

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Коробейников Игорь Витальевич

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Si-Ge и
(Bi,Sb)₂(Te,Se)₃ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в лаборатории полупроводников и полуметаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный руководитель: **Овсянников Сергей Владимирович**, кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Баркалов Олег Игоревич**, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (г. Черноголовка), ведущий научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений.

Орлов Лев Константинович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физики микроструктур РАН – филиал ФГБУН Институт прикладной физики Российской академии наук (г. Нижний Новгород), ведущий научный сотрудник отдела физики полупроводников.

Волкова Яна Юрьевна, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), доцент кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем.

Защита состоится 30 ноября 2021 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 01.02.11 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2964>

Автореферат разослан «___» октября 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, доцент  Овчинников Александр Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В условиях высоких давлений в кристаллических материалах, как правило, происходят существенные изменения в кристаллической и электронной структурах, а также в дефектно-примесной структуре, что приводит к значительным изменениям в электронных, оптических, магнитных, и др. свойствах вещества. Управление электронными, оптическими, магнитными и другими характеристиками материалов с помощью приложенного внешнего давления представляется эффективной стратегией, которая может привести к созданию полезных устройств для практических приложений.

Кремний, германий и их твердые растворы (Si-Ge) являются классическими полупроводниками и играют важную роль, как модельные системы для целого ряда фундаментальных и прикладных дисциплин, таких как физика полупроводников, прикладная физика, а также широко применяются в промышленности. Например, сплавы кремния и германия эффективно используются в таких сферах, как биполярные технологии [1], фотонные устройства [2], литий-ионные батареи [3], преобразователи энергии [4, 5], включающие, как солнечные батареи, так и термоэлектрические модули. Таким образом, исследования этих материалов очень актуальны.

На сегодняшний день, большое внимание уделяется поиску методов повышения рабочих характеристик термоэлектрических элементов для их более широкого и эффективного применения. Многие экспериментальные и теоретические работы указывают на потенциал высоких давлений и механических стрессов для улучшения рабочих параметров термоэлектриков. Твердые растворы на основе теллурида висмута являются одними из наиболее перспективных среди материалов для высокопроизводительных термоэлементов работающих в области температур 100–500 К. Ранее, было обнаружено, что термоэлектрические свойства p - Bi_2Te_3 действительно улучшаются под действием приложенного высокого давления [6, 7]. Кроме того, в Bi_2Te_3 под давлением был обнаружен двумерный электронный топологический переход [8]. Многокомпонентные материалы на основе теллурида висмута, например, сплавы $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ представляют наибольший практический интерес, так как химическое замещение заметно повышает их термоэлектрическую эффективность в условиях нормального давления.

Цель диссертационного исследования 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, предстояло решить 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 диссертационной работы:

- 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.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной 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 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 условии 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.

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 -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 $C2/c$.

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.

Апробация работы:

Основные результаты, представленные в данной диссертационной работе, обсуждались на 16 российских и международных семинарах, школах, симпозиумах и конференциях: 52, 53, 54 и 58 Европейских международных конференций по физике и техники высоких давлений (Лион, Франция, 2014; Мадрид, Испания, 2015; Байройт, Германия 2016; Тенерифе, Испания, 2020); XXI-ой, XXII-ой и XXIII-ей Уральских международных зимних школах по физике полупроводников (Екатеринбург, Россия 2018 и 2020 гг.); XX-ой Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20) (Екатеринбург 2019); XIV-ой Российской конференции по физике полупроводников (Новосибирск 2019); XIII-ом Межгосударственном семинаре «Термоэлектрики и их применение» (Санкт-Петербург, 2013); XIV-ым и XV-ом Международных форумах по термоэлектричеству (Москва 2011 и Таллин 2013); Конференции SPIE Photonics West (США, Сан-Франциско 2013); Международной конференции по технологии синтеза дефектов в полупроводниках (GADEST, Германия, Лойперсдорф, 2011); 12-ом международном симпозиуме по физике материалов (ISPM 12) (Чехия, Прага, 2011).

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 16 тезисов докладов в материалах международных и российских научных конференций.

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.

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. Бойройт). 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.

Благодарности:

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 диссертации, 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.

Структура и объем диссертации:

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации и объектов исследования, сформулированы цели и задачи, объяснена новизна и научная значимость работы, дано краткое содержание диссертации по главам

В **первой главе** рассматривается кристаллическая и электронная структура исследуемых полупроводников при нормальном давлении. Приводятся и обсуждаются литературные данные о структурных фазовых переходах под давлением в исследуемых материалах. Приводятся основные выражения для кинетических эффектов, исследуемых и обсуждаемых в работе. В главе также приведены результаты первопринципных расчетов электронной зонной структуры для различных фаз кремния (Si-I, Si-II, Si-III, Si-V, Si-IX).

Во **второй главе** описаны экспериментальные методики исследования электронных (электрических, термоэлектрических), а также, структурных и оптических свойств материалов при высоком давлении. Приводятся сведения о методике синтеза и параметрах полупроводниковых образцов, исследуемых в работе.

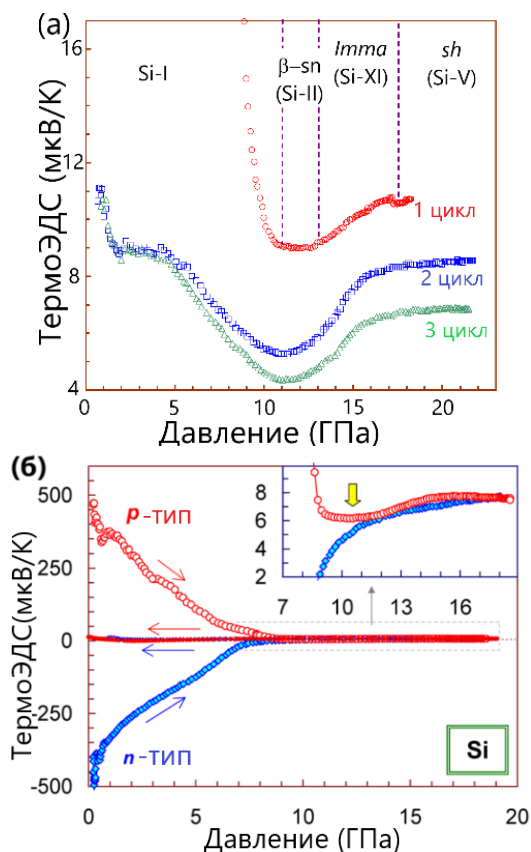


Рисунок 1 – Зависимости термоЭДС от давления для образца p-Si для нескольких циклов увеличения давления (а) и для образцов p-Si и n-Si (б) для первого цикла увеличения и уменьшения давления; пунктирными линиями показаны границы фаз согласно рентгеноструктурным данным [9, 10]; на вставке показана область на кривых, соответствующая переходу полупроводник-метал ($\text{Si I} \rightarrow \text{Si II}$).

В третьей главе рассматриваются термоэлектрические свойства элементарных полупроводников кремния и германия при высоком давлении, как в области стабильности исходной фазы со структурой типа алмаза, так и в области структурных фазовых переходов. В главе приводятся данные термоЭДС (рисунки 1-3) кристаллов чистого Si и Ge с различными

исходными типами проводимости и концентрацией носителей при высоком квазигидростатическом давлении до 25 ГПа.

Показано, что в отличие от исходной фазы Si-I, термоэлектрические свойства которой, в целом, зависят от состояния дефектно-примесной структуры и чувствительны к различным факторам, таким как: отжиг, легирование и облучение высокоэнергетическими частицами, на термоЭДС металлоподобных фаз Si указанные выше факторы не оказывают заметного влияния, и s-d рассеяние, предположительно, является основным фактором, определяющим знак и величину термоЭДС в этих фазах.

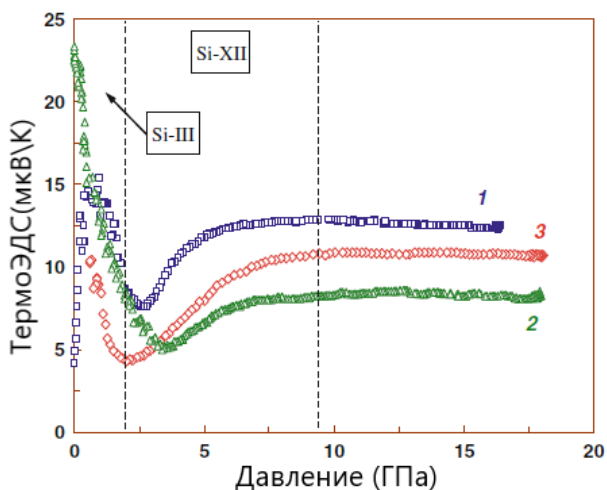


Рисунок 2 – Зависимости термоЭДС от давления при медленной декомпрессии для нескольких образцов кремния. Пунктирными линиями показаны границы фаз, согласно рентгеноструктурным данным [9, 11].

С помощью измерений коэффициента Зеебека, было установлено, что парциальный вклад дырок в электрическую проводимость в исходной полупроводниковой фазе германия существенно усиливается под давлением выше 1.5 ГПа. Для образцов *n*-типа это приводило к изменению типа проводимости, с электронного на дырочный (рисунок 3). Более высокие давления выше 10 ГПа вызывают структурный фазовый переход в металлическую фазу со структурой типа β -Sn (известную как Ge-II). В этой фазе сохраняется положительный знак термоЭДС. При декомпрессии фаза β -Sn переходит в метастабильную фазу *st12* (известную как Ge-III) с

полупроводниковой проводимостью n -типа и величиной термоЭДС ~ -200 мкВ/К.

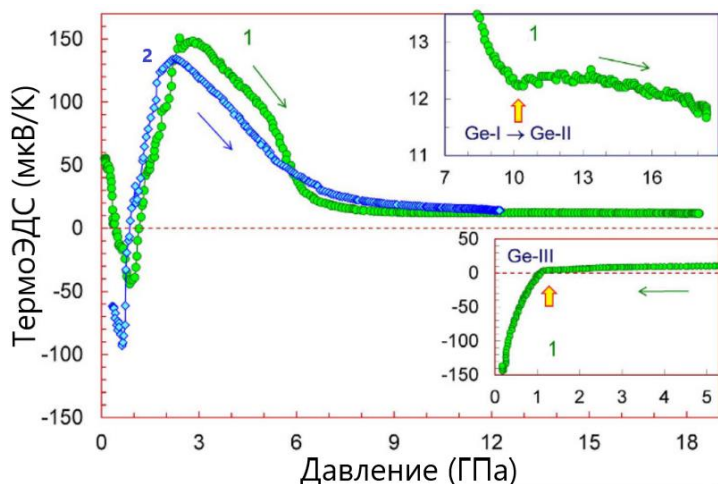


Рисунок 3 – Зависимости термоЭДС от давления $S(P)$ для двух образцов монокристаллического германия (1 и 2). Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. На верхней вставке показана часть кривой $S(P)$ для образца 1 в области фазового перехода в металлическую фазу β -Sn-типа (Ge-II) [12], отмеченного вертикальной стрелкой. На нижней вставке показана зависимость $S(P)$ при декомпрессии для образца 1, а скачок на кривой при давлении ниже 1 ГПа, связанный с фазовым переходом в фазу Ge-III, отмечен стрелкой.

Сильное смещение доминирующего типа проводимости в фазе со структурой типа алмаза к p -типу можно объяснить расщеплением под действием давления двух перекрывающихся зон, «тяжелых» и «легких» дырок, и последующим переходом зарядов в зону «легких» дырок с более подвижными носителями. Показано, что обратимость данного эффекта зависит от величины приложенного давления.

В четвертой главе обсуждаются результаты измерений коэффициента Зеебека и величины электрического сопротивления для нескольких кристаллов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.014 < x < 0.98$) в различных диапазонах давлений: в исходной фазе с кристаллической структурой типа алмаза; в области фазового перехода полупроводник-металл под давлением около 9-13 ГПа; в области фазовых переходов в различные метастабильные фазы,

образующиеся при декомпрессии. Данные исследования проведены для нескольких циклов всестороннего сжатия микрообразцов и декомпрессии.

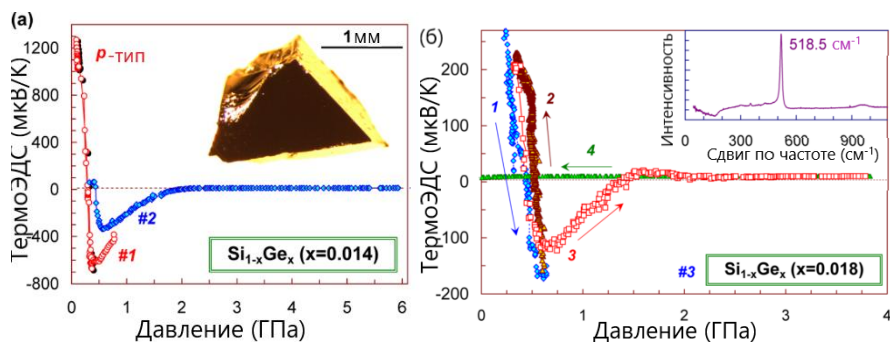


Рисунок 4 – Зависимости термоЭДС от давления для твердых растворов Si–Ge с преобладанием Si: $\text{Si}_{0.986}\text{Ge}_{0.014}$ (а) и $\text{Si}_{0.982}\text{Ge}_{0.018}$ (б), демонстрирующие обратимые инверсии типа проводимости, с *p*-типа на *n*-тип. Цифры 1–4 у кривых указывают последовательность циклов изменения давления. На вставке в (б) показан спектр КРС для образца $\text{Si}_{0.986}\text{Ge}_{0.018}$, снятый после полной декомпрессии после нескольких циклов увеличения давления до величин, не превышающих 9 ГПа.

Показано, что в сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с преобладанием кремния, тип доминирующей электропроводности может быть обратимо (или необратимо) изменен с *p*-типа на *n*-тип при приложении давления 0.6 ГПа (или 0.8–1.5 ГПа) (рисунок 4). А при приложении давления выше 2 ГПа, образцы переходят в «компенсированное» состояние. Резкую *p*-*n* инверсию типа проводимости можно объяснить влиянием давления на акцепторные уровни, которые в кремнии может формировать небольшое количество атомов Ge.

Приложение высоких давлений, превышающих 12 ГПа, то есть, выше точки фазового перехода «полупроводник-металл», позволили получить метастабильные фазы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с различными кристаллическими структурами и отличающимися электронными свойствами. Так, в образцах с преобладанием германия, после их сжатия выше точки фазового перехода ($\text{Ge I} \rightarrow \text{Ge II}$) и последующей декомпрессии, формировалась метастабильная фаза *st12* (Ge-III), что подтверждалось рентгеноструктурными исследованиями. Данные термоЭДС позволяют предположить, что структурные дефекты в фазе Ge-III при небольшом содержании Si приводят к *n*-типу электропроводности. Более высокое содержание кремния в фазе Ge-

III может приводить уже к p -типу проводимости. Сильные изменения величины термоЭДС для состава $\text{Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$ при уменьшении давления указывают на конкуренцию между парциальными проводимостями p - и n -типов (рисунок 5).

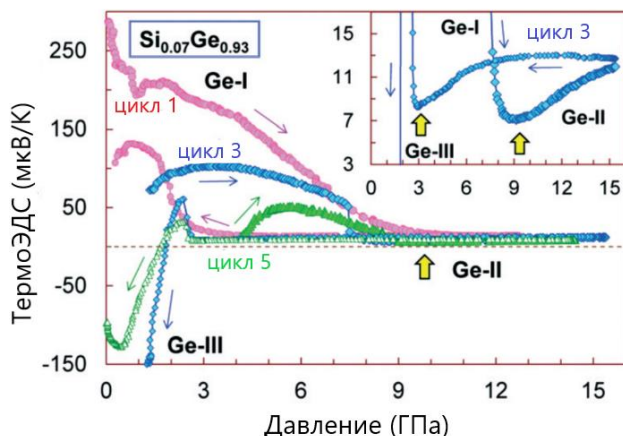


Рисунок 5 – Зависимости термоЭДС твердого раствора $p\text{-Si}_{0.07}\text{Ge}_{0.93}$ от давления при 295 K в области фазового перехода в металлическую фазу со структурой типа $\beta\text{-Sn}$ (Ge-II) выше 10 ГПа для нескольких циклов увеличения-уменьшения давления. Тонкие стрелки указывают направления изменения давления. Объемные стрелки указывают на аномалии, которые могут быть связаны с фазовыми переходами.

В этой главе также проанализированы результаты исследований спектров КРС образца $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ в условиях высоких давлений до 40 ГПа (рисунок 6). Спектры КРС измерялись как при постепенном увеличении давления, так и при его уменьшении. Это позволило проследить образование метастабильных модификаций при декомпрессии. А также позволило установить связь между изменениями в электронных транспортных свойствах, с одной стороны, и изменениями в колебательных спектрах, которые зависят от ближнего атомного порядка в кристаллической структуре, с другой стороны.

В заключительной части главы обсуждается возможное практическое применение эффектов высокого давления (и механических стрессов), открытых в сплавах кремний-германий для различных целей, например, для создания элементов с управляемыми n - p (n - p - n) переходами.

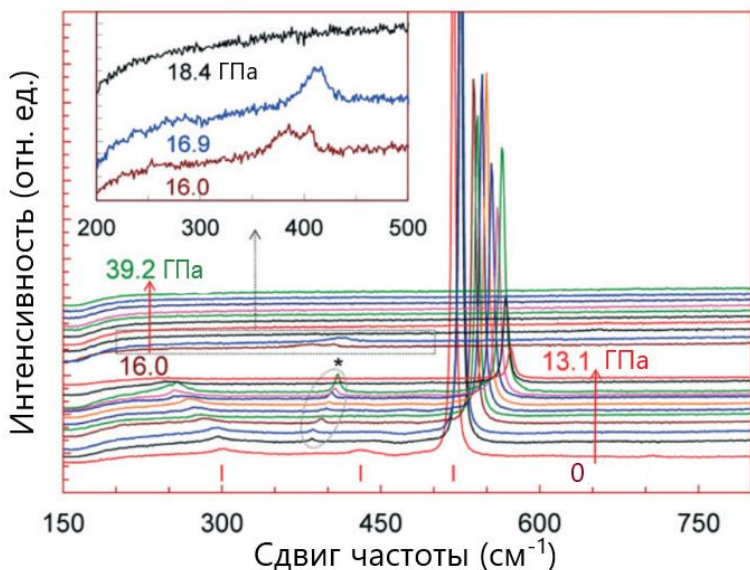


Рисунок 6 – Изменение спектров КРС кристалла $\text{Si}_{0.974}\text{Ge}_{0.026}$ при повышении давления. Звездочками отмечены паразитные пики.

В **пятой главе** приведены результаты исследований бинарных полупроводников Bi_2Te_3 и твердых многокомпонентных растворов на их основе $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ в условиях высоких давлений. В частности, обсуждаются результаты их структурных и оптических исследований, а также измерений электронных транспортных свойств. Представлены полученные в работе экспериментальные зависимости термоЭДС и электросопротивления для ряда составов в диапазоне давлений до 17 ГПа.

У образцов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ обнаружен ряд особенностей в поведении термоЭДС под давлением в исходной ромбоэдрической фазе с симметрией $R\bar{3}m$ (рисунок 7). Обнаружено, что вид $S(P)$ зависимости существенно зависит от исходной концентрации носителей заряда в образце. Анализ данных, полученных на четырех образцах с различной концентрацией носителей ($p \sim 5 \times 10^{17} - 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) показал, что электронный топологический переход, который происходит в Bi_2Te_3 при 2-3 ГПа, приводит к образованию дополнительных электронных носителей с концентрацией порядка $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

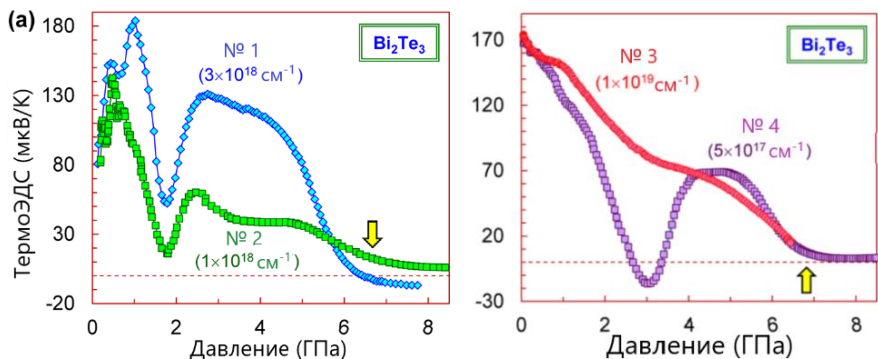


Рисунок 7 – Зависимости от давления коэффициента Зеебека монокристаллических образцов № 1–4 Bi_2Te_3 с p -типом проводимости и различными концентрациями носителей при $T=295$ К. Объемными стрелками отмечен переход в моноклинную фазу $C2/m$ в области 6–7 ГПа.

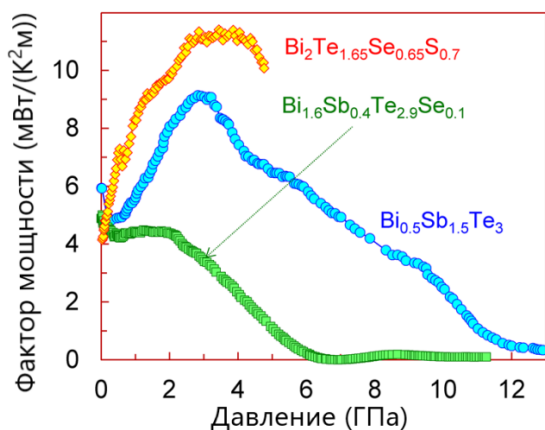


Рисунок 8 – Зависимости фактора мощности S^2/ρ для некоторых монокристаллических образцов $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})_3$ от давления.

Полученные данные термоЭДС и электросопротивления монокристаллов $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})_3$ позволили оценить изменение фактора термоэлектрической мощности $PF = S^2/\rho$ для этих материалов под давлением (рисунок 8). Было установлено, что PF фактор повышается в 2.5-3 раза для некоторых составов, что указывает на принципиальную возможность использовать эти составы в качестве элементов для термоэлектрических модулей высокого давления. В рамках диссертационной работы предложена

модель термоэлектрического модуля, в котором рабочие параметры могут изменяться с помощью приложенного механического стресса (давления).

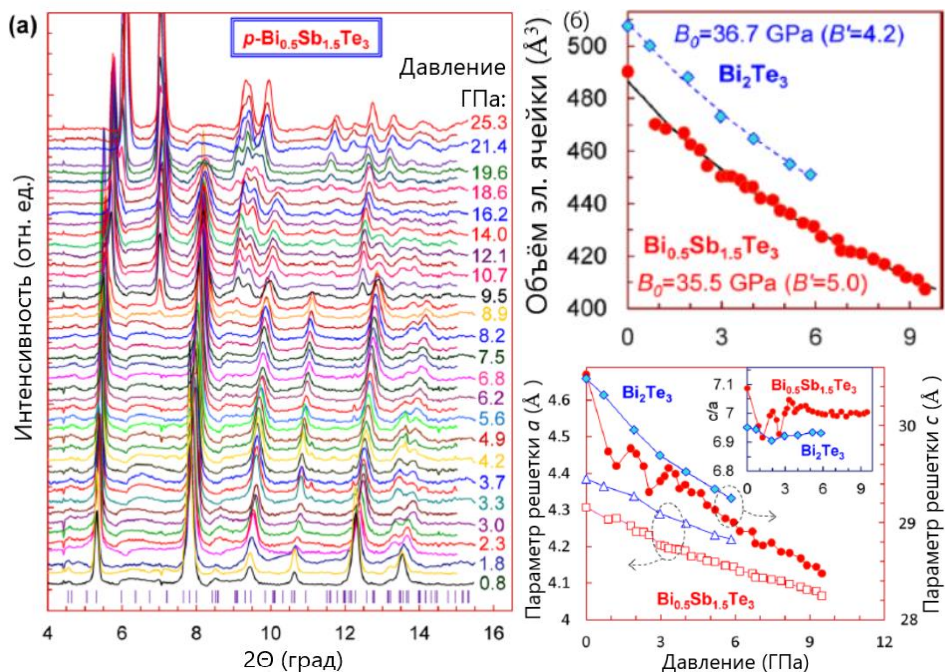


Рисунок 9 – (а) Рентгенограммы образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, снятые при увеличении давления при 295 К. Величины давлений указаны справа от рентгенограмм. (б) Изменение объемов элементарных ячеек исходных ромбоэдрических фаз Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и их параметров решетки (в) (на вставке соотношение c/a).

В главе также изложены результаты структурных и оптических исследований под давлением для составов Bi_2Te_3 и $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$. С помощью методов рентгеновской дифракции и КРС в этих образцах были обнаружены аномалии при давлениях, соответствующих максимумам термоэлектрических характеристик. Это указывает на связь между изменениями в кристаллической структуре и физическими свойствами. Наблюдалось сильное сжатие слоистых кристаллов $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ в направлении, перпендикулярном слоям, связанными слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В этом материале также была исследована последовательность фазовых превращений под давлением. Были обнаружены два фазовых

перехода в моноклинные фазы с симметриями $C2/m$ и $C2/c$ выше 9.5 и 18 ГПа, соответственно (рисунок 9).

В **заключении** приведены основные результаты и выводы:

- 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 $Si_{1-x}Ge_x$ ($0.014 < x < 0.026$) 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 $Si_{1-x}Ge_x$ ($0.014 < x < 0.026$) выше 2 ГПа изменения термоЭДС носят необратимый характер и приводят к почти компенсированному состоянию.
- Установлено, что твердые растворы $Si_{1-x}Ge_x$ ($0.87 \leq x \leq 0.98$) 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 - $Bi_2Te_{3-x-y}Se_xS_y$ ($x = 0.27, 0.3, y = 0$ и $x = y = 0.09$) и p - $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) 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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – Т. 4 – № 4 – С.873–883.
2. Zhigunov D.M.M. Femtosecond Laser Printing of Single Ge and SiGe Nanoparticles with Electric and Magnetic Optical Resonances / Zhigunov D.M.M., Evlyukhin A.B.B., Shalin A.S.S., Zywiets U., Chichkov B.N.N. // ACS Photonics – 2018. – Т. 5 – № 3 – С.977–983.
3. 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. – Т. 12 – № 3 – С.2900–2908.
4. Delime-Codrin K. Large figure of merit $ZT = 1.88$ at 873 K achieved with nanostructured $\text{Si}_{0.55}\text{Ge}_{0.35}(\text{P}_{0.10}\text{Fe}_{0.01})$ / Delime-Codrin K., Omprakash M., Ghodke S., Sobota R., Adachi M., Kiyama M., Matsuura T., Yamamoto Y., Matsunami M., Takeuchi T. // Applied Physics Express – 2019. – Т. 12 – № 4.
5. Ahmad S. Optimization of Thermoelectric Properties of Mechanically Alloyed p-Type SiGe by Mathematical Modelling / Ahmad S., Singh A., Basu R., Vitta S., Muthe K.P.P., Gadkari S.C.C., Gupta S.K.K. // Journal of Electronic Materials – 2019. – Т. 48 – № 1 – С.649–655.
6. Guo X. Double effects of high pressure and Sb doping content on thermoelectric properties of Bi_2Te_3 -based alloys / Guo X., Jia X., Su T., Jie K., Sun H., Ma H. // Chemical Physics Letters – 2012. – Т. 550 – С.170–174.

7. 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. – Т. 22 – № 3 – С.635–647.

8. Polian A. Two-dimensional pressure-induced electronic topological transition in Bi₂Te₃ / Polian A., Gauthier M., Souza S.M., Triches D.M., Lima J.C. de, Grandi T.A. // Physical Review B – 2011. – Т. 83 – № 11.

9. 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. – Т. 75 – № 3 – С.863–912.

10. McMahon M.I. New high-pressure phase of Si / McMahon M.I., Nelmess R.J. // Physical Review B – 1993. – Т. 47 – № 13 – С.8337.

11. 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. – Т. 50 – № 17 – С.13043.

12. Principi E. Polyamorphic transition of germanium under pressure / Principi E., Cicco A. Di, Decremps F., Polian A., Panfili S. De, Filippini A. // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics – 2004. – Т. 69 – № 20 – С.201201.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, определенных Перечнем ВАК и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых в базах цитирования WOS и Scopus:

A1. Morozova N.V., **Korobeinikov I.V.**, Kurochka K.V., Ovsyannikov S.V. Colossal variations in the thermopower and n–p conductivity switching in topological tellurides under pressure // Journal of Applied Physics. — 2020. — V. 128(24). — P. 245902; 2 п.л./ 0,6 п.л. (WOS, Scopus).

A2. Morozova N.V., **Korobeinikov I.V.**, Abrosimov N.V., Ovsyannikov S.V. Controlling the thermoelectric power of silicon–germanium alloys in different crystalline phases by applying high pressure // CrystEngComm. — 2020. — V. 22(33). — P. 5416—5435; 2,75 п.л./ 0.83 п.л. (WOS, Scopus).

- A3. Morozova N.V., **Korobeinikov I.V.**, Ovsyannikov S.V. Strategies and challenges of high-pressure methods applied to thermoelectric materials // Journal of Applied Physics. — 2019. — V. 125(22). — P. 220901; 3,05 п.л./ 1 п.л. (WOS, Scopus).
- A4. **Коробейников И.В.**, Морозова Н.В., Лукьянова Л.Н., Усов О.А., Овсянников С.В. Фактор мощности твердых растворов на основе теллурида висмута в области топологических фазовых переходов при высоких давлениях // Физика и техника полупроводников. — 2019. — V. 53(6). — P. 741—745; 0,5 п.л./ 0,18 п.л.
- Korobeinikov I.V.**, Morozova N.V., Lukyanova L.N., Usov O.A., Ovsyannikov S.V. On the Power Factor of Bismuth-Telluride-Based Alloys near Topological Phase Transitions at High Pressures // Semiconductors. — 2019. — V. 53(6). — P. 732—736; 0,5 п.л./ 0,18 п.л. (Scopus).
- A5. **Korobeinikov I.V.**, Morozova N.V., Lukyanova L.N., Usov O.A., Kulbachinskii V.A., Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.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 // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2018. — V. 51(2). — P. 25501; 1,8 п.л./ 0,45 п.л. (WOS, Scopus).
- A6. **Korobeinikov I.V.**, Morozova N.V., Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V. Dramatic Changes in Thermoelectric Power of Germanium under Pressure: Printing n-p Junctions by Applied Stress // Scientific Reports. — 2017. — V. 7. — P. 44220; 2,05 п.л./ 0,62 п.л. (WOS, Scopus).
- A7. Ovsyannikov S.V., Morozova N.V., **Korobeinikov I.V.**, Lukyanova L.N., Manakov A.Y., Likhacheva A.Y., Ancharov A.I., Vokhmyanin A.P., Berger I.F., Usov O.A., Kutasov V.A., Kulbachinskii V.A., Okada T., Shchennikov V.V. Enhanced power factor and high-pressure effects in $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectrics // Applied Physics Letters. — 2015. — V. 106(14). — P. 143901; 0,65 п.л./ 0,12 п.л. (WOS, Scopus).
- A8. **Коробейников И.В.**, Лукьянова Л.Н., Воронцов Г.В., Щенников В.В., Кутасов В.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{p-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ при высоком давлении // Физика твёрдого тела. — 2014. — V. 56(2). — P. 263—269; 0,85 п.л./ 0,2 п.л.

Korobeinikov I.V., Luk'yanova L.N., Vorontsov G.V., Shchennikov V.V., Kutasov V.A. Thermoelectric Properties of $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ Solid Solutions under High Pressure // Physics of the Solid State. — 2014. — V. 56(2). — P. 263—269; 0,85 п.л./ 0,2 п.л. (Scopus).

A9. Shchennikov V.V., Shchennikov Vs.V., Streltsov S.V., **Korobeynikov I.V.**, Ovsyannikov S.V., Thermoelectric Power of Different Phases and States of Silicon at High Pressure // Journal of Electronic Materials. — 2013. — V. 42(7). — P. 2249—2256; 0,95 п.л./ 0,24 п.л. (WOS, Scopus).

A10. Shchennikov V.V., Shchennikov Vs.V., **Korobeynikov I.V.**, Morozova N.V., High-Pressure treatment up to 25 GPa of Czochralski grown Si samples containing different admixtures and defects // Acta Physica Polonica A. — 2013. — V. 124(2). — P. 244—249; 0,68 п.л./ 0,27 п.л. (WOS, Scopus).

A11. Shchennikov V.V., Shchennikov Vs.V., Streltsov S.V., **Korobeynikov I.V.**, Morozova N.V., Ovsyannikov S.V. Thermopower of phases and states of Si under high pressure // Proceedings of SPIE. — 2013. — V. 8612. — P. 86120; 0,76 п.л./ 0,2 п.л. (WOS, Scopus).

A12. Ovsyannikov S.V., **Korobeinikov I.V.**, Morozova N.V., Misiuk A., Abrosimov N.V., Shchennikov V.V. “Smart” silicon: Switching between p- and n-conduction under compression // Applied Physics Letters. — 2012. — V. 101(6). — P. 62107; 0,43 п.л./ 0,1 п.л. (WOS, Scopus).

Другие статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах:

A13. Shchennikov V.V., **Korobeynikov I.V.**, Vorontsov G.V. Enhancement of power factor of thermoelectric element using pressure // Journal of Thermoelectricity. — 2013. — V. 5. — P. 28—35; 0,45 п.л./ 0,15 п.л.

A14. Morozova N.V., **Korobeynikov I.V.**, Kurochka K.V., Shchennikov V.V. High-pressure investigations of materials suffering abrupt jumps of the Seebeck effect // Journal of Thermoelectricity. — 2013. — V. 3. — P. 30—34; 0,27 п.л./ 0,07 п.л.

A15. Shchennikov V.V., Morozova N.V., Ovsyannikov S.V., **Korobeynikov I.V.**, Misiuk A., Abrosimov N.V., Golubkova I.A. Thermoelectric power of compensated $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ samples at high pressure // Journal of Thermoelectricity. — 2011. — V. 4. — P. 54—59; 0,35 п.л./ 0,1 п.л.