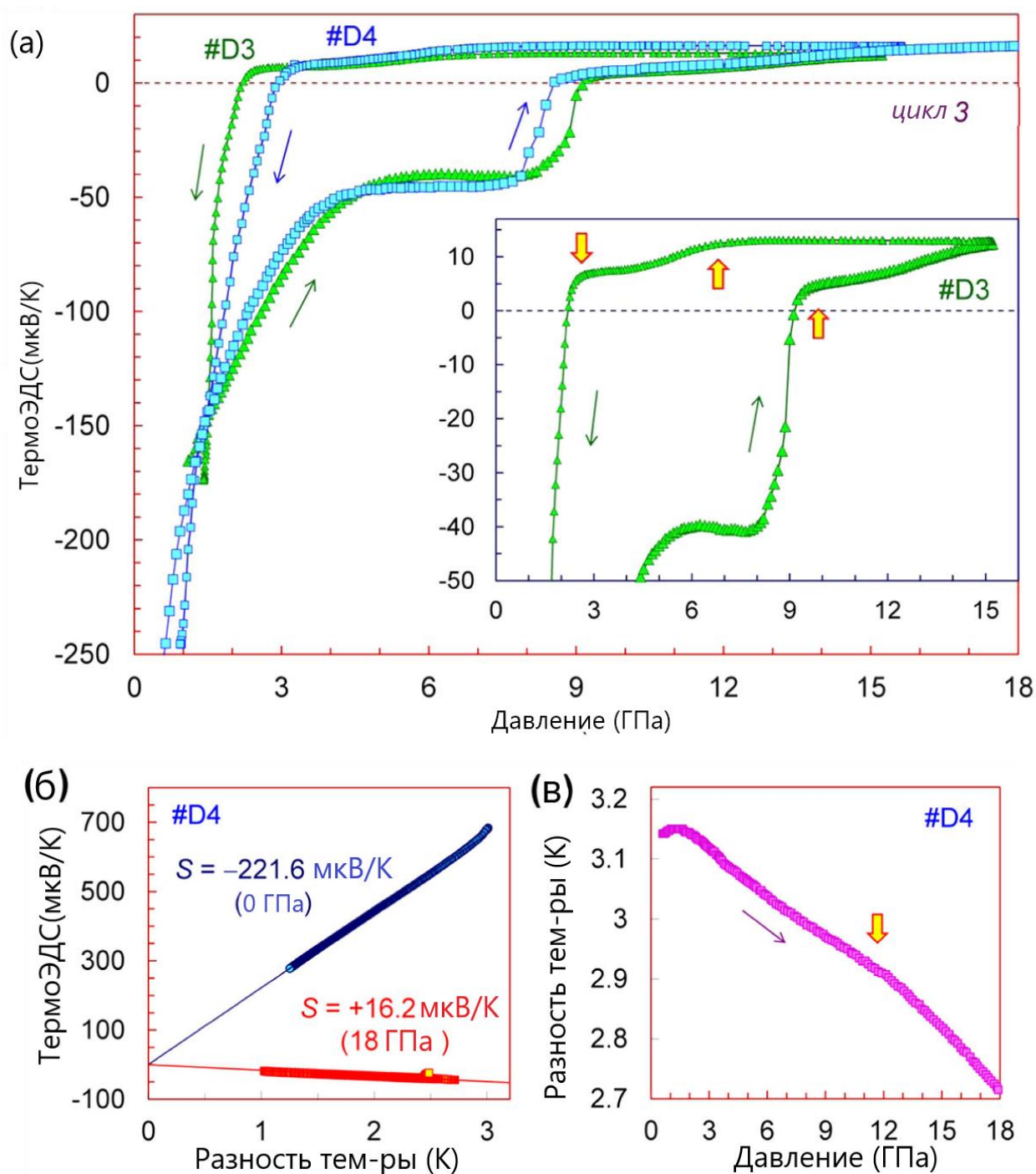


Рисунок 3.13 – (а) Зависимость $S(P)$ фазы германия *st12* для 3-го цикла сжатия (образцы № *D3* и № *D4*). Эти кривые получены при комнатной температуре в камере с плоскими наковальнями. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. На вставке - часть кривых в увеличенном масштабе с изгибами, указанными стрелками. (б) Примеры определения коэффициента Зеебека для образца № *D4*. (в) Изменение давления при перепаде температур ΔT по толщине образца (образец *D4*). Стрелкой отмечен переход в металлическую фазу $\beta\text{-Sn}$.

Таким образом, после снятия давления на втором цикле испытаний получалась метастабильная фаза *st12* в образцах № *D3*, № *D4* и № *K3* (рисунок 3.12), а далее проводились циклы повторного сжатия для этой фазы Ge-III (рисунок 3.13а). Эти зависимости для фазы Ge-III демонстрировали довольно впечатляющие особенности и примерно при 10 ГПа указывали на переход в металлическую фазу (рисунок 3.13а). Этот сценарий был похож на фазовый переход полупроводник-металл в исходной фазе типа кубического алмаза (верхние вставки на рисунке 3.7а и 3.10). Интересно отметить, что на некоторых зависимостях разности температур вдоль толщины образца (ΔT) от давления можно было увидеть ярко выраженные изгибы при давлении около 10 ГПа (рисунок 3.13в). Поскольку значение ΔT зависит от толщины образца (h) и его теплопроводности (λ) как: $\Delta T \sim h/\lambda$, этот изгиб на кривых ΔT может быть связан с повышением теплопроводности в металлической фазе β -Sn-типа.

Кривые термоЭДС для метастабильной фазы *st12* (Ge-III), по-видимому, указывают на существование промежуточной электронной (или структурной) фазы, которая наблюдалась в диапазоне между 4 и 8 ГПа при повышении давления и в диапазоне между 7 и 2 ГПа на стадии уменьшения давления (рисунок 3.13а). Как показано в параграфе 2, в случае кремния обратный переход от металлической фазы β -Sn к полуметаллической ромбоэдрической фазе *r8* (Si-XII) [69, 77, 107, 202] хорошо обнаруживался по зависимостям термоЭДС от давления, а именно по постепенному снижению ее значений около 7–9 ГПа на стадии уменьшения давления [78]. Особенность, обнаруженная в германии при давлении около 7 ГПа при снижении давления (вставки на рисунках 3.13а и 3.10), выглядела очень похожей на таковую в кремнии [78], хотя в германии ромбоэдрическая фаза *r8* еще не наблюдалась. При сбросе давления около 2 ГПа кремний превращается в полуметаллическую фазу *bc8* (Si-III) с электропроводностью *p*-типа [75]. При этом переходе положительный коэффициент Зеебека кремния резко возрастает до величины $S \sim + (15\text{--}20)$ мкВ/К [78]. Напротив, термоЭДС германия ниже ~ 2 ГПа резко изменила знак и приобрела большие отрицательные значения (рисунок

3.13а). Было проверено с помощью спектроскопии КРС, что эти образцы № *D3* и № *D4* после снятия давления кристаллизовались в фазе *st12* (Ge-III). В литературе есть данные, что фазовый переход $\beta\text{-Sn} \rightarrow st12$ в германии при декомпрессии начинается уже при давлении 7–9 ГПа [77, 105]. Эти значения давления соответствуют обсуждавшемуся выше небольшому снижению величины термоЭДС, которое наблюдалось в германии при значениях ниже 7 ГПа, но не соответствуют скачку термоЭДС ниже 2 ГПа (вставка на рисунке 3.13а). Таким образом, кристаллическая структура промежуточной фазы, обнаруженная в германии при повышении давлений от 4 до 8 ГПа и при снижении давления от 7 до 2 ГПа (рисунок 3.13а), в настоящее время не может быть выяснена. Потенциально это может быть та же тетрагональная фаза *st12*, но с сильно измененной электронной зонной структурой и уменьшенной или даже закрытой запрещенной зоной. Установленная проводимость *n*-типа в метастабильной фазе *st12* (Ge-III) (рисунки 3.7а, 3.10, 3.13а) свидетельствует о том, что собственные дефекты в ее кристаллической структуре имеют преимущественно электронный тип.

Обнаруженные в рамках данной работы высокие значения коэффициента Зеебека метастабильной фазы Ge-III (рисунки 3.13а, б) позволяют предположить, что эта фаза может быть узкозонным полупроводником с определенным потенциалом для термоэлектричества. Здесь следует отметить, что материалы с высоким содержанием Ge, в частности сплавы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, известны как отличные термоэлектрики [203–211]. Также было установлено, что эта метастабильная фаза *st12* (Ge-III) в тонких образцах, взятых после экспериментов высокого давления, сохранялась, по крайней мере, в течении нескольких лет. Вероятно, локальные деформации в образцах помогают сохранить эту метастабильную структуру высокого давления при атмосферном давлении.

3.4 Краткие выводы

Исследованы термоэлектрические свойства монокристаллических образцов кремния и германия с электропроводностью как p - так и n -типа при высоких давлениях до 20 ГПа при комнатной температуре. Показано, что термоэлектрические свойства металлоподобных фаз Si не зависят от исходной дефектно-примесной структуры образцов и s - d -рассеяние предположительно является основным фактором, определяющим знак и величину S . Простое химическое легирование, а также отжиг и облучение частицами высоких энергий не влияют на знак (всегда положительный) и величину термоЭДС фазы Si-III.

Для германия установлено, что приложенное давление сильно сдвигает проводимость к p -типу в исходной полупроводниковой фазе, а затем p -тип проводимости сохраняется в металлической фазе β -Sn. При снятии давления фаза β -Sn превращалась в метастабильную полиморфную модификацию $st12$ (Ge-III) с полупроводниковой проводимостью n -типа. Переход к p -типу проводимости в фазе кубического алмаза связан с расщеплением под давлением перекрывающихся зон «тяжелых» и «легких» дырок, и с последующим переносом заряда в зону «легких» дырок с более подвижными носителями. Установлено, что инверсия знака n - p обратима, если приложенное давление меньше 2 ГПа, а при более высоком приложенном давлении она становится необратимой.

4 Твердые растворы элементарных полупроводников (Si-Ge)

В данной главе приведены результаты исследования эффекта от приложения высокого давления на термоЭДС твердых растворов кремний-германий для составов с преобладанием по содержанию как кремния, так и германия $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.98, 0.93, 0.87, 0.026, 0.018, 0.014$) в диапазоне давлений до 17 ГПа, который включает в себя точку фазового перехода полупроводник-металл к фазе типа β -Sn при давлении порядка 9-13 ГПа. Показано, что приложение внешнего давления может существенно изменить величину термоЭДС в кубической алмазной структуре сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, а в случае некоторых составов, может даже происходит смена знака термоЭДС. Приложение высокого давления выше точки достижения фазового перехода полупроводник-металл позволили получить метастабильные фазы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с различными кристаллическими структурами и различными электронными свойствами. Кристаллические структуры сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ были аттестованы с применением методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света. Полученные результаты также подкреплены данными спектров КРС в условиях высоких давлений для $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$, которые указывают на фазовые переходы на стадиях сжатия и декомпрессии. С учетом полученных результатов, предложено несколько инновационных схем прикладного использования сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A5-A9].

4.1 Сплавы Si-Ge с преобладанием германия: эффекты высокого давления на термоЭДС в кубической фазе алмаза.

В данном параграфе представлены результаты исследований поведения термоЭДС под давлением для твердых растворов кремний-германий с преобладанием германия в области давления до точки фазового перехода, т.е. в области стабильности исходной структуры алмаза, при этом приводится с сравнения с результатами для чистого германия, представленными в третьей главе.

Зависимости термоЭДС от давления для образцов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, с преобладанием Ge для нескольких циклов сжатия представлены на рисунке 4.1. Замещение германия кремнием (образцы $\text{Si}_{0.02}\text{Ge}_{0.98}$, $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$ и $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$) ведет к стабилизации p -типа в электрической проводимости (рисунок 4.1). Данная инверсия носителей заряда может происходить из-за появления точечных дефектов в кубической структуре алмаза германия [212, 213]. Увеличение содержания кремния ведет к уменьшению величины коэффициента Зеебека с $+465 \text{ мкВ/К}^{-1}$ для $x=0.02$ до порядка $+200 \text{ мкВ/К}^{-1}$ для $x=0.13$ (рисунок 4.1). Таким образом, при нормальном давлении обнаруживается падение коэффициента Зеебека в сплавах с преобладанием германия при увеличении содержания Si (рисунок 4.1), тогда как фундаментальная щель должна расширяться с ростом содержания кремния (рисунок 1.1в), инициируя противоположный эффект для термоЭДС (уравнение 1.2). Грубые оценки для данных сплавов с преобладанием германия с использованием уравнения (1.2) и величинами ширины запрещенной зоны, рассчитанными из рисунка 1.1в, $k/|e| \approx 86.4 \text{ мкВ/К}$, и $2kT \approx 50 \text{ мэВ}$ (при $T=300 \text{ К}$), дают значения соотношения вкладов проводимости $\sigma_n/\sigma_p = 0.56$ для $\text{Si}_{0.02}\text{Ge}_{0.98}$ с $S \approx +330 \text{ мкВ/К}$, $\sigma_n/\sigma_p = 0.65$ для $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$ с $S \approx +272 \text{ мкВ/К}$, и $\sigma_n/\sigma_p = 0.77$ для $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$ с $S \approx +182.7 \text{ мкВ/К}$ (рисунок 4.1).

В целом, зависимости от давления представленные на рисунке 4.1, соответствуют диапазону стабильности исходной структуры алмаза. Все образцы демонстрируют хорошо видимые перегибы на кривых в области 2-5 ГПа как на стадии сжатия, так и на стадии уменьшения давления (рисунок 4.1). Эти особенности по всей видимости происходят из-за реконструкции в их электронной зонной структуре. Примечательно, что образцы с различными коэффициентами Зеебека, варьирующимися от $+200 \text{ мкВ/К}^{-1}$ до $+465 \text{ мкВ/К}^{-1}$ при нормальном давлении, демонстрируют достаточно похожее поведение термоЭДС при давлении выше 1 ГПа. На рисунке 4.2 представлены сравнения кривых $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, а также чистого n -Ge (образец G). Так например, кривые термоЭДС для Ge n -типа и $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$ p -типа почти сходятся при давлении выше 1 ГПа (рисунок 4.2а).

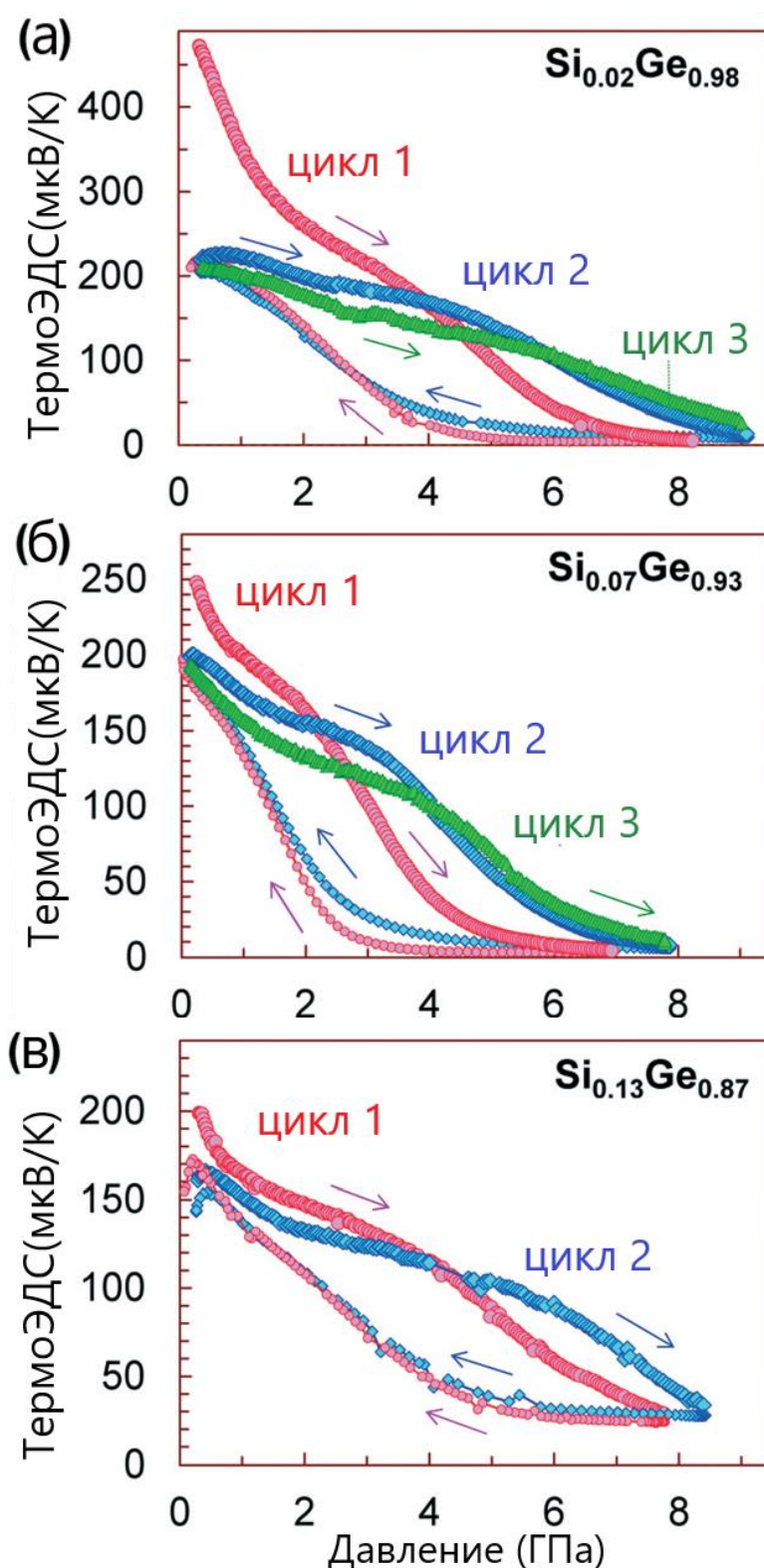


Рисунок 4.1 – Зависимость от давления термоЭДС сплавов Si–Ge с преобладанием Ge при 295 К при циклировании высокого давления до точки фазового перехода П – М (около 10 ГПа). (а) $\text{Si}_{0.02}\text{Ge}_{0.98}$. (б) $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$. (в) $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления.

Такое поведение указывает на то, что все образцы характеризуются собственной полупроводниковой проводимостью и высокобарное поведение их коэффициентов Зеебека тесно связано с германиево-подобной зонной структурой этих сплавов [47–49, 214, 215]. Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что слегка сжатые образцы германия с добавлением кремния, всегда являются полупроводниками *p*-типа, вне зависимости от типа проводимости и степени кристалличности исходных образцов также, как и в случае с образцами чистого германия (глава 3). Умеренное сжатие под давлением выше 5-6 ГПа существенно подавляет термоЭДС этих сплавов (рисунок 4.2). Учитывая тот факт, что ширина не прямой запрещенной щели германия в алмазной кубической фазе немного растет с давлением [16, 216] как и у сплавов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ с преобладанием германия ($x < 0.2$) [16, 216], падение коэффициента Зеебека, по всей видимости обусловлено увеличением вклада носителей *n*-типа, что приводит к формированию почти скомпенсированного электронного состояния (т.е. с почти равными вкладами от частичных проводимостей электронов и дырок) (рисунок 4.2). Начиная со второго цикла сжатия, изменения в термоЭДС этих образцов, индуцированных давлением, были обратимыми (рисунок 4.1). Изгибы в кривых термоЭДС в области 2-5 ГПа слегка сдвигались к более высоким давлениям с каждым циклом сжатия в силу небольшого повреждения образцов (рисунок 4.1). После этих циклических экспериментов высокого давления все образцы характеризовались почти одинаковыми величинами их коэффициента Зеебека порядка $+(170-200) \text{ мкВ/К}^{-1}$ (рисунок 4.1).

Стабилизация *p*-типа проводимости в обогащенных германием образцах Si–Ge (рисунок 4.1) может быть связаны с возникновением внутренних точечных дефектов [212, 213]. Ранее было обнаружено, что образование значительного количества дырок неизбежно для слоя SiGe с высокой концентрацией Ge, даже если примеси тщательно исключены [212]. Для пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.19 < x < 0.77$), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, было показано, что проводимость *p*-типа связана с акцепторными уровнями, возникающими из-за собственных точечных дефектов [212, 213]. Исследования гетероструктуры GeSi/Si

показали, что основным источником дырок в слоях SiGe являются кластеры собственных точечных дефектов, которые образуются за счет взаимодействия дислокации, но не отдельные дислокации [217].

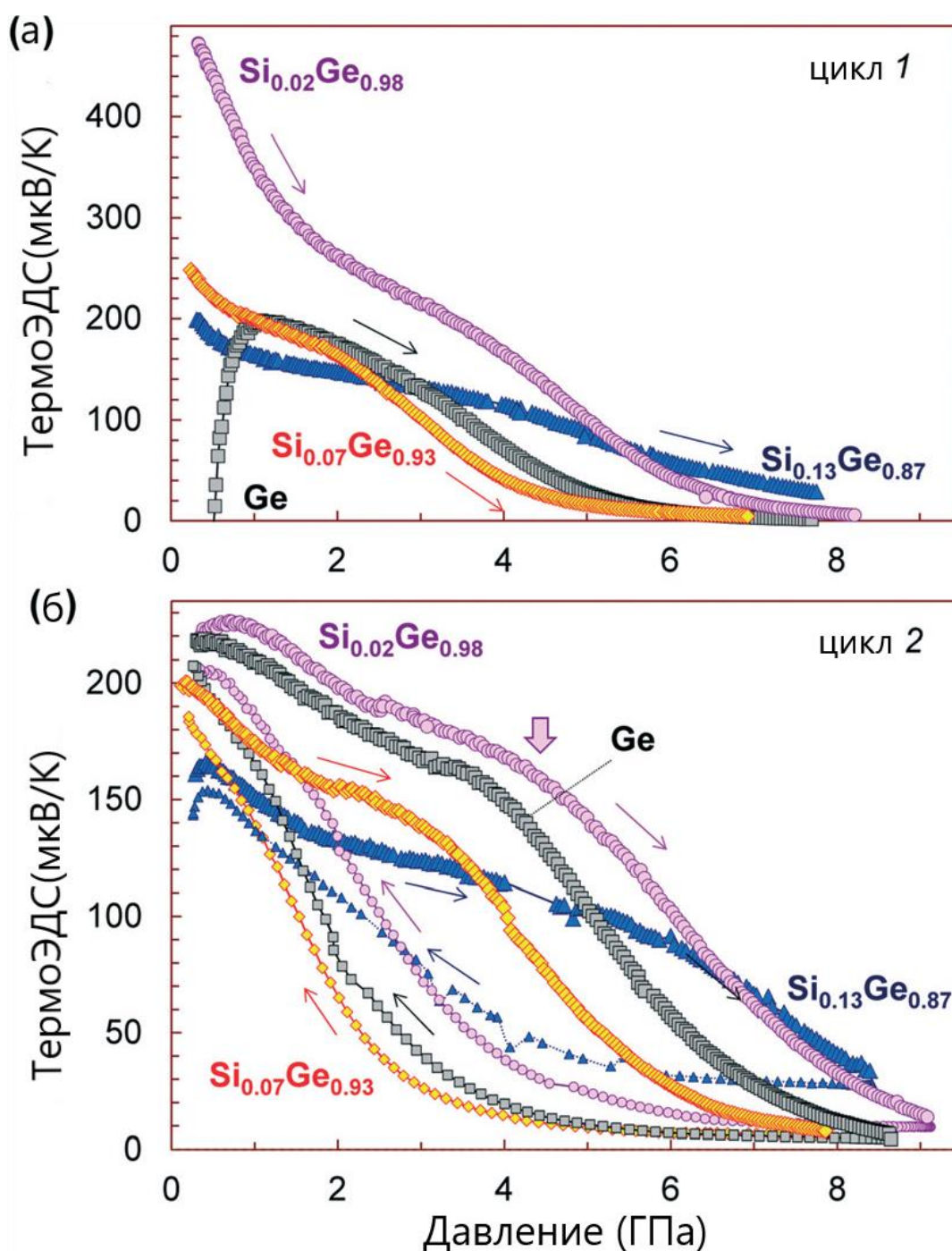


Рисунок 4.2 – Сравнение зависимости термоЭДС от давления для сплавов Si–Ge с преобладанием Ge и чистого Ge при 295 К из рисунка 4.1 (а) для 1-го цикла повышения давления и (б) для 2-ых циклов повышения и уменьшения давления.

Вероятно, приложение высокого давления может также изменить дефектно-примесную структуру образцов Si–Ge с преобладанием Ge и каким-то образом влияет на акцепторные уровни. Однако, как видно из данных термоЭДС для кубической алмазной фазы (рисунки 4.1 и 4.2) эти акцепторные уровни очень устойчивы, и образцы сохранили проводимость *p*-типа, несмотря на очевидные необратимые изменения их электронных свойств в результате модификации дефектно-примесной структуры. По данным термоЭДС (рисунки 4.1 и 4.2) также видно, что необратимые изменения происходят только на первом цикле сжатия, а на втором цикле сжатия изменения, вызванные приложением давления были обратимыми. Необратимые изменения в электронных свойствах образцов после обработки высоким давлением могут быть, в некоторой степени, быть связаны с остаточными напряжениями.

4.2 Сплавы Si-Ge с преобладанием Ge: вариации в термоЭДС при фазовом переходе под давлением.

В данном параграфе представлены результаты поведения термоЭДС твердых растворов кремний-германий с преобладанием германия при высоком давлении выше 10 ГПа, т.е. в области выше точки фазового перехода П-М.

Зависимости термоЭДС от давления для сплавов Si-Ge, с преобладанием германия, измеренные при фазовом переходе к металлической фазе β -Sn (Ge-II) представлены на рисунке 4.3. В диапазоне давлений от 1 ГПа до 8 ГПа данные кривые термоЭДС для первого цикла сжатия схожи с теми, что были получены в тороидальной камере высокого давления, показанные на рисунке 4.1. На первом цикле сжатия все образцы сохраняют исходный *p*-тип электропроводимости (рисунок 4.3). В окрестности фазового перехода полупроводник-металл при 9-13 ГПа, кривые термоЭДС демонстрируют отчетливый изгиб (вставки на рисунке 4.3(б) и (в)). Выше точки фазового перехода, в β -Sn структуре коэффициент Зеебека этих образцов слегка увеличивается с ростом давлением.

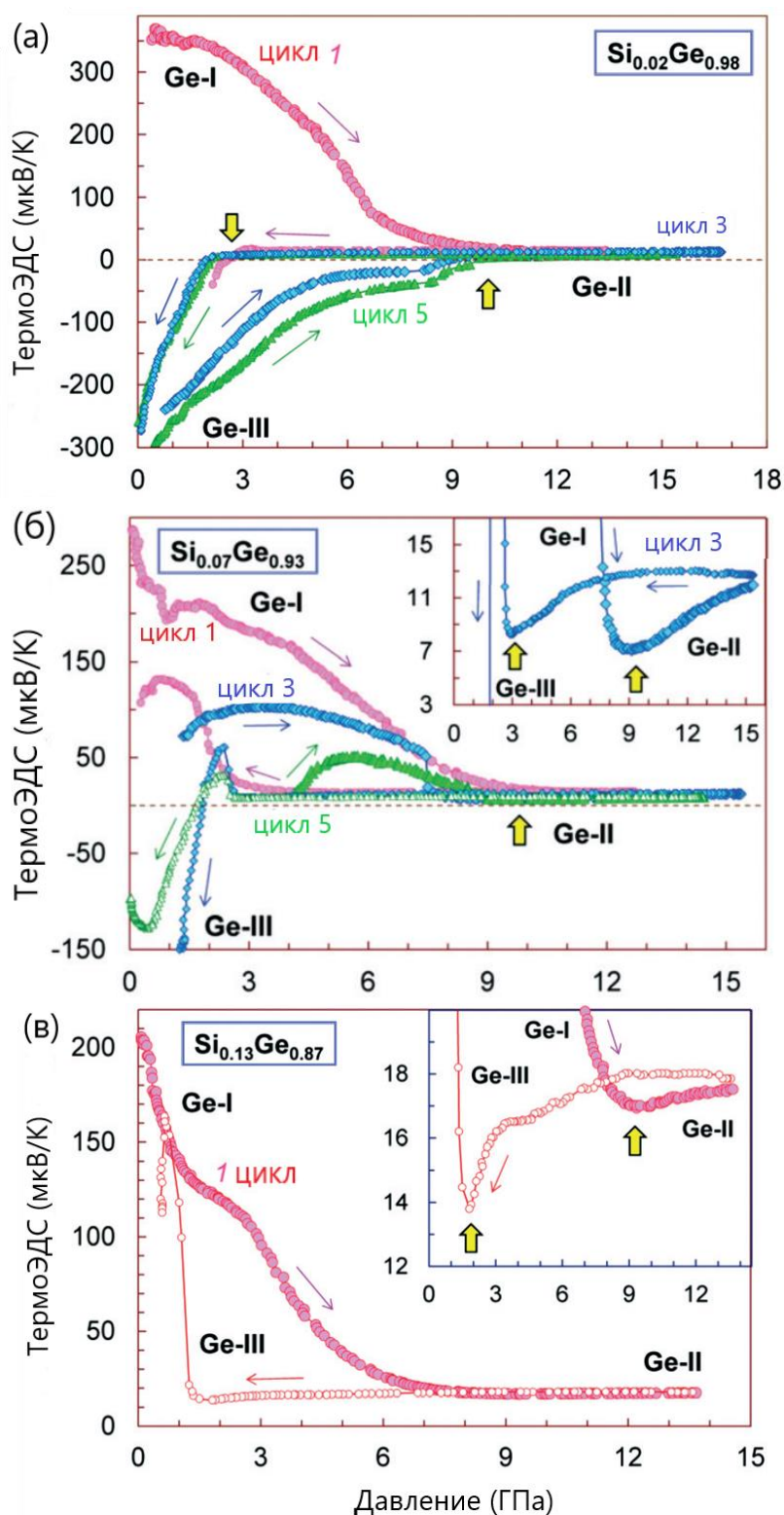


Рисунок. 4.3 – Зависимости от давления термоЭДС сплавов Si–Ge с преобладанием Ge: (а) - $\text{Si}_{0.02}\text{Ge}_{0.98}$, (б) - $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$, (в) - $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. Объемные стрелки указывают на аномалии, которые могут быть связаны с фазовыми переходами. На вставках в (б) и (в) показаны увеличенные части кривых термоЭДС, которые более отчетливо демонстрируют эти аномалии.

Примечательно, что на первом цикле сжатия кривые термоЭДС β -Sn структуры для этих образцов представляют весьма различные зависимости. Так, для образца германия, с небольшой примесью кремния ($\text{Si}_{0.02}\text{Ge}_{0.98}$) обнаружен резкий скачок коэффициента Зеебека при 2-3 ГПа к высоким отрицательным значениям $-(250-300)$ мкВ/К⁻¹ (рисунок 4.3а). Такое поведение сходно с тем, что наблюдалось у чистого германия (рисунок 3.11) и указывает на формирование фазы с доминирующей проводимостью *n*-типа. Другие два образца $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$ и $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$ демонстрировали обратную тенденцию, и при давлении ниже 2 ГПа их коэффициенты Зеебека «скакнули» к высоким положительным значениям $+(150-170)$ мкВ/К⁻¹ (рисунки 4.3б и 4.3в). На повторных циклах сжатия $\text{Si}_{0.02}\text{Ge}_{0.98}$ демонстрировал схожее с Ge поведение (рисунки 3.14а и 4.3а). Кривые термоЭДС имели весьма плавные перегибы при 5 ГПа и хорошо наблюдаемый фазовый переход к металлической фазе β -Sn при 9 ГПа, т.е., при примерно таком же давлении, как и переход, зафиксированный на первом цикле сжатия. Более того, этот фазовый переход сопровождался обратимой инверсией *n-p* (рисунки 3.14а и 4.3а). Поведение коэффициента Зеебека образца $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$, наоборот, менялось при повторении циклов сжатия и демонстрировало другой тип проводимости (рисунок 4.3б). В образце с наибольшим содержанием германия ($\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$) *p*-тип проводимости сохранялся во всем диапазоне давлений для всех циклов сжатия. Рассмотренные выше результаты циклов сжатия до 8 ГПа (рисунок 4.1), т.е., в области ниже точки фазового перехода не показали таких существенных вариаций величины коэффициента Зеебека. Таким образом, эти изменения должны быть связаны с формированием метастабильных фаз на стадии декомпрессии от металлической фазы β -Sn.

Для того, чтобы уточнить природу вариации термоЭДС на стадии уменьшения давления (рисунок 4.3) образцы, подвергнутые вышеописанным испытаниям, были исследованы при нормальном давлении с применением методов КРС и рентгеновской дифракции (рисунки 4.4а, 4.4б и 4.5). Исследования рентгеновской дифракции подтвердили это для всех образцов с преобладанием

германия (рисунки 4.4а и 4.4б). Несмотря на то, что качество структурных данных было неидеально, был представлен полно-профильный анализ рентгенограмм и подтверждено, что все они могут быть описаны в рамках $R4_32_12$ пространственной группы (#96) фазы Ge-III. Пример такой подгонки для чистого Ge показан на рисунке 4.4б. Для чистого германия параметры решетки и атомные координаты были определены как: $a = 5.933(7) \text{ \AA}$, $c = 6.966(0) \text{ \AA}$, $V = 245.26(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, Ge1(0.934, 0.934, 0) и Ge2(0.1696, 0.3439, 0.2579). Эти структурные данные сходны с теми, что представлены литературе [69]. Из-за узкополосного фильтра спектры КРС до 200 см^{-1} были обрезаны, в связи с чем были зафиксированы только три пика при 226, 242 и 270 см^{-1} во всех образцах (рисунок 4.5). С ростом содержания кремния волновые числа фононных мод слегка сдвигались к более высоким частотам. В литературе эти фононные моды приписаны к метастабильной тетрагональной фазе *st12* (Ge-III) [76, 77, 194, 218–223]. Некоторое уширение в спектрах может быть связано с небольшим разупорядочением в структуре кристалла, возникшего вследствие циклов сжатия в диапазоне выше точки фазового перехода [195].

Большие значения коэффициентов Зеебека порядка $-(250-300) \text{ мкВ/К}^{-1}$ тетрагональной метастабильной фазы *st12* (Ge-III) у образцов с преобладанием германия (рисунок 4.3) указывают на их полупроводниковую природу. Ширина запрещенной зоны в этой фазе Ge-III может быть сопоставима с величиной 0.67 эВ, имеющей место в Ge со структурой алмаза. Эти результаты хорошо согласуются с недавними экспериментальными работами, в рамках которых ширина непрямой щели определена равной 0.59 эВ в чистой фазе Ge-III [106], а еще ранее было предсказано, что ширина запрещенной зоны $\sim 0.7 \text{ эВ}$ [201]. Полученные данные термоЭДС указывают на то, что естественная дефектная структура фазы Ge-III образцов с небольшим замещением отвечает за *n*-тип электропроводности (рисунок 4.3а). Более высокое содержание кремния сильно сдвигает характер проводимости в фазе Ge-III к *p*-типу (рисунки 4.3б и 4.3в). Для $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$ это приводит к стабилизации *p*-типа проводимости во всех фазах.

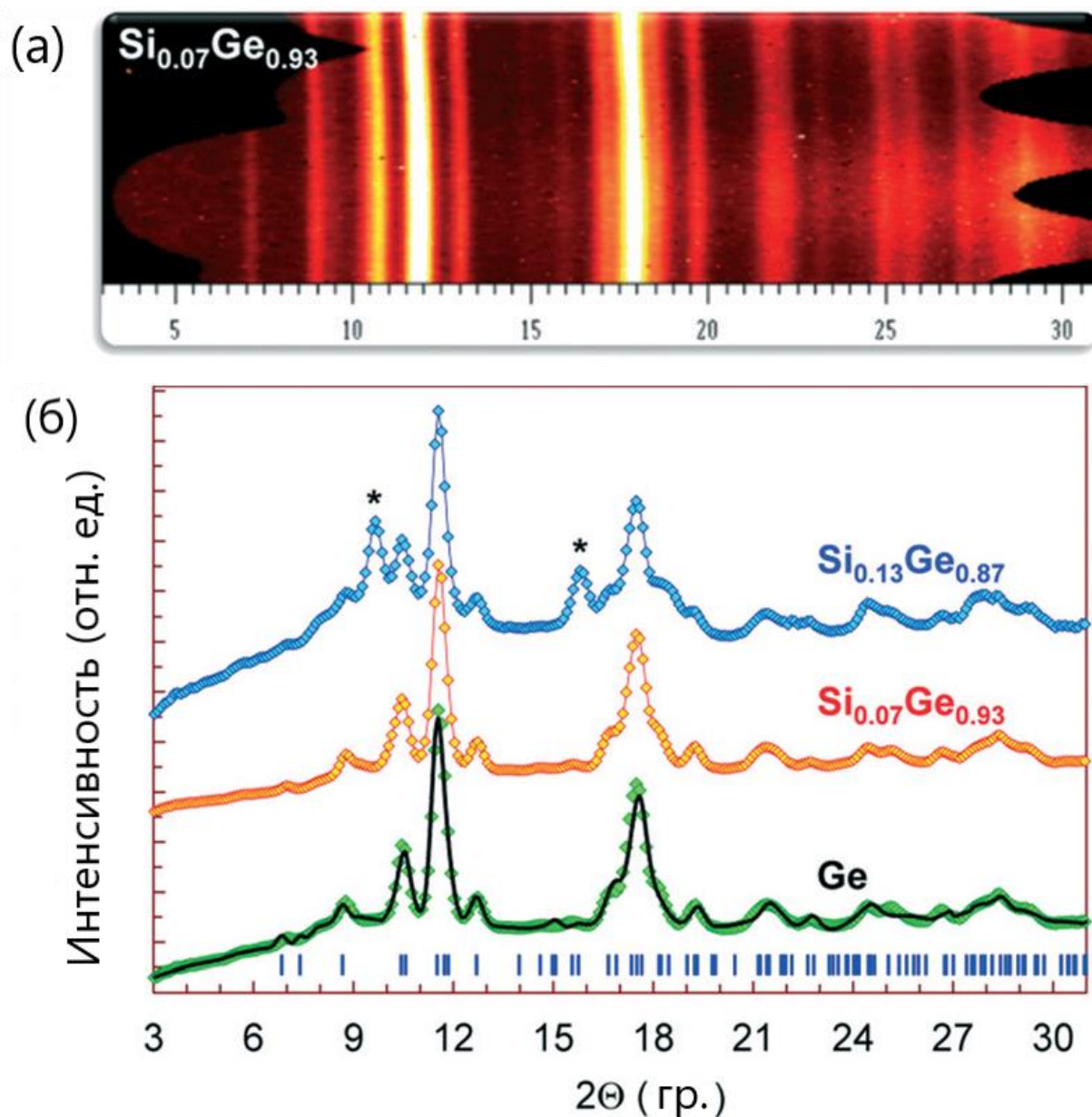


Рисунок 4.4 – (а) Пример азимутального изображения дифракции рентгеновских лучей во всем диапазоне от 0 до 360 ° для образца $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$. Это соответствует 1D дифракционной рентгенограмме этого образца, показанной ниже на (б). Кристаллическая структура образцов фазы Ge-III подтверждена уточнением по методу Ритвельду. Звездочками в образце $\text{Si}_{0.13}\text{Ge}_{0.87}$ отмечены пики, относящиеся к остаткам контейнера из известняка.

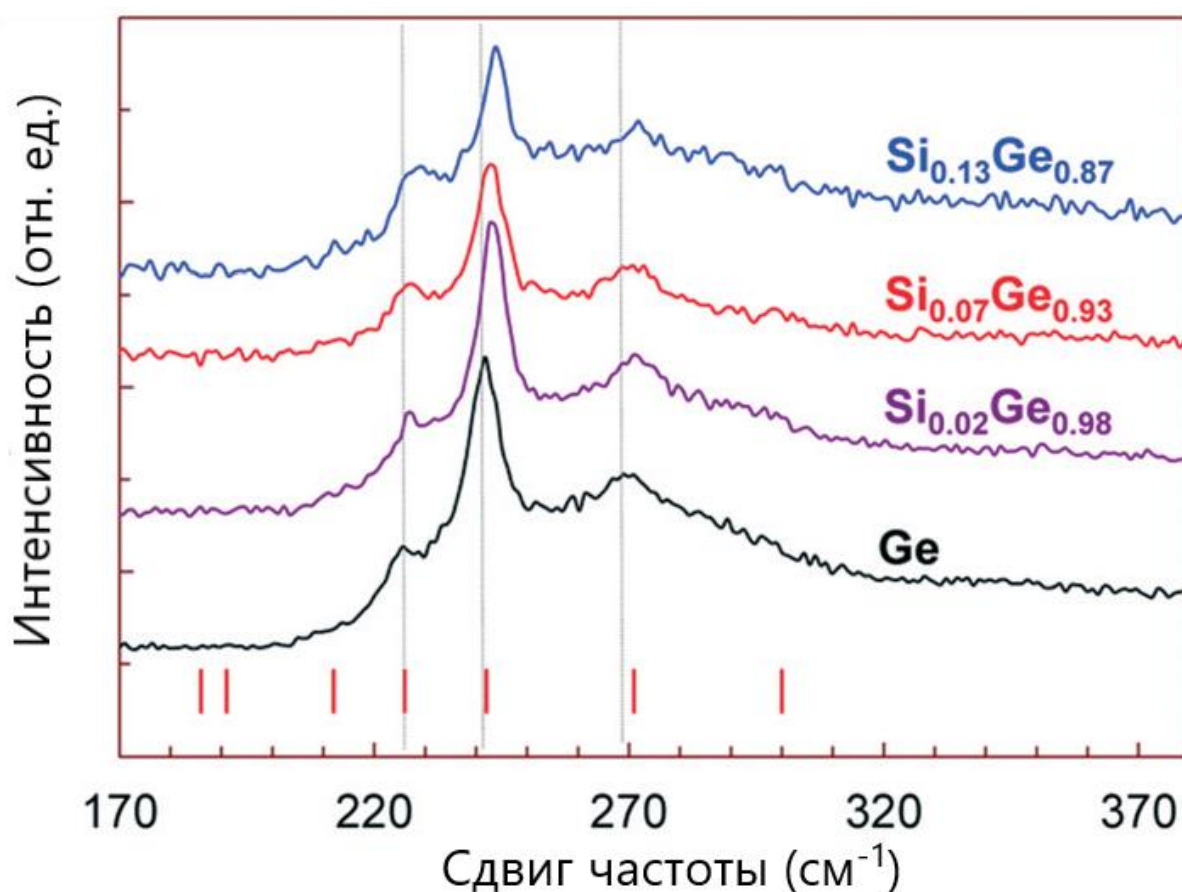


Рисунок 4.5 – Рамановские спектры образцов после экспериментов с циклическим воздействием высокого давления, примерно до 17 ГПа (рисунок 4.3). Штрихами обозначены волновые числа, указанные для фазы Ge-III в [77].

Для промежуточного состава $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$ флуктуации величины термоЭДС на стадии уменьшения давления указывают на сильную конкуренцию между парциальными проводимостями p - и n -типов (рисунок 4.3б). При высоком давлении эта метастабильная фаза Ge-III также должна трансформироваться в термодинамически устойчивую фазу типа β -Sn, однако величина давления такого фазового перехода до сих пор точно не определена. С одной стороны, давление фазового перехода может соответствовать диапазону термодинамической стабильности фазы β -Sn, т.е., может быть таким же как и для Ge в кубической структуре алмаза.

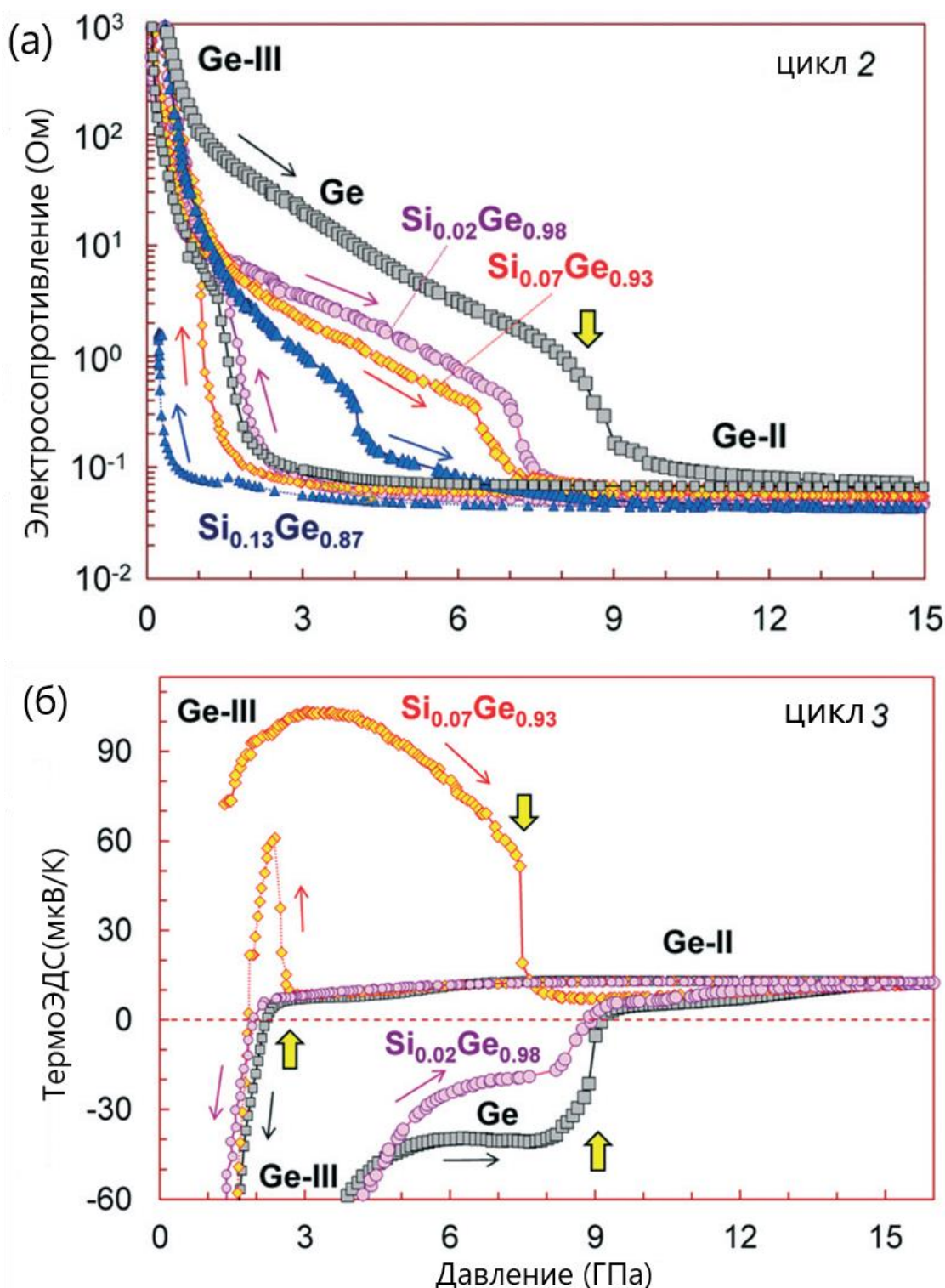


Рисунок 4.6 – (а) Зависимости электрического сопротивления образцов Si-Ge от давления при фазовом переходе Ge-III→Ge-II (отмечены объемной стрелкой на кривой образца Ge). (б) Зависимость от давления термоЭДС образцов Si-Ge при фазовом переходе Ge-III→Ge-II, из рисунка 4.3. Объемные стрелки указывают прямой и обратный фазовые переходы. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления.

А с другой стороны, поскольку метастабильная фаза уже сильно «сжата» на 10-12% в сравнении с фазой алмаза [103, 104, 221, 224], меньшее давление необходимо для увеличения плотности материала до критического уровня, провоцирующего фазовый переход. Полученные результаты демонстрируют то, что фазовый переход $\text{Ge-III} \rightarrow \text{Ge-II}$ происходит достаточно быстро, а давление фазового перехода растет с ростом содержания Si (рисунки 4.6а и 4.6б). Данные результаты позволяют предполагать, что даже металлическая фаза сплавов Si-Ge может быть стабилизирована в тонких напряженных пленках.

4.3 Сплавы Si-Ge с преобладанием кремния: эффекты высокого давления на термоЭДС в фазе алмаза.

В данном параграфе представлены результаты исследований поведения термоЭДС под давлением для твердых растворов кремний-германий с преобладанием кремния в области давления до точки фазового перехода, т.е. в области стабильности исходной структуры алмаза, при этом приводится сравнения с результатами для чистого кремния, представленными в третьей главе.

Кристаллы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.014, 0.018, 0.026$) обладали p -типом электропроводимости и демонстрировали высокую величину коэффициента Зеебека (рисунки 4.7, 4.8). Коэффициент Зеебека во всех образцах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ резко меняется под давлением, демонстрируя p - n -инверсию (рисунки 4.7, 4.8), а электропроводимость возрастает на три порядка величины при давлении в 1 ГПа (вставки на рисунке 4.7б и 4.8а). При этом падение величины электросопротивления под давлением обратимо и воспроизводимо на последующих циклах сжатия (пример для $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ на вставке на рисунке 4.8а). С увеличением содержания Ge амплитуда вариации величины термоЭДС уменьшается, а отрицательный экстремум немного смещается в сторону более высоких давлений. Выше 2–3 ГПа образцы необратимо переходят в состояние с «околонулевой» термоЭДС (рисунки 4.7, 4.8). Как показано в третьей главе, в

образцах чистого Cz–Si как p -, так и n -типа (таблица 2.1) в области стабильности структуры алмаза наблюдается постепенное снижение $|S|$ под давлением и переход в металл выше 9–12 ГПа (глава 3, рисунок 3.1). Аналогичным образом, такие p – n -инверсии не обнаружены в образцах Cz-Si:H⁺ и Cz-Si:N [35, 87].

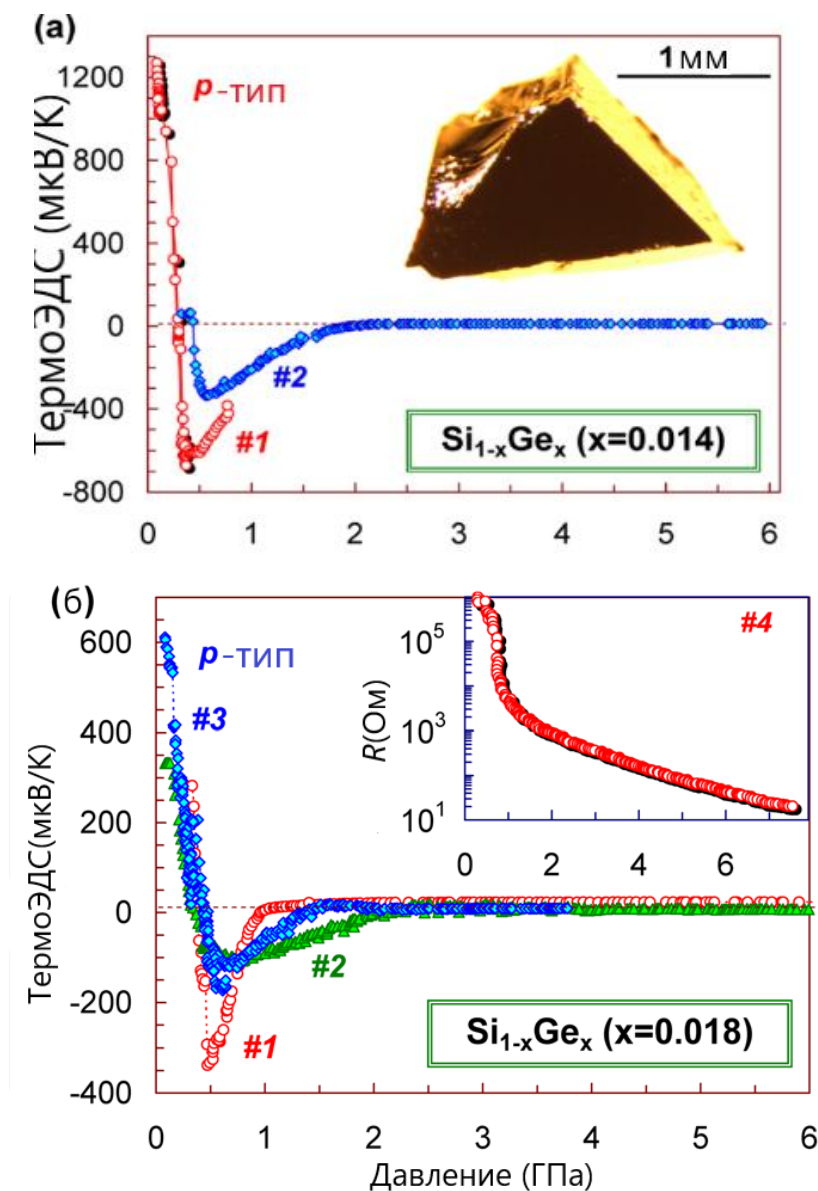


Рисунок 4.7 – Зависимости термоЭДС $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от давления (а-б). Кривые для $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ соответствуют циклу сжатия; Отметки № 1–4 обозначают микрообразцы, отрезанные от одного большого образца (а): Фотография образца $\text{Si}_{0.986}\text{Ge}_{0.014}$ приведена на вставке. (б) На вставке показана зависимость электросопротивления $R(P)$ для образца $\text{Si}_{0.982}\text{Ge}_{0.018}$ от давления.

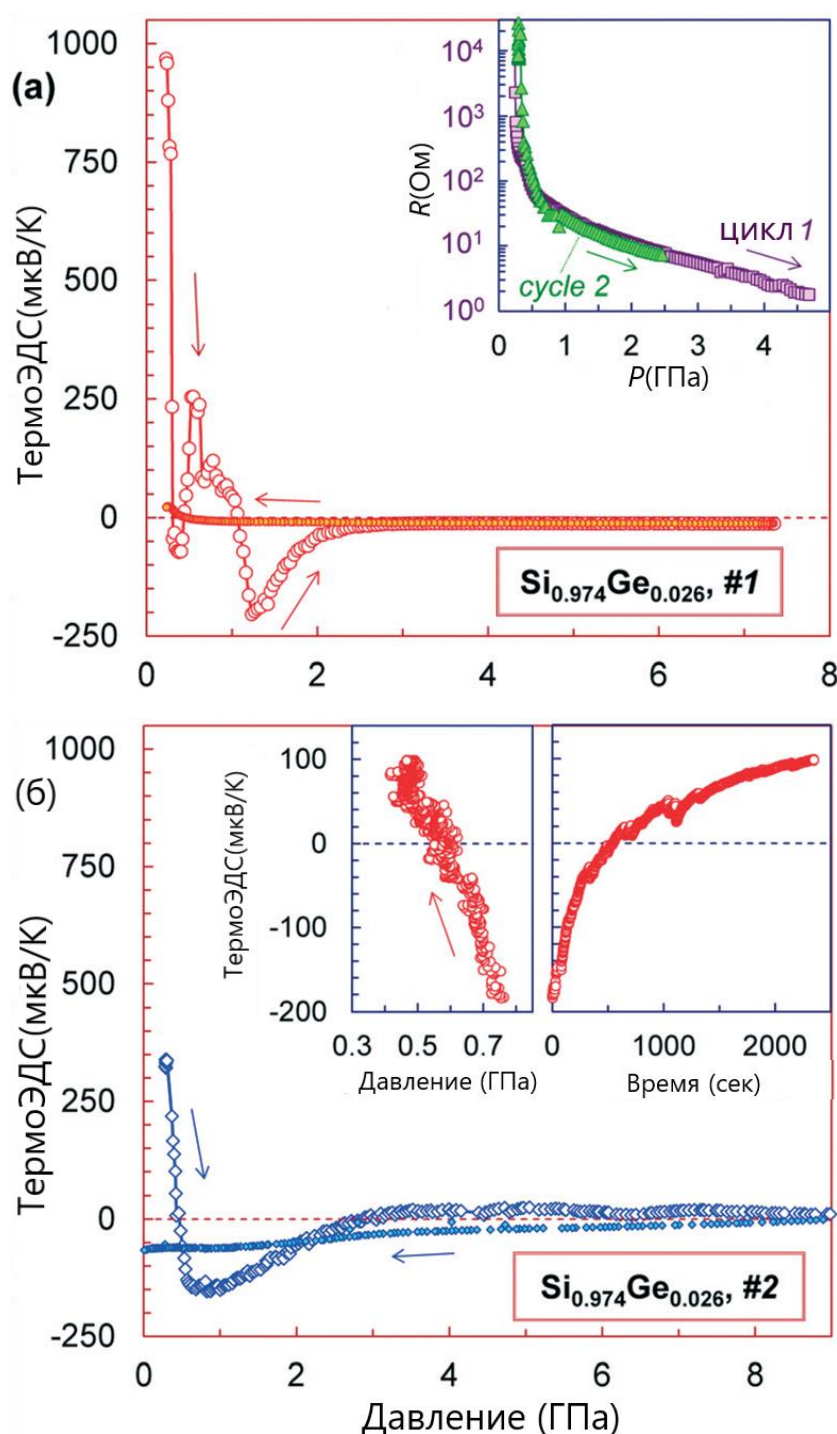


Рисунок 4.8 – Зависимости термоЭДС от давления для двух образцов (№1 и №2) $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$. Тонкими стрелками показаны направления изменения давления. На вставке в (а) показана зависимость электрического сопротивления от давления для образца №1 для двух циклов сжатия. На вставках в (б) показаны зависимости термоЭДС от давления и от времени для образца № 2 при релаксации после предварительного сжатия до 0.75 ГПа. При этой декомпрессии происходит обратная инверсия знака n – p коэффициента Зеебека около 0.55 ГПа.

Согласно полученным экспериментальным данным по термоЭДС (рисунки 4.7, 4.8 и 4.9) сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.014, 0.018, 0.026$) можно выделить три основных эффекта, а именно:

1) Обратимое p – n «переключение» при приложении давления 0.3–0.6 ГПа. Например, для образца № 3 $\text{Si}_{0.982}\text{Ge}_{0.018}$, сжатого до 0.6 ГПа, величина скачка с $S \approx +605$ мкВ/К до -175 мкВ/К (рисунки 4.7, 4.8 и 4.9(а)). Постепенное снижение давления приводит к обратной n – p инверсии, и S достигает $+230$ мкВ/К при ~ 0.35 ГПа (рисунок 4.9(а)). Также в случае $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ кристаллом был сжат до 0.75 ГПа, после чего усилие пресса было слегка ослаблено. Это привело к релаксации, изменившей давление в камере и электронные свойства образца. Так, в течении 40 минут давление в камере постепенно опустилось до 0.45 ГПа. Это привело к обратному переходу n – p при давлении 0.55 ГПа (вставка на рисунке 4.8б).

2) Необратимое p – n «переключение» под действием приложенного давления от 0.8 до 1.5 ГПа, то есть за пределами отрицательной точки экстремума термоЭДС (рисунок 4.7). Например, образец № 1 $\text{Si}_{0.986}\text{Ge}_{0.014}$, сжатый до 0.8 ГПа, после декомпрессии при атмосферном давлении, показывает колоссальный скачок термоЭДС: от -1270 мкВ/К до $+980$ мкВ/К (кривые 1 и 2 на рисунке 4.9(б)).

3) Необратимый переход в почти компенсированное состояние (т.е. p - и n -вклады, σ_p и σ_n становятся почти эквивалентными) под действием приложенного давления выше 2–3 ГПа (рис. 4.9). Зависимости электрического сопротивления от давления показывают перегибы на их кривых около 1–2 ГПа (пример для $\text{Si}_{0.982}\text{Ge}_{0.018}$ показан на вставке на рисунке 4.7(б)), которые не наблюдались в чистом Si [225]. А существенное увеличение электрической проводимости ($\sigma = \sigma_n + \sigma_p$) выше 2 ГПа свидетельствует о росте как дырочной, так и электронной проводимости. Это скомпенсированное состояние оказалось достаточно стабильным и сохранялось при снятии давления. В этом случае конечная величина

коэффициента Зеебека была достаточно малой и могло быть как отрицательной, так и положительной (рисунки 4.8, 4.9).

Спектры КРС образцов, взятых после экспериментов под давлением до 2–9 ГПа, подтверждают сохранение исходной решетки типа алмаза (например, вставка на рисунке 4.9(а)).

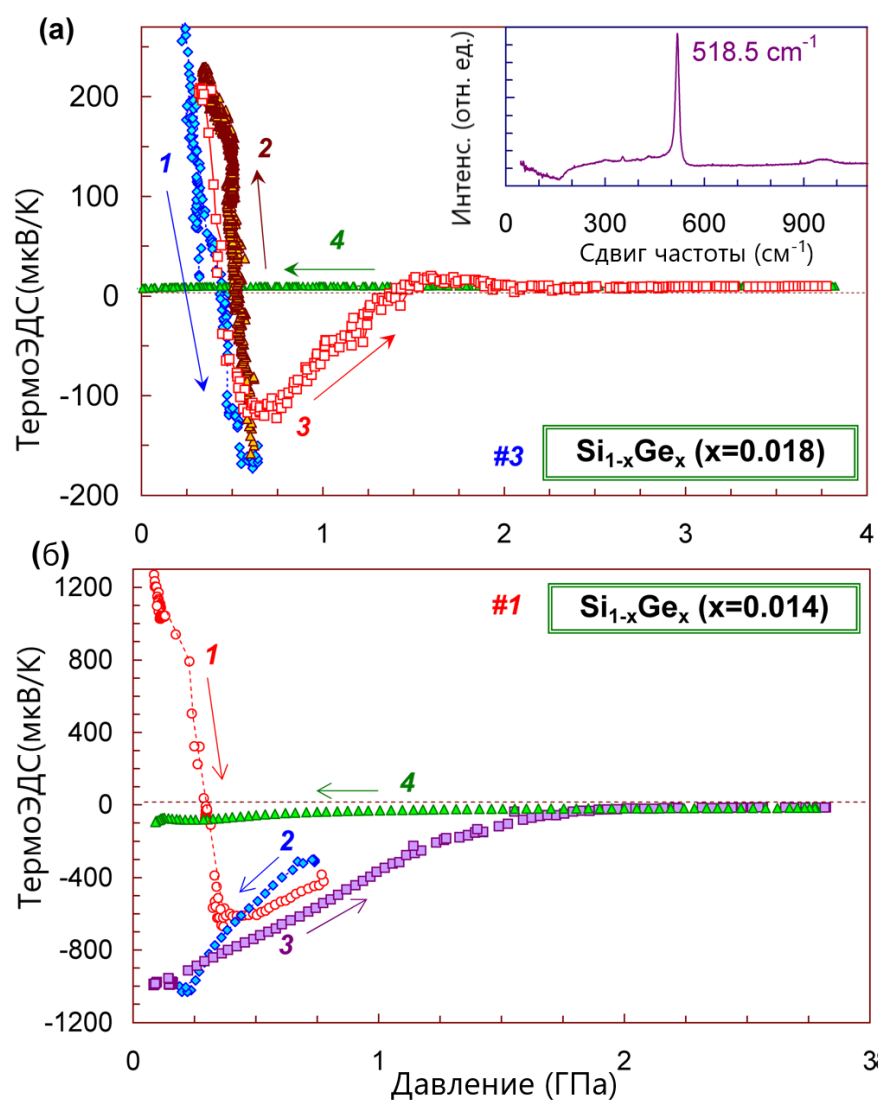


Рисунок 4.9 – Зависимости термоЭДС от давления, демонстрирующие обратимое (а, кривые 1 и 2) и необратимое (б, кривые 1 и 2) переключение между p - и n -типами проводимости. Отметки 1–4 указывают последовательность циклов изменения давления. Обозначения те же, что и на рисунке 4.7. Выше 2 ГПа (кривые 3) оба образца переходят в почти компенсированное состояние. На вставке в (а) показан спектр КРС на образце № 3 $\text{Si}_{0.982}\text{Ge}_{0.018}$ после многократного сжатия под давления не выше 9 ГПа.

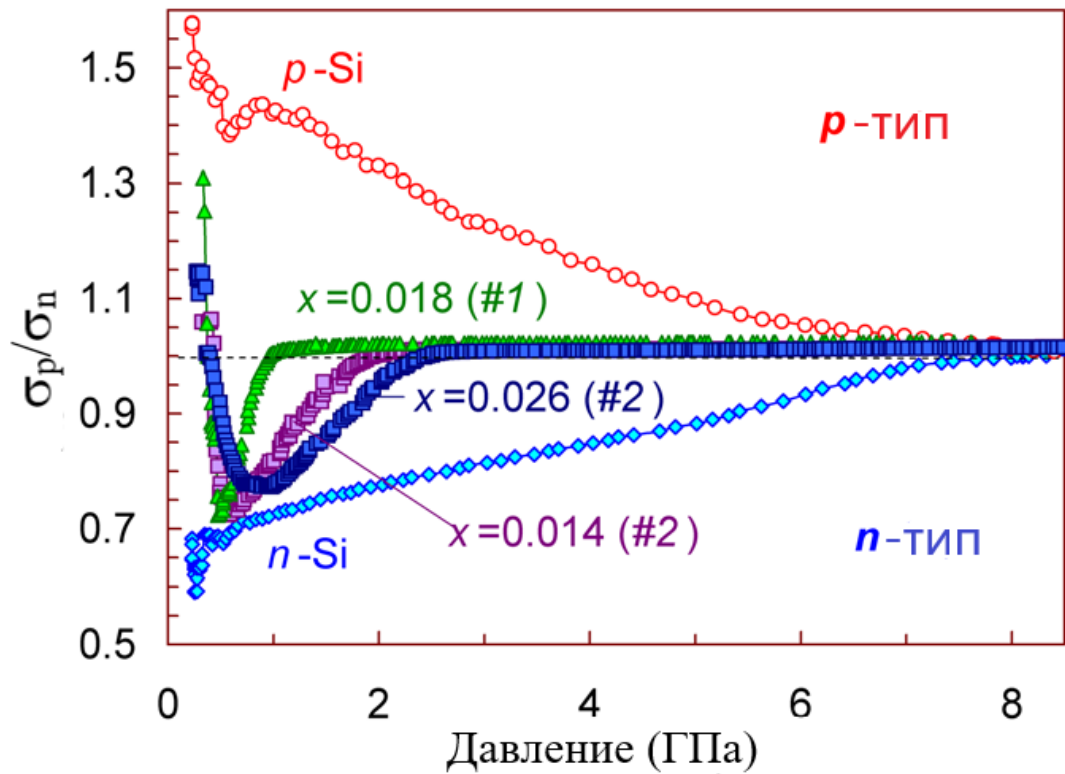


Рисунок. 4.10 – Зависимости отношения σ_p/σ_n для $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и чистого Si от давления. Кривые для $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ соответствуют циклу сжатия; для Si направление изменения давления указано тонкими стрелками. Отношение σ_p/σ_n были рассчитаны по некоторым кривым, показанным на рисунках 4.7-4.8.

В одном образце $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$, отрезанном от того же слитка, наблюдались даже более сложные переходы $p-n-p-n$ при сжатии под давлением до 1.5 ГПа (рисунок 4.8а). Данные аномалии скорее всего связаны с небольшими градиентами давления в камере высокого давления, которые могут образовываться случайным образом в твердотельной среде, передающей давление в окрестности образца.

Согласно уравнению (1.2) зависимость коэффициент Зеебека S полупроводника с почти собственной двухзонной проводимостью от запрещенной зоны E_g и отношения σ_p/σ_n можно представить следующим образом:

$$\frac{S}{k_0/|e|} = \left(\frac{\sigma_p - \sigma_n}{\sigma} \cdot (r + 2) + \left(\frac{\sigma_p - \sigma_n}{\sigma} \right) \cdot \frac{E_g}{2k_0T} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \right), \quad (4.1)$$

где k_0 - постоянная Больцмана, e - заряд электрона, r - параметр рассеяния носителей ($r=0$ для механизма рассеяния акустических фононов), а σ_p и σ_n - эффективные массы дырок и электронов соответственно. Для чистого Si с $E_g \sim 1.1$ эВ и $dE_g/dP = -14$ мэВ/ГПа [167] второй член в этой формуле является доминирующим. Используя в формуле $k_0/|e| = 86.4$ мкВ/К и $2k_0T = 50$ мэВ, из зависимостей термоЭДС от давления (рисунки 4.7–4.8) можно оценить изменения соотношения σ_p/σ_n (рисунок 4.10).

Вариация отношения σ_p/σ_n образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, как правило, находятся в диапазоне от Cz-Si p - и n -типа (рисунок 4.10). Эти вариации следует связывать с эффектами зонной структуры. Добавление Si в количестве 1–3% Ge оказывает незначительное влияние на E_g , [47, 215, 226] и, следовательно, считалось, что это не приводит к значительному изменению электронной зонной структуры Si. Также обнаружено, что прямая запрещенная щель у всех полупроводников Si-Ge расширяется с давлением [16, 175, 176, 227, 228]. Таким образом, большие изменения в термоЭДС под давлением в образцах Si-Ge (рисунки 4.7, 4.8, 4.9) не могут быть объяснены вариацией ширины запрещенной щели под давлением. Зонные структуры как Si, так и Ge характеризуются близко расположенными (перекрывающимися) зонами «легких» и «тяжелых» дырок, положения которых могут независимо смещаться под действием приложенного давления/механического напряжения [180–182]. Ранее было обнаружено, что небольшое содержание Ge в Si способно образовывать глубокие акцепторные уровни [229]. Следовательно, можно предположить, что верх валентной зоны Si-Ge может иметь многодолинную структуру с близко расположенными зонами типа Si и Ge. Приложенное давление может расщеплять зоны и стимулировать перенос заряда в зону «тяжелых» дырок с сопутствующим падением подвижности дырок; это привело бы к уменьшению σ_p и, следовательно, к инверсии p – n . Так, аналогичная p – n -инверсия в PbTe при давлении 1–2 ГПа приводила к заполнению «тяжелой» дырочной зоны, которая не вносит вклада в проводимость при нормальном давлении [155]. Другая возможная причина p – n -инверсии может быть связана со

сдвигом уровня Ферми в Si-Ge и его пересечением под давлением с некоторой узкой донорной зоной. Этим можно объяснить пикообразный (т.е. резонансный) характер характеристик термоЭДС (рисунки 4.7– 4.8).

Необратимый переход к проводимости n -типа после обработки 0.8–1.5 ГПа (рисунок 4.9), вероятно, связан с модификацией дефектной структуры. Учитывая, что атомы Ge в Si действуют как ловушки для комплексов донор-вакансия [38, 150, 230, 231], а в релаксированных сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ считается, что более крупные атомы Ge соседствуют с вакансией [38, 150, 230–235], приложенное давление может «сжимать» вакансии и устранять ловушки для доноров. Это привело бы к переходу к проводимости n -типа.

Установлено, что энтальпия электронной ионизации в таких Ge-вакансионных комплексах в кристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с высоким содержанием кремния быстро растет с увеличением среднего расстояния Si–Si в кубической кристаллической структуре [150, 232]. Из этого результата следует что под приложенным давлением, которое приводит к сокращению среднего расстояния Si–Si, энтальпия ионизации электронов предположительно постепенно сокращается, и, следовательно, парциальная проводимость n -типа может увеличиваться. Зависимости коэффициента Зеебека от давления для кристаллов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в диапазоне до ~ 1 ГПа (рисунки 4.7, 4.8) согласуются с данным предположением. Кроме того, кривые термоЭДС показали, что выше некоторого порогового давления порядка 1 ГПа этот p – n переход становится необратимым, что можно интерпретировать как необратимое изменение дефектно-примесной структуры под воздействием приложенного давления.

При дальнейшем повышении давления выше 2 ГПа и дырочная, и электронная проводимость увеличиваются почти до эквивалентных величин («компенсированное» состояние) (рисунки 4.7-4.8 и 4.9). Вероятно, этот переход был вызван последующим необратимым изменением дефектно-примесной структуры, например, путем заполнения вакансий и последующей аннигиляции связанных с ними комплексов. Следует учитывать, что из-за очень низких

концентраций этих дефекты их детальная характеристика другими методами, такими, как например просвечивающая электронная микроскопия затруднительна. Данные по термоЭДС для Cz-Si без Ge (глава 3, рисунок 3.1) показывают аналогичное «компенсированное» состояние выше 8 ГПа, предшествующее структурному переходу.

В целом, обнаруженные эффекты указывают на то, что кристаллы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с небольшим содержанием германия являются многообещающими материалами для различных технологий пьезоэлектрики и оптоэлектроники, а сочетание улучшенной электропроводности с высокими абсолютными значениями термоЭДС после p - n -инверсии (рисунки 4.7–4.8) указывает на определенный потенциал для термоэлектрических приложений. Сплавы Si-Ge хорошо известны как многообещающие термоэлектрики [236].

4.4 Сплавы Si-Ge с преобладанием кремния: вариация термоЭДС при фазовом переходе под давлением.

В данном параграфе представлены результаты поведения термоЭДС твердых растворов кремний-германий с преобладанием кремния на примере $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ при высоком давлении выше 10 ГПа, т.е. в области выше точки фазового перехода П-М.

Образец $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ (№3), был исследован в условиях приложения давления до 17 ГПа, при фазовом переходе полупроводник-метал (рисунок 4.11а). Данный образец №3 также демонстрировал переход p - n после начала процесса сжатия, но вариации его термоЭДС выглядят более смазанными в сравнении с вариациями у образцов №1 и №2 (рисунок 4.8). Эта разница может быть объяснена тем фактом, что измерения образцов №1 и №2 проводились в тороидальной камере высокого давления, которая обладает лучшей квази-гидростатичностью, в сравнении с камерой высокого давления с плоскими наковальнями, которая использовалась для измерений образца №3. Подобно образцам №1 и №2, образец №3 также перешел в

сильно скомпенсированное электронное состояние при давлении выше в несколько ГПа (рисунок 4.11а).

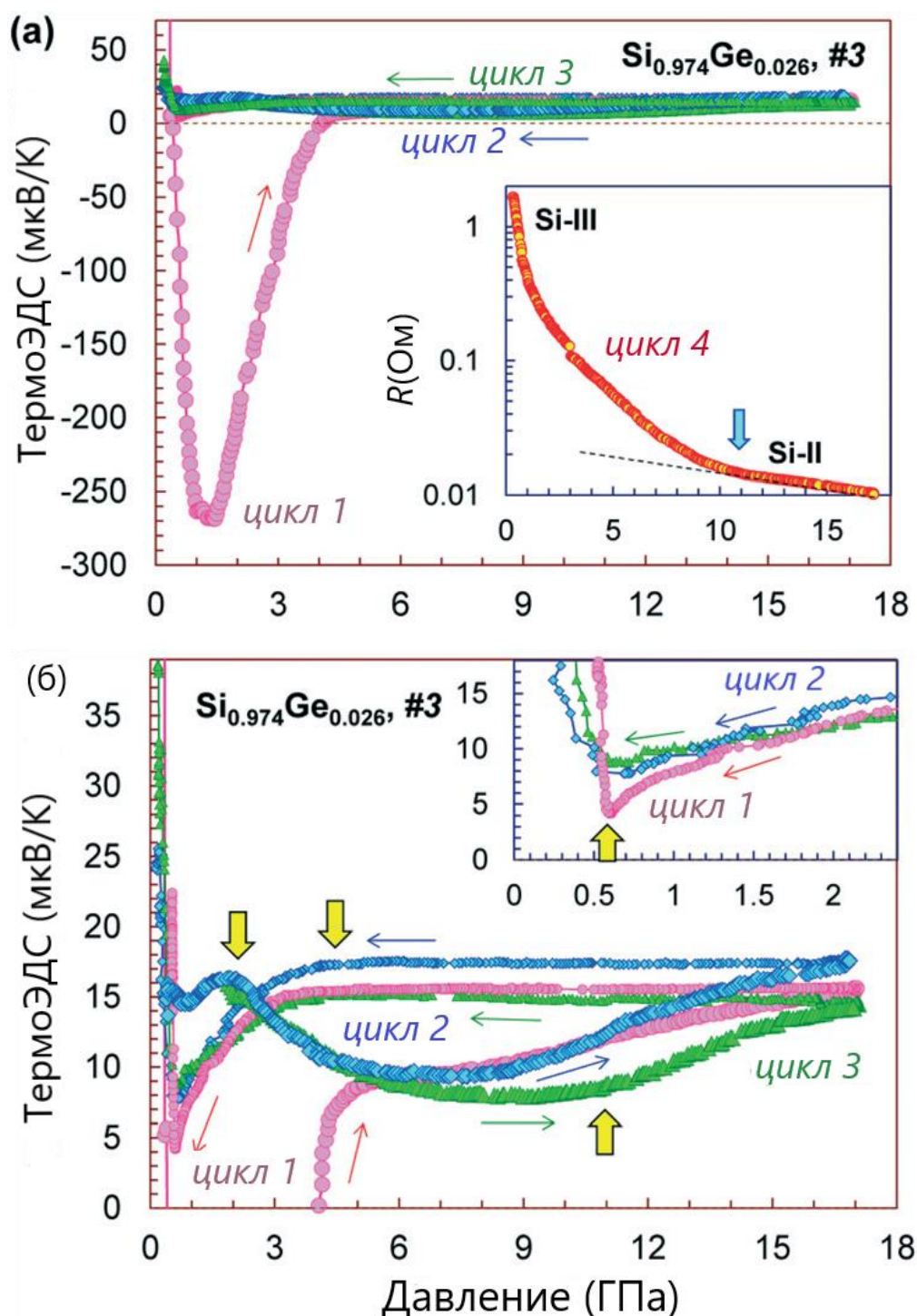


Рисунок 4.11 – (а) Зависимости термоЭДС образца №3 $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ от давления для трех циклов давления; в том числе в увеличенном масштабе (б) Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. На вставке (а) показана зависимость электросопротивления $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ от давления.

Небольшой перегиб на кривых термоЭДС для всех циклов сжатия в окрестности точки 11 ГПа (рисунок 4.11б) может быть объяснен фазовым переходом к металлической фазе β -Sn (Si-III). На стадии декомпрессии обнаружен крутой наклон на кривых при 4 ГПа и обратный скачек при 0.6 ГПа (рисунок 4.11б). Эти особенности могут быть связаны с формированием метастабильных, а именно ромбоэдрической фазы $r8$ (Si-XII) и объемно-центрированной кубической фазы $bc8$ (Si-III) (рисунок 1.2), хотя ранее были подтверждены более высокие давления перехода для данных фаз [65, 69, 237]. Следует учитывать, что разница в стадиях декомпрессии для кремния и германия ранее объяснялась в литературе тем, что кинетические барьеры для различных фазовых переходов в кремнии и германии не одинаковы и при декомпрессии из фазы β -Sn каждый из этих материалов следует по простейшему кинетическому пути, вместо того, чтобы трансформироваться в более энергетически-предпочтительную кубическую фазу алмаза [238]. Данные второго и третьего циклов увеличения давления показывают особенность около 2 ГПа, которая может быть связана с фазовым переходом Si-XII $\rightarrow$ Si-III (рисунок 4.11б).

Для подтверждения факта перехода образца №3 сплава $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ в метастабильную фазу типа Si-III после экспериментов с высоким давлением до 17 ГПа были проведены исследования с применением спектроскопии КРС и рентгеновской дифракции (рисунки 4.12а и б). Спектры КРС образца выглядят идентичными по отношению к тем, что публиковались в литературе для чистого кремния в фазе Si-III [76, 77, 239–244] исключая низкочастотный диапазон. В частности, не обнаружен описанный ранее пик 182 см^{-1} , вероятно из-за сильного подавления данного диапазона узкополосным фильтром. При этом наблюдался новый пик при 294 см^{-1} (рисунок 4.12а), который отсутствовал в спектре чистого кремния [76, 77, 239–244]. Следует здесь отметить, что при исследовании КРС *in-situ* под давлением данного образца, которое обсуждается в следующем параграфе, подобный пик был также обнаружен (рисунок 4.12(а)).

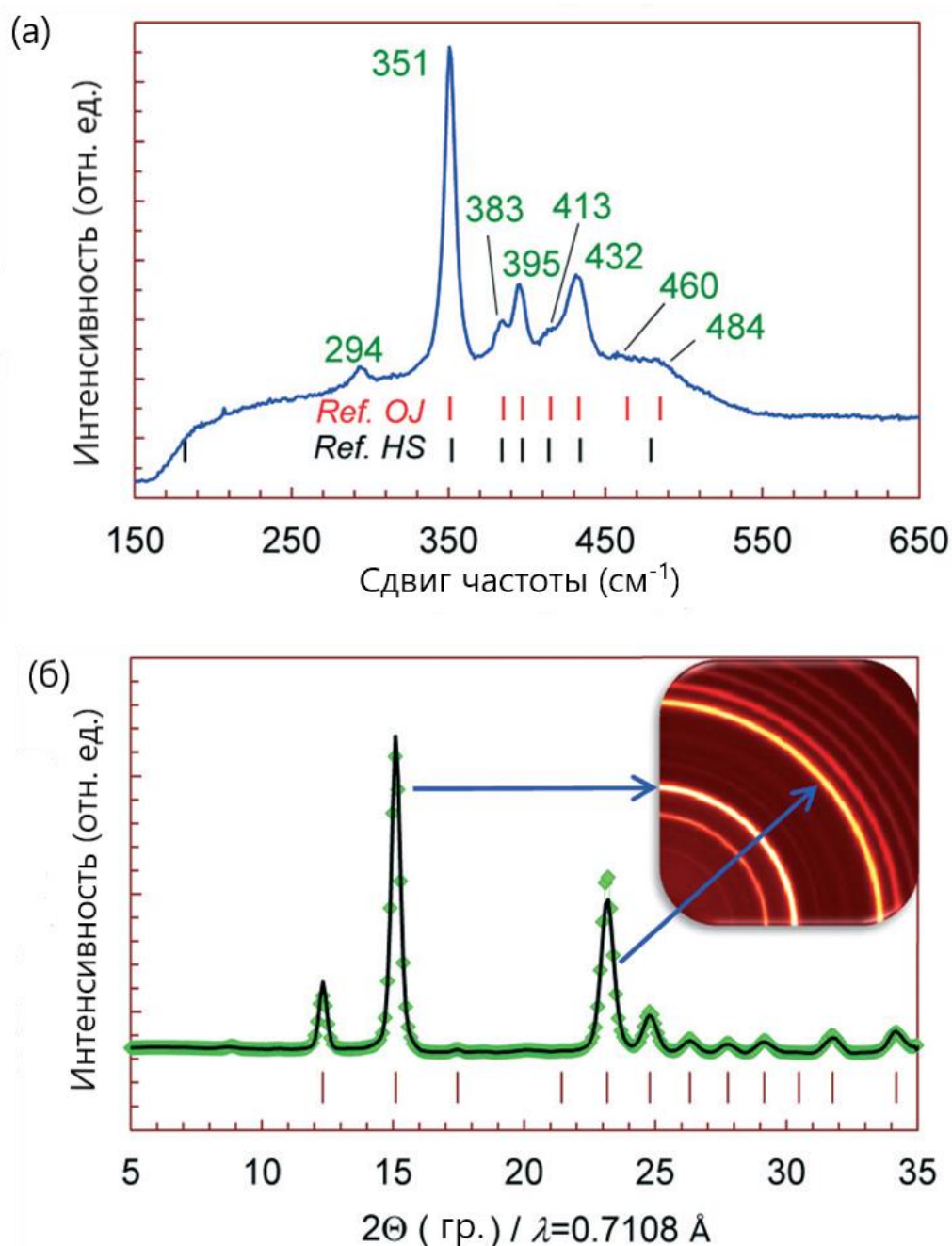


Рисунок 4.12 – (а) Спектр КРС и (б) Рентгеновская дифрактограмма метастабильной фазы Si-III $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$, полученные на образце, после экспериментов при высоком давлении до 17 ГПа (рисунки 4.11а, б). На (а) волновые числа указаны возле пиков. Данные для Si-III, основанные на работах OJ [77] и HS [76] показаны пунктиром. Кристаллическая структура типа Si-III подтверждена уточнением по методу Ритвельда; смоделированная рентгенограмма показана сплошной линией, а рассчитанные положения отражения показаны пунктирными линиями (б). На вставке в (б) показана часть двумерной дифрактограммы этого образца.

Исследование рентгенограмм данного образца подтвердило пространственную группу $Ia\bar{3}$ (№206) и определило параметры примитивной ячейки как $a = 6.623(4)$ Å, $V = 290.56(3)$ Å³, и $Z = 16$ (рисунок 4.12б). Эти результаты хорошо согласуются с данными недавних высококачественных исследований полиморфной модификации Si-III, представленных в [79].

Таким образом, можно подтвердить, что ромбоэдрическая фаза $r8(\text{Si-XII})$ и объёмно-центрированная кубическая фаза $bc8(\text{Si-III})$ обладают полуметаллической проводимостью p -типа (рисунок 4.11б). Фазовый переход от этих метастабильных фаз к металлической структуре $\beta\text{-Sn}$ (Si-II) не сопровождался какими-либо существенными изменениями в транспортных свойствах, как видно из данных термоЭДС и электрического сопротивления (вставка на рисунке 4.11а). Эти результаты согласуются данными термоЭДС для чистого кремния [78] (глава 3).

4.5 Сплавы Si-Ge: спектры КРС под давлением

В данном параграфе представлены результаты исследования спектров КРС сплавов Si-Ge при нормальном давлении, и, на примере образца $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$, при высоком давлении, для исследования стабильности кристаллической структуры образцов Si-Ge.

Спектры КРС сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при нормальном давлении изображены на рисунке 4.13. Основные колебательные моды LO германия в образцах с преобладанием германия лишь слегка смягчаются с ростом содержания кремния. При максимальном содержании кремния в 13% разность в длине волны по сравнению с чистым германием составляет всего лишь 2 см^{-1} (рисунок 4.13а). Данное наблюдение согласуется с предыдущими исследованиями спектров КРС для $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [44, 245–256]. Остальные пики, которые были зафиксированы в образцах с преобладанием германия при 354 , 385 и 403 см^{-1} (рисунок 4.13б) были очень слабые и не наблюдались в спектре чистого германия, и таким образом, они могут быть объяснены колебаниями, связанными с Si-Ge.

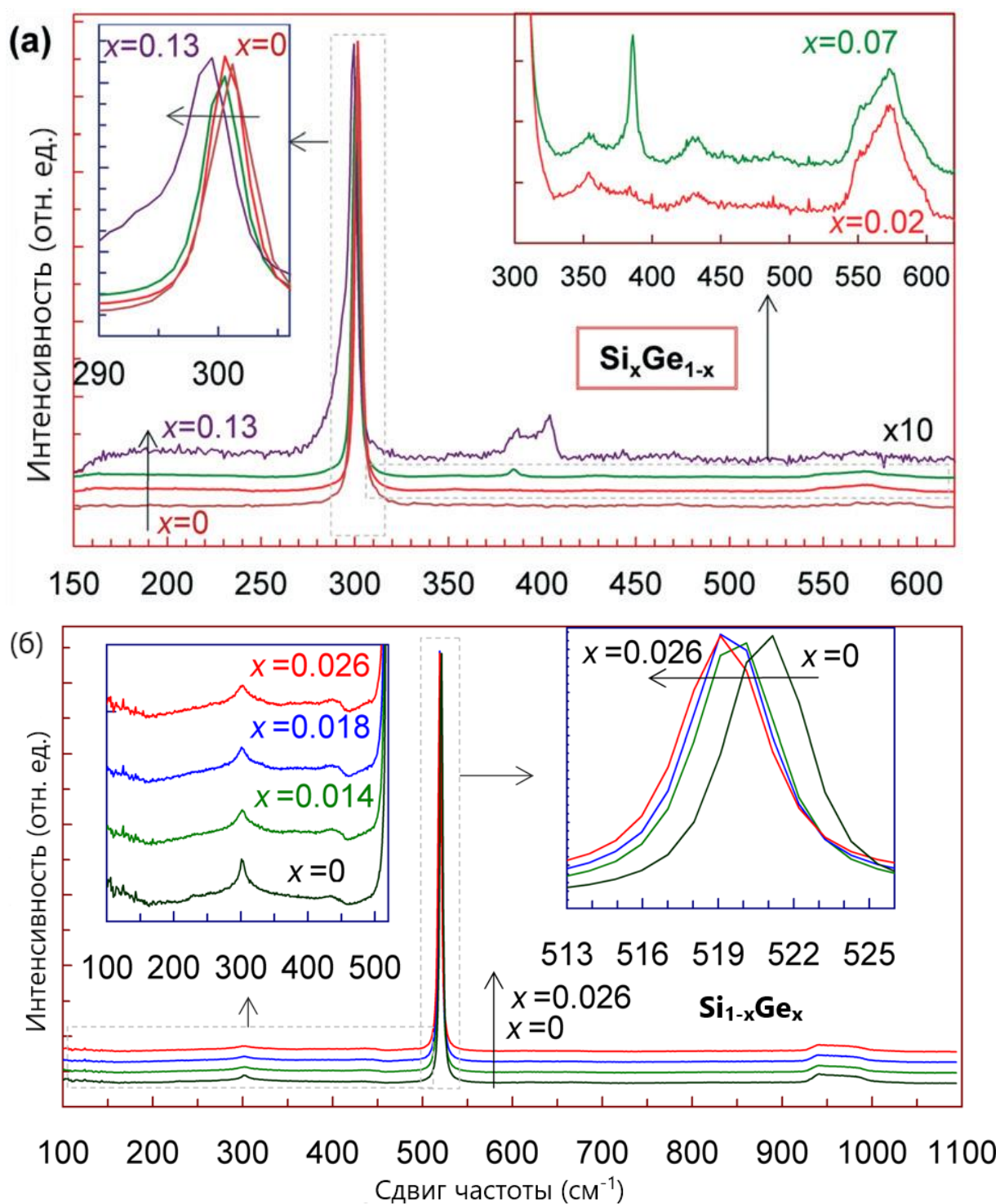


Рисунок 4.13 – Спектры КРС сплавов Si–Ge при нормальном давлении. На вставках (а и б) показаны спектры в увеличенном масштабе.

Предыдущие исследования спектров КРС сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с промежуточными составами также показали наличие пика, ассоциированного с колебаниями Si-Ge в точке 400 см⁻¹, а также указали на его чувствительность к множеству различных факторов, таких как химический состав, морфология образца и степень

кристаллизации [44, 246–248, 255–260]. Образцы сплавов с преобладанием кремния демонстрируют Si-подобные спектры комбинационного рассеяния (рисунок 4.13б) без пиков колебаний Ge-Si около 400 см^{-1} (левая вставка на рисунке 4.13б) [252, 259]. В сравнении с чистым кремнием в сплавах с преобладанием кремния волновое число главной колебательной моды LO немного смягчается до 519 см^{-1} . Небольшое смягчение частоты основного пика с ростом содержания Ge (правая вставка на рисунке 4.13б)) объясняется его зависимостью от средней атомной массы в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, что согласуется с предыдущими исследованиями [252, 259]. Очень слабые и широкие пики в спектрах $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ при 375 и 399 см^{-1} (вставка на рисунке 4.13б) соответствуют выше обозначенным пикам в образцах с преобладанием германия. Пики при 301 и 430 см^{-1} , которые наблюдались в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.014, 0.018, 0.026$) были также обнаружены в чистом кремнии, и в литературе они были ассоциированы с поперечными акустическими фононными модами $2\text{TA}(\text{X})$ и $2\text{TA}(\Sigma)$, соответственно [71, 247, 257, 261–265].

На рисунках 4.14 и 4.15 представлены данные измерений спектров КРС под давлением на образце $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$. Обнаружено, что фазовый переход полупроводник-металл в $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ возникает в интервале давлений между 13 и 16 ГПа (рисунок 4.14б), т.е. при давлении несколько выше, чем для чистого объемного кремния. Эти результаты согласуются с предыдущими исследованиями КРС кремния с примесью германия [98]. Предположительно, такое повышение давления перехода может быть объяснено небольшим локальным расширением решетки кристалла, вызванное внедрением больших атомов германия (рисунок 1.1б) [36, 266–269]. При прямом наблюдении образца через алмазное окно, наблюдалось появление металлического блеска в образце при давлении 16 ГПа (рисунок 4.14а). В металлической фазе $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ обнаружен sdвоенный пик при 385 и 405 см^{-1} в спектре при 16 ГПа и одиночный пик 413 см^{-1} при 16.9 ГПа (рисунок 4.15б). При давлении выше до 39 ГПа не обнаружено чистых пиков КРС.

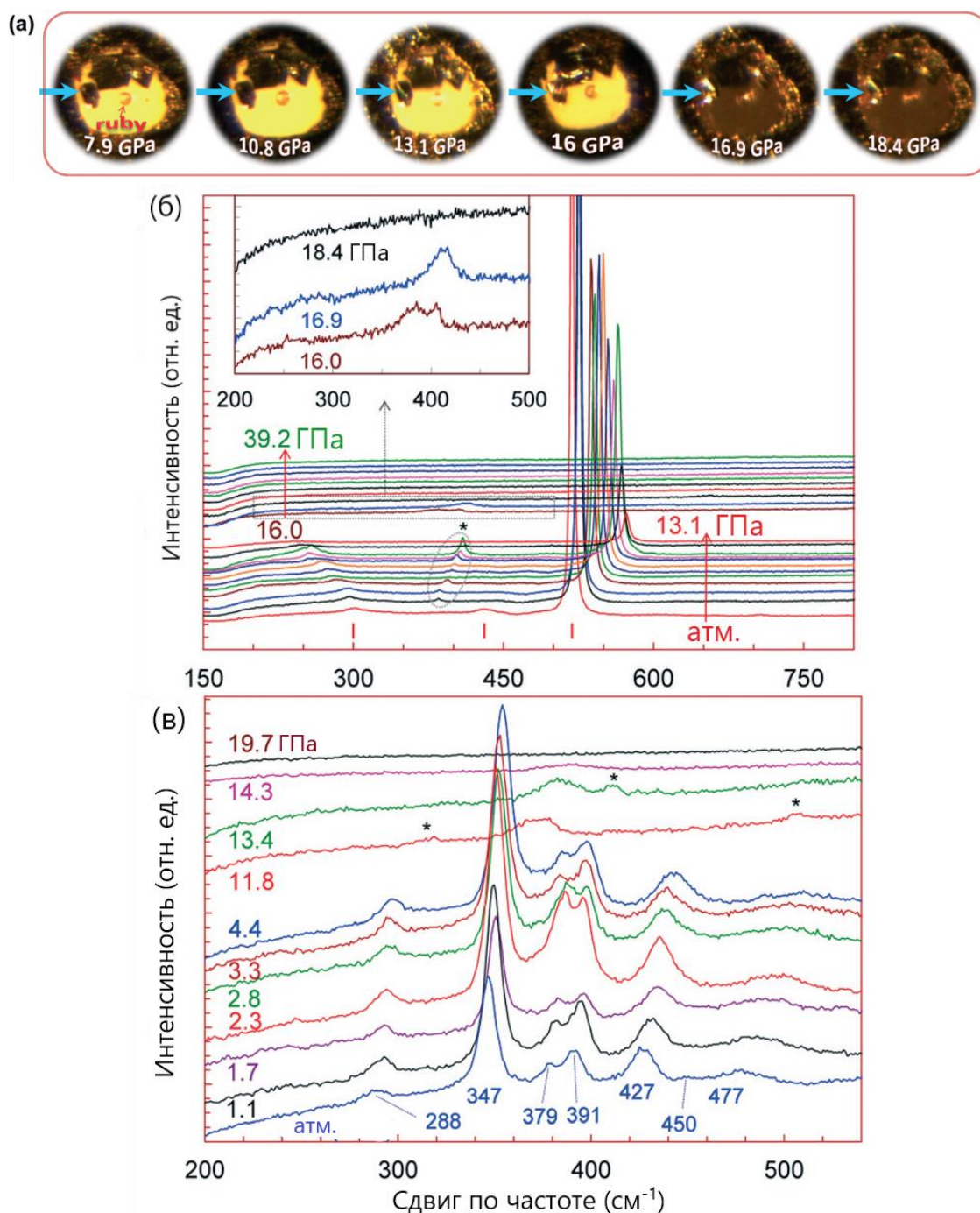


Рисунок 4.14 – (а) Фотографии центральной части камеры с алмазной наковальней высокого давления с образцом $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ (отмечен синей стрелкой) при некоторых давлениях во время цикла сжатия. Рубиновый шарик в центре использовался для определения давления. Спектры КРС кристалла $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ на (б) цикле сжатия и (в) декомпрессии. Звездочками отмечены паразитные пики. Значения давления указаны рядом с соответствующими линиями спектра. (б) На вставке показаны участки спектров КРС в металлической фазе в увеличенном масштабе. Волновые числа в спектре Si-III приведены около пиков (в).

Данные результаты в целом согласуются с предыдущими результатами для кремния в работе [72], в которой также дается описание появления нескольких фононных мод с близкими волновыми числами в фазе кремния типа β -Sn (Si-II) и исчезновение спектров КРС выше 16 ГПа.

На стадии снятия давления наблюдалось формирование метастабильных фаз высокого давления (рисунок 4.14в). Спектры КРС этих фаз были подобны тем, что описаны в литературе [76, 77, 239–244], и должны быть признаком ромбоэдрической фазы $r8$ (Si-XII) и объемно-центрированной кубической фазе $bc8$ (Si-III), (рисунок 1.2) [70, 237, 243, 244]. Разрывы в процессе изменения некоторых волновых чисел данного спектра указывают на фазовый переход между этими фазами при 3 ГПа (вставка на рисунке 4.15в) в согласии с предыдущими исследованиями кремния [69, 76, 77, 237, 242]. Спектр, полученный после полного снятия давления (рисунок 4.14в) был почти идентичен тому, что был получен на образце, подвергнутом исследованию электронного транспорта под давлением до 17 ГПа (рисунок 4.12а). Это также согласуется со спектром полиморфной модификации Si-III, описанным в литературе [76, 77, 239–244]. Эти *in-situ* исследования КРС также зафиксировали пик 288 см^{-1} (при нормальном давлении) и позволили отследить его изменение с давлением на стадии уменьшения давления (рисунок 4.14в). Подобный пик при 294 см^{-1} наблюдался в образце, подвергнутом измерениям электронного транспорта при высоких давлениях до 17 ГПа (рисунок 4.12а). Таким образом, повторное наблюдение данного пика при немного другом волновом числе в другом образце $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ дает основания полагать, что это собственная особенность образца, которая может быть локальной модой, связанной с присутствием атомов Ge в структуре Si-III.

Зависимости волновых чисел от давления для $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ на стадии сжатия и декомпрессии для фаз Si-I, Si-II, и Si-XII представлены на рисунке 4.15. Основная ЛО фононная мода алмазной кубической фазы Si-I сдвигается к более высоким частотам с ростом давления (рисунок 4.15а).

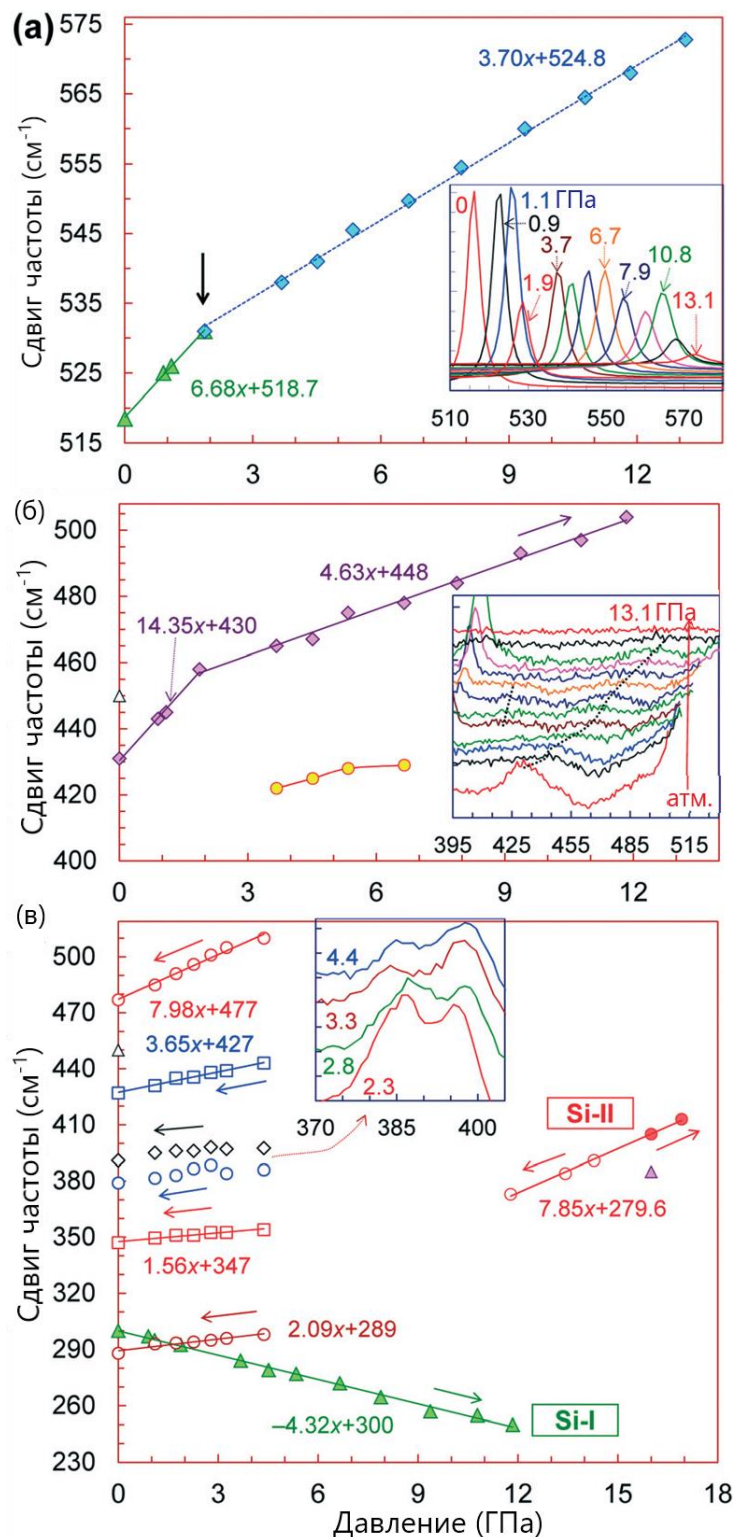


Рисунок 4.15 – Зависимость волновых чисел кристалла $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ от давления для циклов сжатия и декомпрессии: (а) для основного LO-фонона (на вставке показано изменение интенсивности этого пика LO-фонона под давлением), (б) для фонона при 430 cm^{-1} (показан на вставке), (в) для других фононных мод фаз Si-I, Si-II, Si-III и Si-XII. (на вставке показан фазовый переход между метастабильными фазами Si-XII $\rightarrow$ Si-III при снятии давления).

Это поведение отражает стягивание химических связей в Si-I при сжатии и в целом, согласуются хорошо с предыдущими исследованиями [71, 242, 255, 270, 271]. Однако, в отличие от предыдущих исследований чистого кремния [71], мы обнаружили перегиб при 2 ГПа в зависимости от давления у этой LO фононной фазы в $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ (рисунок 4.15а). Эта особенность связана с электронным переходом в компенсированное состояние, которое мы наблюдали в $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ при 2 ГПа (рисунок 4.8). Другой пик при 430 см^{-1} , ассоциирован с $2\text{TA}(\Sigma)$ кремниевой модой [264], демонстрирует подобное поведение с изгибом примерно при 2 ГПа (рисунок 4.15б). При этом, пик при 300 см^{-1} , который ассоциирован с кремниевой модой $2\text{TA}(\text{X})$, демонстрировал, наоборот, постепенное смягчение с давлением (рисунок 4.15в). Таким образом, проведенное исследование КРС в $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ под давлением установило связь между изменениями в электронных транспортных свойствах (рисунок 4.8), с одной стороны, и изменениями в колебательных свойствах (рисунки 4.14 и 4.15), связанных с локальным порядком, с другой стороны.

4.6 Потенциальное инновационное применение сплавов Si-Ge

Весьма значительные изменения коэффициента Зеебека в сплавах Si-Ge, вызванные давлением (рисунки 4.1-4.3 и 4.6-4.11), обнаруженные в данной работе, указывают на то, что эти и связанные с ними эффекты могут иметь производственный потенциал. В практических применениях эффект от приложенного давления можно воспроизвести различными методами, которые проще реализовать. К ним относятся, например, синтез тонких эпитаксиальных пленок, нанесенных на соответствующие подложки, в которых могут создаваться высокие внутренние деформации, соответствующие давлениям до 20 ГПа, [13, 272] и наноиндентирование твердым наконечником, которое может создавать высокие напряжения в микроскопических областях на поверхности образца [14, 273].

Переключатели с регулируемым механическим напряжением уже используются в ряде технологических процессов и электронных устройств. Например, на основе техники наноиндентирования компанией IBM была предложена новая концепция записи данных и разработана новое устройство памяти [15, 274]. На образце кремния было продемонстрировано, что с помощью метода наноиндентирования можно «записать» электропроводящие области (метастабильная фаза Si-III) на поверхности полупроводникового кремния [14], а также стабилизировать другую метастабильную фазу $r8$ (Si-XII) [275]. Эти метастабильные фазы могут сохраняться при нормальных условиях до тех пор, пока они не будут подвергнуты отжигу [276, 277]. Здесь следует отметить, что такие «предварительно сжатые» метастабильные фазы могут быть получены либо методом кручения под высоким давлением, [278, 279] либо другими методами, причем даже без использования высокого давления, например, путем коллоидного синтеза [280].

Очевидно, что изменения коэффициента Зеебека под давлением у сплавов Si-Ge представляют потенциальный интерес для термоэлектрических применений этих материалов [23, 124]. Однако более интересно то, что обнаруженные эффекты позволяют предположить, что эти недорогие и экологически чистые материалы имеют потенциал для использования в нанoeлектронных устройствах в качестве «умных» элементов, оптоэлектронные свойства которых можно контролировать или переключать с помощью приложенного механического напряжения. На рисунке 4.16 представлено несколько простых применений сплавов Si-Ge, связанных с использованием механической нагрузки, идея о которых вытекает из полученных данных по термоЭДС. Высокие механические напряжения на поверхности этих сплавов могут создаваться, например, вдавливанием твердыми наконечниками с электронным управлением по усилию (рисунок 4.16(a)). Этот метод может быть использован для формирования («печати») зон или электрических схем с различными типами электропроводности на поверхности сплавов Si-Ge. Эти «напечатанные» зоны сверху выглядят довольно просто (рисунок 4.16 (b)), но на самом деле из-за характера распределения механических напряжений в области под твердым наконечником профили по глубине у этих зон

могут быть сложными. Например, как показано в главе 3, чистый Ge с собственной электропроводностью n -типа необратимо переходит в полупроводник p -типа под давлением выше 3 ГПа (рисунки 3.8 и 4.16(с)). Большие механические напряжения несколько выше точки фазового перехода полупроводник–металл могут стабилизировать метастабильную фазу $st12$ (Ge-III) с проводимостью n -типа после снятия нагрузки (рисунки 4.3(а) и 4.16(с)). Такая обработка также должна привести к образованию промежуточного слоя p -типа с исходной кубической алмазной структурой из-за распределения механических напряжений в образце, тем самым создавая слоистую структуру n – p – n (рисунки 4.16(с)). Более ранние исследования уже обнаружили, что приложенное механическое напряжение может значительно изменить электронные свойства германия. Например, было предсказано, что контролируемое напряжение растяжения вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ может превратить германий в полупроводник с прямой запрещенной зоной [281]; экспериментально эта стратегия была реализована в тонких пленках [282]. В кристаллах германия с небольшим содержанием Si проводимость p -типа становится доминирующей в исходной фазе, а при содержании Si несколько выше 7 ат.% проводимость p -типа сохранялась также и в метастабильной фазе $st12$ (Ge-III) (рисунок 4.3 (в)). При более низком содержании Si эта метастабильная фаза имела проводимость n -типа, как в чистом Ge (рисунки 4.3(а), (б) и 4.16(д)).

Данные по термоЭДС для кристаллов $Si_{1-x}Ge_x$ p -типа с низким содержанием Ge предоставляют больше вариантов вариации электропроводности в зависимости от приложенной величины механического напряжения (рисунки 4.8 и 4.11). Например, незначительное приложенное напряжение около 1-2 ГПа меняет тип проводимости на n -тип, причем для напряжений менее 1 ГПа эта p – n -инверсия обратима, но для напряжений более 1.5 ГПа она становится необратимой (рисунок 4.16(е)). Более высокие приложенные напряжения необратимо переводят $Si_{0.974}Ge_{0.026}$ в сильно компенсированное состояние (то есть с почти равными вкладами p - и n -типа в проводимость) (рисунки 4.8(а) и 4.16(е)).

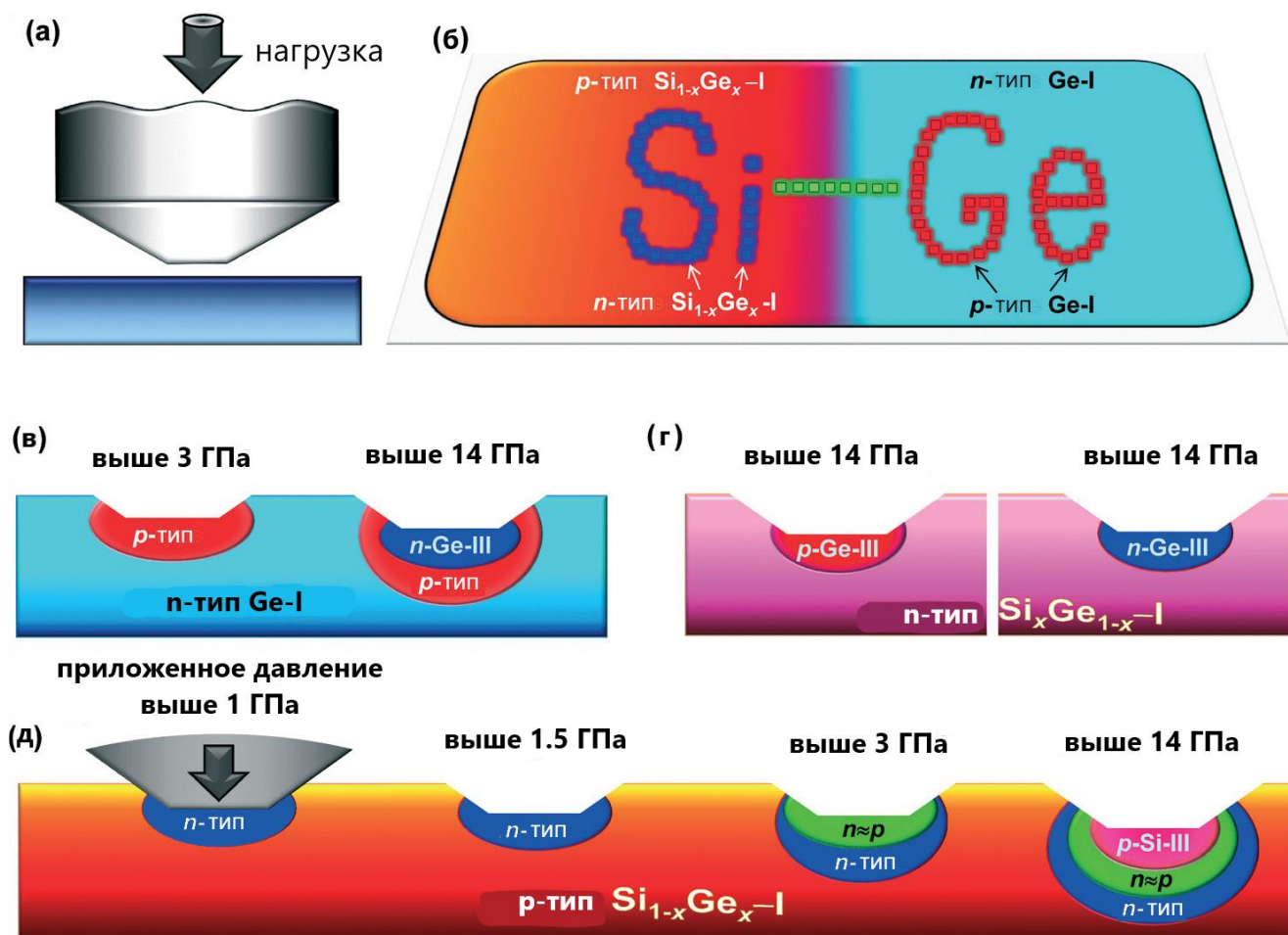


Рисунок 4.16 – Возможные инновационные применения сплавов Si–Ge. (а) Схематический вид сбоку твердого наконечника для вдавливания в поверхность. (б) Вид сверху гипотетической подложки Si-Ge, в которой типы электропроводности могут быть инвертированы соответствующим приложением механического напряжения, как подробно показано в (в) - (д). (в) – (д) Глубинные профили зон, тип электрической проводимости которых был изменен приложенным механическим напряжением.

Значительно более высокие приложенные напряжения выше точки фазового перехода П–М приводят к образованию метастабильной фазы *bc8* (Si-III) с проводимостью *p*-типа после снятия напряжения (рисунок 4.11(б)). Однако здесь должны сформироваться два промежуточных слоя, один с компенсированной, а другой с электронной проводимостью, также из-за распределения механических напряжений (рисунки 4.8 и 4.16(е)). Варьируя геометрические размеры печатных наконечников и условия нагрузки/разгрузки, можно изменять глубину профиля

таких многослойных структур. Приведенные выше случаи - лишь простейшие варианты реализации эффектов высокого давления в сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, выявленные в данной работе. В реальном приложении этот подход может быть расширен до изготовления гораздо более сложных массивов из диодов, транзисторов и цельных интегральных схем.

4.7 Краткие выводы

Получены данные о поведении термоЭДС в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 1, 0.98, 0.93, 0.87, 0.026, 0.018, 0.014$) при высоком давлении до 20 ГПа при комнатной температуре. Кроме того, кристаллическая структура образцов была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и дифракции рентгеновских лучей. Обнаружено, что термоЭДС этих образцов Si-Ge в их исходных фазах типа кубической алмазной структуры может кардинально изменяться как по величине так и по знаку под воздействием приложенного давления. Обнаружено, что после снятия высокого давления образцы с преобладанием Si превращались в фазу *bc8* (Si-III) с кубической структурой и с электропроводностью *p*-типа, тогда как сплавы с преобладанием Ge превращались в тетрагональную фазу *st12* (Ge-III), а тип проводимости зависел от содержания Si. Таким образом, показано, что термоЭДС сплавов Si-Ge может быть существенно изменена путем приложения высокого давления. Эти изменения величины термоЭДС связаны не только лишь со структурными фазовыми переходами, но и с различными электронными состояниями, которые можно изменять путем приложения давления. Предложены идеи использования обнаруженных эффектов высокого давления в промышленных применениях, при которых электронные свойства элементов контролируются или переключаются путем регулирования величины приложенного механического напряжения.

5 Бинарные полупроводники и их твердые растворы, на примере V-VI групп

В данной главе приведены результаты исследования термоэлектрических, электрических, колебательных и структурных свойств нескольких бинарных полупроводников и их твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ при высоком давлении и показано, что умеренное давление может значительно повысить термоэлектрический фактор мощности для некоторых из исследованных кристаллов. Также показана корреляция между термоэлектрическими, структурными и колебательными свойствами на примере Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_3$. Предложена простая модель термоэлектрического модуля с регулируемым механическим напряжением, работающего в диапазоне умеренно высоких давлений. Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A11-A15].

5.1 Термоэлектрические свойства Bi_2Te_3 и $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ при высоком давлении

В данном параграфе представлены результаты измерения зависимостей от давления коэффициента Зеебека S и удельного электрического сопротивления ρ монокристаллических образцов Bi_2Te_3 и $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Te, Se, S})_3$ при комнатной температуре (рисунки 5.1 и 5.2).

К настоящему времени изменение коэффициента Зеебека нелегированных и легированных термоэлектриков Bi_2Te_3 и $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ под давлением исследовалось в нескольких работах [29–31, 136, 137, 139], но их результаты были весьма противоречивыми. Чтобы прояснить эти расхождения в данных коэффициента Зеебека, были проведены сравнительные исследования четырех монокристаллических образцов Bi_2Te_3 p -типа с концентрацией носителей заряда от $p \approx 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рисунок 5.1). Зависимость коэффициента Зеебека от давления для образца № 1 с самой низкой концентрацией носителей около 5×10^{17} показала наличие электронного перехода в исходной ромбоэдрической фазе около

3 ГПа (рисунок 5.1б). Этот переход приводит к инжекции значительного количества носителей n -типа в электрическую проводимость. Инверсия знака p – n , наблюдаемая в образце № 1 около 3 ГПа, свидетельствует о том, что проводимость n -типа стала доминирующей в этой области (рисунок 5.1 (б)). Аналогичная особенность, но без инверсии знака, была хорошо видна около 2 ГПа в образцах с $p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (№2 и №3) (рисунок 5.1 (а)). Для образца № 4 с концентрацией носителей, оптимизированной для термоэлектричества зависимость его коэффициента Зеебека от давления демонстрирует сильный «изгиб» между приблизительно 1 и 4 ГПа (рисунок 5.1б). Сравнивая зависимости коэффициента Зеебека для образцов №1 и №4 (рисунок 5.1б), можно сделать вывод, что этот «изгиб» также должен быть связан с появлением вклада n -типа в проводимость.

Были измерены зависимости удельного электросопротивления ρ от давления для наиболее оптимизированных образцов № 3 и № 4. Удельное электрическое сопротивление этих образцов умеренно снижалось с увеличением давления (рисунок 5.1в). Такое поведение хорошо согласуется с предыдущими результатами [31, 136] и может быть связано с постепенным закрытием запрещенной зоны Bi_2Te_3 под действием давления [283]. Расчёт коэффициентов мощности S^2/ρ для этих двух образцов установил его значительное увеличение под давлением с двумя характерными широкими пиками (рисунок 5.1г). В области первого максимума около 1 ГПа коэффициенты мощности этих изначально очень разных образцов №3 и №4 стали сопоставимыми и составили около $4 \text{ мВт} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{м}^{-1}$ (рисунок 5.1г). Однако при втором максимуме около 4.5 ГПа коэффициент мощности образца № 3 стал в два раза выше, чем у образца № 4 (рисунок 5.1г).

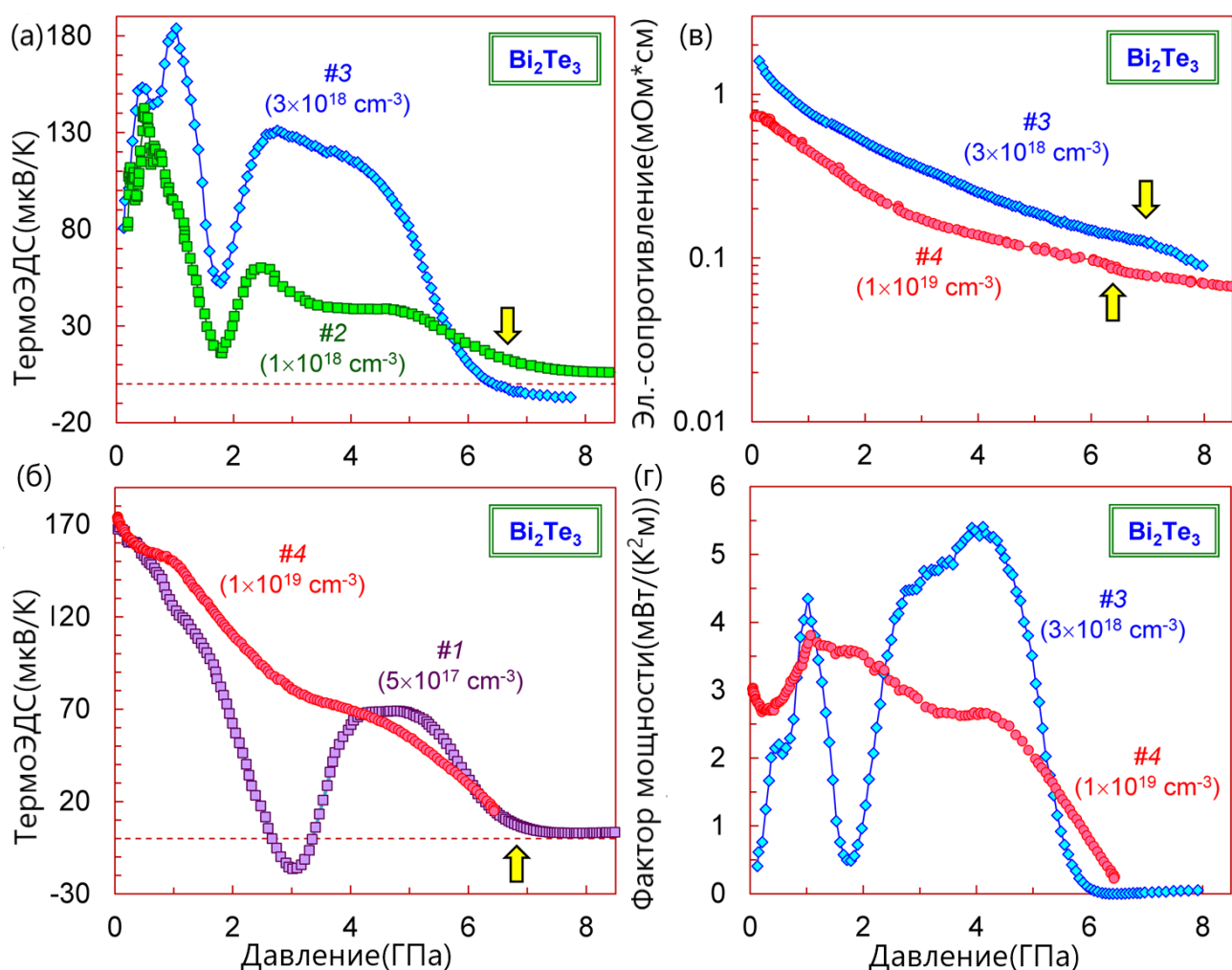


Рисунок 5.1 – Зависимости от давления коэффициента Зеебека S (а) и (б), удельного электросопротивления ρ (в) и коэффициента мощности S^2/ρ (г) монокристаллических образцов № 1–4 Bi_2Te_3 p -типа с различные концентрации носителей (показаны около кривых) при 295 К. Объемными стрелками отмечен переход в моноклинную фазу $C2/m$ в области 6–7 ГПа.

Это открытие предполагает, что одновременное изменение нескольких факторов (например, концентрации носителей, приложенного давления, мезоструктуры и других), влияющих на термоэлектрические свойства, является более эффективной стратегией для достижения улучшенных термоэлектрических параметров.

Поведение под давлением коэффициента Зеебека кристалла $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа с оптимизированными термоэлектрическими параметрами при нормальном давлении оказалось качественно аналогично поведению образца Bi_2Te_3 №4 с $n \approx$

10^{19} см^{-3} (рисунок 5.1б), но с особенностями несколько смещенными в сторону более высоких давлений (рисунок 5.2а).

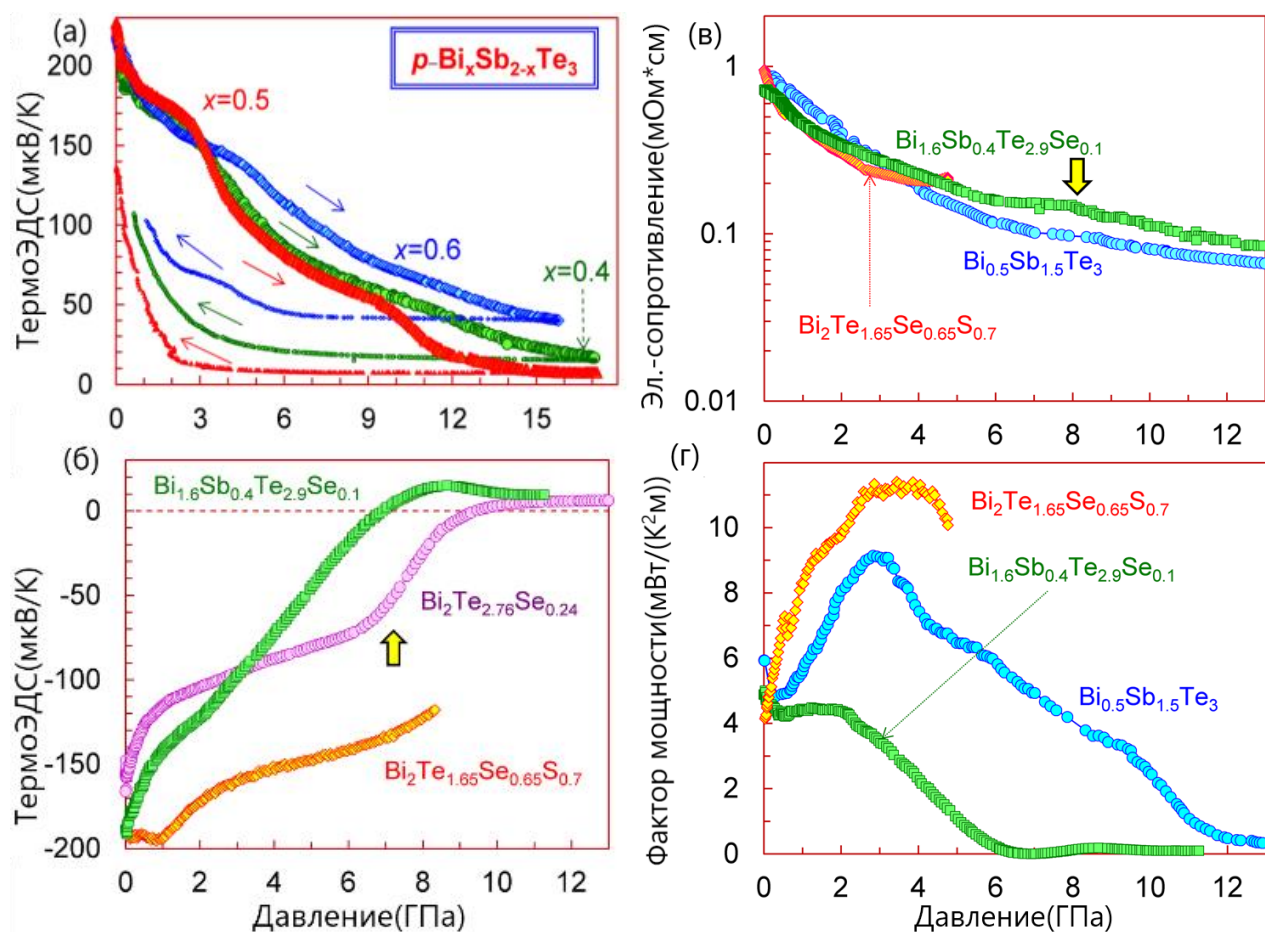


Рисунок 5.2 – Зависимости от давления коэффициента Зеебека S (а) и (б), удельного электрического сопротивления ρ (в) и коэффициента мощности S^2/ρ (г) монокристаллических $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ образцов при 295 К. Объемными стрелками в области 7–10 ГПа отмечены фазовые переходы. Тонкие стрелка указано направление изменения давления.

По характеру кривой $S(P)$ для $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ можно сделать вывод, что электронный переход, приводящий к появлению ограниченного вклада носителей n -типа (видимый как «изгиб» кривой в области давлений между 3 и 9 ГПа), произошел выше 3 ГПа (рисунок 5.2а). Плавное падение коэффициента Зеебека выше 9–10 ГПа можно отнести к структурному фазовому переходу, что дополнительно подтверждено прямым рентгеноструктурным исследованием,

результаты которых изложены в параграфе 5.2. При декомпрессии из фазы высокого давления исходная проводимость p -типа сохранялась во всех образцах $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0.4, 0.5, 0.6$) (рисунок 5.2а), но была изменена на n -тип в Bi_2Te_3 , при этом если приложенное давление было ниже перехода, p -тип проводимости в Bi_2Te_3 также сохранялся. Другие кристаллы, $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.65}\text{Se}_{0.65}\text{S}_{0.7}$, характеризовались доминирующей проводимостью n -типа (рисунок 5.2б). Несколько выше точки фазового перехода около 8–10 ГПа, два из них показали инверсию знака n – p . В целом, кривые $S(P)$ для этих образцов не имели существенных особенностей (рисунок 5.2б). Были измерены зависимости удельного электросопротивления от давления для кристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.65}\text{Se}_{0.65}\text{S}_{0.7}$ при комнатной температуре (рисунок 5.2в). Эти кривые показали аналогичное поведение, что и для образцов Bi_2Te_3 (рисунок 5.1в), и также могут быть в основном обусловлены монотонным закрытием запрещенной зоны. Более ранние работы по изучению электрических свойств образцов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 документально подтверждали сходные зависимости от давления [29–31, 135–140, 155, 283–285]. Расчетная зависимость коэффициента мощности $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа от давления продемонстрировала его значительное увеличение около 3 ГПа (рисунок 5.2г). Поведение коэффициента мощности образцов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0.4$ и 0.6) p -типа имели такую же картину. Коэффициент мощности образца с почти обратным отношением Bi/Sb n - $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ вообще никаких улучшений не показал. Для образца n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.65}\text{Se}_{0.65}\text{S}_{0.7}$ получены данные изменения его удельного электрического сопротивления только до 5 ГПа и обнаружено значительное увеличение его коэффициента мощности аналогично тому, как у p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рисунок 5.2г). Для расчета коэффициента термоэлектрической добротности ZT требуются измерения теплопроводности под давлением, что является сложной задачей, однако можно произвести некоторые оценки ZT . Электронная теплопроводность, λ_e , связана с электропроводностью по закону Видемана – Франца: $\lambda_e\rho=LT$, где L - число Лоренца [146]. Например, для Bi_2Te_3 с заданной проводимостью число Лоренца было экспериментально определено как $L\sim 1.5\times 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ [146]. Влияние давления на теплопроводность

решетки коррелирует с модулем объемного сжатия, [145] но также может быть оценено по сдвигу фононных частот под давлением. Так, для образцов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ грубые оценки позволяют предполагать довольно умеренные изменения ZT , вызванные давлением, с потенциально слабым максимумом около 3 ГПа.

Полученные результаты показывают, что умеренное приложенное давление может значительно изменить коэффициенты термоэлектрической мощности исследованных термоэлектриков (рисунки 5.1г и 5.2г). Немонотонное и различное поведение коэффициентов Зеебека при давлении, обнаруженное в образцах Bi_2Te_3 p -типа с разной концентрацией носителей заряда, указывает на то, что термоэлектрические параметры при высоком давлении в этих соединениях меняются из-за тонких реконструкций в их электронной зонной структуре, в том числе из-за перераспределения носителей заряда между различными зонами (рисунки 5.1а и б). При этом образцы n -типа не демонстрировали существенных особенностей поведения их коэффициентов Зеебека под давлением. Снижение удельного электросопротивления и абсолютных значений коэффициентов Зеебека образцов n -типа с давлением можно преимущественно объяснить постепенным сокращением ширины запрещенной зоны [283]. Для исходно высоких концентраций дырок ($p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$), соответствующих случаю частично или полностью вырожденной электропроводности, особенности на кривых коэффициента Зеебека для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ также имеют тенденцию к вырождению (рисунки 5.1б и 5.2а). Напротив, в образцах №№ 1–3 $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, которые характеризовались собственной электропроводностью, вариации коэффициента Зеебека были гораздо более выраженными (рисунок 5.2а).

Данные коэффициента Зеебека для образцов Bi_2Te_3 № 2 и № 3 p -типа показали, что приложенное давление примерно до 1 ГПа имеет тенденцию увеличивать вклад дырок в электрическую проводимость (рисунок 5.1а). Для образцов с более высокой концентрацией дырок этот эффект превратился в стабилизацию высоких значений коэффициента Зеебека, до 1.5 ГПа в образце № 4 из Bi_2Te_3 (рисунок 5.1б) и до 3-4 ГПа в $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (рисунок 5.2а). Дальнейшее

повышение давления выше 2–3 ГПа вызвало некоторые электронные переходы, что привело к инжекции ограниченного числа носителей n -типа. Сравнивая зависимости коэффициента Зеебека от давления для образцов № 1–4 из Bi_2Te_3 , можно приблизительно оценить концентрацию носителей n -типа, связанных с этим электронным переходом, как $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, инверсия знака p – n – p под давлением может наблюдаться только в относительно чистых образцах, таких как образец № 1 (рисунок 5.1б). Очевидно, что этот электронный переход ограничивает факторы мощности исследуемых термоэлектриков p -типа. Кривые коэффициента Зеебека образцов № 1–3 Bi_2Te_3 показывают, что этот инициируемый давлением электронный переход быстро подавляется при повышении давления, что приводит к появлению второго широкого экстремума (рисунки 5.1а и б). По всей видимости, в образцах Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ с высокими концентрациями дырок эти вариации коэффициента Зеебека были сильно размыты (рисунки 5.1(б) и 5.2(а)). Из сравнения кривых коэффициента мощности образцов № 3 и № 4 p - Bi_2Te_3 можно сделать вывод, что термоэлектрики на основе Bi_2Te_3 p -типа с исходными «оптимизированными» термоэлектрическими характеристиками могут показать менее заметное улучшение их термоэлектрических характеристик под давлением, по сравнению с изначально «недостаточно оптимизированными» термоэлектриками, которые могут быть «оптимизированы» под давлением (рисунок 5.1г). С другой стороны, вышеупомянутый электронный переход может способствовать стабилизации высоких значений коэффициента Зеебека в образцах n -типа, тем самым увеличивая их коэффициенты мощности (рисунок 5.2б).

Верх валентной зоны Bi_2Te_3 состоит из шестидолинной зоны «легких» дырок и лежащей ниже зоны «тяжелых» дырок [130–132, 286, 287]. Эффективные массы носителей этих двух зон существенно различаются [130–132, 286, 287]. При температуре жидкого гелия эти «легкие» и «тяжелые» дырочные зоны четко разделены небольшой щелью около 16 мэВ [132]. При комнатной температуре эти дырочные зоны более «размыты», и, кроме того, акцепторные примеси в Bi_2Te_3 склонны образовывать свои примесные уровни в пространстве между этими двумя

зонами [131]. Установлено, что дырочные носители занимают либо «легкую» дырочную зону, либо акцепторные уровни, тогда как заполнение «тяжелой» дырочной зоны начинается только при концентрациях дырок, превышающих $\sim 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [131, 132]. Сообщалось, что приложенное давление имеет тенденцию к увеличению промежутка между «легкой» и «тяжелой» зонами дырок в Bi_2Te_3 , а также стимулирует перенос носителей с акцепторных уровней на «легкую» дырочную зону [131, 132]. Таким образом, увеличение коэффициента Зеебека под давлением примерно до 1 ГПа, зарегистрированное для образцов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ №2 и №3 с концентрациями носителей менее $\sim 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рисунок 5.1а), может быть связано с переходом дырочных носителей, связанных с примесями, в незанятые состояния «легкой» дырочной зоны. Этот переход в зону с большим количеством подвижных носителей должен значительно улучшить дырочный вклад в общую проводимость, и этот эффект может перекрыть ожидаемое уменьшение коэффициента Зеебека, вызванное постепенным сужением запрещенной зоны под давлением [283]. Однако образцы $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ №1 и №4, имеющие концентрации дырок намного ниже и намного выше, чем $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, соответственно, не показали никакого пика коэффициента Зеебека около 1 ГПа (рисунок 5.1б). В первом случае для относительно чистых кристаллов это можно объяснить очень низкой плотностью состояний на примесных уровнях. Однако в последнем случае все доступные электронные состояния в зоне «легкой» дырки могут быть уже заняты, что не оставляет возможности для переноса. В одном из образцов n -типа, а именно $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.65}\text{Se}_{0.65}\text{S}_{0.7}$, коэффициент Зеебека также имел пиковую характеристику около 1 ГПа (рисунок 5.2б).

5.2 Структурные и колебательные свойства $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ при высоких давлениях

В данном параграфе представлены результаты исследования изменения под давлением кристаллической структуры образцов Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, в диапазоне умеренно высоких давлений при комнатной температуре, а также результаты

исследования ромбоэдрической фазы $R\bar{3}m$ на примере Bi_2Te_3 методом спектроскопии КРС при высоком давлении.

Набор типичных рентгеновских дифрактограмм, собранных во время цикла сжатия, показан на рисунке 5.3. Из данных для $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ видно, что исходная ромбоэдрическая фаза сохранялась, по крайней мере, до 9.5 ГПа. Появление нового пика отражения около 7° указывает на начало структурного фазового превращения (рисунок 5.3а,б). Этот фазовый переход был завершен при несколько более высоком давлении, и дифракционные картины, полученные под давлением между 11 и 16 ГПа, соответствовали чистой структуре высокого давления, обозначенной как «фаза II» (рисунок 5.3 а,б). Около 18 ГПа наблюдалось второго перехода к следующей «фазе III» (рисунок 5.3 а,б). Этот переход завершился несколько выше 20 ГПа. К настоящему времени фазовые переходы под давлением интенсивно исследуются в обоих конечных элементах этого тройного термоэлектрика, а именно в Bi_2Te_3 [113, 114, 119–121, 124, 288–291] и Sb_2Te_3 [122, 123, 141, 292]. В обоих соединениях установлены фазовые переходы от исходной ромбоэдрической решетки $R\bar{3}m$ к моноклинной $C2/m$ в районе 6–8 ГПа в Bi_2Te_3 [113, 114, 119–121, 124, 288–291] и при более высоких давлениях 9–11 ГПа в Sb_2Te_3 [122, 123, 141, 292]. Таким образом, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с началом фазового перехода при 9.5 ГПа (рисунок 5.3 а,б) ближе к случаю Sb_2Te_3 . Между тем, точка второго фазового перехода, обнаруженная в $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ около 18 ГПа (рисунок 5.3 а,б), находится значительно выше точек фазового перехода как в Bi_2Te_3 , так и в Sb_2Te_3 . Напомним, что Bi_2Te_3 продемонстрировал еще два перехода под давлением, сначала в моноклинную структуру $C2/c$ при 13 ГПа, а затем в металлический сплав Bi-Te с объемно-центрированной кубической решеткой $Im\bar{3}m$ выше 15 ГПа [113, 114, 120, 288].

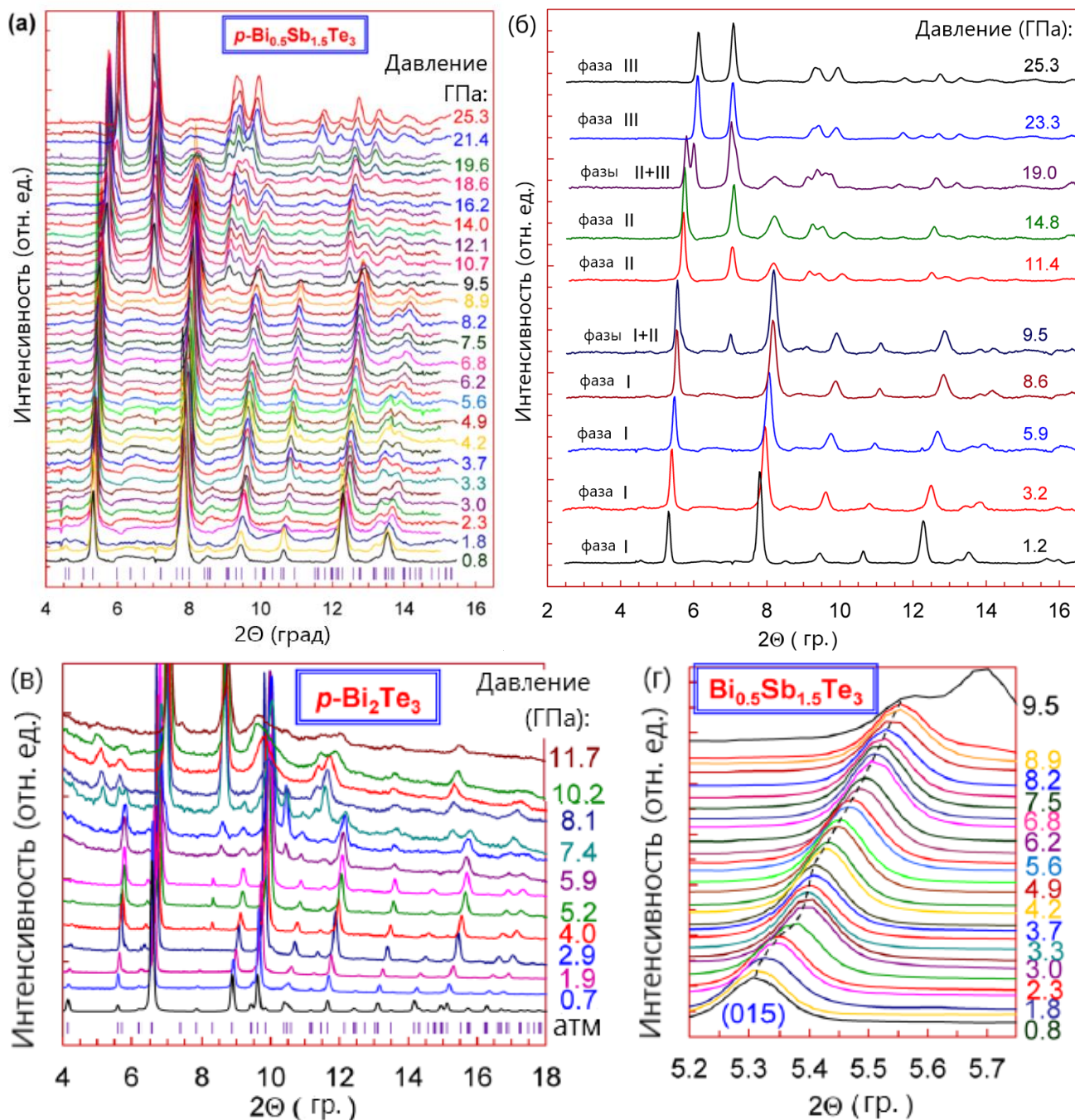


Рисунок 5.3 – Эволюция рентгенограмм под давлением поликристаллических $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (а,б) и Bi_2Te_3 (в), пик (015) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (г) при 295 К. Значения давления приведены около кривых. Штрихами показаны ожидаемые положения отражения для исходной ромбоэдрической структуры.

Аналогичным образом сообщалось, что Sb_2Te_3 претерпевает фазовый переход в металлический сплав Sb-Te с моноклинной решеткой $C2/m$ выше 15 ГПа [122]. При этом, такие «легированные» фазы со смешанными катионами и анионами

наблюдались в Bi_2Se_3 выше 30 ГПа [142], а также в Sb_2Se_3 выше 50 ГПа [125]. Следовательно, образование таких необычных фаз сильно зависит от химического состава.

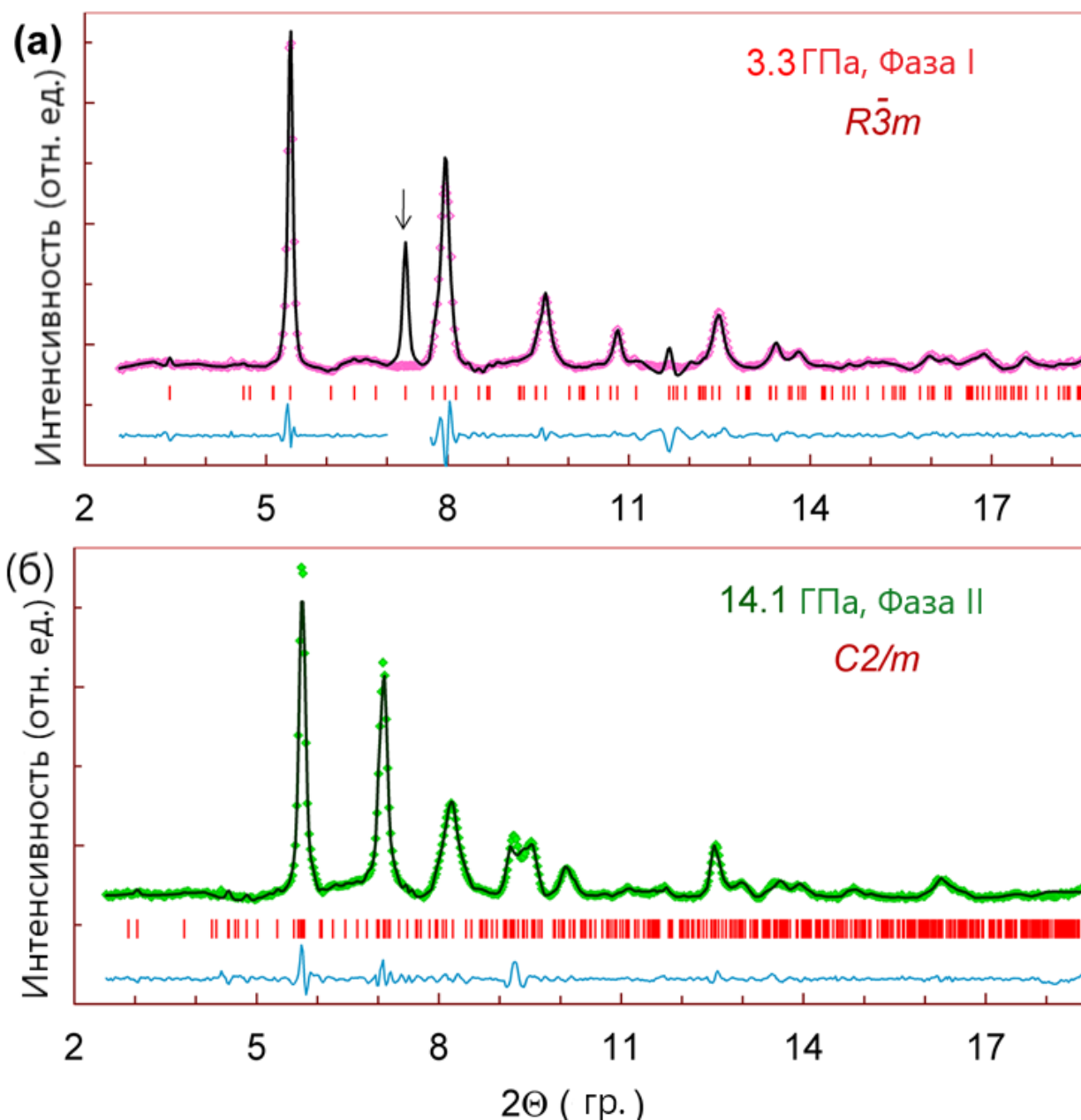


Рисунок 5.4 – Дифрактограммы $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с уточнением по методу Ритвельда. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные профили, штриховые линии – ожидаемые отражения, кривые снизу – разница между экспериментальным и расчетным профилями. (а) Исходная фаза I, уточненная в структуре $R\bar{3}m$. (б) Фаза высокого II давления, уточненная в моноклинной структуре $C2/m$ с $R_p = 9.45\%$ (таблица 5.1).

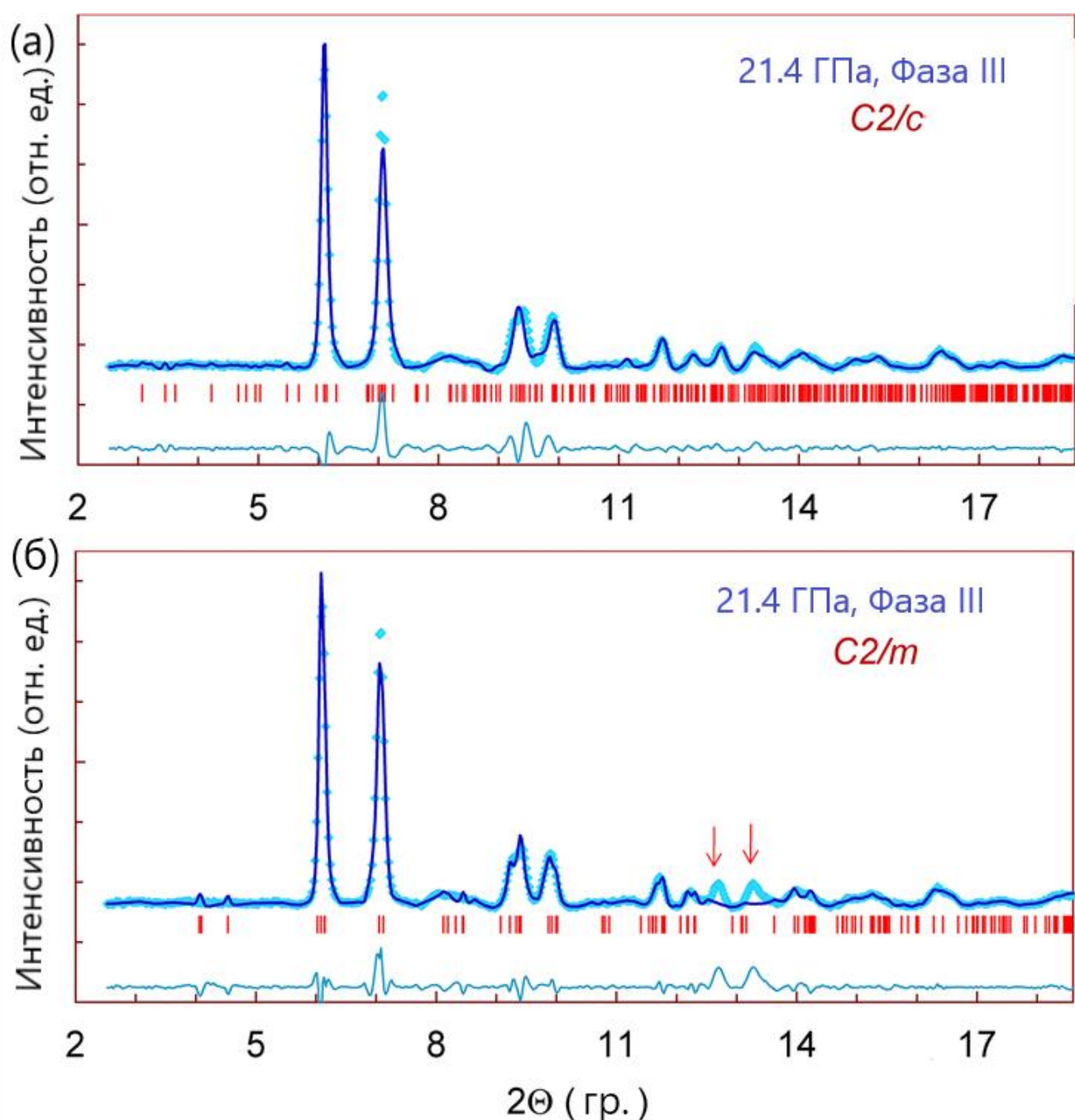


Рисунок 5.5 – Дифрактограммы $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с уточнением по методу Ритвельда. Точки - экспериментальные данные, сплошные линии - расчетные профили, штриховые линии - ожидаемые отражения, кривые снизу - разница между экспериментальным и расчетным профилями. (а) Фаза III высокого давления, уточненная в структурной модели $C2/c$ с $R_p = 12.98\%$, определенной для Bi_2Te_3 в [114] и (б) уточненная в структурной модели $C2/m$ с $R_p = 12.14\%$, описанной для Sb_2Te_3 в [122].

Для экспериментов по *in situ* дифракции рентгеновских лучей использовался порошкообразный образец из монокристалла $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ внутри камеры высокого давления с алмазной наковальней. По этой причине образец имел предпочтительную ориентацию, которая приводила к систематическому отсутствию сильного (1 0 1 0) отражения около 7.5° (показано стрелкой на рисунке 5.4а). Эта предпочтительная ориентация была устранена после первого фазового перехода. Используя метод уточнения Ритвельда, были уточнены все полученные картины дифракции рентгеновских лучей и представлены несколько примеров на рисунках 5.4 и 5.5. Поскольку ранее было установлено, что первые фазы высокого давления как в Bi_2Te_3 , так и Sb_2Te_3 кристаллизуются в моноклинных решетках $C2/m$ (рисунок 5.6б) [114, 122, 123, 285, 288], эта структурная модель была использована для уточнения дифрактограммы фазы II $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рисунок 5.4б). Уточняющий анализ по методу Ритвельда подтвердил эту кристаллическую структуру для фазы II (рисунок 5.4(б) и таблица 5.1). Рентгенограммы фазы III $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рисунок 5.3а,б) напоминают дифрактограммы как моноклинной решетки $C2/c$ высокого давления Bi_2Te_3 [114, 288], так и Sb–Te «сплавленной» фазы Sb_2Te_3 с симметрией $C2/m$ [122], поэтому для их уточнения использовались обе модели (рисунки 5.5 (а) и (б)). Уточнение по Ритвельду дифрактограмм, относящихся к фазе III, показало, что обе структурные модели дают почти идентичные профили, которые близки к экспериментальным данным (рисунки 5.5 (а) и (б)). Между тем, модель «сплавленной» структуры $C2/m$ Sb–Te не может генерировать два четко наблюдаемых отражения около 13° (показаны стрелками на рисунок 5.5(б)), и, следовательно, ее можно исключить. Другая модель структуры $C2/c$, описанная ранее для Bi_2Te_3 выше 13 ГПа [114], может воспроизводить все экспериментально наблюдаемые отражения (рисунок 5.5(а)), и, следовательно, можно предварительно отнести фазу III к этой структуре (таблица 5.1).

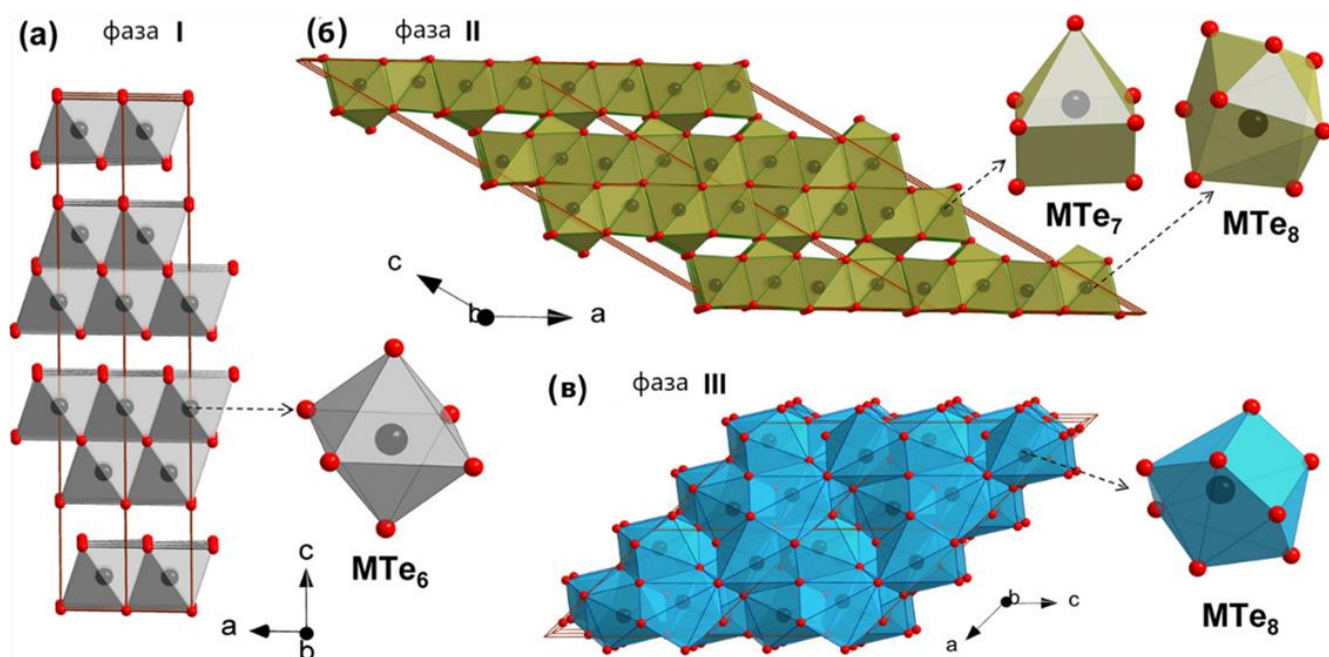


Рисунок 5.6 – Кристаллическая структура $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. (а) Фаза I, исходная ромбоэдрическая структура $R\bar{3}m$, показанная в гексагональных осях. (б) Фаза II, моноклинная структура $C2/m$. (в) Фаза III, моноклинная структура $C2/c$. Приведенные вблизи кристаллических структур полиэдры MTe_6 , MTe_7 и MTe_8 показывают координацию ионов $M = \text{Bi}, \text{Sb}$.

Таким образом, для $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ мы обнаружили два фазовых перехода, $R\bar{3}m \rightarrow C2/m \rightarrow C2/c$ при 9.5 и 18 ГПа, соответственно (рисунки 5.3–5.6), что согласуется с последовательностью фазовых переходов, описанной ранее для бинарного Bi_2Te_3 [114, 288]. После этих фазовых переходов координационные числа катионов $\text{Bi}(\text{Sb})$ увеличились с 6 в структуре $R\bar{3}m$ до 7(8) в структуре $C2/m$, а затем до 8 в решетке $C2/c$ (рисунок 5.6). Картина изменений параметров решетки под давлением для фазы $R\bar{3}m$ в $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ по осям гексагональных единиц показала очевидную аномалию в поведении c -параметра при сжатии (вставка вверху на рисунок 5.7). Оба фазовых перехода сопровождались заметными объемными изменениями примерно на 1% и 3% соответственно (рисунок 5.7). По уравнению состояния Берча – Мурнагана третьего порядка, получены объемные модули фазы $R\bar{3}m$ как $B_0 = 35.6$ ГПа при переменной $B' = 5.0$, а также фазы $C2/m$ как $B_0 = 70.0$ ГПа при переменной

$B' = 9.6$ (рисунок 5.7). Параметры решетки Bi_2Te_3 постепенно уменьшались с увеличением давления с особенностями в параметре a и соотношении c/a в области между 2 и 3 ГПа (вставка на рисунке 5.7), в соответствии с выводами, опубликованными в предыдущих работах [175,176].

Таблица 5.1 – Параметры элементарной ячейки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при различных давлениях при 295 К.

Фаза (давление)	Тип решетки	Параметры решетки	Координаты атомов			
			Атом	x	y	z
Фаза – I (3.3 ГПа)	Ромбоэдрическая $R\bar{3}m$ (#166)	$a = 4.1986(7) \text{ \AA}$ $c = 29.4211(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ $V = 449.2(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 3$	Bi (6c)	0	0	0.398
			Sb (6c)	0	0	0.398
			Te ₁ (6c)	0	0	0.792
			Te ₂ (3a)	0	0	0
Фаза – II (14.1 ГПа)	Моноклинная $C2/m$ (#12)	$a = 14.722(4) \text{ \AA}$ $b = 4.0612(10) \text{ \AA}$ $c = 17.509(4) \text{ \AA}$ $\beta = 149.964(13)^\circ$ $V = 524.0(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	Bi ₁ (4i)	0.1122	0	0.1727
			Sb ₁ (4i)	0.1122	0	0.1727
			Bi ₂ (4i)	0.4284	0	0.2056
			Sb ₂ (4i)	0.4284	0	0.2056
			Te ₁ (4i)	0.2531	0	0.4250
			Te ₂ (4i)	0.0312	0	0.6011
			Te ₃ (4i)	0.3746	0	0.9869
Фаза – III (21.4 ГПа)	Моноклинная $C2/c$ (#15)	$a = 9.851(3) \text{ \AA}$ $b = 6.7395(13) \text{ \AA}$ $c = 10.132(4) \text{ \AA}$ $\beta = 135.08(4)^\circ$ $V = 474.9(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	Bi (8f)	0.3179	0.1283	0.8557
			Sb (8f)	0.3179	0.1283	0.8557
			Te ₁ (8f)	0.6285	0.3844	0.9763
			Te ₂ (4e)	0	0.5816	0.25

Однако здесь следует подчеркнуть, что эти исследования проводились в среде этанол-метанол, которая затвердевает около 10 ГПа, и, следовательно, объемный модуль упругости фазы $C2/m$ может быть заметно завышен из-за негидростатических напряжений. Для фазы $C2/c$ достоверно определить значение модуля объемной упругости не удалось.

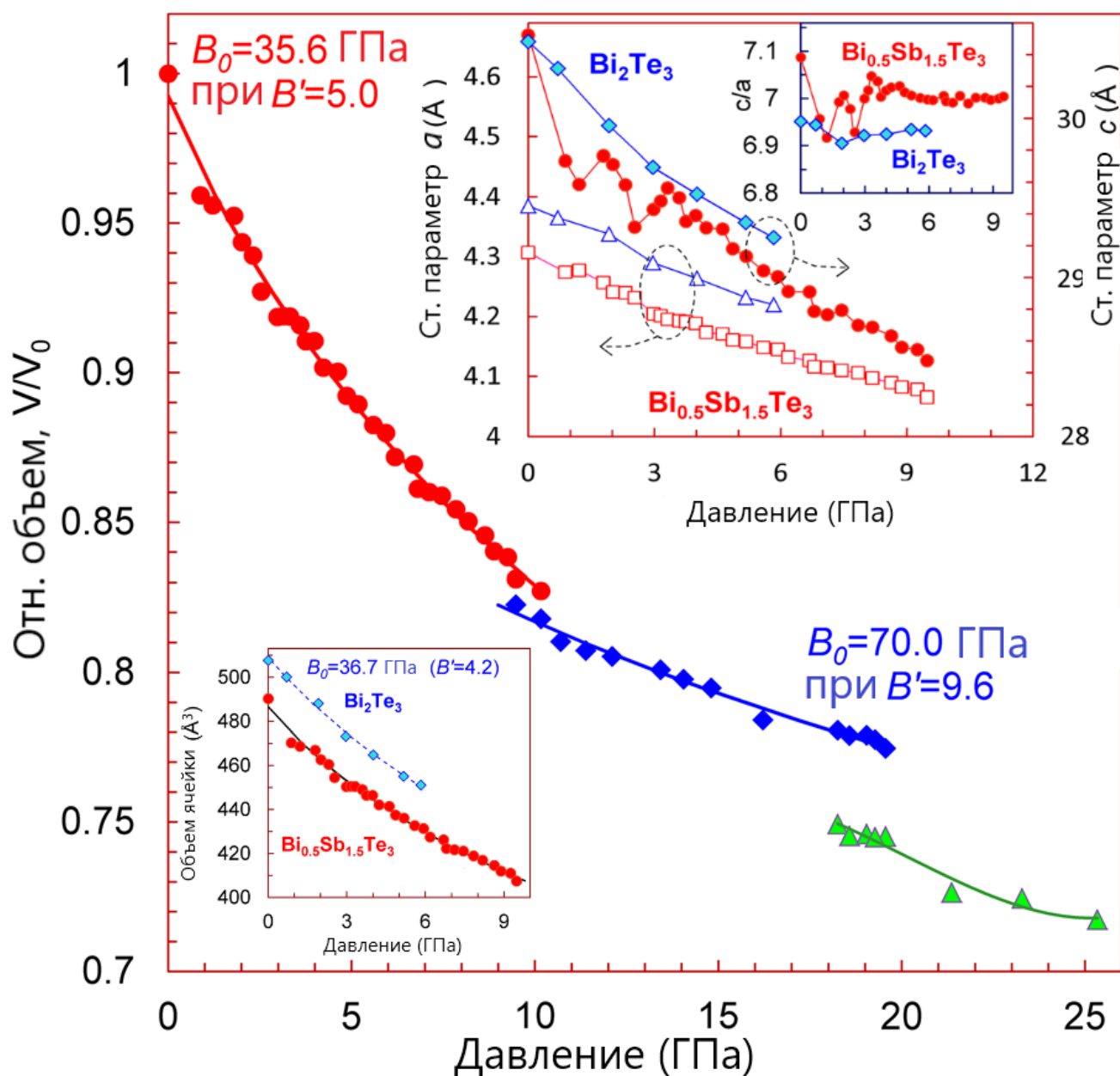


Рисунок 5.7 – Изменение объема образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и Bi_2Te_3 (на вставке внизу) под давлением при 295 К. Значения объемного модуля упругости для фаз I и II приведены рядом с кривыми. На вставке сверху приведены зависимости параметров элементарной ячейки фазы I.

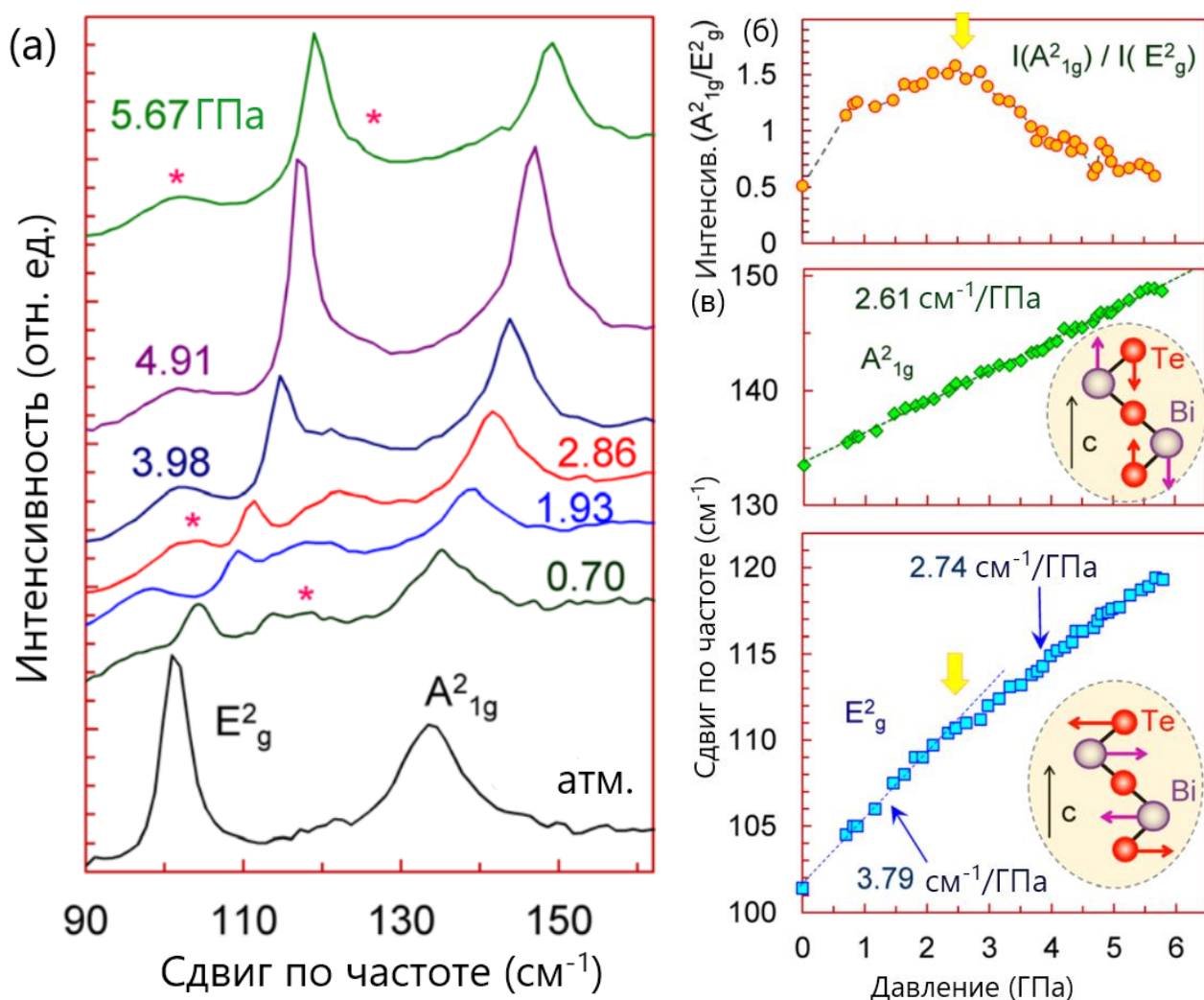


Рисунок 5.8 – Изменение спектров КРС под давлением (а), отношения пиковых интенсивностей (б) и волновых чисел (в) Bi_2Te_3 ($p \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). (г) Звездочками отмечены паразитные пики. Значения давления указаны рядом с кривыми. (д) На вставках показаны линейно-цепные модели для этих рамановских мод (направление оси c - вертикальное), согласно работе [293].

На рисунке 5.8 представлены данные по спектрам КРС Bi_2Te_3 в диапазоне давлений до 5.7 ГПа. Инструментальные ограничения не позволили наблюдать две из четырех комбинационно-активных фононных мод Bi_2Te_3 [119, 293] 36.5 cm^{-1} и 62 cm^{-1} , но был исследован сдвиг по давлению для двух других мод 101 cm^{-1} (E_g^2) и 133.5 cm^{-1} (A_{1g}^2) (рисунок 5.8). Спектры при высоком давлении показали также некоторые неизвестные гладкие пики (рисунок 5.8(а)), однако было определено,

что они происходили из среды метанол-этанол. Частоты фононов Bi_2Te_3 увеличиваются с увеличением давления, что должно быть связано с укорочением химических связей (рисунок 5.8(в)). Мода E_g^2 , соответствующая плоскостным колебаниям [293], показала выраженное смягчение выше 2.5 ГПа, которое коррелировало с заметным ростом интенсивности спектров (рисунок 5.8(а)). Этот перегиб в моде E_g^2 свидетельствует об изменении сжимаемости вдоль оси a и хорошо согласуется с заявленным ранее 2D электронным топологическим переходом в слоях Bi_2Te_3 вблизи 3 ГПа [294]. Соотношение пиковых интенсивностей фононов A_{1g}^2 и E_g^2 также показало плоский максимум около 2.5 ГПа (рисунок 5.8 (б)). Такой эффект наблюдался в нанопленках Bi_2Te_3 и был объяснен усилением внеплоскостных колебаний (A_{1g}^2) [295]. Таким образом, соотношение интенсивностей пиков с максимумом около 2.5 ГПа (рисунок 5.8(б)) также свидетельствовало о наличии электронного топологического перехода [294]. Таким образом, значительные вариации величины коэффициента Зеебека Bi_2Te_3 p -типа, обнаруженные в области около 2–3 ГПа (рисунки 5.1(а) и 5.1(б)), можно в порядке гипотезы отнести к этому топологическому переходу.

Особенности поведения коэффициентов Зеебека и коэффициентов мощности под давлением, обнаруженные для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рисунки 5.1 и 5.2), соответствуют переходам, обнаруженным в более ранних исследованиях структуры, динамики решетки и других [113, 119, 290, 291, 294, 296]. Например, в этих предыдущих исследованиях были обнаружены изломы в зависимостях давления около 2–4 ГПа как отношения параметров решетки (c/a) [113, 290, 291, 294], так и волновых чисел [119, 296]. Проведенные структурные эксперименты с $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ выявили аномальную сжимаемость его ромбоэдрической решетки $R\bar{3}m$ вдоль оси c , то есть в направлении, перпендикулярном слоям (рисунок 5.6(а) и верхняя вставка на рисунке 5.7). Эти слои ограничены слабыми силами Ван-дер-Ваальса [130], и, следовательно, можно было ожидать сильного сжатия ван-дер-ваальсовых зазоров между слоями под действием давления (рисунок 5.6(а)). Эта аномальная сжимаемость вдоль оси c соответствовала ранее открытой плато-

подобной аномалии в температурной зависимости c -параметра Sb_2Te_3 , наблюдаемой вблизи 225 К при атмосферном давлении [297, 298]. Эта платообразная аномалия в Sb_2Te_3 предварительно была объяснена в литературе либо ангармоничностью связей более высокого порядка, либо разрывом сил Ван-дер-Ваальса [297, 298]. В другой работе был обнаружен двумерный топологический переход в слоях Bi-Te Bi_2Te_3 вблизи 3 ГПа [294].

5.3 Термоэлемент высокого давления

В данном параграфе предлагается простая модель термоэлектрического модуля с регулируемым механическим напряжением, работающего в диапазоне умеренно высоких давлений до 20 ГПа и выше. Такой термоэлектрический модуль можно спроектировать и реализовать множеством различных способов. Его можно использовать на практике для оптимизации работы термоэлектрических элементов в широком диапазоне приложенных давлений и температур.

Миниатюрные камеры высокого давления, которые в настоящее время используются для исследований высокого давления *in situ*, могут рассматриваться как потенциальные прототипы термоэлектрических преобразователей, производительность которых может контролироваться регулируемым приложенным давлением (напряжением). Простая схематическая модель такого термоэлектрического преобразователя с регулируемым напряжением, который может быть реализован и использоваться на практике, показана на рисунке 5.9. Общая конструкция и геометрия отдельных частей этого модуля могут быть скорректированы в зависимости от практических потребностей. В этой простой модели термоэлектрический модуль в форме диска загружается в центральное отверстие в передающем давление контейнере тороидальной формы, и сжимается между двумя противоположными наковальнями, встроенными в массивные плунжеры (рисунок 5.9). Тороидальная форма контейнера вместе со специальными углублениями в плунжерах обеспечивает удержание модуля в пространстве между

наковальнями при сильном сжатии. Приложение и изменение давления в этом модуле может быть выполнено с помощью комплекта винтов (рисунок 5.9).

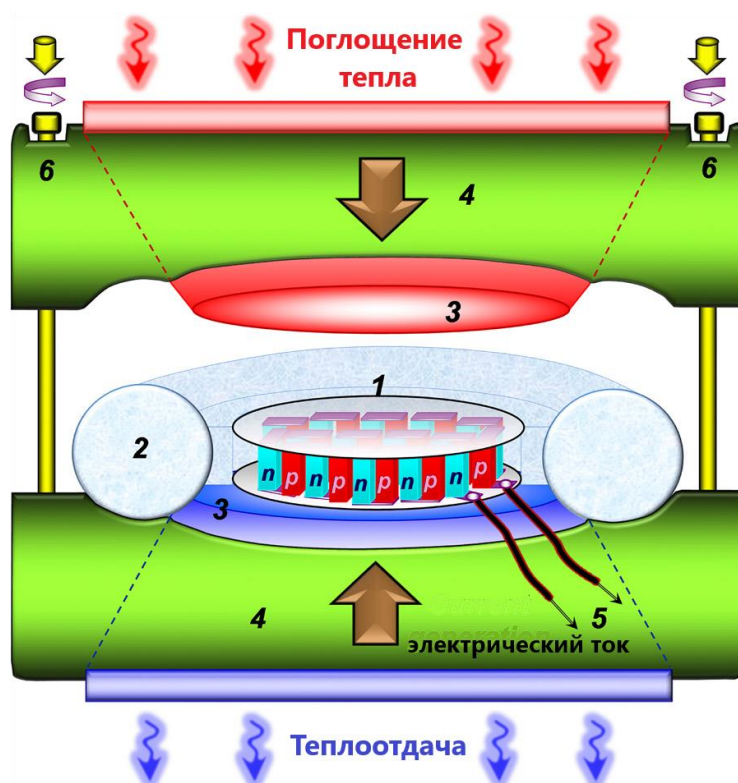


Рисунок 5.9 – Модель термоэлектрического преобразователя с регулируемым механическим напряжением. 1-термоэлектрический модуль; 2 - теплоизолирующая прокладка, в которой создается поддерживающее давление вокруг модуля; 3 - наковальни высокого давления; 4 - опорные плунжеры; 5 - электрические выводы; 6 - винты для создания давления.

Очевидно, что наковальни, которые используются для создания высокого давления, должны быть изготовлены из твердого материала и, одновременно, они должны быть отличными проводниками тепла для передачи тепла к термоэлектрическому модулю и обратно. Лучшим распространенным материалом, удовлетворяющим этим требованиям, является алмаз. Вероятно, это все еще самый твердый из известных материалов, а его теплопроводность достигает примерно $20 \text{ Вт/см}^{-1}\text{К}^{-1}$ из-за сильных ковалентных связей и слабого рассеяния фононов. В научных исследованиях обычно используются различные виды алмазных

наковален, и существует множество алмазоподобных материалов, которые можно использовать в промышленности. Среди тех материалов, которые имеют промышленный потенциал, можно выделить, например, технические «черные» поликристаллические алмазы, которые характеризуются высокой устойчивостью к механическим напряжениям, богатые алмазами материалы или композиты, осажденные алмазные пленки для поверхностного упрочнения и другие. В настоящее время существуют различные недорогие методы изготовления алмазных материалов [299], и, следовательно, можно ожидать более широкого промышленного использования алмаза и родственных материалов в будущем. Кроме того, что для термоэлектрических модулей соответствующий диапазон давления ограничен умеренными давлениями в несколько ГПа, и, следовательно, наковальни могут быть изготовлены из других материалов, таких как карбид вольфрама (WC), карбид бора (B_4C), некоторые твердые керамики и композиты.

Чтобы предотвратить механическое повреждение термоэлектрических элементов, встроенных в этот модуль (рисунок 5.9), и добиться плавного изменения приложенного давления, внутренние пустоты этого модуля должны быть заполнены средой, передающей давление; аналогично сам модуль должен быть загружен в какой-либо корпус. Эта среда должна обеспечивать хорошую тепловую и электрическую изоляцию термоэлектрических элементов друг от друга на участках, вне области контакта (верхняя и нижняя пластины в термоэлектрическом модуле «1» на рисунке 5.9). Следовательно, газообразные или жидкие среды, передающие давление, которые обычно используются в научных исследованиях высокого давления, вряд ли подходят для использования в термоэлектрических модулях, тогда как некоторые «мягкие» твердые вещества или мелкие порошки могут быть более подходящими.

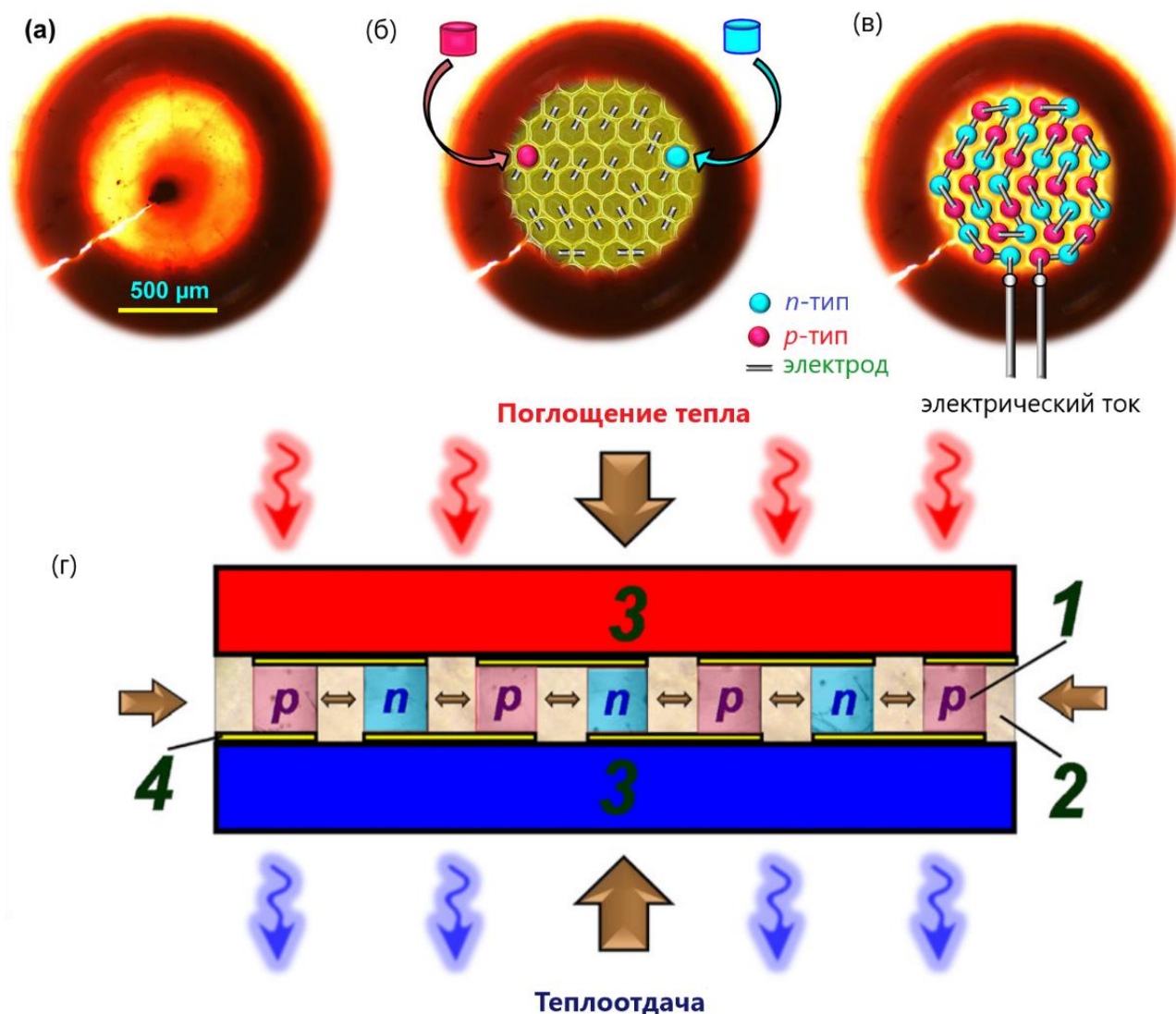


Рисунок 5.10 – Схема размещения термоэлектрических элементов в термоэлектрическом модуле. (а) Фотография контейнера из известняка (соответствует «2» на рисунке 5.9) с образцом (черное пятно в центре), извлеченным после экспериментов под высоким давлением. (б) Схема размещения микроскопических термоэлектрических элементов внутри контейнера из известняка. (в) Контейнер из известняка с проектируемым встроенным термоэлектрическим модулем. (г) Вид сбоку термоэлектрических *p*-, *n*-элементов (1), встроенных в контейнер со средой, передающей давление (2), который сжимается между двумя наковальнями (3) с высокой теплопроводностью. Элементы соединены металлическими электродами (4).

На рисунке 5.10(а) изображена фотография контейнера из известняка с образцом (черное пятно диаметром около 150 мкм в центре), извлеченного после одного из экспериментов с высоким давлением. Принимая аналогичные размеры термоэлектрических элементов в модуле ~ 150 мкм, такой контейнер из известняка потенциально может вместить несколько десятков термоэлектрических элементов, как показано на рисунках 5.10 (б) и (в). В реальных приложениях размеры элементов могут быть оптимизированы, например, уменьшением до нескольких микрон, и тогда контейнер такого размера уже мог бы вместить несколько сотен или тысяч термоэлектрических элементов, встроенных в него с применением тех или иных технологических приемов (рисунок 5.10). Сам этот дискообразный контейнер может быть изготовлен, например, из известняка, пиррофиллита ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) или других подходящих недорогих материалов. Стоит отметить, что твердые среды, передающие давление, способны выдерживать незначительные негидростатические напряжения из-за их ненулевых значений модуля сдвига [159]. Изменяя геометрические параметры этого термоэлектрического модуля, можно настраивать значения этих потенциальных напряжений, действующих на термоэлектрические элементы. Однако эти нагрузки также могут играть положительную роль в некоторых случаях, например, они могут стимулировать структурные фазовые переходы или сильно влиять на электронную зонную структуру. Очень высокая теплопроводность наковальней высокого давления вместе с отличным тепловым контактом между наковальнями и термоэлектрическим модулем обеспечивают эффективное поглощение или отвод тепла через наковальни (рисунок 5.9).

Как правило, термоэлектрический преобразователь с регулируемым напряжением позволяет настраивать термоэлектрические рабочие параметры устройства в широком диапазоне приложенных высоких давлений при различных температурах. Для выбранных термоэлектрических элементов такой модуль может быть полезен для нескольких целей. Например: (i) для оптимизации термоэлектрических характеристик для данной температуры (например, для

комнатной температуры) путем регулировки значения приложенного напряжения; (ii) для модификации под давлением температурного профиля термоэлектрических характеристик выбранных термоэлектриков, что позволяет эффективно использовать их при температурах, лежащих за пределами их типичных оптимальных температурных режимов (например, это было предложено для SnSe [300]). Эти обстоятельства указывают на очевидные преимущества термоэлектрического преобразователя с регулируемым механическим напряжением по сравнению с обычными термоэлектрическими модулями.

Хотя рассмотренный выше прототип термоэлектрического модуля с регулируемым напряжением выглядит довольно привлекательным и осуществимым для практической реализации, он имеет физически ограниченную область, в которой создается приложенное высокое напряжение/давление, и, следовательно, он может включать только ограниченное количество термоэлектрических элементов (рисунок 5.10). Рассматривая другие потенциальные возможности, позволяющие реализовать оптимально деформированные термоэлектрики, можно выделить тонкопленочные элементы, нанесенные на подложки, в которых значение внутренней деформации, моделирующее влияние приложенного внешнего напряжения, может контролироваться как материалом подложки, так и условиями осаждения. Например, сообщалось, что тонкие пленки термоэлектрического PbTe, осажденные на различных подложках (KCl, KBr и BaF₂), кристаллизуются не в решетке типа NaCl при атмосферном давлении, а в структурах типа GeS под высоким давлением [301] и типа CsCl [272], которые обычно стабилизируются при давлениях выше 6 и 13 ГПа соответственно. Эти примеры показывают, что в тонких пленках легко могут возникать высокие и стабильные внутренние деформации. Другой пример - эпитаксиальные пленки InN, нанесенные на сапфировые подложки, которые продемонстрировали резкие изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от их внутренних деформаций [13]. Таким образом, термоэлектрический генератор на основе оптимально деформированных тонкопленочных элементов может быть

потенциально спроектирован либо как устройство на основе двумерной подложки, либо в более сложной трехмерной версии. Ранее было изготовлено и испытано простое 2D термоэлектрическое устройство с элементами из InN и $Al_{1-x}In_xN$, нанесенными на высокоэластичную полиамидную пленку, позволяющую создавать внешние напряжения [302].

5.4 Краткие выводы

Получены данные о зависимости термоЭДС и электросопротивлении твердых многокомпонентных растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ($x = 0.27, 0.3, y = 0$ и $x = y = 0.09$) и $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0.4, 0.5, 0.6$) при высоком давления до 18 ГПа при комнатной температуре. Показано, что умеренное приложенное давление может значительно повысить коэффициенты мощности высокоэффективных термоэлектриков $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ как p -, так и n -типа. Если эти материалы будут использоваться в модулях высокого давления, они смогут вырабатывать больше энергии. Предложена простая модель термоэлектрического преобразователя, в которой рабочие параметры могут регулироваться приложенным механическим напряжением. Структурные исследования под высоким давлением $(\text{Bi}_{0.25}, \text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ установили, что его ромбоэдрическая решетка типа Bi_2Te_3 , отвечающая за хорошие термоэлектрические параметры, устойчива до 9.5 ГПа. Выше этого давления $(\text{Bi}_{0.25}, \text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ претерпевает два фазовых перехода: сначала в моноклинную структуру $C2/m$, а затем, выше 18 ГПа, в моноклинную решетку $C2/c$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния высокого давления (до 20 ГПа) на термоэлектрические и электронные свойства полупроводниковых материалов: кремния и германия, их твердых растворов, а также бинарных полупроводников V-VI группы и их твердых растворов. В рамках представленной работы были получены следующие результаты:

- Показано, что величина и знак термоЭДС кремния и германия в металлических фазах высокого давления не зависят от дефектно-примесной структуры исходных образцов, а являются собственными характеристиками этих материалов определяя их как системы *p*-типа.
- Установлено, что приложенное давление изменяет тип электрической проводимости в исходной полупроводниковой фазе *n*-Ge на *p*-тип. Данный эффект связан с расщеплением двух перекрывающихся зон «тяжелых» и «легких» дырок под действием давления, и последующим переносом заряда в зону «легких» дырок с более подвижными носителями. Установлено, что инверсия знака проводимости обратима, если приложенное давление не превышает 2 ГПа, и необратима если приложенное давление больше 2 ГПа.
- Открыт эффект изменения знака термоЭДС в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.014 < x < 0.026$) под действием небольших приложенных давлений до 1.5 ГПа. Показано, что в составах с преобладанием кремния, тип доминирующей электрической проводимости может обратимо изменяться с *p*- на *n*-тип при давлениях 0.3-0.6 ГПа и необратимо изменяться с *p*- на *n*-тип при давлениях 0.8-1.5 ГПа.
- Показано, что при приложении давления к твердым растворам кремния и германия $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.014 < x < 0.026$) выше 2 ГПа изменения термоЭДС носят необратимый характер и приводят к почти компенсированному состоянию.
- Установлено, что твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.87 \leq x \leq 0.98$) с преобладанием германия после обработки высоким давлением выше 13 ГПа как в случае чистого германия переходят в метастабильную полупроводниковую фазу со структурой

типа Ge-III. При этом, тип электрической проводимости в этой фазе меняется с *n*-типа на *p*-тип при увеличении содержания кремния.

- Установлено, что в области давлений 2-3 ГПа термоэлектрический фактор мощности твердых многокомпонентных растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ($x = 0.27, 0.3, y = 0$ и $x = y = 0.09$) и $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0.4, 0.5, 0.6$) повышается в 2.5-3 раза.
- Разработана модель термоэлектрического модуля, параметры эффективности которого могут изменяться при помощи плавного изменения величины давления, приложенного к рабочему объему модуля со встроенными термоэлементами.
- Получены рентгеноструктурные данные для образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ под давлением до 25 ГПа. Установлены фазовые переходы в две моноклинные структуры с симметриями $C2/m$ и $C2/c$ при давлении 9.5 и 18 ГПа, соответственно.

Обнаруженные эффекты изменения электронных свойств под давлением в сплавах Si-Ge с преобладанием кремния открывают новые **перспективы** для кремниевой электроники. Эффект изменения типа электрической проводимости от приложенного давления в исходной полупроводниковой фазе *n*-Ge открывает новые перспективы для создания диодных и транзисторных элементов на подложках германия с помощью механических стрессов. Полученные результаты об электронных свойствах метастабильной полупроводниковой фазы типа Ge-III сплавов германия указывают на перспективность этого материала для промышленного использования.

Эффект повышения термоэлектрического фактора мощности под давлением в твердых растворах бинарных полупроводников V-VI группы может быть применим для создания новых термогенераторов с улучшенными рабочими характеристиками. Термоэлектрические модули, подобные тому, который был предложен в работе, могут найти применение в технологиях энергосбережения.

Список работ автора

- A1. Shchennikov V.V. Thermoelectric Power of Different Phases and States of Silicon at High Pressure / V.V. Shchennikov, Vs.V. Shchennikov, S.V. Streltsov, I.V. Korobeynikov, S.V. Ovsyannikov // Journal of Electronic Materials. — 2013. — V. 42(7). — P. 2249—2256.
- A2. Shchennikov V.V. High-Pressure treatment up to 25 GPa of Czochralski grown Si samples containing different admixtures and defects / V.V. Shchennikov, Vs.V. Shchennikov, I.V. Korobeynikov, N.V. Morozova // Acta Physica Polonica A. — 2013. — V. 124(2). — P. 244—249.
- A3. Shchennikov V.V. Thermopower of phases and states of Si under high pressure / V.V. Shchennikov, Vs.V. Shchennikov, S.V. Streltsov, I.V. Korobeynikov, N.V. Morozova, S.V. Ovsyannikov // Proceedings of SPIE. — 2013. — V. 8612. — P. 86120.
- A4. Korobeinikov I.V. Dramatic Changes in Thermoelectric Power of Germanium under Pressure: Printing n–p Junctions by Applied Stress / Igor V. Korobeinikov, Natalia V. Morozova, Vladimir V. Shchennikov, Sergey V. Ovsyannikov // Scientific Reports. — 2017. — V. 7. — P. 44220.
- A5. Morozova N.V. Strategies and challenges of high-pressure methods applied to thermoelectric materials / N. V. Morozova, I. V. Korobeinikov, S. V. Ovsyannikov // Journal of Applied Physics. — 2019. — V. 125(22). — P. 220901.
- A6. Shchennikov V.V. Thermoelectric power of compensated $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ samples at high pressure / Shchennikov V.V., Morozova N.V., Ovsyannikov S.V., Korobeynikov I.V., Misiuk A., Abrosimov N.V., Golubkova I.A. // Journal of Thermoelectricity. — 2011. — V. 4. — P. 54—59.
- A7. Ovsyannikov S.V. “Smart” silicon: Switching between p- and n-conduction under compression / Sergey V. Ovsyannikov, Igor V. Korobeinikov, Natalia V.

- Morozova, Andrzej Misiuk, Nikolai V. Abrosimov, Vladimir V. Shchennikov // *Applied Physics Letters*. — 2012. — V. 101(6). — P. 62107.
- A8. Morozova N.V. Controlling the thermoelectric power of silicon–germanium alloys in different crystalline phases by applying high pressure / N.V. Morozova, I.V. Korobeinikov, N.V. Abrosimov, S.V. Ovsyannikov // *CrystEngComm*. — 2020. — V. 22(33). — P. 5416—5435.
- A9. Morozova N.V. High-pressure investigations of materials suffering abrupt jumps of the Seebeck effect / N.V. Morozova, I.V. Korobeynikov, K.V. Kurochka, V.V. Shchennikov // *Journal of Thermoelectricity*. — 2013. — V. 3. — P. 30—34.
- A10. Morozova N.V. Colossal variations in the thermopower and n–p conductivity switching in topological tellurides under pressure / Natalia V. Morozova, Igor V. Korobeinikov, Kirill V. Kurochka, Sergey V. Ovsyannikov // *Journal of Applied Physics*. — 2020. — V. 128(24). — P. 245902.
- A11. Коробейников И.В. Фактор мощности твердых растворов на основе теллурида висмута в области топологических фазовых переходов при высоких давлениях / И.В. Коробейников, Н.В. Морозова, Л.Н. Лукьянова, О.А. Усов, С.В. Овсянников // *Физика и техника полупроводников*. — 2019. — V. 53(6). — P. 741—745.
- A12. Korobeinikov I.V. Stress-controlled thermoelectric module for energy harvesting and its application for the significant enhancement of the power factor of Bi_2Te_3 -based thermoelectrics / Igor V Korobeinikov, Natalia V Morozova, Lidia N Lukyanova, Oleg A Usov, Vladimir A Kulbachinskii, Vladimir V Shchennikov, Sergey V Ovsyannikov // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2018. — V. 51(2). — P. 25501.
- A13. Ovsyannikov S.V. Enhanced power factor and high-pressure effects in $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectrics / Sergey V. Ovsyannikov, Natalia V. Morozova, Igor V. Korobeinikov, Lidia N. Lukyanova, Andrey Y. Manakov, Anna Y. Likhacheva, Alexey I. Ancharov, Alexander P. Vokhmyanin, Ivan F. Berger, Oleg

- A. Usov, Vsevolod A. Kutasov, Vladimir A. Kulbachinskii, Taku Okada, Vladimir V. Shchennikov // *Applied Physics Letters*. — 2015. — V. 106(14). — P. 143901.
- A14. Коробейников И.В. Термоэлектрические свойства твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ при высоком давлении / И.В. Коробейников, Л.Н. Лукьянова, Г.В. Воронцов, В.В. Щенников, В.А. Кутасов // *Физика твёрдого тела*. — 2014. — V. 56(2). — P. 263—269.
- A15. Shchennikov V.V. Enhancement of power factor of thermoelectric element using pressure / V.V. Shchennikov, I.V. Korobeynikov, G.V. Vorontsov // *Journal of Thermoelectricity*. — 2013. — V. 5. — P. 28—35.

Список литературы

1. Kim D.Y. Synthesis of an open-framework allotrope of silicon / Kim D.Y., Stefanoski S., Kurakevych O.O., Strobel T.A. // *Nature Materials* – 2015. – Т. 14 – № 2 – С.169–173.
2. Rapp L. Experimental evidence of new tetragonal polymorphs of silicon formed through ultrafast laser-induced confined microexplosion / Rapp L., Haberl B., Pickard C.J., Bradby J.E., Gamaly E.G., Williams J.S., Rode A.V. // *Nature Communications* – 2015. – Т. 6.
3. Amsler M. Low-density silicon allotropes for photovoltaic applications / Amsler M., Botti S., Marques M.A.L., Lenosky T.J., Goedecker S. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2015. – Т. 92 – № 1 – C.014101.
4. Fan Q. Two novel silicon phases with direct band gaps / Fan Q., Chai C., Wei Q., Yang Y. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2016. – Т. 18 – № 18 – C.12905–12913.
5. Armatas G.S. Mesosstructured germanium with cubic pore symmetry / Armatas G.S., Kanatzidis M.G. // *Nature* – 2006. – Т. 441 – № 7097 – C.1122–1125.
6. Fässler T.F. Germanium(cF136): A new crystalline modification of germanium with the porous clathrate-II structure / Fässler T.F. // *Angewandte Chemie - International Edition* – 2007. – Т. 46 – № 15 – C.2572–2575.
7. Zhang Y. Formation of hexagonal-wurtzite germanium by pulsed laser ablation / Zhang Y., Iqbal Z., Vijayalakshmi S., Qadri S., Grebel H. // *Solid State Communications* – 2000. – Т. 115 – № 12 – C.657–660.
8. Guin S.N. Temperature driven p-n-p type conduction switching materials: Current trends and future directions / Guin S.N., Biswas K. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2015. – Т. 17 – № 16 – C.10316–10325.
9. Nilges T. Reversible switching between p- and n-type conduction in the semiconductor $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ / Nilges T., Lange S., Bawohl M., Deckwart J.M., Janssen

M., Wiemhöfer H.-D., Decourt R., Chevalier B., Vannahme J., Eckert H., Weihrich R. // *Nature Materials* – 2009. – T. 8 – № 2 – C.101–108.

10. Xiao C. High thermoelectric and reversible p-n-p conduction type switching integrated in dimetal chalcogenide / Xiao C., Qin X., Zhang J., An R., Xu J., Li K., Cao B., Yang J., Ye B., Xie Y. // *Journal of the American Chemical Society* – 2012. – T. 134 – № 44 – C.18460–18466.

11. Guin S.N. Temperature dependent reversible p - n - p type conduction switching with colossal change in thermopower of semiconducting AgCuS / Guin S.N., Pan J., Bhowmik A., Sanyal D., Waghmare U.V., Biswas K. // *Journal of the American Chemical Society* – 2014. – T. 136 – № 36 – C.12712–12720.

12. Ovsyannikov S. V Electronic properties and phase basic solid state physics transitions in Si, ZnSe, and GaAs under pressure cycling up to 20-30 GPa in a high-pressure cell / Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V, Misiuk A., Komarovskiy I.A. // *Physica Status Solidi (B) Basic Research* – 2009. – T. 246 – № 3 – C.604–611.

13. Kadir A. The role of hydrostatic stress in determining the bandgap of InN epilayers / Kadir A., Ganguli T., Kumar R., Gokhale M.R., Shah A.P., Ghosh S., Arora B.M., Bhattacharya A. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 91 – № 11 – C.111913.

14. Ruffell S. Room temperature writing of electrically conductive and insulating zones in silicon by nanoindentation / Ruffell S., Sears K., Bradby J.E., Williams J.S. // *Applied Physics Letters* – 2011. – T. 98 – № 5 – C.052105.

15. Vettiger P. The “millipede”-nanotechnology entering data storage / Vettiger P., Cross G., Despont M., Drechsler U., Dürig U., Gotsmann B., Häberle W., Lantz M.A., Rothuizen H.E., Stutz R., Binnig G.K. // *IEEE Transactions on Nanotechnology* – 2002. – T. 1 – № 1 – C.39–54.

16. Paul W. Solids under Pressure / W. Paul, D. M. Warschauer – New York: McGraw-Hill, 1963. – 478c.

17. Esashi M. From MEMS to nanomachine / Esashi M., Ono T. // *Journal of Physics*

D: Applied Physics – 2005. – T. 38 – № 13 – C.R223–R230.

18. Domnich V. Effect of phase transformations on the shape of the unloading curve in the nanoindentation of silicon / Domnich V., Gogotsi Y., Dub S. // Applied Physics Letters – 2000. – T. 76 – № 16 – C.2214–2216.

19. Wood T. All-Dielectric Color Filters Using SiGe-Based Mie Resonator Arrays / Wood T., Naffouti M., Berthelot J., David T., Claude J.-B., Métayer L., Delobbe A., Favre L., Ronda A., Berbezier I., Bonod N., Abbarchi M. // ACS Photonics – 2017. – T. 4 – № 4 – C.873–883.

20. Zhigunov D.M. Femtosecond Laser Printing of Single Ge and SiGe Nanoparticles with Electric and Magnetic Optical Resonances / Zhigunov D.M., Evlyukhin A.B., Shalin A.S.S., Zywiets U., Chichkov B.N. // ACS Photonics – 2018. – T. 5 – № 3 – C.977–983.

21. Yang Y. Morphology- and Porosity-Tunable Synthesis of 3D Nanoporous SiGe Alloy as a High-Performance Lithium-Ion Battery Anode / Yang Y., Liu S., Bian X., Feng J., An Y., Yuan C. // ACS Nano – 2018. – T. 12 – № 3 – C.2900–2908.

22. Poudel B. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. // Science – 2008. – T. 320 – № 5876 – C.634–638.

23. Hedegaard E.M.J. Functionally graded $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ thermoelectrics by simultaneous band gap and carrier density engineering / Hedegaard E.M.J., Johnsen S., Bjerg L., Borup K.A., Iversen B.B. // Chemistry of Materials – 2014. – T. 26 – № 17 – C.4992–4997.

24. Kim D.Y. Synthesis of an open-framework allotrope of silicon / Kim D.Y., Stefanoski S., Kurakevych O.O., Strobel T.A. // Nature Materials – 2015. – T. 14 – № 2 – C.169–173.

25. Fadaly E.M.T. Direct-bandgap emission from hexagonal Ge and SiGe alloys /

Fadaly E.M.T., Dijkstra A., Suckert J.R., Ziss D., Tilburg M.A.J. van, Mao C., Ren Y., Lange V.T. van, Korzun K., Kölling S., Verheijen M.A., Busse D., Rödl C., Furthmüller J., Bechstedt F., Stangl J., Finley J.J., Botti S., Haverkort J.E.M., Bakkers E.P.A.M. // *Nature* – 2020. – T. 580 – № 7802 – C.205–209.

26. Fan Q. Prediction of novel phase of silicon and Si-Ge alloys / Fan Q., Chai C., Wei Q., Yang Y., Yang Q., Chen P., Xing M., Zhang J., Yao R. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2016. – T. 233 – C.471–483.

27. Wright D.A. Thermoelectric properties of bismuth telluride and its alloys // *Nature*. – 1958. – 834c.

28. Kusagaya K. Structural and Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Bismuth Telluride Thin Films Under Compressive and Tensile Strain / Kusagaya K., Hagino H., Tanaka S., Miyazaki K., Takashiri M. // *Journal of Electronic Materials* – 2015. – T. 44 – № 6 – C.1632–1636.

29. Polvani D.A. Large improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned p-type $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ / Polvani D.A., Meng J.F., Shekar N.V.C., Sharp J., Badding J. V // *Chemistry of Materials* – 2001. – T. 13 – № 6 – C.2068–2071.

30. Jacobsen M.K. High pressure transport characteristics of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , and BiSbTe_3 / Jacobsen M.K., Sinogeikin S. V, Kumar R.S., Cornelius A.L. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2012. – T. 73 – № 9 – C.1154–1158.

31. Brazhkin V. V High-pressure thermoelectric characteristics of Bi_2Te_3 semiconductor with different charge carrier densities / Brazhkin V. V, Orlov A.I. // *Jetp Letters* – 2014. – T. 99 – № 5 – C.283–285.

32. Ovsyannikov S. V Tuning of the stoichiometry of Fe_{1-x}O wüstite by compression / Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V, Shvetsova M.A., Dubrovinsky L.S., Polian A. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2010. – T. 81 – № 6 – C.060101.

33. Ibarra-Hernandez W. Effect of hydrostatic pressure on the thermoelectric properties

- of Bi_2Te_3 / Ibarra-Hernandez W., Verstraete M.J., Raty J.-Y. // *Physical Review B* – 2014. – T. 90 – № 24 – C.245204.
34. Guo S.-D. Interesting pressure dependence of power factor in BiTeI / Guo S.-D., Wang J.-L. // *Journal of Physics D-Applied Physics* – 2016. – T. 49 – № 21 – C.215107.
35. Shchennikov Jr. V. V Variations of high-pressure thermoelectric and mechanical properties of Si single crystals under doping with N and P-T pre-treatment / Shchennikov Jr. V. V, Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V, Shaidarova N.A., Misiuk A., Smirnov S. V, Yang D. // *Materials Science and Engineering A* – 2007. – T. 462 – № 1–2 – C.347–350.
36. Dismukes J.P. Lattice parameter and density in germanium-silicon alloys / Dismukes J.P., Ekstrom L., Paff R.J. // *Journal of Physical Chemistry* – 1964. – T. 68 – № 10 – C.3021–3027.
37. Queisser G. Phase transitions in silicon-germanium alloys under pressure / Queisser G., Grosshans W.A., Holzapfel W.B. // *EPL* – 1987. – T. 3 – № 10 – C.1109–1112.
38. Misiuk A. Effect of annealing under stress on defect structure of Si-Ge / Misiuk A., Abrosimov N.V., Romanowski P., Bak-Misiuk J., Wnuk A., Surma B., Wierzchowski W., Wieteska K., Graeff W., Prujarczyk M. // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* – 2008. – T. 154–155 – № 1–3 – C.137–140.
39. Olesinski R.W. The Ge-Si (Germanium-Silicon) System / Olesinski R.W., Abbaschian G.J. // *Bull. Alloy Phase Diagrams* – 1984. – T. 5 – C.283–285.
40. Sluiter M.H.F. Bondlengths and phase stability of silicon-germanium alloys under pressure / Sluiter M.H.F., Kawazoe Y. // *Materials Transactions* – 2001. – T. 42 – № 11 – C.2201–2205.
41. Kasper E. Test of Vegard's law in thin epitaxial SiGe layers / Kasper E., Schuh A., Bauer G., Holländer B., Kibbel H. // *Journal of Crystal Growth* – 1995. – T. 157 – № 1–4 – C.68–72.

42. Yonenaga I. Bond lengths in $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ crystalline alloys grown by the Czochralski method / Yonenaga I., Sakurai M. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2001. – T. 64 – № 11 – C.1132061–1132063.
43. Pezzoli F. Phonon strain shift coefficients in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys / Pezzoli F., Bonera E., Grilli E., Guzzi M., Sanguinetti S., Chrastina D., Isella G., Känel H. Von, Wintersberger E., Stangl J., Bauer G. // *Journal of Applied Physics* – 2008. – T. 103 – № 9 – C.093521.
44. Maeda T. Hole Hall mobility of SiGe alloys grown by the traveling liquidus-zone method / Maeda T., Hattori H., Chang W.H.H., Arai Y., Kinoshita K. // *Applied Physics Letters* – 2015. – T. 107 – № 15.
45. Mehrotra S.R. Atomistic approach to alloy scattering in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / Mehrotra S.R., Paul A., Klimeck G. // *Applied Physics Letters* – 2011. – T. 98 – № 17 – C.173503.
46. Levitas A. Electrical properties of germanium-silicon alloys / Levitas A. // *Physical Review* – 1955. – T. 99 – № 6 – C.1810–1814.
47. Braunstein R. Intrinsic optical absorption in germanium-silicon alloys / Braunstein R., Moore A.R.R., Herman F. // *Physical Review* – 1958. – T. 109 – № 3 – C.695–710.
48. Levitas A. Energy gap of germanium-silicon alloys / Levitas A., Wang C.C., Alexander B.H. // *Physical Review* – 1954. – T. 95 – № 3 – C.846.
49. Sant S. Band gap bowing and band offsets in relaxed and strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys by employing a new nonlinear interpolation scheme / Sant S., Lodha S., Ganguly U., Mahapatra S., Heinz F.O., Smith L., Moroz V., Ganguly S. // *Journal of Applied Physics* – 2013. – T. 113 – № 3 – C.033708.
50. Honda T. Growth and characterization of bulk Si-Ge single crystals / Honda T., Suezawa M., Sumino K. // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* – 1996. – T. 35 – № 12 A – C.5980–5985.
51. Guo X. A novel crystallization pathway for SiGe alloy rapid cooling / Guo X., Tian Z., Gao T., Xie Q., Liang Y., Mo Y., Yan W. // *Physical Chemistry Chemical Physics* –

2017. – T. 19 – № 6 – C.4695–4700.

52. Deitch R.H. Bulk single crystal growth of silicon-germanium / Deitch R.H., Jones S.H., Digges T.G. // Journal of Electronic Materials – 2000. – T. 29 – № 9 – C.1074–1078.

53. Arivanandhan M. Growth of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ bulk crystals with highly homogeneous composition for thermoelectric applications / Arivanandhan M., Saito Y., Koyama T., Momose Y., Ikeda H., Tanaka A., Tatsuoka T., Aswal D.K., Inatomi Y., Hayakawa Y. // Journal of Crystal Growth – 2011. – T. 318 – № 1 – C.324–327.

54. Abrosimov N. V Lateral photovoltage scanning (LPS) method for the visualization of the solid-liquid interface of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ single crystals / Abrosimov N. V, Lüdge A., Riemann H., Schröder W. // Journal of Crystal Growth – 2002. – T. 237–239 – № 1– 4 I – C.356–360.

55. Veinger A.I. Manifestation of clustering of Ge atoms in the spectra of electron spin resonance of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys ($0 < x < 0.057$) / Veinger A.I., Zabrodskii A.G., Tisnek T. V, Goloshchapov S.I., Abrosimov N. V // Semiconductors – 2007. – T. 41 – № 6 – C.666–672.

56. Saltas V. Composition and temperature dependence of self-diffusion in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys / Saltas V., Chroneos A., Vallianatos F. // Scientific Reports – 2017. – T. 7 – № 1.

57. Christopoulos S.-R.G. Impact of local composition on the energetics of E-centres in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys / Christopoulos S.-R.G., Kuganathan N., Chroneos A. // Scientific Reports – 2019. – T. 9 – № 1.

58. Deibuk V.G. Electronic band structure and magnetic susceptibility of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ solid solutions / Deibuk V.G., Shakhovtsova S.I., Shenderovski V.A., Tsmots V.M. // Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron. – 2002. – T. 5 – C.5–8.

59. Schilz J. Bulk growth of silicon-germanium solid solutions / Schilz J., Romanenko V.N. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics – 1995. – T. 6 – № 5 –

C.265–279.

60. Yang D. Defects in germanium-doped Czochralski silicon / Yang D. // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* – 2005. – T. 202 – № 5 – C.931–938.
61. Chroneos A. Nonlinear stability of E centers in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: Electronic structure calculations / Chroneos A., Bracht H., Jiang C., Uberuaga B.P., Grimes R.W. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2008. – T. 78 – № 19 – C.195201.
62. Venezuela P. Vacancy-mediated diffusion in disordered alloys: Ge self-diffusion in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / Venezuela P., Dalpian G.M., Silva A.J.R. Da, Fazzio A. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2002. – T. 65 – № 19 – C.1933061–1933064.
63. Mylvaganam K. Evolution of metastable phases in silicon during nanoindentation: Mechanism analysis and experimental verification / Mylvaganam K., Zhang L.C., Eyben P., Mody J., Vandervorst W. // *Nanotechnology* – 2009. – T. 20 – № 30 – C.305705.
64. George A. Properties of Crystalline Silicon / A. George – London: INSPEC, 1999.
65. Mujica A. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds / Mujica A., Rubio A., Muñoz A., Needs R.J. // *Reviews of Modern Physics* – 2003. – T. 75 – № 3 – C.863–912.
66. Hu J.Z. Phases of silicon at high pressure / Hu J.Z., Spain I.L. // *Solid State Communications* – 1984. – T. 51 – № 5 – C.263–266.
67. McMahon M.I. New high-pressure phase of Si / McMahon M.I., Nemes R.J. // *Physical Review B* – 1993. – T. 47 – № 13 – C.8337–8340.
68. Olijnyk H. Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa / Olijnyk H., Sikka S.K., Holzapfel W.B. // *Physics Letters A* – 1984. – T. 103 – № 3 – C.137–140.

69. Crain J. Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon / Crain J., Ackland G.J., Maclean J.R., Piltz R.O., Hatton P.D., Pawley G.S. // *Physical Review B* – 1994. – T. 50 – № 17 – C.13043–13046.
70. Wentorf R.H. Two new forms of silicon / Wentorf R.H., Kasper J.S. // *Science* – 1963. – T. 139 – № 3552 – C.338–339.
71. Weinstein B.A. Raman scattering and phonon dispersion in Si and GaP at very high pressure / Weinstein B.A., Piermarini G.J. // *Physical Review B* – 1975. – T. 12 – № 4 – C.1172–1186.
72. Olijnyk H. Raman scattering in metallic Si and Ge up to 50 GPa / Olijnyk H. // *Physical Review Letters* – 1992. – T. 68 – № 14 – C.2232–2234.
73. Voronin A. In situ X-ray diffraction study of silicon at pressures up to 15.5 GPa and temperatures up to 1073 K / Voronin A., Pantea C., Zerda W., Wang L., Zhao Y. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2003. – T. 68 – № 2 – C.020102.
74. Cicco A. Di High-pressure and high-temperature study of phase transitions in solid germanium / Cicco A. Di, Frasini A.C., Minicucci M., Principi E., Iti J.-P., Munsch P. // *Physica Status Solidi (B) Basic Research* – 2003. – T. 240 – № 1 – C.19–28.
75. Besson J.M. Electrical properties of semimetallic silicon III and semiconductive silicon IV at ambient pressure / Besson J.M., Mokhtari E.H., Gonzalez J., Weill G. // *Physical Review Letters* – 1987. – T. 59 – № 4 – C.473–476.
76. Hanfland M. Raman modes of metastable phases of Si and Ge / Hanfland M., Syassen K. // *High Pressure Research* – 1990. – T. 3 – № 1–6 – C.242–244.
77. Olijnyk H. Effect of pressure on Raman spectra of metastable phases of Si and Ge / Olijnyk H., Jephcoat A.P. // *Physica Status Solidi (B) Basic Research* – 1999. – T. 211 – № 1 – C.413–420.
78. Ovsyannikov S. V Pressure-induced phase transitions in Si observed by thermoelectric power measurements / Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V, Misiuk A.,

Shchennikov Jr. V. V // Solid State Communications – 2004. – T. 132 – № 8 – C.545–549.

79. Wosylus A. Crystal structure refinement and electronic properties of Si(c116) / Wosylus A., Rosner H., Sefanelle W., Schwarz U. // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie – 2009. – T. 635 – № 4–5 – C.700–703.

80. Zhang H. BC8 Silicon (Si-III) is a Narrow-Gap Semiconductor / Zhang H., Liu H., Wei K., Kurakevych O.O., Godec Y. Le, Liu Z., Martin J., Guerrette M., Nolas G.S., Strobel T.A. // Physical Review Letters – 2017. – T. 118 – № 14.

81. Щенников В.В. Термоздс и электропроводность материала в окрестности точки фазового перехода полупроводник - металл / Щенников В.В. // Физика металлов и металловедение – 1989. – Т. 67 – № 1 – С.93–96.

82. Shchennikov V. V High pressure investigations of conducting materials / Shchennikov V. V, Derevskov A.Y., Smirnov V.A. // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering – 1997. – T. 3213 – C.261–268.

83. Shchennikov V. V Semiconductor-metal transitions in some materials at high pressures up to 30 GPa / Shchennikov V. V // Physica Status Solidi (B) Basic Research – 2001. – T. 223 – № 2 – C.561–565.

84. Ovsyannikov S. V Thermoelectric properties of hydrogen ion-irradiated silicon crystals under ultrahigh pressures of up to 20 GPa / Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V, Antonova I. V, Shchennikov V.V., Shamin S.N. // Physics of the Solid State – 2006. – T. 48 – № 1 – C.47–50.

85. Ovsyannikov S. V Micro-characterisation of Si wafers by high-pressure thermopower technique / Ovsyannikov S. V, Shchennikov Jr. V. V, Shaydarova N.A., Shchennikov V. V, Misiuk A., Yang D., Antonova I. V, Shamin S.N. // Physica B: Condensed Matter – 2006. – T. 376–377 – № 1 – C.177–180.

86. Ciosek J. Influence of enhanced temperature and pressure on structural transformations in pre-annealed Cz-Si / Ciosek J., Misiuk A., Surma B., Shchennikov

V. V. // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* – 2006. – Т. 203 – № 9 – С.2254–2259.

87. Ovsyannikov S. V Effect of hydrogen implantation on semiconductor-metal transition and high-pressure thermopower in Si / Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V, Antonova I. V, Shchennikov Jr. V. V, Ponosov Y.S. // *Materials Science and Engineering A* – 2007. – Т. 462 – № 1–2 – С.343–346.

88. Ovsyannikov S. V Raman characterization of hydrogen ion implanted silicon: “High-dose effect”? / Ovsyannikov S. V, Shchennikov Jr. V. V, Shchennikov V. V, Ponosov Y.S., Antonova I. V, Smirnov S. V // *Physica B: Condensed Matter* – 2008. – Т. 403 – № 19–20 – С.3424–3428.

89. Shchennikov V. V Thermoelectric properties of silicon at high pressures in the region of the semiconductor-metal transition / Shchennikov V. V, Popova S.V., Misiuk A. // *Technical Physics Letters* – 2003. – Т. 29 – № 7 – С.598–601.

90. Shchennikov V. V Czochralski silicon characterization by using thermoelectric power measurements at high pressure / Shchennikov V. V, Gudina S. V, Misiuk A., Shamin S.N. // *Physica B: Condensed Matter* – 2003. – Т. 340–342 – С.1026–1030.

91. Shchennikov V. V Influence of P-T pre-treatment on thermopower of Czochralski-grown silicon at high pressure / Shchennikov V. V, Ovsyannikov S. V, Misiuk A., Shchennikov Jr. V. V // *Physica Status Solidi (B) Basic Research* – 2004. – Т. 241 – № 14 – С.3242–3247.

92. Shchennikov V. V Thermoelectric properties of Czochralski-grown silicon at high pressure up to 16 GPa / Shchennikov V. V, Gudina S. V, Misiuk A., Shamin S.N., Ovsyannikov S. V // *EPJ Applied Physics* – 2004. – Т. 27 – № 1–3 – С.145–148.

93. Овсянников С.В. Термоэлектрические свойства фаз высокого давления кремния / Овсянников С.В., Щенников В.В., Мисюк А. // *Письма в ЖЭТФ* – 2004. – Т. 80 – № 6 – С.459–463.

94. Shchennikov V. V. Automated portable high-pressure setup for study of phase

- transitions in solids / Shchennikov V. V., Ovsyannikov S. V., Derevskov A.Y., Shchennikov V. V. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2006. – T. 67 – № 9–10 – C.2203–2209.
95. Hochbaum A.I. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., Yang P. // *Nature* – 2008. – T. 451 – № 7175 – C.163–167.
96. Goñi A.R. Optical Properties of Semiconductors under Pressure / Goñi A.R., Syassen K. // *Semiconductors and Semimetals* – 1998. – T. 54 – C.247–425.
97. Mignot J.M. High pressure superconductivity of silicon / Mignot J.M., Chouteau G., Martinez G. // *Physica B+C* – 1985. – T. 135 – № 1–3 – C.235–238.
98. Guo J.J. Effect of doping and counterdoping on high-pressure phase transitions of silicon / Guo J.J., Pan D., Yan X.Q., Fujita T., Chen M.W. // *Applied Physics Letters* – 2010. – T. 96 – № 25 – C.251910.
99. Senter R.A. Structural influence of erbium centers on silicon nanocrystal phase transitions / Senter R.A., Pantea C., Wang Y., Liu H., Zerda T.W., Coffey J.L. // *Physical Review Letters* – 2004. – T. 93 – № 17 – C.175502.
100. Malone B.D. Ab initio survey of the electronic structure of tetrahedrally bonded phases of silicon / Malone B.D., Sau J.D., Cohen M.L. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2008. – T. 78 – № 3 – C.161202.
101. Malone B.D. Prediction of a metastable phase of silicon in the Ibam structure / Malone B.D., Cohen M.L. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2012. – T. 85 – № 2 – C.024116.
102. Biswas R. Electronic structure and metallization of silicon / Biswas R., Kertesz M. // *Physical Review B* – 1984. – T. 29 – № 4 – C.1791–1797.
103. Qadri S.B. High pressure studies of Ge using synchrotron radiation / Qadri S.B., Skelton E.F., Webb A.W. // *Journal of Applied Physics* – 1983. – T. 54 – № 6 – C.3609–3611.

104. Menoni C.S. Germanium at high pressures / Menoni C.S., Hu J.Z., Spain I.L. // Physical Review B – 1986. – T. 34 – № 1 – C.362–368.
105. Haberl B. Controlled formation of metastable germanium polymorphs / Haberl B., Guthrie M., Malone B.D., Smith J.S., Sinogeikin S. V, Cohen M.L., Williams J.S., Shen G., Bradby J.E. // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics – 2014. – T. 89 – № 14 – C.144111.
106. Zhao Z. Properties of the exotic metastable ST12 germanium allotrope / Zhao Z., Zhang H., Kim D.Y., Hu W., Bullock E.S., Strobel T.A. // Nature Communications – 2017. – T. 8.
107. Malone B.D. Ab initio study of the optical properties of Si-XII / Malone B.D., Sau J.D., Cohen M.L. // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics – 2008. – T. 78 – № 16 – C.161202.
108. Ben-Yehuda O. Highly textured Bi₂Te₃-based materials for thermoelectric energy conversion / Ben-Yehuda O., Shuker R., Gelbstein Y., Dashevsky Z., Dariel M.P. // Journal of Applied Physics – 2007. – T. 101 – № 11 – C.113707.
109. Scheidemantel T.J. Thermoelectric power and phase transition of polycrystalline As₂Te₃ under pressure / Scheidemantel T.J., Meng J.F., Badding J. V // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2005. – T. 66 – № 10 – C.1744–1747.
110. Scheidemantel T.J. Electronic structure of beta-As₂Te₃ / Scheidemantel T.J., Badding J. V // Solid State Communications – 2003. – T. 127 – № 9–10 – C.667–670.
111. Cuenca-Gotor V.P. Structural, Vibrational, and Electronic Study of alpha-As₂Te₃ under Compression / Cuenca-Gotor V.P., Sans J.A., Ibanez J., Popescu C., Gomis O., Vilaplana R., Manjon F.J., Leonardo A., Sagasta E., Suarez-Alcubilla A., Gurtubay I.G., Mollar M., Bergara A. // Journal of Physical Chemistry C – 2016. – T. 120 – № 34 – C.19340–19352.
112. Lai X. Experimental and theoretical identification of a high-pressure polymorph of Ga₂S₃ with alpha-Bi₂Te₃-type structure / Lai X., Zhu F., Qin S., Chen D., Li Y., Yang

- K., Wu X. // Journal of Applied Physics – 2014. – T. 116 – № 19 – C.193507.
113. Nakayama A. Structural phase transition in Bi_2Te_3 under high pressure / Nakayama A., Einaga M., Tanabe Y., Nakano S., Ishikawa F., Yamada Y. // High Pressure Research – 2009. – T. 29 – № 2 – C.245–249.
114. Zhu L. Substitutional Alloy of Bi and Te at High Pressure / Zhu L., Wang H., Wang Y., Lv J., Ma Y., Cui Q., Ma Y., Zou G. // Physical Review Letters – 2011. – T. 106 – № 14 – C.145501.
115. Nielsen M.B. High-pressure phase transitions in ordered and disordered $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ / Nielsen M.B., Parisiades P., Madsen S.R., Bremholm M. // Dalton Transactions – 2015. – T. 44 – № 31 – C.14077–14084.
116. Yu F. Structural and thermoelectric characterizations of high pressure sintered nanocrystalline Bi_2Te_3 bulks / Yu F., Xu B., Zhang J., Yu D., He J., Liu Z., Tian Y. // Materials Research Bulletin – 2012. – T. 47 – № 6 – C.1432–1437.
117. Gaul A. Pressure-induced insulator-to-metal transitions for enhancing thermoelectric power factor in bismuth telluride-based alloys / Gaul A., Peng Q., Singh D.J., Ramanath G., Borca-Tasciuc T. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2017. – T. 19 – № 20 – C.12784–12793.
118. Cheng H. Structure determination of the high-pressure phases of topological insulator Bi_2Se_3 using experiments and calculations / Cheng H., Zhang J., Li Y., Li G., Li X. // Journal of Applied Physics – 2017. – T. 121 – № 22 – C.225902.
119. Manjón F.J. High-pressure studies of topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 / Manjón F.J., Vilaplana R., Gomis O., Pérez-González E., Santamaría-Pérez D., Marín-Borrás V., Segura A., González J., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., Drasar C., Kucek V., Muñoz-Sanjósé V. // Physica Status Solidi (B) Basic Research – 2013. – T. 250 – № 4 – C.669–676.
120. Einaga M. Pressure-induced phase transition of Bi_2Te_3 to a bcc structure / Einaga M., Ohmura A., Nakayama A., Ishikawa F., Yamada Y., Nakano S. // Physical Review

B – 2011. – T. 83 – № 9 – C.92102.

121. Vilaplana R. High-pressure vibrational and optical study of Bi_2Te_3 / Vilaplana R., Gomis O., Manjon F.J., Segura A., Perez-Gonzalez E., Rodriguez-Hernandez P., Munoz A., Gonzalez J., Marin-Borras V., Munoz-Sanjose V., Drasar C., Kucek V., Manjón F.J., Segura A., Pérez-González E., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., González J., Marín-Borrás V., Muñoz-Sanjosé V., Drasar C., Kucek V. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2011. – T. 84 – № 10 – C.104111.

122. Zhao J. Pressure-induced disordered substitution alloy in Sb_2Te_3 / Zhao J., Liu H., Ehm L., Chen Z., Sinogeikin S., Zhao Y., Gu G. // *Inorganic Chemistry* – 2011. – T. 50 – № 22 – C.11291–11293.

123. Souza S.M. High pressure monoclinic phases of Sb_2Te_3 / Souza S.M., Poffo C.M., Triches D.M., Lima J.C. de, Grandi T.A., Polian A., Gauthier M. // *Physica B-Condensed Matter* – 2012. – T. 407 – № 18 – C.3781–3789.

124. Zhang S.J. The comprehensive phase evolution for Bi_2Te_3 topological compound as function of pressure / Zhang S.J., Zhang J.L., Yu X.H., Zhu J., Kong P.P., Feng S.M., Liu Q.Q., Yang L.X., Wang X.C., Cao L.Z., Yang W.G., Wang L., Mao H.K., Zhao Y.S., Liu H.Z., Dai X., Fang Z., Zhang S.C., Jin C.Q. // *Journal of Applied Physics* – 2012. – T. 111 – № 11 – C.112630.

125. Efthimiopoulos I. Sb_2Se_3 under pressure / Efthimiopoulos I., Zhang J., Kucway M., Park C., Ewing R.C., Wang Y. // *Scientific Reports* – 2013. – T. 3.

126. Efthimiopoulos I. High-Pressure Studies of Bi_2S_3 / Efthimiopoulos I., Kemichick J., Zhou X., Khare S. V, Ikuta D., Wang Y. // *Journal of Physical Chemistry A* – 2014. – T. 118 – № 9 – C.1713–1720.

127. Li C. Crystal structure and transporting properties of Bi_2S_3 under high pressure: Experimental and theoretical studies / Li C., Zhao J., Hu Q., Liu Z., Yu Z., Yan H. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2016. – T. 688 – C.329–335.

128. Zhang H. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac

- cone on the surface / Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. // Nature Physics – 2009. – Т. 5 – № 6 – С.438–442.
129. Chen Y.L. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi_2Te_3 / Chen Y.L., Analytis J.G., Chu J.H., Liu Z.K., Mo S.K., Qi X.L., Zhang H.J., Lu D.H., Dai X., Fang Z., Zhang S.C., Fisher I.R., Hussain Z., Shen Z.X. // Science – 2009. – Т. 325 – № 5937 – С.178–181.
130. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов – Москва: Наука, 1972. – 320с.
131. Kulbachinskii V.A. Magnetoresistance and Hall-effect in $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Sn})$ in ultrahigh magnetic-fields and pressure / Kulbachinskii V.A., Brandt N.B., Cheremnykh P.A., Azou S.A., Horak J., Lostak P. // Physica Status Solidi B-Basic Research – 1988. – Т. 150 – № 1 – С.237–343.
132. Кульбачинский В.А. Влияние давления на энергетический спектр p- Bi_2Te_3 / Кульбачинский В.А., Клокова Н.Е., Горак Я., Лоштяк П., Азоу С.А., Миронова Г.А. // Физика твердого тела – 1989. – Т. 31 – № 1 – С.205–208.
133. Greanya V.A. Electronic structure of Bi_2Te_3 studied by angle-resolved photoemission / Greanya V.A., Tonjes W.C., Liu R., Olson C.G., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. // Physical Review B – 2000. – Т. 62 – № 24 – С.16425–16429.
134. Wang G. Electronic structure of the thermoelectric materials Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 from first-principles calculations / Wang G., Cagin T. // Physical Review B – 2007. – Т. 76 – № 7 – С.075201.
135. Khvostantsev L.G. Thermoelectric properties and phase transitions in Sb_2Te_3 under hydrostatic pressure up to 9 GPa / Khvostantsev L.G., Orlov A.I., Abrikosov N.K., Ivanova L.D. // Physica Status Solidi a-Applied Research – 1980. – Т. 58 – № 1 – С.37–40.
136. Khvostantsev L.G. Thermoelectric properties and phase transitions in Bi_2Te_3 under

- hydrostatic pressure up to 9 GPa and temperature up to 300 °C / Khvostantsev L.G., Orlov A.I., Kh. Abrikosov N., Svechnikova T.E., Chizhevskaya S.N. // *physica status solidi (a)* – 1982. – T. 71 – C.49–53.
137. Ovsyannikov S. V Giant improvement of thermoelectric power factor of Bi_2Te_3 under pressure / Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V, Vorontsov G. V, Manakov A.Y., Likhacheva A.Y., Kulbachinski V.A., Kulbachinskii V.A. // *Journal of Applied Physics* – 2008. – T. 104 – № 5 – C.053713.
138. Guo X. Investigating the thermoelectric properties of synthesized Bi_2Te_3 under different synthesis pressures / Guo X., Jia X., Jie K., Sun H., Zhang Y., Sun B., Ma H. // *Chemical Physics Letters* – 2013. – T. 568 – C.190–194.
139. Chandra Shekar N. V Improved thermoelectric properties due to electronic topological transition under high pressure / Chandra Shekar N. V, Polvani D.A., Meng J.F., Badding J. V // *Physica B: Condensed Matter* – 2005. – T. 358 – № 1–4 – C.14–18.
140. Sakai N. Pressure-induced phase transition in Sb_2Te_3 / Sakai N., Kajiwara T., Takemura K., Minomura S., Fujii Y. // *Solid State Communications* – 1981. – T. 40 – № 12 – C.1045–1047.
141. Buga S.G. Superconductivity in bulk polycrystalline metastable phases of Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 quenched after high-pressure-high-temperature treatment / Buga S.G., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Kytin G.A., Kruglov I.A., Lvova N.A., Perov N.S., Serebryanaya N.R., Tarelkin S.A., Blank V.D. // *Chemical Physics Letters* – 2015. – T. 631 – C.97–102.
142. Ma Y. Determinations of the high-pressure crystal structures of Sb_2Te_3 / Ma Y., Liu G., Zhu P., Wang H., Wang X., Cui Q., Liu J., Ma Y. // *Journal of Physics-Condensed Matter* – 2012. – T. 24 – № 47 – C.475403.
143. Zhu J. Superconductivity in topological insulator Sb_2Te_3 induced by pressure / Zhu J., Zhang J.L., Kong P.P., Zhang S.J., Yu X.H., Zhu J.L., Liu Q.Q., Li X., Yu R.C., Ahuja R., Yang W.G., Shen G.Y., Mao H.K., Weng H.M., Dai X., Fang Z., Zhao Y.S.,

Jin C.Q. // Scientific Reports – 2013. – Т. 3.

144. Зеегер К. Физика полупроводников / К. Зеегер – Москва: Мир, 1977. – 616с.

145. Manga M. Thermal conductivity of corundum and periclase and implications for the lower mantle / Manga M., Jeanloz R. // Journal of Geophysical Research B: Solid Earth – 1997. – Т. 102 – № B2 – С.2999–3008.

146. Goldsmid H.J. Heat conduction in bismuth telluride / Goldsmid H.J. // Proceedings of the Physical Society – 1958. – Т. 72 – № 1 – С.17–26.

147. Kim H.S. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement / Kim H.S., Gibbs Z.M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. // APL Materials – 2015. – Т. 3 – № 4 – С.041506.

148. Ovsyannikov S. V Application of the high-pressure thermoelectric technique for characterization of semiconductor microsamples: PbX-based compounds / Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V, Ponomarev Y.S., Gudina S. V, Guk V.G., Skipetrov E.P., Mogilenskikh V.E. // Journal of Physics D: Applied Physics – 2004. – Т. 37 – № 8 – С.1151–1157.

149. Abrosimov N. V Czochralski growth of Si- and Ge-rich SiGe single crystals / Abrosimov N. V, Rossolenko S.N., Thieme W., Gerhardt A., Schröder W. // Journal of Crystal Growth – 1997. – Т. 174 – № 1–4 – С.182–186.

150. Markevich V.P. Vacancy-oxygen complex in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crystals / Markevich V.P., Peaker A.R., Murin L.I., Abrosimov N. V // Applied Physics Letters – 2003. – Т. 82 – № 16 – С.2652–2654.

151. Frost D.J. A new large-volume multianvil system / Frost D.J., Poe B.T., Trønnes R.G., Liebske C., Duba A., Rubie D.C. // Physics of the Earth and Planetary Interiors – 2004. – Т. 143 – № 1–2 – С.507–514.

152. Ovsyannikov S. V Bulk silicon crystals with the high boron content, $\text{Si}_{1-x}\text{B}_x$: Two semiconductors form an unusual metal / Ovsyannikov S. V, Gou H., Karkin A.E., Shchennikov V. V, Wirth R., Dmitriev V., Nakajima Y., Dubrovinskaia N.,

Dubrovinsky L.S. // Chemistry of Materials – 2014. – T. 26 – № 18 – C.5274–5281.

153. Shchennikov V. V A composite high-pressure cell with sintered diamond insets for study of thermoelectric and thermomagnetic properties in a range up to 30 GPa:

Application to Pr and PbTe / Shchennikov V. V, Ovsyannikov S. V, Bazhenov A. V // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2008. – T. 69 – № 9 – C.2315–2324.

154. Shchennikov V. V Measurement of Seebeck effect (thermoelectric power) at high pressure up to 40 GPa / Shchennikov V. V, Ovsyannikov S. V, Manakov A.Y. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2010. – T. 71 – № 8 – C.1168–1174.

155. Ovsyannikov S. V High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How One Can Improve a Performance of Thermoelectrics / Ovsyannikov S. V, Shchennikov V. V // Chemistry of Materials – 2010. – T. 22 – № 3 – C.635–647.

156. Bundy F.P. Ultra-high pressure apparatus / Bundy F.P. // Physics Reports – 1988. – T. 167 – № 3 – C.133–176.

157. Khvostantsev L.G. Toroid type high-pressure device: History and prospects / Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V. V // High Pressure Research – 2004. – T. 24 – № 3 – C.371–383.

158. Bandyopadhyay A.K. Optimization of gasket thickness in a Bridgman anvil system / Bandyopadhyay A.K., Chatterjee S., Gopal E.S.R., Subramanyam S. V // Review of Scientific Instruments – 1981. – T. 52 – № 8 – C.1232–1235.

159. Eremets M.I. High Pressure Experimental Methods / M. I. Eremets – Oxford: Oxford University Press, 1996. – 406c.

160. Celeste A. Hydrostaticity of pressure-transmitting media for high pressure infrared spectroscopy / Celeste A., Borondics F., Capitani F. // High Pressure Research – 2019. – T. 39 – № 4 – C.608–618.

161. Pippinger T. Puzzling calcite-III dimorphism: Crystallography, high-pressure behavior, and pathway of single-crystal transitions / Pippinger T., Miletich R., Merlini M., Lotti P., Schouwink P., Yagi T., Crichton W.A., Hanfland M. // Physics and

Chemistry of Minerals – 2015. – T. 42 – № 1 – C.29–43.

162. Morozova N. V Features and regularities in behavior of thermoelectric properties of rare-earth, transition, and other metals under high pressure up to 20 GPa / Morozova N. V, Shchennikov V. V, Ovsyannikov S. V // Journal of Applied Physics – 2015. – T. 118 – № 22 – C.225901.

163. Kantor I. BX90: A new diamond anvil cell design for X-ray diffraction and optical measurements / Kantor I., Prakapenka V., Kantor A., Dera P., Kurnosov A., Sinogeikin S., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L. // Review of Scientific Instruments – 2012. – T. 83 – № 12 – C.125102.

164. Kurnosov A. A novel gas-loading system for mechanically closing of various types of diamond anvil cells / Kurnosov A., Kantor I., Boffa-Ballaran T., Lindhardt S., Dubrovinsky L., Kuznetsov A., Zehnder B.H. // Review of Scientific Instruments – 2008. – T. 79 – № 4 – C.045110.

165. Klotz S. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media / Klotz S., Chervin J.C., Munsch P., Marchand G. Le // Journal of Physics D: Applied Physics – 2009. – T. 42 – № 7 – C.075413.

166. Liermann H.P. The Extreme Conditions Beamline at PETRA III, DESY: Possibilities to conduct time resolved monochromatic diffraction experiments in dynamic and laser heated DAC / Liermann H.P., Morgenroth W., Ehnes A., Berghaeuser A., Winkler B., Franz H., Weckert E. // Journal of Physics: Conference Series – 2010. – T. 215 – C.012029.

167. Welber B. Dependence of the indirect energy gap of silicon on hydrostatic pressure / Welber B., Kim C.K.K., Cardona M., Rodriguez S. // Solid State Communications – 1975. – T. 17 – № 8 – C.1021–1024.

168. Binnig G. Ultrahigh-density atomic force microscopy data storage with erase capability / Binnig G., Despont M., Drechsler U., Häberle W., Lutwyche M., Vettiger P., Mamin H.J., Chui B.W., Kenny T.W. // Applied Physics Letters – 1999. – T. 74 – №

9 – C.1329–1331.

169. Блатт Ф.Д. Термоэлектродвижущая сила металлов / Ф. Д. Блатт, П. А. Шредер, К. Л. Фойлз, Д. Грейг – Москва: Металлургия, 1980. – 248с.

170. Shchennikov V. V Similar behavior of thermoelectric properties of lanthanides under strong compression up to 20 GPa / Shchennikov V. V, Morozova N. V, Ovsyannikov S. V // Journal of Applied Physics – 2012. – Т. 111 – № 11 – C.112624.

171. Shchennikov V. V Thermoelectric properties and phase transitions of II-VI semiconductors at high pressure / Shchennikov V. V, Ovsyannikov S. V // Physica Status Solidi (B) Basic Research – 2007. – Т. 244 – № 1 – C.437–442.

172. Kimball G.E. Directed valence / Kimball G.E. // The Journal of Chemical Physics – 1940. – Т. 8 – № 2 – C.188–198.

173. Boukai A.I. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials / Boukai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J., Yu J.K., Goddard W.A., Heath J.R. // Nature – 2008. – Т. 451 – № 7175 – C.168–171.

174. Tang J. Holey silicon as an efficient thermoelectric material / Tang J., Wang H.T., Lee D.H., Fardy M., Huo Z., Russell T.P., Yang P. // Nano Letters – 2010. – Т. 10 – № 10 – C.4279–4283.

175. Welber B. Effect of hydrostatic pressure on the direct absorption edge of germanium / Welber B., Cardona M., Tsay Y.-F., Bendow B. // Physical Review B – 1977. – Т. 15 – № 2 – C.875–879.

176. Goi A.R. Direct-band-gap absorption in germanium under pressure / Goi A.R., Syassen K., Cardona M. // Physical Review B – 1989. – Т. 39 – № 17 – C.12921–12924.

177. Oh-Ishi M. Study on pressure working time and releasing rate for phase transformation of Ge / Oh-Ishi M., Akiyama S., Uchida K., Nozaki S., Morisaki H. // Physica Status Solidi (B) Basic Research – 2001. – Т. 223 – № 2 – C.391–395.

178. Geballe T.H. Seebeck effect in Germanium / Geballe T.H., Hull G.W. // *Physical Review* – 1954. – T. 94 – № 5 – C.1134–1140.
179. Freud P.J. Thermoelectric power of germanium. Effect of temperature-dependent energy levels / Freud P.J., Rothberg G.M. // *Physical Review* – 1965. – T. 140 – № 3A – C.A1007–A1014.
180. Schmid U. Calculated deformation potentials in Si, Ge, and GeSi / Schmid U., Christensen N.E., Cardona M. // *Solid State Communications* – 1990. – T. 75 – № 1–12 – C.39–43.
181. Fischetti M. V Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si Ge, and SiGe alloys / Fischetti M. V, Laux S.E. // *Journal of Applied Physics* – 1996. – T. 80 – № 4 – C.2234–2252.
182. Schäffler F. High-mobility Si and Ge structures / Schäffler F. // *Semiconductor Science and Technology* – 1997. – T. 12 – № 12 – C.1515–1549.
183. Fletcher K. Intervalley scattering in n type Ge from a Hall effect experiment to high pressures / Fletcher K., Pitt G.D. // *Journal of Physics C: Solid State Physics* – 1971. – T. 4 – № 13 – C.1822–1834.
184. Voronovsky A.N. Change of phonon energy in germanium at pressures up to 3 GPa / Voronovsky A.N., Dizhur E.M., Itskevich E.S. // *Sov. Phys. JETP* – 1979. – T. 50 – C.564–567.
185. Daunov M.I. Effect of hydrostatic pressure on the energies of deep-level impurity centres in semiconductors: Gold in germanium / Daunov M.I., Kamilov I.K., Gabibov S.F. // *Semiconductor Science and Technology* – 2001. – T. 16 – № 6 – C.511–513.
186. Ohmura Y. Pressure Dependence of Resistivity in p-Type Germanium / Ohmura Y. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1994. – T. 63 – № 4 – C.1628–1629.
187. Ohmura Y. Pressure Dependence of Hall Constant in p-Type Ge / Ohmura Y. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1997. – T. 66 – № 5 – C.1565–1566.

188. Zelazna K. Electronic band structure of compressively strained $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ with $x < 0.11$ studied by contactless electroreflectance / Zelazna K., Polak M.P., Scharoch P., Serafinczuk J., Gladysiewicz M., Misiewicz J., Dekoster J., Kudrawiec R. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – T. 106 – № 14 – C.142102.
189. Guilloy K. Germanium under High Tensile Stress: Nonlinear Dependence of Direct Band Gap vs Strain / Guilloy K., Pauc N., Gassenq A., Niquet Y.-M., Escalante J.-M., Duchemin I., Tardif S., Osvaldo Dias G., Rouchon D., Widiez J., Hartmann J.-M., Geiger R., Zabel T., Sigg H., Faist J., Chelnokov A., Reboud V., Calvo V. // *ACS Photonics* – 2016. – T. 3 – № 10 – C.1907–1911.
190. Crawford Jr. J.H. Fast neutron bombardment effects in germanium / Crawford Jr. J.H., Lark-Horovitz K. // *Physical Review* – 1950. – T. 78 – № 6 – C.815–816.
191. Cleland J.W. Fast neutron bombardment of p-type germanium / Cleland J.W., Crawford Jr. J.H., Pigg J.C. // *Physical Review* – 1955. – T. 99 – № 4 – C.1170–1181.
192. Carvalho A. Self-interstitial in germanium / Carvalho A., Jones R., Janke C., Goss J.P., Briddon P.R., Coutinho J., Öberg S. // *Physical Review Letters* – 2007. – T. 99 – № 17 – C.175502.
193. Jones R. The self-interstitial in silicon and germanium / Jones R., Carvalho A., Goss J.P., Briddon P.R. // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* – 2009. – T. 159–160 – № C – C.112–116.
194. Kailer A. Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations / Kailer A., Nickel K.G., Gogotsi Y.G. // *Journal of Raman Spectroscopy* – 1999. – T. 30 – № 10 – C.939–946.
195. Oliver D.J. Giant pop-ins and amorphization in germanium during indentation / Oliver D.J., Bradby J.E., Williams J.S., Swain M. V, Munroe P. // *Journal of Applied Physics* – 2007. – T. 101 – № 4 – C.043524.
196. Bradby J.E. Nanoindentation-induced deformation of Ge / Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., Swain M. V, Munroe P. // *Applied Physics Letters* – 2002. – T. 80

– № 15 – C.2651–2653.

197. Jang J.-I. Evidence for nanoindentation-induced phase transformations in germanium / Jang J.-I., Lance M.J., Wen S., Pharr G.M. // *Applied Physics Letters* – 2005. – T. 86 – № 13 – C.1–3.

198. Gogotsi Y.G. Cyclic nanoindentation and Raman microspectroscopy study of phase transformations in semiconductors / Gogotsi Y.G., Domnich V., Dub S.N., Kailer A., Nickel K.G. // *Journal of Materials Research* – 2000. – T. 15 – № 4 – C.871–879.

199. Nelmes R.J. Stability and crystal structure of BC8 germanium / Nelmes R.J., McMahon M.I., Wright N.G., Allan D.R., Loveday J.S. // *Physical Review B* – 1993. – T. 48 – № 13 – C.9883–9886.

200. Crain J. Theoretical study of high-density phases of covalent semiconductors. I. Ab initio treatment / Crain J., Clark S.J., Ackland G.J., Payne M.C., Milman V., Hatton P.D., Reid B.J. // *Physical Review B* – 1994. – T. 49 – № 8 – C.5329–5340.

201. Mujica A. First-principles calculations of the structural properties, stability, and band structure of complex tetrahedral phases of germanium: ST12 and BC8 / Mujica A., Needs R.J. // *Physical Review B* – 1993. – T. 48 – № 23 – C.17010–17017.

202. Bradby J.E. Transmission electron microscopy observation of deformation microstructure under spherical indentation in silicon / Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J., Swain M. V, Munroe P. // *Applied Physics Letters* – 2000. – T. 77 – № 23 – C.3749–3751.

203. Lee J.-H. Thermoelectric properties of nanoporous Ge / Lee J.-H., Grossman J.C. // *Applied Physics Letters* – 2009. – T. 95 – № 1 – C.013106.

204. Chen X. Atomistic design of high thermoelectricity on Si/Ge superlattice nanowires / Chen X., Wang Z., Ma Y. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2011. – T. 115 – № 42 – C.20696–20702.

205. Seong H.-K. Interface charge induced p-type characteristics of aligned $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Nanowires / Seong H.-K., Jeon E.-K., Kim M.-H., Oh H., Lee J.-O., Kim J.-J., Choi H.-

J. // Nano Letters – 2008. – T. 8 – № 11 – C.3656–3661.

206. Slack G.A. The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators / Slack G.A., Hussain M.A. // Journal of Applied Physics – 1991. – T. 70 – № 5 – C.2694–2718.

207. Huang W. Theoretical study on thermoelectric properties of Ge nanowires based on electronic band structures / Huang W., Koong C.S., Liang G. // IEEE Electron Device Letters – 2010. – T. 31 – № 9 – C.1026–1028.

208. Dismukes J.P. Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300°K / Dismukes J.P., Ekstrom L., Steigmeier E.F., Kudman I., Beers D.S. // Journal of Applied Physics – 1964. – T. 35 – № 10 – C.2899–2907.

209. Bera C. Thermoelectric properties of nanostructured $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ and potential for further improvement / Bera C., Soulier M., Navone C., Roux G., Simon J., Volz S., Mingo N. // Journal of Applied Physics – 2010. – T. 108 – № 12 – C.124306.

210. Joshi G. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys / Joshi G., Lee H., Lan Y., Wang X., Zhu G., Wang D., Gould R.W.W., Cuff D.C.C., Tang M.Y.Y., Dresselhaus M.S.S., Chen G., Ren Z. // Nano Letters – 2008. – T. 8 – № 12 – C.4670–4674.

211. Yu B. Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites / Yu B., Zebarjadi M., Wang H., Lukas K., Wang H., Wang D., Opeil C., Dresselhaus M., Chen G., Ren Z. // Nano Letters – 2012. – T. 12 – № 4 – C.2077–2082.

212. Satoh M. Acceptorlike behavior of defects in SiGe alloys grown by molecular beam epitaxy / Satoh M., Arimoto K., Nakagawa K., Koh S., Sawano K., Shiraki Y., Usami N., Nakajima K. // Japanese Journal of Applied Physics – 2008. – T. 47 – № 6 PART 1 – C.4630–4633.

213. Satoh M. Acceptor-like states in SiGe alloy related to point defects induced by Si⁺ ion implantation / Satoh M., Arimoto K., Yamanaka J., Nakagawa K., Sawano K.,

- Shiraki Y. // Japanese Journal of Applied Physics – 2012. – T. 51 – № 10 – C.105801.
214. Johnson E.R. Some properties of germanium-silicon alloys / Johnson E.R., Christian S.M. // Physical Review – 1954. – T. 95 – № 2 – C.560–561.
215. Weber J. Near-band-gap photoluminescence of Si-Ge alloys / Weber J., Alonso M.I. // Physical Review B – 1989. – T. 40 – № 8 – C.5683–5693.
216. Tanaka K. Amorphous Ge under pressure / Tanaka K. // Physical Review B – 1991. – T. 43 – № 5 – C.4302–4307.
217. Grillot P.N. Structural, electronic, and luminescence investigation of strain-relaxation induced electrical conductivity type conversion in GeSi/Si heterostructures / Grillot P.N., Ringel S.A., Michel J., Fitzgerald E.A. // Journal of Applied Physics – 1996. – T. 80 – № 5 – C.2823–2832.
218. Kobliska R.J. Raman scattering from phonons in polymorphs of Si and Ge / Kobliska R.J., Solin S.A., Selders M., Chang R.K., Alben R., Thorpe M.F., Weaire D. // Physical Review Letters – 1972. – T. 29 – № 11 – C.725–728.
219. Nozaki S. Optical properties of tetragonal germanium nanocrystals deposited by the cluster-beam evaporation technique: new light emitting material for future / Nozaki S., Sato S., Rath S., Ono H., Morisaki H. // Bulletin of Materials Science – 1999. – T. 22 – № 3 – C.377–381.
220. Rath S. Evidence of a tetragonal structure of germanium nanocrystals prepared by the cluster-beam deposition technique / Rath S., Sato S., Ono H., Nozaki S., Morisaki H. // Materials Chemistry and Physics – 1998. – T. 54 – № 1–3 – C.244–246.
221. Malone B.D. Electronic structure, equation of state, and lattice dynamics of low-pressure Ge polymorphs / Malone B.D., Cohen M.L. // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics – 2012. – T. 86 – № 5 – C.054101.
222. Huston L.Q. Thermal stability of simple tetragonal and hexagonal diamond germanium / Huston L.Q., Johnson B.C., Haberl B., Wong S., Williams J.S., Bradby J.E. // Journal of Applied Physics – 2017. – T. 122 – № 17 – C.175108.

223. Ikoma Y. Phase transformation of germanium by processing through high-pressure torsion: strain and temperature effects / Ikoma Y., Kumano K., Edalati K., Saito K., Guo Q., Horita Z. // *Philosophical Magazine Letters* – 2017. – T. 97 – № 1 – C.27–34.
224. Bundy F.P. A new dense form of solid germanium / Bundy F.P., Kasper J.S. // *Science* – 1963. – T. 139 – № 3552 – C.340–341.
225. Andersson G. A high-pressure cell for electrical resistance measurements at hydrostatic pressures up to 8 GPa: Results for Bi, Ba, Ni, and Si / Andersson G., Sundqvist B., Bäckström G. // *Journal of Applied Physics* – 1989. – T. 65 – № 10 – C.3943–3950.
226. Walle C.G. Van De Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system / Walle C.G. Van De, Martin R.M. // *Physical Review B* – 1986. – T. 34 – № 8 – C.5621–5634.
227. Angilella G.G.N. Pressure dependence of the energy gaps in diamond-type semiconductors, and their III-V analogues such as InSb / Angilella G.G.N., March N.H., Howard I.A., Pucci R. // *Journal of Physics: Conference Series* – 2008. – T. 121 – C.032006.
228. Alvarez C. V de Pressure coefficients for band gaps in silicon / Alvarez C. V de, Cohen M.L. // *Solid State Communications* – 1974. – T. 14 – № 4 – C.317–320.
229. Yang H. Evidence for existence of deep acceptor levels in SiGe-on-insulator substrate fabricated using Ge condensation technique / Yang H., Wang D., Nakashima H. // *Applied Physics Letters* – 2009. – T. 95 – № 12 – C.122103.
230. Coutinho J. Electronic structural details of donor-vacancy complexes in Si-doped Ge and Ge-doped Si / Coutinho J., Castro F., Torres V.J.B., Carvalho A., Barroso M., Briddon P.R. // *Thin Solid Films* – 2010. – T. 518 – № 9 – C.2381–2385.
231. Arivanandhan M. The impact of Ge codoping on the enhancement of photovoltaic characteristics of B-doped Czochralski grown Si crystal / Arivanandhan M., Gotoh R., Watahiki T., Fujiwara K., Hayakawa Y., Uda S., Konagai M. // *Journal of Applied*

Physics – 2012. – T. 111 – № 4 – C.043707.

232. Markevich V.P. Structure and properties of vacancy-oxygen complexes in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys / Markevich V.P., Peaker A.R., Coutinho J., Jones R., Torres V.J.B., Öberg S., Briddon P.R., Murin L.I., Dobaczewski L., Abrosimov N. V // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics – 2004. – T. 69 – № 12 – C.125218.

233. Peaker A.R. The vacancy-donor pair in unstrained silicon, germanium and SiGe alloys / Peaker A.R., Markevich V.P., Aurret F.D., Dobaczewski L., Abrosimov N. // Journal of Physics Condensed Matter – 2005. – T. 17 – № 22 – C.S2293–S2302.

234. Peaker A.R. Implantation defects and n-type doping in Ge and Ge rich SiGe / Peaker A.R., Markevich V.P., Hamilton B., Hawkins I.D., Slotte J., Kuitunen K., Tuomisto F., Satta A., Simoen E., Abrosimov N. V // Thin Solid Films – 2008. – T. 517 – № 1 – C.152–154.

235. Chen J. Ge-vacancy pair in Ge-doped Czochralski silicon / Chen J., Wu T., Ma X., Wang L., Yang D. // Journal of Applied Physics – 2008. – T. 103 – № 12 – C.123519.

236. Wang X.W. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n -type silicon germanium bulk alloy / Wang X.W., Lee H., Lan Y.C., Zhu G.H., Joshi G., Wang D.Z., Yang J., Muto A.J., Tang M.Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z.F. // Applied Physics Letters – 2008. – T. 93 – № 19 – C.193121.

237. Piltz R.O. Structure and properties of silicon XII: A complex tetrahedrally bonded phase / Piltz R.O., MacLean J.R., Clark S.J., Ackland G.J., Hatton P.D., Crain J. // Physical Review B – 1995. – T. 52 – № 6 – C.4072–4085.

238. Wang J.-T. Kinetic origin of divergent decompression pathways in silicon and germanium / Wang J.-T., Chen C., Mizuseki H., Kawazoe Y. // Physical Review Letters – 2013. – T. 110 – № 16 – C.165503.

239. Weill G. Characterisation of Si III and Si IV, metastable forms of silicon at ambient pressure / Weill G., Mansot J.L., Sagon G., Carlone C., Besson J.M. // Semiconductor Science and Technology – 1989. – T. 4 – № 4 – C.280–282.

240. Kailer A. Phase transformations of silicon caused by contact loading / Kailer A., Gogotsi Y.G., Nickel K.G. // *Journal of Applied Physics* – 1997. – T. 81 – № 7 – C.3057–3063.
241. Khayyat M.M. Raman microscopy investigations of structural phase transformations in crystalline and amorphous silicon due to indentation with a Vickers diamond at room temperature and at 77 K / Khayyat M.M., Banini G.K., Hasko D.G., Chaudhri M.M. // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2003. – T. 36 – № 11 – C.1300–1307.
242. Huston L.Q. The high pressure phase transformation behavior of silicon nanowires / Huston L.Q., Lugstein A., Williams J.S., Bradby J.E. // *Applied Physics Letters* – 2018. – T. 113 – № 12 – C.123103.
243. Kurakevych O.O. Synthesis of Bulk BC8 Silicon Allotrope by Direct Transformation and Reduced-Pressure Chemical Pathways / Kurakevych O.O., Godec Y. Le, Crichton W.A., Guignard J., Strobel T.A., Zhang H., Liu H., Coelho Diogo C., Polian A., Menguy N., Juhl S.J., Gervais C. // *Inorganic Chemistry* – 2016. – T. 55 – № 17 – C.8943–8950.
244. Zeng Z. Phase transitions in metastable phases of silicon / Zeng Z., Zeng Q., Mao W.L., Qu S. // *Journal of Applied Physics* – 2014. – T. 115 – № 10 – C.103514.
245. Feldman D.W. Raman scattering by local modes in germanium-rich silicon-germanium alloys / Feldman D.W., Ashkin M., Parker J.H. // *Physical Review Letters* – 1966. – T. 17 – № 24 – C.1209–1212.
246. Franz M. Phonons in (formula presented) bulk crystals / Franz M., Dombrowski K.F., Rücker H., Dietrich B., Pressel K. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 1999. – T. 59 – № 16 – C.10614–10621.
247. Rath S. Alloy effects on the Raman spectra of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ and calibration protocols for alloy compositions based on polarization measurements / Rath S., Hsieh M.L., Etchegoin P., Stradling R.A. // *Semiconductor Science and Technology* – 2003. – T. 18

– № 6 – C.566–575.

248. Pagès O. Re-examination of the SiGe Raman spectra: Percolation/one-dimensional- cluster scheme and ab initio calculations / Pagès O., Souhabi J., Torres V.J.B., Postnikov A. V, Rustagi K.C. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2012. – T. 86 – № 4 – C.045201.

249. Brya W.J. Raman scattering in GeSi alloys / Brya W.J. // *Solid State Communications* – 1973. – T. 12 – № 4 – C.253–257.

250. Lannin J.S. Vibrational and Raman-scattering properties of crystalline $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ alloys / Lannin J.S. // *Physical Review B* – 1977. – T. 16 – № 4 – C.1510–1518.

251. Fuchs H.D. High-resolution Raman spectroscopy of Ge-rich c- $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ alloys: Features of the Ge-Ge vibrational modes / Fuchs H.D., Grein C.H., Alonso M.I., Cardona M. // *Physical Review B* – 1991. – T. 44 – № 23 – C.13120–13123.

252. Sui Z. Raman scattering in germanium-silicon alloys under hydrostatic pressure / Sui Z., Burke H.H., Herman I.P. // *Physical Review B* – 1993. – T. 48 – № 4 – C.2162–2168.

253. Pezzoli F. Raman spectroscopy of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ epilayers / Pezzoli F., Martinelli L., Grilli E., Guzzi M., Sanguinetti S., Bollani M., Chrastina H.D., Isella G., Känel H. Von, Wintersberger E., Stangl J., Bauer G. // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* – 2005. – T. 124–125 – C.127–131.

254. Rouchon D. Germanium content and strain in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys characterized by Raman spectroscopy / Rouchon D., Mermoux M., Bertin F., Hartmann J.M. // *Journal of Crystal Growth* – 2014. – T. 392 – C.66–73.

255. Ishidate T. Lattice Vibrational Properties of Crystalline Si-Ge Alloys / Ishidate T., Katagiri S., Inoue K., Shibuya M., Tsrait K., Minomura S. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1984. – T. 53 – № 8 – C.2584–2591.

256. Grein C.H. Local vibrational modes of Ge-rich c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys / Grein C.H., Cardona M. // *Physical Review B* – 1992. – T. 45 – № 15 – C.8328–8333.

257. Gao K. Fabrication of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy on silicon by ge-ion-implantation and short-time-annealing / Gao K., Prucnal S., Mücklich A., Skorupa W., Zhou S. // *Acta Physica Polonica A* – 2013. – T. 123 – № 5 – C.858–861.
258. Alonso M.I. Raman spectra of c- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys / Alonso M.I., Winer K. // *Physical Review B* – 1989. – T. 39 – № 14 – C.10056–10062.
259. Picco A. Raman efficiency in SiGe alloys / Picco A., Bonera E., Grilli E., Guzzi M., Giarola M., Mariotto G., Chrastina D., Isella G. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2010. – T. 82 – № 11 – C.115317.
260. Reparaz J.S. Composition dependence of the phonon strain shift coefficients of SiGe alloys revisited / Reparaz J.S., Bernardi A., Goñi A.R., Alonso M.I., Garriga M. // *Applied Physics Letters* – 2008. – T. 92 – № 8 – C.081909.
261. Renucci J.B. Resonant Raman scattering in silicon / Renucci J.B., Tyte R.N., Cardona M. // *Physical Review B* – 1975. – T. 11 – № 10 – C.3885–3895.
262. Zhao X.S. Carrier-induced strain effect in Si and GaAs nanocrystals / Zhao X.S., Ge Y.R., Schroeder J., Persans P.D. // *Applied Physics Letters* – 1994. – T. 65 – № 16 – C.2033–2035.
263. Mishra P. First- and second-order Raman scattering in nanocrystalline silicon / Mishra P., Jain K.P. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2001. – T. 64 – № 7 – C.733041–733044.
264. Moutanabbir O. Transport of deposited atoms throughout strain-mediated self-assembly / Moutanabbir O., Miyamoto S., Haller E.E., Itoh K.M. // *Physical Review Letters* – 2010. – T. 105 – № 2 – C.026101.
265. Johnson B.C. Temperature dependence of Raman scattering from the high-pressure phases of Si induced by indentation / Johnson B.C., Haberl B., Bradby J.E., McCallum J.C., Williams J.S. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2011. – T. 83 – № 23 – C.235205.
266. Aharoni H. 13. Measurement of the lattice constant of SiGe heteroepitaxial layers

- grown on a silicon substrate / Aharoni H. // Vacuum – 1978. – T. 28 – № 12 – C.571–578.
267. Alias M.F.A. Lattice parameter and density of Ge-Si solid solutions / Alias M.F.A., Rammo N.N., Makadsi M.N. // Renewable Energy – 2001. – T. 24 – № 3–4 – C.347–351.
268. Xu C. Deviations from Vegard's law in semiconductor thin films measured with X-ray diffraction and Rutherford backscattering: The $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ and $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ cases / Xu C., Senaratne C.L., Culbertson R.J., Kouvetakis J., Menéndez J. // Journal of Applied Physics – 2017. – T. 122 – № 12 – C.125702.
269. Duveau D. Synergistic effects of Ge and Si on the performances and mechanism of the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ electrodes for Li ion batteries / Duveau D., Fraisse B., Cunin F., Monconduit L. // Chemistry of Materials – 2015. – T. 27 – № 9 – C.3226–3233.
270. Ovsyuk N.N. Raman spectra of Si nanocrystals under high pressure: Metallization and solid state amorphization / Ovsyuk N.N., Lyapin S.G. // Applied Physics Letters – 2020. – T. 116 – № 6 – C.062103.
271. Mernagh T.P. Pressure dependence of Raman phonons of some group IVA (C, Si, and Ge) elements / Mernagh T.P., Liu L.-G. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1991. – T. 52 – № 3 – C.507–512.
272. Baleva M. Pressure coefficient of the PbTe metastable CsCl-type phase energy gap / Baleva M., Mateeva E. // Physical Review B – 1994. – T. 50 – № 12 – C.8893–8896.
273. Wong S. Phase transformation as the single-mode mechanical deformation of silicon / Wong S., Haberl B., Williams J.S., Bradby J.E. // Applied Physics Letters – 2015. – T. 106 – № 25 – C.252103.
274. Lutwyche M.I. Highly parallel data storage system based on scanning probe arrays / Lutwyche M.I., Despont M., Drechsler U., Dürig U., Häberle W., Rothuizen H., Stutz R., Widmer R., Binnig G.K., Vettiger P. // Applied Physics Letters – 2000. – T. 77 – № 20 – C.3299–3301.

275. Wong S. Formation of an r8-Dominant Si Material / Wong S., Haberl B., Johnson B.C., Mujica A., Guthrie M., McCallum J.C., Williams J.S., Bradby J.E. // *Physical Review Letters* – 2019. – T. 122 – № 10 – C.105701.
276. Mannepalli S. In-situ high temperature micro-Raman investigation of annealing behavior of high-pressure phases of Si / Mannepalli S., Mangalampalli K.S.R.N. // *Journal of Applied Physics* – 2019. – T. 125 – № 22 – C.225105.
277. Wong S. Thermal evolution of the indentation-induced phases of silicon / Wong S., Johnson B.C., Haberl B., Mujica A., McCallum J.C., Williams J.S., Bradby J.E. // *Journal of Applied Physics* – 2019. – T. 126 – № 10 – C.105901.
278. Ikoma Y. Crystal and electronic structural changes during annealing in severely deformed Si containing metastable phases formed by high-pressure torsion / Ikoma Y., Chon B., Yamasaki T., Takahashi K., Saito K., Guo Q., Horita Z. // *Applied Physics Letters* – 2018. – T. 113 – № 10 – C.101904.
279. Chon B. Impact of metastable phases on electrical properties of Si with different doping concentrations after processing by high-pressure torsion / Chon B., Ikoma Y., Kohno M., Shiomi J., McCartney M.R., Smith D.J., Horita Z. // *Scripta Materialia* – 2018. – T. 157 – C.120–123.
280. Ganguly S. Colloidal synthesis of an exotic phase of silicon: The BC8 structure / Ganguly S., Kazem N., Carter D., Kauzlarich S.M. // *Journal of the American Chemical Society* – 2014. – T. 136 – № 4 – C.1296–1299.
281. Zhang F. Prediction that uniaxial tension along 111 produces a direct band gap in germanium / Zhang F., Crespi V.H., Zhang P. // *Physical Review Letters* – 2009. – T. 102 – № 15 – C.156401.
282. Kurdi M. El Control of direct band gap emission of bulk germanium by mechanical tensile strain / Kurdi M. El, Bertin H., Martincic E., Kersauson M. De, Fishman G., Sauvage S., Bosseboeuf A., Boucaud P. // *Applied Physics Letters* – 2010. – T. 96 – № 4 – C.041909.

283. Li C.Y. Effect of pressure on the energy gap of Bi_2Te_3 / Li C.Y., Ruoff A.L., Spencer C.W. // *Journal of Applied Physics* – 1961. – Т. 32 – № 9 – С.1733–1735.
284. Chan T.E. Carrier concentration modulation by hot pressing pressure in n-type nanostructured $\text{Bi}(\text{Se})\text{Te}$ alloy / Chan T.E., LeBeau J.M., Venkatasubramanian R., Thomas P., Stuart J., Koch C.C. // *Applied Physics Letters* – 2013. – Т. 103 – № 14 – С.144106.
285. Gomis O. Lattice dynamics of Sb_2Te_3 at high pressures / Gomis O., Vilaplana R., Manjon F.J., Rodriguez-Hernandez P., Perez-Gonzalez E., Munoz A., Kucek V., Drasar C. // *Physical Review B* – 2011. – Т. 84 – № 17 – С.174305.
286. Kohler H. Non-Parabolicity of the Highest Valence Band of Bi_2Te_3 from Shubnikov-de Haas Effect / Kohler H. // *Physica Status Solidi B-Basic Research* – 1976. – Т. 74 – № 2 – С.591–600.
287. Mishra S.K. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide / Mishra S.K., Satpathy S., Jepsen O. // *Journal of Physics-Condensed Matter* – 1997. – Т. 9 – № 2 – С.461–470.
288. Xiao G. Pressure-Induced Reversible Phase Transformation in Nanostructured Bi_2Te_3 with Reduced Transition Pressure / Xiao G., Wang K., Zhu L., Tan X., Qiao Y., Yang K., Ma Y., Liu B., Zheng W., Zou B. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2015. – Т. 119 – № 7 – С.3843–3848.
289. Zhang J. Electronic topological transition and semiconductor-to-metal conversion of Bi_2Te_3 under high pressure / Zhang J., Liu C., Zhang X., Ke F., Han Y., Peng G., Ma Y., Gao C. // *Applied Physics Letters* – 2013. – Т. 103 – № 5 – С.052102.
290. Верецагин Л.Ф. Исследование фазовой диаграммы Bi_2Te_3 при высоких давлениях и температурах / Верецагин Л.Ф., Бенделиани Н.А., Атабаева Э.Я. // *Физика твердого тела* – 1971. – Т. 13 – № 8 – С.2452–2454.
291. Atabaeva E.Y. Polymorphism of bismuth telluride at high pressures and temperatures / Atabaeva E.Y., Itskevich E.S., Mashkov S.A., Popova S.P.,

Vereshchagin L.F. // Sov. Phys. Solid State USSR – 1968. – T. 10 – № 43 – C.6.

292. Serebryanaya N. Monoclinic structure and electrical properties of metastable Sb_2Te_3 and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ phases / Serebryanaya N., Tatyannin E., Buga S., Kruglov I., Lvova N., Blank V. // Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics – 2015. – T. 252 – № 2 – C.267–273.

293. Richter W. A Raman and far-infrared investigation of phonons in the rhombohedral V2–VI3 compounds Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 and $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($0 < x < 1$), $(\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{Te}_3$ ($0 < y < 1$) / Richter W., Becker C.R. // physica status solidi (b) – 1977. – T. 84 – № 2 – C.619–628.

294. Polian A. Two-dimensional pressure-induced electronic topological transition in Bi_2Te_3 / Polian A., Gauthier M., Souza S.M., Triches D.M., Lima J.C. de, Grandi T.A. // Physical Review B – 2011. – T. 83 – № 11 – C.113106.

295. Shahil K.M.F. Crystal symmetry breaking in few-quintuple Bi_2Te_3 films: Applications in nanometrology of topological insulators / Shahil K.M.F., Hossain M.Z., Teweldebrhan D., Balandin A.A. // Applied Physics Letters – 2010. – T. 96 – № 15 – C.153103.

296. Pradhan G.K. Raman signatures of pressure induced electronic topological and structural transitions in Bi_2Te_3 / Pradhan G.K., Bera A., Kumar P., Muthu D.V.S., Sood A.K. // Solid State Communications – 2012. – T. 152 – № 4 – C.284–287.

297. Dutta P. Anomalous thermal expansion of Sb_2Te_3 topological insulator / Dutta P., Bhoi D., Midya A., Khan N., Mandal P., Samatham S.S., Ganesan V. // Applied Physics Letters – 2012. – T. 100 – № 25 – C.251912.

298. Chen X. Thermal expansion coefficients of Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 crystals from 10 K to 270 K / Chen X., Zhou H.D., Kiswandhi A., Miotkowski I., Chen Y.P., Sharma P.A., Sharma A.L.L., Hekmaty M.A., Smirnov D., Jiang Z. // Applied Physics Letters – 2011. – T. 99 – № 26 – C.261912.

299. Hemawan K.W. Diamond synthesis at atmospheric pressure by microwave

- capillary plasma chemical vapor deposition / Hemawan K.W., Gou H., Hemley R.J. // Applied Physics Letters – 2015. – T. 107 – № 18 – C.181901.
300. Zhang Y. Pressure induced thermoelectric enhancement in SnSe crystals / Zhang Y., Hao S., Zhao L.-D., Wolverton C., Zeng Z. // Journal of Materials Chemistry A – 2016. – T. 4 – № 31 – C.12073–12079.
301. Baleva M. Raman modes of the GeS-type orthorhombic phase of PbTe / Baleva M., Momtchilova M. // Physical Review B – 1994. – T. 50 – № 20 – C.15056–15062.
302. Yamaguchi S. Thermoelectric devices using InN and $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ thin films prepared by reactive radio-frequency sputtering / Yamaguchi S., Izaki R., Kaiwa N., Sugimura S., Yamamoto A. // Applied Physics Letters – 2004. – T. 84 – № 26 – C.5344–5346.