На правах рукописи



Кузнецов Юрий Михайлович

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ Ge-Si И Mn-Si

Специальность 1.3.11. – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

Научный руководитель:	Дорохин Михаил Владимирович,	
	доктор физико-математических наук, доцент ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Научно- исследовательский физико-технический институт, ведущий научный сотрудник	
Официальные оппоненты:	Калинин Юрий Егорович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», кафедра твердотельной электроники, профессор;	
	Япрынцев Максим Николаевич, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», кафедра материаловедения и нанотехнологий, доцент;	
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное	

# образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Защита состоится «26» апреля 2023 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3, ауд. 227 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке и на сайте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (https://diss.unn.ru/1335).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» марта 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.340.01,

кандидат физико-математических наук

Марычев Михаил Олегович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы

Термоэлектрические преобразователи энергии являются автономными и компактными источниками питания, которые используют для получения энергии «бросовое» тепло, неизбежно выделяющееся в производственных операциях, химических или биологических процессах. Термоэлектрики активно применяются для питания маломощных электрических схем, в частности, в космических аппаратах. Например, твёрдый раствор Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> разрабатывался и исследовался именно для решения прикладных задач питания космической электроники [1].

Для того, чтобы термоэлектрические материалы были конкурентоспособными по сравнению с другими способами производства энергии, их показатель эффективности (коэффициент  $ZT = \alpha^2 T/\rho\lambda$ , где  $\alpha$  – коэффициент Зеебека, T – средняя температура,  $\rho$  – удельное сопротивление,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности) должен принимать значения не ниже 1. В настоящий момент таким свойством обладает весьма ограниченный набор материалов. При использовании термоэлектрических генераторов в космических аппаратах это означает, что для достижения необходимого значения мощности необходимо увеличивать количество (массу) материала, что уменьшает массу полезной нагрузки и повышает общую себестоимость запуска. Поэтому спецификой применения термоэлектриков для космоса является повышение коэффициента ZT даже в ущерб себестоимости производства самого материала.

Новые физико-технологические тенденции повышения коэффициента *ZT* заключаются в создании композитных наноматериалов, в которых используется сразу несколько физических явлений, связанных с формированием наноразмерной структуры. При этом современные технологические методы и методы контроля позволяют с очень высокой точностью управлять параметрами наноструктур и буквально производить «тонкую настройку» термоэлектрических свойств. Управление параметрами наноструктуры даёт дополнительные степени свободы в управлении коэффициентами, входящими в формулу для коэффициента *ZT*, что в перспективе обеспечивает искомое повышение в несколько раз величины *ZT* и, соответственно, КПД преобразования [2-4].

В первую очередь, к перспективным технологиям создания наноструктурированных термоэлектрических материалов относится метод спекания нанопорошков в различных его модификациях – это технология, дающая возможность получать в промышленных масштабах термоэлектрические материалы с КПД в 1,2-1,5 раза выше аналогов. Увеличение КПД повышает конкурентоспособность термоэлектрических источников энергии по сравнению с другими методами альтернативной энергетики.

Несмотря на очевидные успехи в практическом применении метода спекания, потенциал для исследования указанных технологий ещё далеко не исчерпан. Последнее связано с отсутствием полного понимая физических процессов, протекающих в порошках термоэлектриков в ходе синтеза. Это принципиальным образом отличает состояние вопроса от порошковой металлургии, в которой процессы взаимодействия между частицами порошка в ходе спекания достаточно подробно описаны. Для полупроводниковых же соединений (которые и составляют подавляющее большинство термоэлектрических материалов) задачи описания процессов формирования структуры при прессовании и разогреве порошков ещё далеки от решения. Более глубокое понимание физики и химии спекания применительно к термоэлектрическим материалам позволит более эффективно управлять свойствами формируемых преобразователей энергии и, таким образом, реализовать все преимущества технологии для получения термоэлектриков с наилучшими термоэлектрическими коэффициентами.

В настоящей работе изучены особенности синтеза твёрдого раствора германий-кремний, а также высшего силицида марганца и дисилицида хрома в установке электроимпульсного плазменного спекания. Исследовано влияние параметров порошковой смеси на термоэлектрические характеристики спечённых материалов. Достигнуты высокие значения термоэлектрической эффективности.

#### Цели и задачи работы

Целью работы являлось изучение физических процессов, протекающих в ходе синтеза высокотемпературных термоэлектрических преобразователей энергии на основе кремния, и влияния этих процессов на термоэлектрические свойства.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи работы:

1. Обзор существующих представлений относительно математических моделей, описывающих транспорт и термоэлектрические свойства в полупроводниковых материалах и, в частности, в твёрдом растворе германий-кремний.

2. Описание процесса размола порошка до нанометрового размера зерна с целью более глубокого понимания процесса формирования исходной порошковой смеси, а также фундаментальных причин возникновения механоактивации и механосинтеза в процессе размола.

3. Исследование процессов спекания порошков кремния-германия и кремния-марганца на установке электроимпульсного плазменного спекания. Анализ механизмов усадки порошка, изучение кристаллической структуры сформированных материалов.

4. Исследование термоэлектрических характеристик сформированных образцов и влияния

4

параметров синтеза на термоэлектрические свойства.

5. Разработка новых способов легирования термоэлектрического твёрдого раствора Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> в процессе синтеза на установке электроимпульсного плазменного спекания.

#### Научная новизна работы

1. Впервые выполнен расчёт из первых принципов термоэлектрических характеристик полупроводниковых твёрдых растворов  $Ge_xSi_{1-x}$  с  $0 \le x \le 0,3$ . На основании выполненных расчётов установлены основные параметры твёрдого раствора германий-кремний, оказывающие ключевое влияние на термоэлектрические характеристики. Подбор этих параметров позволяет прогнозировать термоэлектрические параметры материала различного уровня легирования и состава.

2. Впервые исследованы физические процессы, протекающие в ходе синтеза твёрдого раствора германий-кремний из порошков, не содержащих предварительно сформированную фазу Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>, при получении на установке электроимпульсного плазменного спекания. Установлено, что формирование твёрдого раствора происходит за счёт твердофазной взаимной диффузии кремния и германия.

3. Впервые исследованы физические процессы, протекающие в ходе синтеза высшего силицида марганца из порошков, не содержащих предварительно сформированную фазу силицидов марганца, при получении на установке электроимпульсного плазменного спекания. Установлено, что формирование соединения происходит за счёт реактивной диффузии с последующей твердофазной химической реакцией.

4. Впервые показана возможность легирования твёрдого раствора германий-кремний донорной примесью из твердофазного источника фосфида кремния в процессе синтеза на установке электроимпульсного плазменного спекания.

#### Практическая значимость работы

1. Предложен новый способ легирования твёрдого раствора германий-кремний донорной примесью из твёрдофазного источника фосфида кремния, позволяющий существенно упростить работу с исходными компонентами для спекания.

2. Предложена модификация способа формирования двухфазного твёрдого раствора германий-кремний методом спекания порошков, которая заключается в исключении ряда операций из технологического процесса, без ухудшения термоэлектрических характеристик. Полученные параметры *ZT* при этом сопоставимы с известными мировыми аналогами.

3. Описан способ получения высшего силицида марганца на установке электроимпульсного плазменного спекания, термоэлектрические параметры которого также сопоставимы с мировыми аналогами. Показана возможность использования такого материала в качестве мишени для формирования нанометровых термоэлектрических плёнок на диэлектрических подложках методом импульсного лазерного осаждения.

4. Описан способ получения дисилицида хрома на установке электроимпульсного плазменного спекания.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Твердофазный синтез твёрдого раствора Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> из смеси порошков Ge и Si в процессе спекания приводит к формированию материала, состоящего из двух фаз: твёрдого раствора Ge<sub>y</sub>Si<sub>1-y</sub> с высоким содержанием германия (y > x) и твёрдого раствора Ge<sub>z</sub>Si<sub>1-z</sub> с низким содержанием германия (z < x). Точка плавления фазы Ge<sub>y</sub>Si<sub>1-y</sub> с высоким содержанием германия лежит ниже максимальной температуры спекания, точка плавления фазы Ge<sub>z</sub>Si<sub>1-z</sub> с низким содержанием германия лежит выше максимальной температуры спекания, точка плавления фазы Ge<sub>z</sub>Si<sub>1-z</sub> с низким содержанием германия лежит выше максимальной температуры спекания, формирование фазы Ge<sub>z</sub>Si<sub>1-z</sub> обеспечивается взаимной диффузией германия в кремний, формирование фазы Ge<sub>y</sub>Si<sub>1-y</sub> обеспечивается диффузией кремния в германий.

2. Использование фосфида кремния в смеси порошков Ge-Si позволяет осуществлять легирование термоэлектрического твёрдого раствора GeSi донорной примесью в процессе спекания. Предельный уровень легирования соответствует равновесной растворимости фосфора в GeSi.

3. Фактор термоэлектрической мощности и термоэлектрическая добротность двухфазного термоэлектрического материала (Ge<sub>0,26</sub>Si<sub>0,74</sub> и Ge<sub>0,36</sub>Si<sub>0,64</sub>) совпадает со значениями, характерными для однофазного материала Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> с близкими составом и уровнем легирования. Совпадение обусловлено близостью зонной структуры этих составов твёрдого раствора GeSi к зонной структуре кремния, что обеспечивает идентичность физических процессов, ответственных за термоэлектрический эффект.

4. Синтез силицидов марганца в процессе спекания порошков Si-Mn с субмикронными размерами частиц осуществляется по механизму реактивной диффузии с образованием двух термодинамически-стабильных фаз: высшего силицида марганца и моносилицида марганца. Реакции с образованием указанных фаз протекают в одном температурном диапазоне.

5. Величина удельной электропроводности и термоэлектрическая добротность силицида марганца, полученного методом спекания порошков Si-Mn с субмикронным размером частиц, повышаются при уменьшении скорости разогрева пресс-формы ниже 50 °C/мин и после дополнительной выдержки при максимальной температуре спекания в течение не менее 20 минут. Первое обеспечивает уменьшение объёмной доли не вступившего в реакцию с марганцем кремния, второе – повышение плотности материала.

### Достоверность результатов

Достоверность результатов экспериментальной части работы обеспечена В использованием взаимодополняющих методов анализа, воспроизводимостью характеристик исследуемых объектов, многократной экспериментальной проверкой результатов измерений, использованием метрологически аттестованного измерительного оборудования. Методы сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа позволяют проводить исследования структуры изучаемого материала на высоком уровне. Экспериментальные результаты исследования термоэлектрических характеристик некоторых образцов сопоставлялись с результатами, полученными в других лабораториях (оборудование Воронежского государственного университета, Московского института стали и сплавов, Сухумский физико-технический институт). Достоверность полученных данных подтверждается рядом публикаций основных результатов в известных российских и зарубежных научных изданиях.

## Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород 2018-2022 гг.), I и II Международной научно-практической конференции «Альтернативная и интеллектуальная энергетика» (TPCASE-2018, TPCASE-2020) (Воронеж 2018 г., 2020 г.), XXII IEEE Международной конференции молодых специалистов в области электронных устройств и материалов (EDM – 2021) (Горно-Алтайск 2021 г.), IX Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах», посвященной 100-летию со дня рождения Я. А. Угая (ФАГРАН–2021) (Воронеж, 2021 г.), IX Международной школы-конференции по оптоэлектронике, фотонике и наноструктурам (SPB OPEN – 2022) (Санкт-Петербург 2022 г.), а также на семинарах физического факультета и НИФТИ ННГУ им. Н. И. Лобачевского.

## Публикации

По материалам диссертации опубликовано более 45 научных работ, включая 10 статей, входящих в перечень ВАК, 35 тезисов докладов на 14 конференциях. Получено 3 патента.

#### Личный вклад автора

Автором внесён определяющий вклад в постановку задач исследования, получение, обработку и анализ основных экспериментальных результатов. Этапы технологического процесса создания образцов осуществились совместно: расчёт весовых процентов, взвешивание исходного сырья: П. Б. Дёмина, И. В. Ерофеева (НИФТИ ННГУ), размол

порошка: П. Б. Дёмина, М. С. Болдин, А. Н. Шушунов (НИФТИ ННГУ), спекание порошков на установке электроимпульсного плазменного спекания: М. С. Болдин, А. А. Попов, Е. А. Ланцев, А. В. Воронин (НИФТИ ННГУ), резка образцов: А. В. Здоровейщев, М. В. Ведь (НИФТИ ННГУ), полировка поверхности образцов: Л. П. Веселова (НИФТИ ННГУ), нанесение контактов методом электронно-лучевого испарения: А. В. Здоровейщев (НИФТИ ННГУ), исследование транспортных характеристик: Ю. М. Кузнецов, Д. А. Здоровейщев (НИФТИ ННГУ, ФзФ ННГУ), исследование термоэлектрических характеристик: Ю. М. Кузнецов (НИФТИ ННГУ,  $\Phi_3\Phi$ ННГУ), разработка методик исследования термоэлектрических характеристик: Ю. М. Кузнецов, А. В. Здоровейщев, М. В. Дорохин (НИФТИ ННГУ, ФзФ ННГУ), разработка программного обеспечения автоматизации измерительной установки: А. В. Здоровейщев, Ю. М. Кузнецов (НИФТИ ННГУ, ФЗФ ННГУ), разработка теоретической модели, описывающей термоэлектрические свойства твёрдого раствора германий-кремний: К. Р. Мухаматчин, М. В. Бастракова, Ю. М. Кузнецов (НИФТИ ННГУ, ФзФ ННГУ), исследования на растровом электронном микроскопе: А. В. Боряков (Химический ф-т ННГУ), А. А. Мурашов, Н. В. Сахаров (НИФТИ ННГУ), синтез фосфида кремния: А. Ю. Завражнов, И. Н. Некрылов (ВГУ), рентгеноструктурные исследования: В. Н. Трушин, А. С. Маркелов (НИФТИ ННГУ), химическая подготовка подложек, порошка: В. Е. Котомина, И. М. Маник, О. В. Мухина, Ю. М. Кузнецов (НИФТИ ННГУ, ФзФ ННГУ), анализ кривых спекания: Ю. М. Кузнецов, Е. А. Ускова, И. В. Ерофеева, М. В. Дорохин (НИФТИ HHΓY,  $Φ_3Φ$  HHΓY).

## Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объём диссертации составляет 206 страниц, включая 66 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 230 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** содержит актуальность исследований, цель и задачи работы, в соответствии с которыми проводились исследования, а также обоснование научной новизны и практической значимости. Представлены сведения об апробации работы, достоверности результатов, личном вкладе автора диссертации, публикациях, информация о структуре и объеме диссертации. Изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлена базовая информация о термоэлектрических явлениях в полупроводниках. Описаны механизмы возникновения термо-ЭДС, приведены теоретические квантово-механические модели описания термоэлектрического эффекта. Особое внимание уделено математическому описанию термоэлектрического эффекта при

образовании примесной зоны в запрещённой зоне полупроводника, возникающей при высоком уровне легирования.

Рассмотрены основные структурные факторы, влияющие на величину эффективности термоэлектрического преобразования. Приводятся известные подходы к повышению термоэлектрической эффективности *ZT*. Большое внимание уделяется способам снижения фононной составляющей коэффициента теплопроводности  $\lambda$ . Рассмотрены принципы снижения коэффициента теплопроводности в наноструктурированных материалах за счёт повышения эффективности рассеяния длинноволновых фононов на межзёренных границах. Приведено описание термоэлектрического генератора, состоящего из двух материалов *n*- и *p*-типов проводимости. Рассмотрены модели расчёта *ZT* термоэлектрического генератора.

В заключении первой главы приводится описание термоэлектрических свойств твёрдого раствора германий-кремний и силицидов марганца и хрома. Рассмотрены изменения различных свойств силицидов в зависимости от состава материала.

Во второй главе представлено подробное описание технологии синтеза твёрдого раствора германий-кремний, высшего силицида марганца и дисилицида хрома методом прессования порошков на установке электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Рассматривается каждый технологический этап синтеза, начиная с предварительной подготовки исходной смеси порошков Ge-Si, Mn-Si, Cr-Si. Приведено описание методик исследования термоэлектрических и транспортных характеристик полупроводниковых образцов.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию физических процессов, протекающих при спекании твёрдого раствора германий-кремний в установке ЭИПС. По характеру физических процессов, протекающих при спекании, используемую технологию можно отнести к методам горячего прессования с высокой скоростью разогрева. Разработаны математические модели, описывающие процессы размола порошка и его последующее спекание. Приведена модель диффузии, описывающая механизмы формирования из несвязанных частиц Ge-Si твёрдого раствора Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> в процессе синтеза на установке электроимпульсного плазменного спекания.

Подчеркнём, что стратегия подготовки порошков Ge-Si для ЭИПС, не приводящая к образованию твёрдых растворов, рассматривается в мировой литературе как один из вариантов технологии спекания [5-7]. При использовании порошков из несвязанных частиц взаимная диффузия компонентов и образование твёрдого раствора осуществляются непосредственно на стадии спекания.

На рисунке 1 показана характерная карта спекания (временные зависимости усадки L(t), скорости усадки S(t) и температуры спекания  $T_{cn}(t)$ ) для синтеза образцов из порошков Ge-Si.



Рисунок 1. Характерная карта спекания образцов из порошков Ge-Si

Зависимости L(t) и S(t) по виду изменений условно можно разделить на 3 температурных интервала: участок I – от комнатной температуры до 600 °C, участок II – до ~ 900 °C, участок III – до окончания процесса.

Температура 570 °C соответствует минимальному значению, которое может быть измерено пирометром, поэтому участок I является областью неконтролируемой скорости спекания. Пик на зависимости скорости спекания является артефактом установки и связывается с резким уменьшением скорости спекания и, соответственно, скорости усадки при выходе температуры на значение 570 °C [8].

Участок II характеризуется сравнительно медленной усадкой. При температуре  $T_{cn} = 960$  °С имеет место резкое увеличение усадки, что сопровождается появлением плеча, а в некоторых случаях пика на зависимости скорости усадки S(t). Фундаментальные причины возникновения этой особенности на временной кривой скорости спекания связываются с плавлением Ge в порошковой смеси, что подробно обсуждается в диссертации.

Участок III характеризуется интенсивной усадкой – для этого участка характерно наибольшее изменение величины *L*. При этом усадка увеличивается вплоть до ручного окончания процесса. Такое поведение кривой усадки не характерно для большинства материалов, синтез которых осуществлён по технологии спекания порошков [8].

Предполагается, что в основе формирования твёрдого раствора германий-кремний в процессе синтеза лежит взаимная диффузия атомов кремния и германия. Для подтверждения данного предположения была разработана математическая модель, описывающая процесс диффузии этих материалов с учётом технологической специфики спекания. Моделирование проводилось на основе метода молекулярной динамики, который обладает высоким пространственно-временным разрешением, большим набором параметров и разнообразием условий, моделирующих физический эксперимент [9]. В результате моделирования были определены коэффициенты диффузии для Ge и Si и получены профили диффузии в одномерных системах Ge-Si. Было установлено, что в процессе спекания доминирует диффузия атомов кремния в германий, причём этот процесс усиливается при достижении температуры плавления германия, в результате чего происходит диффузия кремния в жидкую фазу. Разработанная модель была опубликована в [А7].

С целью детального экспериментального изучения взаимосвязи этапов спекания и особенностей на кривой L(t) была подготовлена серия образцов, в которой спекание останавливалось на разных стадиях разогрева (при разных значениях максимальной  $T_{cn}$ ). Параметры образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Список образцов серии с варьированием максимальной температуры спекания

N⁰	<i>Т</i> макс, °С	
<b>S</b> 1	717	
S2	838	
<b>S</b> 3	960	
S4	1020	
S5	1140	
S6	1166	
<b>S</b> 7	1191	

На образцах этой серии были выполнены измерения рентгенодифракционных спектров и топографии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 2).

Для сопоставления пиков и их визуальной идентификации совместно со спектрами от спечённых образцов приведён спектр порошка Ge-Si. Из дифракционных спектров видно, что формирование твёрдого раствора происходит на заключительных стадиях спекания, когда температура порошка достигает сравнительно высоких значений. Так на образцах, сформированных при температуре менее 960 °C, на спектрах регистрируются пики от германия и кремния, а пиков, связанных с твёрдым раствором Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>, не наблюдается. Дальнейшее увеличение предельной температуры спекания ( $T_{cn}^{Makc}$ ) приводит к появлению на дифракционных спектрах пиков, относящихся к твёрдому раствору германий-кремний. При этом у образца, сформированного при  $T_{cn}^{Makc} = 1020$  °C, наблюдаются пики от кремния.



12

Рисунок 2. Спектры рентгеновской дифракции образцов Ge-Si, сформированных при различных значениях максимальной температуры спекания (а – исходный порошок после размола перед спеканием, б-з – образцы S1-S7), РЭМ-изображения образцов: б – S2, в – S6,

По мере повышения температуры спекания интенсивность этих пиков уменьшается, что свидетельствует о растворении частиц Si и формировании твёрдого раствора. Для образца, синтезированного при самой высокой температуре, в спектре рентгеновской дифракции пики кремния отсутствуют. Отсутствие пиков германия при температурах спекания выше 960 °C объясняется тем, что данное значение превышает температуру плавления германия ( $T_{Ge} = 938,2$  °C) [10]. Поскольку в исходной порошковой смеси кремния в процентном соотношении много больше, чем германия, можно предположить, что в процессе спекания кремний диффундирует в германий сначала в твёрдой фазе, а при расплавлении германия диффузия начинается ускорено и в жидкую фазу. В результате весь материал перемешивается и образуется твёрдый раствор.

Полученный результат также наглядно демонстрируется на электронномикроскопических изображениях исследуемых образцов (рисунки 2б-г). Видно, что образец S2, сформированный при пониженной температуре (рисунок 2б), представляет собой связанные между собой частицы Ge и Si, которые, в основном, имеют форму многоугольников.

Электронно-микроскопическое изображения образца S6 (рисунок 2в), показывает удовлетворительное перемешивание между Ge и Si, при этом сохраняется зёренная структура материала, задаваемая размером частиц исходного порошка. Изображение поверхности образца S7 показано на рисунке 2г. На изображении поверхности образца S7 видно, что материал хорошо перемешан. На РЭМ-изображении образца S7 отчётливо просматривается два контраста цветов, что свидетельствует о неоднородности состава. Это свойство материала является ключевой особенностью данной работы и будет рассмотрено далее.

На рисунке 3 показано электронно-микроскопическое изображение образца, синтезированного при максимальной температуре спекания. Видно, что в объёме материала присутствуют поры. Следует также подчеркнуть наличие в материале двух фаз с составами Ge<sub>0,26</sub>Si<sub>0,74</sub> и Ge<sub>0,36</sub>Si<sub>0,64</sub>, что видно по контрасту изображения, а также по измерениям состава методом EDX в точках, отмеченных цифрами на рисунке 3. Результаты измерения представлены в таблице 2.



Рисунок 3. Электронно-микроскопические изображение поверхности образца GeSi, синтезированного при температуре 1191 °C

Таблица 2. Измеренные методом энергодисперсионной спектроскопии с применением детектора X-MaxN 20 (Oxford Instruments) значения состава в различных областях поверхности термоэлектрического материала (Номер соответствует выделенному номеру области на рисунке 3)

Область	Si, ат. %	Ge, ат. %
1	74±1	26±1
2	64±1	36±1
3	73±1	27±1
4	63±1	37±1
5	74±1	26±1
6	74±1	26±1
7	64±1	36±1
8	64±1	36±1

Отметим, что состав, измеренный в каждой точке, принимает одно из двух указанных выше значений, а «промежуточные» фазы твёрдого раствора с содержанием Ge, лежащим между 0,26 и 0,36, отсутствуют.

Наличие двух дискретных составов может свидетельствовать о том, что при максимальной температуре спекания материал пребывает в двух фазовых состояниях:

- условно «твёрдая» фаза с составом Ge0,26Si0,74. Назовём её таким образом потому, что

точка плавления этой фазы выше, чем наибольшая температура спекания *T*<sub>сп</sub> = 1191 °C.

– условно «жидкая» фаза с составом Ge<sub>0,36</sub>Si<sub>0,64</sub>, температура плавления которой составляет 1180 °C, что меньше, чем максимальная температура спекания [11].

Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к расплавлению материала и вытеканию его из пресс-формы. Остановка спекания при  $T_{cn} = 1191$  °C приводит к формированию материала со структурой, показанной на рисунке 3.

В заключительной части главы 3 рассмотрено легирование твёрдого раствора Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> в процессе спекания. Согласно разработанным модельным представлениям для достижения высоких значений термоэлектрической эффективности необходимо добиться концентрации свободных носителей заряда на уровне  $5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Такую концентрацию носителей возможно получить, используя в качестве легирующей примеси материал, обладающий высокой предельной растворимостью в твёрдом растворе германий-кремний. Подобными свойствами обладает фосфор, который активно используется для легирования материалов на кремниевой основе. Основная трудность использования в качестве легирующей примеси фосфора в технологии спекания порошков заключается в том, что в порошковом виде фосфор опасен для здоровья, вследствие чего работа с такими порошками требует наличия специального оборудования, хотя остальные задействованные защитного сырьевые материалы относительно безопасны в использовании. Нами впервые был предложен способ легирования твёрдого раствора германий-кремний фосфором из источника фосфида кремния. Фосфид кремния является нетоксичным и нелетучим материалом [12-14].

Было подготовлено три образца с различной массовой долей фосфида кремния. Состав образцов соответствовал твёрдому раствору Ge<sub>0,3</sub>Si<sub>0,7</sub>: (P ~ 0,5 ат. %) – S21, (P ~ 1,0 ат. %) – S22, (P ~ 1,5 ат. %) – S23. Образцы спекались в стандартных режимах: под давлением 70 МПа, скорость спекания – 50 °C/мин, максимальная температура спекания составила 1191 °C.

Наличие фосфора в сплаве германий-кремний было обнаружено с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в электронном микроскопе. На рисунках 4а-в показаны карты распределения фосфора для образцов S21, S22 и S23 соответственно. Из полученных карт распределения видно, что при легировании фосфором в концентрации 0,5 и 1,5% (рисунок 4a и рисунок 4б) примесь фосфора распределена равномерно ввиду того, что концентрация легирующей примеси не превышает предела растворимости. При этом на карте распределения фосфора в образце S23 (рисунок 4в), концентрация примеси в котором составляет 2%, отчётливо наблюдаются области скопления фосфора. Таким образом показано, что легирование фосфором в методе спекания порошков на установке ЭИПС до значений, близких к предельной растворимости, или превышающих её, приводит к образованию кластеров, обогащённых фосфором.





Рисунок 4. Карты распределения фосфора для образцов Ge0,3Si0,7: (P ~ 0,5 ат. %) – а, (P ~ 1,0 ат. %) – б, (P ~ 1,5 ат. %) – в

В

Для исследования влияния уровня легирования на величину термоэлектрической эффективности была подготовлена серия образцов, параметры которой приведены в таблице 3. Основным варьируемым параметром являлась концентрация фосфида кремния. Скорость спекания образцов составила 50 °С/мин.

N⁰	Р, ат. % (см <sup>-3</sup> )	<i>n</i> , 10 <sup>20</sup> см <sup>-3</sup>
S25	$1,5\pm0,2~(7,5\cdot10^{20})$	1,44
S27	$0,5\pm0,2~(2,5\cdot10^{20})$	0,92

Концентрация и подвижность свободных носителей заряда оценивались из исследования магнитополевой зависимости сопротивления Холла. Результаты измерения концентрации приведены в таблице 3. Исследуемые образцы продемонстрировали *n*-тип проводимости с

концентрацией носителей, близкой к  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Поскольку исходные кристаллы Si и Ge были слабо легированы сурьмой до концентраций ~  $1-5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, можно предположить, что увеличение концентрации электронов до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> связано с легированием фосфором. Общеизвестно, что примесь фосфора в кремнии или твёрдом растворе германий-кремний полностью ионизирована при комнатной температуре.



Рисунок 5. Температурные зависимости термоэлектрических параметров исследованных образцов: а – коэффициент Зеебека, б – удельное сопротивление, в – коэффициент теплопроводности, г – термоэлектрическая эффективность ZT

В обоих образцах примерно 1/5 часть атомов фосфора из соединения фосфида кремния внедряется в позицию замещения решетки германий-кремний. Остальные 80 % (или ~ 5·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> атомов фосфора) могут занимать междоузлия или образовывать молекулярные комплексы внутри твёрдого раствора германий-кремний. Термоэлектрические свойства образцов показаны на рисунках 5а-г.

Отметим, что дополнительно проводилось сравнение с термоэлектрическими характеристиками образца, описанного в работе [1] и обладающего рекордными на сегодняшний день значениями термоэлектрической эффективности (на графике отмечен как «*X.W. Wang et al*»). Все образцы демонстрируют металлический характер проводимости

(увеличение  $\rho$  с температурой), типичный для сильного легирования полупроводника.

Значения удельного сопротивления сопоставимы с приведенными в литературе [1, 15]. Значения коэффициента Зеебека также лежат в диапазоне, характерном для Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>:Р при сопоставимых уровне легирования и удельном сопротивлении (пунктирная линия на рисунке 5а). Отметим, что в области высоких температур (~ 700 °C) удельное сопротивление, а также модуль коэффициента Зеебека, снижаются, что связывается с увеличением вклада собственной проводимости в процессы электронного транспорта. Теоретическая температурная зависимость коэффициента Зеебека состава Ge0,3Si0,7 была получена из моделирования на основе первопринципного расчёта. Модель приведена в приложении 1 диссертации. Из сопоставления графиков видно, что термоэлектрические свойства двухфазных твёрдых растворов сопоставимы с термоэлектрическими свойствами однофазного состава Ge0,3Si0,7. Это соответствие объясняется модельным фактом, заключающимся в подобии зонной структуры твёрдого раствора Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> с малым х и кристаллического кремния.

Измеренные значения коэффициента теплопроводности лежат в пределах 4-5 Вт/м·К (рисунок 56), что примерно в 2 раза выше, чем у рассматриваемого аналога [1]. Предположительно это связано с большим размером частиц, который в изготовленном образце составляет около 1000 нм, тогда как обычно в технологии спекания используется порошок с размером частиц в десятки нанометров. Отметим, что значения коэффициента теплопроводности всех исследуемых образцов практически не отличаются между собой во всём диапазоне температур. На величину коэффициента теплопроводности не влияет концентрация фосфора, что ещё раз дополнительно доказывает, что коэффициент  $\lambda$ , в первую очередь, определяется параметром зерна. Также можно отметить, что значения коэффициента теплопроводности, полученные в настоящей работе, очень хорошо согласуются со значениями, приведенными в [1] для твёрдого раствора Ge<sub>0.2</sub>Si<sub>0.8</sub> без наноструктурирования (рисунок 5в сплошная линия с подписью *Wang et al. (no nano)*).

Температурные зависимости рассчитанных значений ZT показаны на рисунке 5г. Наибольшее значение ZT (при T = 740 °C), известное из литературы [1], составляет  $\approx$  1,3, что лишь примерно на 9 % превышает значения, показанные на рисунке 5г. Наибольшее значение, выявленное для образца S25, ZT = 1,18 при T = 700 °C. Сдвиг максимального значения ZT в сторону более низких температур (700 °C и 750 °C для образцов S25 и S27 соответственно) можно объяснить смещением точки перехода к собственной проводимости одной из фаз, содержащейся в материале из-за уменьшения ширины запрещённой зоны за счёт более высокого содержания германия (Ge<sub>0.36</sub>Si<sub>0.64</sub>).

Полученные значения коэффициента термоэлектрической добротности ZT хорошо

согласуются с большинством результатов для термоэлектрических образцов Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>:P [16, 17]. В то же время для изготовления твёрдого раствора германий-кремний была применена разработанная технология, обеспечивающая те же термоэлектрические параметры, что и методы механического сплавления или синтеза при спекании кремния, германия и фосфора, но при этом использующая меньшее количество технологических операций.

**Четвёртая глава** диссертации посвящена анализу процессов синтеза и термоэлектрических свойств высшего силицида марганца и дисилицида хрома.





Порошок Mn-Si был получен путём размола слитков в режиме, аналогичном режиму размола порошка Ge-Si. На рисунках ба и бб показаны спектр рентгеновской дифракции и РЭМ-изображение порошка Mn-Si соответственно. Из электронно-микроскопических изображений видно, средний размер зерна в порошке составил 550 нм. Из спектров видно, что в исходном порошке присутствуют только фазы кремния и марганца.

В большинстве известных работ, посвящённых синтезу высшего силицида марганца, формирование указанного соединения осуществляется уже непосредственно в процессе размола. Такой способ имеет несколько недостатков, главный из которых – существенный механический износ стакана мельницы. Кроме того, можно отметить трудности в управлении процессом формирования высшего силицида марганца, поскольку «настроечными» параметрами являются скорость и время размола, которые напрямую не определяют фазовый состав. Интересным представляется подбор технологических режимов, при котором синтез высшего силицида марганца происходит непосредственно в процессе спекания. По этой причине порошки Mn-Si формировались в режиме, не приводящем к синтезу силицидов марганца. Синтез порошка в этом случае осуществляется в процессе спекания, что может управляться и контролироваться выбором режимов спекания.

На рисунке 7а представлены характерные кривые спекания для исследованного в работе

порошка Mn-Si. На зависимости величины усадки от времени наблюдается особенность, связанная со скачкообразным уменьшением толщины засыпки при температуре спекания в диапазоне (540-570) °C (отмечена стрелкой). Указанная особенность наблюдалась для всех экспериментов по спеканию порошков марганца и кремния. Время, за которое происходит усадка, в большинстве случаев меньше временного интервала, измеряемого установкой (5 с), что не позволяет достоверно рассчитать скорость усадки. На рисунке 76 представлен спектр рентгеновской дифракции образца.



Рисунок 7. Характерная карта спекания для порошков Mn-Si, размолотых в режиме 1: зависимость от времени спекания температуры *T*<sub>сп</sub> (штриховая линия), усадки (чёрная кривая) и скорости усадки (синяя кривая)

В результате усадки спектр рентгеновской дифракции претерпевает существенные изменения по отношению к спектру исходного порошка (рисунок 6б). Основной фазой, регистрируемой на спектре спечённого образца, является высший силицид марганца. Следовательно, показанное на рисунке 7а поведение кривой усадки следует связать с твердофазной химической реакцией и образованием фаз силицидов марганца. Возможность протекания такой реакции ранее обсуждалась в ряде работ [18-20]. Отметим, что химическая реакция сопровождается резкой усадкой порошка, что можно связать с уплотнением материала, вызванным реактивной диффузией между зёрнами Mn и Si. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основным механизмом усадки порошков Mn-Si на низкотемпературной стадии спекания является реактивная диффузия с образованием силицидов марганца.

Выводы, сделанные относительно формирования силицидов марганца в процессе спекания порошков, могут быть расширены и касаться ряда силицидов переходных металлов. С целью демонстрации общего характера механизмов твердофазной химической реакции в системах «Si-переходный металл» в настоящей работе был выполнен синтез дисилицида хрома из порошков Cr-Si. Состав порошка подбирался таким образом, чтобы итоговое

соотношение компонент соответствовало формуле CrSi<sub>2</sub>.

Порошки были изготовлены по технологии подготовки порошков Mn-Si. Были выбраны режимы синтеза, не приводящие к формированию соединения в процессе размола. В результате исходный порошок представлял собой смесь частиц Si и Cr. Из указанного порошка было синтезировано два образца, отличающихся максимальной температурой спекания. Образец Cr1 спекался до температуры  $T_{\rm n} = 1100$  °C, образец Cr2 –  $T_{\rm n} = 1130$  °C. Остальные параметры были одинаковые: давление 70 МПа, скорость спекания 50 °C/мин. На рисунке 8а показана температурная зависимость усадки.



Рисунок 8. а – Температурная зависимость усадки при спекании образцов Cr1 и Cr2, б – спектр рентгеновской дифракции образца Cr1

Из температурных зависимостей усадки видно, что при температуре 980 °С происходит резкая усадка порошка, что связывается с фазовым переходом с образованием дисилицида хрома. Это подтверждается спектрами рентгеновской дифракции образца Cr1 (на рисунке 86 приведён только спектр образца Cr1, спектр образца Cr2 подобен). На спектрах регистрируются пики, соответствующие дисилициду хрома. Предполагается, что формирование дисилицида хрома осуществляется по механизму твердофазной химической реакции аналогично тому, что наблюдался при спекании силицида марганца.

В следующем подразделе главы 4 приводятся результаты исследования термоэлектрических характеристик силицида марганца, синтезированного в процессе спекания в установке ЭИПС с варьированием скорости спекания и давления. Были подобраны оптимальные параметры, такие как: состав порошка, скорость спекание, давление пресса – приводящие к формированию материала с высокой концентрацией фазы высшего силицида марганца. При этом образцы характеризовались высокой пористостью, что являлось следствием недостаточной усадки порошка при спекании. Высокая пористость материала приводила к сравнительно высоким значениям удельного сопротивления  $\rho$ , что обусловливало снижение значения ZT по сравнению с известными из литературы аналогами.

Дополнительная усадка порошка Mn-Si реализуется за счёт высокого давления пресса, величина которого и определяет степень усадки порошков и, соответственно, степень пористости материала. Однако существуют также и другие способы, обеспечивающие дополнительную усадку порошка. Использование альтернативных подходов может быть желательно в том случае, когда оснастка оборудования не позволяет задать необходимое высокое давление пресса. К таковым подходам следует отнести увеличение длительности разогрева, а также дополнительный высокотемпературный отжиг, который может быть реализован непосредственно по окончании процесса спекания.

Для анализа влияния высокотемпературной выдержки на термоэлектрические характеристики была подготовлена серия образцов, параметры которой приведены в таблице 4. Максимальная температура спекания всех образцов составила 1000 °C, давление – 70 МПа.

Таблица 4. Параметры серии образцов с варьированием скорости спекания и длительности отжига

No	Скорость	Длительность
JNY	спекания, °С/мин	отжига, мин
M6	25	0
M10	50	20
M11	25	20

На рисунке 9 показаны экспериментально полученные температурные зависимости термоэлектрических характеристик образцов M6, M10 и M11.

В первую очередь отметим, что полученные значения термоэлектрической эффективности *ZT* для образцов M10 и M11 сопоставимы с известными мировыми аналогами. Характер поведения температурных зависимостей термоэлектрических характеристик хорошо согласуются с литературными данными, в частности с [21-24].

Из рисунка 9 видно, что образцы М10 и М11 обладают пониженным удельным сопротивлением по отношению к образцу М6. Снижение сопротивления достигается за счёт улучшения спекания зёрен в процессе отжига. Несмотря на пониженное значение коэффициента Зеебека, наблюдается повышение значения *ZT*.



Рисунок 9. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), удельного сопротивления (б), коэффициента теплопроводности (в) и коэффициента *ZT* (г) для образцов M10 и M11. Для сравнения на графиках приведены температурные зависимости термоэлектрических характеристик образца без отжига (М6). Номера кривых совпадают с номерами образцов

Образец M10 демонстрирует высокие термоэлектрические свойства. Было достигнуто максимальное значение термоэлектрической эффективности ZT = 0,66 при температуре T = 635 °C. Таким образом, синтез силицида марганца из исходных порошков Mn-Si позволяет сформировать термоэлектрический материал с предельно достижимыми характеристиками КПД для данного вида соединения.

В заключении приведены основные результаты работы.

23

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Параметры спекания зависят от характеристик исходной порошковой смеси.

2. Установлено, что одним из главных параметров формирования твёрдого раствора GeSi является максимальная температура спекания. Показано, что формирование твёрдого раствора происходит при температуре спекания не ниже 1020 °C.

3. Экспериментально показано, что синтез твёрдого раствора германий-кремний из порошков несвязанных частиц Ge и Si приводит к формированию двухфазной системы. Предполагается, что образование второй фазы происходит за счёт перехода в жидкое состояние части материала.

4. Показано, что наличие второй фазы не ухудшает термоэлектрических свойств материала. Описанная в работе технология позволяет синтезировать термоэлектрические материалы на основе GeSi с высокими значениями *ZT*.

5. Показано, что способ легирования твёрдого раствора GeSi из источника SiP позволяет достигать высоких концентраций свободных носителей заряда, достаточных для получения высокого значения *ZT*.

6. Исследованы процессы синтеза силицидов марганца методом спекания порошков на установке электроимпульсного плазменного спекания.

Установлено, что в основе формирования фаз силицидов марганца и силицидов хрома
 в методе спекания порошков лежит твердофазная химическая реакция и реактивная
 взаимная диффузия.

8. Показано, что высокие термоэлектрические характеристики материалов на основе высшего силицида марганца обеспечиваются дополнительной усадкой, которую необходимо обеспечить после окончания твердофазной реакции, приводящей к формированию этого соединения.

9. Достигнуты высокие значения термоэлектрической эффективности высшего силицида марганца.

10. Выводы, касающиеся синтеза силицида марганца из несвязанных порошков Mn-Si, были обобщены на другие виды силицидов путём спекания на установке ЭИПС и измерения фазового состава и термоэлектрических характеристик синтезированных материалов на примере CrSi2.

## Список цитируемой литературы

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

Hicks, L. D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L. D.
 Hicks, M. S. Dresselhaus // Physical Review B. – 1993. – V. 47. – Iss. 19. – P. 12727.

Hicks, L. D. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor / L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus // Physical Review B. – 1993. – V. 47. – Iss. 24. – P. 16631.

4. Harman, T. C. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices / T. C. Harman,
P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge // Science. – 2002. – V. 297. – Iss. 5590. – P. 2229-2232.

 Murugasami, R. Thermoelectric power factor performance of silicon-germanium alloy doped with phosphorus prepared by spark plasma assisted transient liquid phase sintering / R. Murugasami V. Porselvan, V. Porselvan, K. Shanmugam, T. J. Tharakan // Scripta Materialia. – 2018. – V. 143. – P. 35–39.

6. Murugasami, R. Densification and alloying of ball milled silicon-germanium powder mixture during spark plasma sintering / R. Murugasami, P. Vivekanandhan, S. Kumaran, S. R. Kumar, J. T. Tharakan // Advanced Powder Technology. – 2017. – V. 28. – P. 506.

Thompson, D. Single-element spark plasma sintering of silicon germanium / D. Thompson, D.
 Hitchcock, A. Lahwal, T. M. Tritt // Emerging Materials Research. – 2012. – V. 1. – P. 299.

 Болдин, М. С. Кинетика электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия: дис. канд. ф.-м. наук: 01.04.07. – Нижегородский. гос. университет, Нижний Новгород, 2019. – 183 с.

9. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <u>http://lammps.sandia.gov.</u>

10. Станкус, С. В. Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии / С. В. Станкус, Р. А. Хайрулин, П. В. Тягельский // Теплофизика высоких температур. – 1999. – Т.37. – В. 4. – С. 559–564.

11. Baba, T. Thermoelectric properties of polycrystalline  $Si_{1-x}Ge_x$  grown by die-casting vertical Bridgman growth technique / T. Baba, T. Iida, H. Hirahara, T. Itoh, M. Akasaka, Y. Takanashi // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2005. – V. 886. – No 1110. – P. 0886-F11-10.1.

12. Jiang, E. The thermoelectric properties of monolayer SiP and GeP from first-principles calculations / E. Jiang, X. Zhu, T. Ouyang, C. Tang, J. Li, C. He, C. Zhang, J. Zhong // Journal of Applied Physics. – 2019. – V. 126. – P. 185106.

Carlsson, J. R. A. A new silicon phosphide, Si<sub>12</sub>P<sub>5</sub>: Formation conditions, structure, and properties / J. R. A. Carlsson, L. D. Madsen, M. P. Johansson, L. Hultman, X.-H. Li, H. T. G. Hentzell, L. R. Wallenberg // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1997. – V. 15. – P. 394.

Olesinski, R. W. The P-Si (Phosphorus-Silicon) System / R. W. Olesinski, N. Kanani, G. J.
 Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1985. – T. 6. – V. 2. – P. 130.

15. Usenko, A. A. Optimization of ball-milling process for preparation of Si–Ge nanostructured thermoelectric materials with a high figure of merit / A. A. Usenko, D. O. Moskovskikh, M. V. Gorshenkov, A. V. Korotitskiy, S. D. Kaloshkin, A. I. Voronina, V. V. Khovaylo // Scripta Materialia. – 2015. – V. 96. – P. 9–12.

 Bo, Yu. Enhancement of Thermoelectric Properties by Modulation-Doping in Silicon Germanium Alloy Nanocomposites / Yu. Bo, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren // Nano Lett. – 2012. – V. 12. – P. 2077.

17. Norouzzadeh, P. Thermal conductivity of nanostructured  $Si_xGe_{1-x}$  in amorphous limit by molecular dynamics simulation / P. Norouzzadeh, A. Nozariasbmarz, J. S. Krasinski, D. Vashaee // Journal of Applied Physics. – 2015. – V. 117. – P. 214303.

 Truong, D. Y. N. Preparation of pure Higher Manganese Silicides through wet ball milling and reactive sintering with enhanced thermoelectric properties / D. Y. N. Truong, H. Kleinke, F. Gascoin // Intermetallics. – 2015. – V. 66. – P. 127-132.

19. Lee, H. Phase formation and thermoelectric properties of doped Higher Manganese Silicides  $(Mn_{15}Si_{26})$  / H. Lee, G. Kim, B. Lee, K. H. Lee, W. Lee // Journal of Electronic Materials. – 2017. – V. 46. – No 5. – P. 3242-3247.

20. Saleemi, M. Thermoelectric performance of higher manganese silicide nanocomposites / M. Saleemi, A. Famengo, S. Fiameni, S. Boldrini, S. Battiston, M. Johnsson, M. Muhammeda, M. S. Toprak // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 619. – P. 31-37.

21. Никитин, Е. Н. Исследование температурной зависимости электропроводности и термоэлектродвижущей силы мощности силицидов / Е. Н. Никитин // Журнал технической физики. – 1958. – Т. 28. – № 1. – С. 23-25.

Фёдоров, М. И. Физические принципы разработки термоэлектрических материалов на основе соединений кремния: дис. ... д. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Фёдоров Михаил Иванович. – С.-Пб., 2007. – 260 с.

23. Иванова, Л. Д. Получение термоэлектрических материалов на основе высшего силицида марганца / Л. Д. Иванова // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 9. – С. 1065-1070.

24. Никитин, Е. Я. Электрические свойства твёрдых растворов на основе высшего силицида марганца / Е. Я. Никитин, В. И. Тарасов // Физика твёрдого тела. – 1971. – Т. 13. – В. 11. – С. 3473-3475.

## Список основных опубликованных работ автора по теме диссертации

А1. Ерофеева, И. В. Термоэлектрические эффекты в наноразмерных слоях силицида марганца / И. В. Ерофеева, М. В. Дорохин, В. П. Лесников, Ю. М. Кузнецов, А. В. Здоровейщев, Е. А. Питиримова // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – В. 11. – С. 1456-1461. DOI: 10.21883/FTP.2017.11.45090.04.

А2. Ерофеева, И.В. Получение электроимпульсным плазменным спеканием термоэлектрических материалов на основе Si и Ge / И.В. Ерофеева, М.В. Дорохин, А.В. Здоровейщев, Ю. М. Кузнецов, А. А. Попов, Е. А. Ланцев, А. В. Боряков, В. Е. Котомина // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52. – В. 12. – С. 1455-1459. DOI: 10.21883/FTP.2018.12.46756.35.

A3. Dorokhin, M. V. Investigation of the initial stages of spark-plasma sintering of Si-Ge based thermoelectric material / M. V. Dorokhin, I. V. Erofeeva, Yu. M. Kuznetsov, M. S. Boldin, A. V. Boryakov, A. A. Popov, E. A. Lantsev, N. V. Sakharov, P. B. Demina, A. V. Zdoroveishchev, V. N. Trushin // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – T. 9. – V. 5. – P. 622-630. *DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-5-622-630*.

A4. Dorokhin, M. New functional material: spark plasma sintered Si/SiO2 nanoparticles – fabrication and properties / M. Dorokhin, V. Gawa, M. Ved, P. Demina, Yu. Kuznetsov, I. Erofeeva, A. Nezhdanov, M. Boldin, E. Lantsev, A. Popov, V. Trushin, O. Vikhrova, A. Boryakov, E. Yakimov, N. Tabachkova // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P. 16746-16753. DOI: 10.1039/c9ra01130g.

А5. Дорохин, М. В. Легирование термоэлектрических материалов на основе твёрдых растворов SiGe в процессе их синтеза методом электроимпульсного плазменного спекания / М. В. Дорохин, П. Б. Дёмина, И. В. Ерофеева, А. В. Здоровейщев, Ю. М. Кузнецов, М. С. Болдин, А. А. Попов, Е. А. Ланцев, А. В. Боряков // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – В. 9. – С. 1182-1188. DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48121.04.

Аб. Дорохин, М. В. Исследования термоэлектрических свойств сверхрешёток на основе силицида марганца и германия / М. В. Дорохин, Ю. М. Кузнецов, В. П. Лесников, А. В. Здоровейщев, П. Б. Дёмина, И. В. Ерофеева // Физика твёрдого тела. – 2019. – Т. 61. – В. 12. – С. 2344-2348. DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48550.56ks.

A7. Kuznetsov, Yu. M. Molecular dynamics studies on spark plasma sintering of Ge–Si based thermoelectric material / Yu. M. Kuznetsov, M. V. Bastrakova, M. V. Dorokhin, I. V. Erofeeva, P. B. Demina, E. A. Uskova, A. V. Boryakov // AIP Advances. – 2020. – T. 10. – V. 6. – P. 065219. *DOI: 10.1063/5.0011740*.

A8. Dorokhin, M. V. Nanostructured SiGe:Sb solid solutions with improved thermoelectric figure of merit / M. V. Dorokhin, P. B. Demina, Yu. M. Kuznetsov, I. V. Erofeeva, A. V. Zdoroveyshchev, M. S. Boldin, E. A. Lantsev, A. A. Popov, E. A. Uskova, V. N. Trushin // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2020. – T. 11. – V. 6. – P. 0-4. *DOI: 10.17586/2220-8054-2020-11-6-680-684*.

A9. Bastrakova, M. V. The study of Si/Ge interdiffusion using molecular dynamics simulation / M. V. Bastrakova, K. R. Mukhamatchin, Yu. M. Kuznetsov, M. V. Dorokhin // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1695. – P. 012036. DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012036.
A10. Дорохин, М. В. Формирование мелкодисперсного термоэлектрика Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> при электроимпульсном плазменном спекании / М. В. Дорохин, М. С. Болдин, Е. А. Ускова, А. В. Боряков, П. Б. Демина, И. В. Ерофеева. А. В. Здоровейщев, В. Е. Котомина, Ю. М. Кузнецов, Е. А. Ланцев, А. А. Попов, В. Н. Трушин // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – В. 12. – С. 1975-1983. DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51763.152-21