

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук
Дорохин Михаил Владимирович

Нижний Новгород – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ	15
1.1. Термоэлектрический эффект Зеебека	15
1.1.1. Объёмная термо-ЭДС	16
1.1.2. Контактная термо-ЭДС	21
1.1.3. Зависимость термо-ЭДС от плотности состояний вблизи уровня Ферми	24
1.2. Эффективность термоэлектрического преобразователя энергии	26
1.3. Наноструктурирование как способ повышения добротности.....	34
1.4. Термоэлектрические свойства твёрдого раствора германий-кремний....	39
1.5. Термоэлектрические свойства силицидов марганца и хрома	45
1.5.1. Фундаментальные проблемы согласования ветвей термоэлектрического генератора	45
1.5.2. Фазовый состав соединений марганец-кремний	48
1.5.3. Высший силицид марганца	49
1.5.4. Термоэлектрические свойства высшего силицида марганца	51
1.5.5. Фазовый состав и термоэлектрические свойства соединений хром- кремний	53
Выводы по главе 1	54
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА И МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	56
2.1. Синтез твёрдых растворов германий-кремний	56
2.2. Синтез высшего силицида марганца и дисилицида хрома	62
2.3. Методики исследования термоэлектрических свойств наноструктурированных материалов	64
2.3.1. Структурный и химический анализ	64
2.3.2. Анализ транспортных свойств.....	65
2.3.3. Методика измерения коэффициента Зеебека.....	66
2.3.4. Методика измерения удельного сопротивления	69
2.3.5. Методика измерения коэффициента теплопроводности	70

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОГО ТВЁРДОГО РАСТВОРА ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЙ..... 72

3.1.	Подготовка порошков Ge и Si для компактирования на установке электроимпульсного плазменного спекания	72
3.1.1.	Особенности размола монокристаллических слитков Ge и Si.....	73
3.1.2.	Моделирование процесса размола порошков кремния и германия.....	81
3.2.	Получение твёрдого раствора германий-кремний на установке электроимпульсного плазменного спекания	92
3.2.1.	Общее описание карт спекания порошков Ge-Si.....	92
3.2.2.	Описание стадий синтеза твёрдого раствора в процессе спекания	97
3.2.3.	Моделирование взаимной диффузии кремния и германия	102
3.2.4.	Сопоставление модельных и экспериментальных результатов.....	106
3.3.	Влияние особенностей спекания порошков Ge-Si на структуру и термоэлектрические характеристики материала	111
3.3.1.	Исследование начала процесса интенсивной усадки.....	111
3.3.2.	Влияние размеров зерна на коэффициент теплопроводности	114
3.3.3.	Исследование финальной стадии спекания.....	115
3.3.3.1.	Обобщение кривых усадки на порошки разных материалов	116
3.3.3.2.	Исследование влияния статистических параметров порошка	118
3.4.	Результаты структурных исследований термоэлектрических материалов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, полученных спеканием порошков	123
3.4.1.	Состав образцов, полученных спеканием несвязанных порошков Ge-Si... ..	123
3.4.2.	Описание кристаллической структуры образцов	126
3.5.	Легирование твёрдого раствора германий-кремний из источника фосфида кремния	134
3.6.	Влияние технологических параметров на величину термоэлектрических характеристик материалов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, полученных спеканием порошков	138
3.6.1.	Зависимость термоэлектрической эффективности от уровня легирования	138
3.6.2.	Повторные измерения.....	141
	Выводы по главе 3.....	143

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА И ХРОМА..... 144

4.1.	Подготовка порошка Mn и Si для компактирования на установке электроимпульсного плазменного спекания	144
4.2.	Исследование кривых спекания силицида марганца	150
4.2.1.	Общее описание карт спекания порошка Mn-Si.....	150
4.2.2.	Влияние фазового состава на особенности синтеза и термоэлектрические свойства высшего силицида марганца	152
4.2.3.	Влияние скорости спекания на особенности синтеза и термоэлектрические свойства высшего силицида марганца	157
4.2.4.	Синтез и термоэлектрические свойства силицида хрома	161
4.3.	Зависимость структуры и свойств высшего силицида марганца от условий спекания	164
4.3.1.	Влияние давления пресса на свойства силицида марганца.....	164
4.3.2.	Влияние высокотемпературной выдержки на термоэлектрические свойства силицида марганца	171
4.3.3.	Повторные измерения.....	173
	Выводы по главе 4.....	175
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	176
	СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	178
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	182

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ разрабатывался и исследовался именно для решения прикладных задач питания космической электроники.

Для того, чтобы термоэлектрические материалы были конкурентоспособными по сравнению с другими способами производства энергии, их показатель эффективности (коэффициент ZT) должен принимать значения не ниже 1,5-2,0. 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. Это в перспективе обеспечивает искомое повышение в несколько раз коэффициента ZT и, соответственно, КПД преобразования.

В первую очередь, к перспективным технологиям создания наноструктурированных термоэлектрических материалов относится метод

электроимпульсного плазменного спекания в различных его модификациях – это технология, дающая возможность получать в промышленных масштабах термоэлектрические материалы с КПД на 20-50 % выше аналогов. Увеличение КПД повышает конкурентоспособность термоэлектрических источников энергии по сравнению с другими методами альтернативной энергетики.

Несмотря на очевидные успехи в практическом применении метода электроимпульсного плазменного спекания, потенциал указанных технологий ещё далеко не исчерпан. Последнее связано с отсутствием полного понимания физических процессов, протекающих в порошках термоэлектриков в ходе спекания. Это принципиальным образом отличает состояние вопроса от порошковой металлургии, в которой процессы взаимодействия между частицами порошка в ходе спекания достаточно подробно описаны. Для полупроводниковых 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.

Целью работы являлось:

– Целью работы являлось изучение физических процессов, протекающих в ходе синтеза высокоэффективных 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 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 кремний-марганца на установке электроимпульсного плазменного спекания. Анализ механизмов усадки порошка, изучение кристаллической структуры сформированных материалов.
4. Исследование термоэлектрических характеристик сформированных образцов и влияния параметров синтеза на термоэлектрические свойства.
5. Разработка новых способов легирования термоэлектрического твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в процессе синтеза на установке электроимпульсного плазменного спекания.

Научная новизна работы:

1. Впервые выполнен расчёт из первых принципов термоэлектрических характеристик полупроводниковых твёрдых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с $0 \leq x \leq 0,3$. 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 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, 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:

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

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 методом 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.

Апробация работы:

Основные положения и результаты работы докладывались автором на 14 всероссийских и международных конференциях.

Достоверность результатов:

Достоверность результатов в экспериментальной части работы обеспечена использованием взаимодополняющих методов анализа, воспроизводимостью характеристик исследуемых объектов, многократной экспериментальной

проверкой результатов измерений, использованием метрологически аттестованного измерительного оборудования. Методы сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, 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.

Личный вклад автора:

Автором внесён определяющий вклад в получение 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. Здравейцев, М. В. Ведь (НИФТИ ННГУ).
- *Полировка поверхности образцов:* Л. П. Веселова (НИФТИ ННГУ).
- *Нанесение контактов методом электронно-лучевого испарения:* А. В. Здравейцев (НИФТИ ННГУ).
- *Исследование транспортных характеристик:* Ю. М. Кузнецов, Д. А. Здравейцев (НИФТИ ННГУ, ФзФ ННГУ).
- *Исследование термоэлектрических характеристик:* Ю. М. Кузнецов (НИФТИ ННГУ, ФзФ ННГУ).
- *Разработка методик исследования термоэлектрических характеристик:* Ю. М. Кузнецов, А. В. Здравейцев, М. В. Дорохин (НИФТИ ННГУ, ФзФ ННГУ).

- *Разработка программного обеспечения автоматизации измерительной установки:* Ю. М. Кузнецов, А. В. Здравейщев (НИФТИ ННГУ, ФзФ ННГУ).
- *Разработка теоретической модели, описывающей термоэлектрические свойства твёрдого раствора германий-кремний:* К. Р. Мухаматчин, М. В. Баистракова, 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 (ФзФ 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 ННГУ, ФзФ ННГУ).

Структура и объём диссертации:

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объём диссертации составляет 207 страниц, включая 66 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 230 наименований.

Публикации:

По материалам диссертации опубликованы следующие научные работы в журналах:

A1. Ерофеева, И. В. Термоэлектрические эффекты в наноразмерных слоях силицида марганца / И. В. Ерофеева, М. В. Дорохин, В. П. Лесников, Ю. М. Кузнецов, А. В. Здравейщев, Е. С. Питиримова // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – В. 11. – С. 1456-1461. DOI: 10.21883/FTP.2017.11.45090.04.

A2. Ерофеева, И. В. Получение электроимпульсным плазменным спеканием термоэлектрических материалов на основе Si и Ge / И. В. Ерофеева, М. В. Дорохин, А. В. Здравейщев, 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. – Т. 9. – В. 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. – В. 9. – P. 16746-16753. DOI: 10.1039/c9ra01130g.
- A5. 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.
- A6. 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. – Т. 10. – В. 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. – Т. 11. – В. 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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при электроимпульсном плазменном спекании / М. В. Дорохин, М. С. Болдин, Е. А. Ускова, А. В. Боряков, П. Б. Демина, И. В. Ерофеева, А. В. Здравейщев, 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

По материалам диссертации было получено 3 патента:

П1. Пат. 2739887 Российская Федерация, МПК C22C 1/04 B22F 3/14 C04B 35/65 B22F 3/23 B22F 3/105. Способ получения термоэлектрического материала n-типа проводимости на основе твёрдого раствора $\text{Ge}_{x-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_\delta$ при $x=0,26-0,36$, $\delta=0,008-0,01$ / М. В. Дорохин, Ю. М. Кузнецов, И. В. Ерофеева, П. Б. Демина, А. В. Здравейщев, Е. А. Ланцев, А. А. Попов, Е. А. Ускова, А. В. Боряков ; заявитель и патентообладатель ННГУ. – № 2020115408 ; заявл. 06.05.2020 ; опубл. 29.12.2020, Бюл. № 1. *eLIBRARY ID: 44699453*.

П2. Пат. 2772708 Российская Федерация, МПК H01L 35/34. Способ производства тонкоплёночного термоэлектрического преобразователя на основе высшего силицида марганца / М. В. Дорохин, В. П. Лесников, Ю. М. Кузнецов, И. В. Ерофеева, П. Б. Демина, А. В. Здравейщев, Е. А. Ланцев, А. А. Попов ; заявитель и патентообладатель ННГУ. – № 2021110647 ; заявл. 15.04.2021 ; опубл. 24.05.2022, Бюл. № 15.

П3. Пат. 208264 Российская Федерация, МПК H01L 35/34. Тонкоплёночный термоэлектрический преобразователь на основе высшего силицида марганца / М. В. Дорохин, В. П. Лесников, Ю. М. Кузнецов, И. В. Ерофеева, П. Б. Демина, А. В. Здравейщев, Е. А. Ланцев, А. А. Попов ; заявитель и патентообладатель ННГУ. – № 2021110832 ; заявл. 18.04.2021 ; опубл. 13.12.2021, Бюл. № 35. *eLIBRARY ID: 47483033*.

По материалам диссертации было опубликовано 35 статей в сборниках тезисов конференций.

Положения, выносимые на защиту:

1. Твердофазный синтез твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ из смеси порошков Ge и Si в процессе спекания приводит к формированию материала, состоящего из двух фаз: твёрдого раствора $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ с высоким содержанием германия ($y > x$) и твёрдого раствора $\text{Ge}_z\text{Si}_{1-z}$ с низким содержанием германия ($z < x$). Точка плавления фазы $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ с высоким содержанием германия лежит ниже максимальной температуры спекания, точка плавления фазы $\text{Ge}_z\text{Si}_{1-z}$ с низким содержанием германия лежит выше максимальной температуры спекания. Формирование фазы $\text{Ge}_z\text{Si}_{1-z}$ обеспечивается взаимной диффузией германия в кремний, формирование фазы $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ 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 ($\text{Ge}_{0,26}\text{Si}_{0,74}$ и $\text{Ge}_{0,36}\text{Si}_{0,64}$) совпадает со значениями, характерными для однофазного материала $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 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 °С/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.

Благодарности

Исследования были выполнены в рамках следующих научных проектов:

1. Гранта министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 075-03-2020-191/5.
2. Хоз. договора Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ им. Н.И. Лобачевского № ФТ-2212-2.8 от 15.07.2022г.
3. Гранта Российского научного фонда (проект №17-79-20173).
4. Гранта РФФИ «Аспиранты» (проект 20-32-90032).

ГЛАВА 1. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

1.1. Термоэлектрический эффект Зеебека

Термоэлектрический эффект – явление возникновения электрического поля (термо-ЭДС) при создании разности температур на противоположных гранях материала [1] был открыт в 1822 г. Томасом Зеебеком. Это событие стало опорной точкой создания термоэлектрических источников электрической энергии – генераторов, преобразующих тепловую энергию в электрическую. Главным сдерживающим фактором развития термоэлектричества являлся низкий коэффициент полезного действия всех известных на то время металлических металлов. Резкое повышение эффективности термоэлектрического преобразования произошло в середине XX века, что было связано с активным изучением и использованием особого класса материалов – полупроводников, практическая применимость которых до этого была не очевидна. В России термоэлектричество неразрывно связано с А. Ф. Иоффе, который теоретически и экспериментально показал, что достичь высокого значения КПД преобразования возможно при использовании полупроводникового материала в качестве термоэлектрического преобразователя [2].

Согласно [3] известно четыре механизма возникновения термо-ЭДС: *объёмный, контактный, фононный и магнонный*. Последние два механизма вносят существенный вклад в величину термо-ЭДС при соблюдении двух условий – высокое кристаллическое совершенство материала и низкие температуры. Кроме того, магنونная термо-ЭДС возникает в весьма узком наборе термоэлектриков, обладающих ферромагнитными свойствами. В дальнейшем речь пойдёт о более распространённых материалах, в общем случае не обладающих ферромагнитными свойствами, кристаллическая структура которых представляет собой поликристалл, а область практического их использования лежит в температурах, значительно превышающих комнатную (~ 300 K). По этой причине нет практического интереса рассматривать механизмы фононной и магнонной термо-

ЭДС в данной диссертационной работе. Подробно с механизмами возникновения термоэлектрического напряжения за счёт фононов и магнонов можно ознакомиться в [4] и [5] соответственно.

1.1.1. Объёмная термо-ЭДС

Рассмотрим полупроводник, в котором за счёт внешних воздействий создан градиент температур. Для простоты рассмотрения в подавляющем большинстве работ рассматривается одномерный случай, при котором перепад температур сформирован в направлении, параллельном одной из плоскостей образца (между «горячей» и «холодной» гранями – рисунок 1). В этом случае электроны на горячем конце приобретают более высокие тепловые энергии (как следствие, скорости), чем на холодном, усреднённая по объёму скорость перестаёт быть равна нулю, а вектор скорости становится направлен в область пониженной температуры. В результате этого возникает поток носителей заряда – из области высокой температуры в область низкой температуры. Процесс схематично показан на рисунке 1а для полупроводника n -типа. В холодной части образца образуется избыточный отрицательный заряд, а в горячей части – положительный заряд (рисунок 1б). В случае полупроводника p -типа знак зарядов на гранях будет обратным (рисунки 1в и 1г).

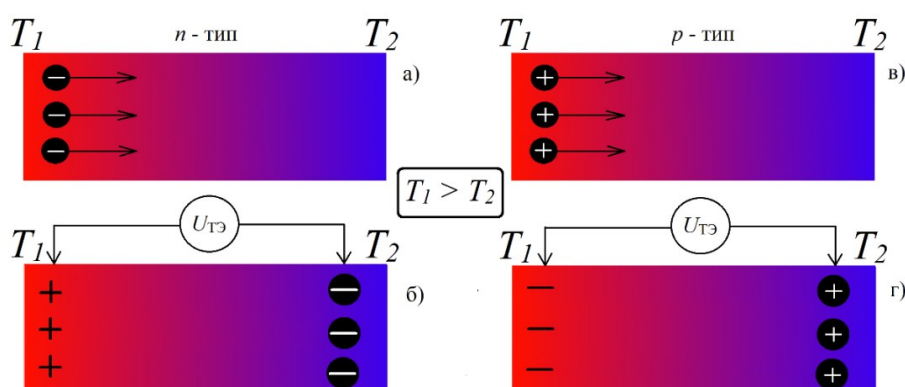


Рисунок 1. Схематическое изображение механизмов возникновения объёмной термо-ЭДС в полупроводнике: а, б – n -типа, в, г – p -типа

Процесс накопления заряда будет продолжаться до тех пор, пока возникшее в результате разделения носителей электрическое поле не создаст электрический ток свободных носителей, направленный в обратную сторону относительно

диффузионного тока и равный ему по модулю. При этом установится стационарное состояние. Установившееся на концах материала значение разности потенциалов соответствует генерации термо-ЭДС ($U_{ТЭ}$) – по определению это работа сил неэлектрической (тепловой) природы по перемещению зарядов. Представленный механизм лежит в основе образования объёмной термо-ЭДС. В ряде статей и учебников, например, в [6], это возникающее напряжение называют диффузионной составляющей термо-ЭДС, так как механизм её образования напрямую связан с тепловой диффузией свободных носителей заряда в материале.

В том случае, если полупроводник является биполярным, величина термо-ЭДС будет представлять собой суперпозицию напряжений, созданных за счёт электронов и дырок, причём, поскольку эти величины разных знаков, то суммарная величина будет меньше каждой из них по отдельности. Можно предположить, что равенство концентраций дырок и электронов приведёт к полной взаимной компенсации термоэлектрического эффекта. Однако данный случай на практике не реализуется, так как подвижность (μ_n) электронов в полупроводниках, как правило, выше, чем дырок (μ_p), и, как следствие, электроны быстрее перераспределяются и вносят больший вклад в величину термоэлектрического эффекта. В большинстве случаев знак $U_{ТЭ}$ будет характеризовать тип носителей заряда в полупроводнике: для полупроводника n -типа знак $U_{ТЭ}$ будет отрицательный, для полупроводника p -типа – положительный.

Строгое квантово-механическое рассмотрение объёмной термо-ЭДС является трудоёмкой задачей, которая не несёт в себе практического интереса. Подробный математический вывод приведён в нашей работе [7]. Для того чтобы не перегружать работу в данном разделе, ограничимся конечными выражениями и проанализируем теоретические зависимости на их основе. Выражение для коэффициента Зеебека в биполярном полупроводнике имеет вид [8]:

$$\alpha(E_F) = -\frac{k}{e} \left(\frac{\left(\frac{r+2}{r+1} \cdot \frac{F_{r+1}(\delta_n)}{F_r(\delta_n)} - \delta_n \right) - \left(\frac{r+2}{r+1} \cdot \frac{F_{r+1}(\delta_p)}{F_r(\delta_p)} - \delta_p \right) \varepsilon}{1 + \varepsilon} \right), \quad (1)$$

где E_F – положение уровня Ферми, r – фактор рассеяния (величина, описывающая механизм рассеяния свободных носителей заряда), $F_r(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^r}{1 + \exp(\varepsilon - x)} d\varepsilon$ – интеграл Ферми, $E_{c,v}$ – энергетический уровень дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно, k – постоянная Больцмана, T – средняя температура, e – элементарный заряд, $\delta_{n,p}$ – аргумент в интеграле Ферми для электронного и дырочного полупроводника соответственно, ε – отношение концентраций (n, p) и подвижностей дырок и электронов в полупроводнике. Коэффициенты $\delta_{n,p}$ и ε определяются выражениями:

$$\delta_n = \frac{E_F - E_c}{kT}, \quad (2)$$

$$\delta_p = \frac{E_v - E_F}{kT}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{p\mu_p}{n\mu_n}. \quad (4)$$

Концентрации электронов и дырок выражаются в виде:

$$\begin{cases} n = \frac{2 (2\pi m_n^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} F_{1/2}(\delta_n) = N_c F_{1/2}(\delta_n), \\ p = \frac{2 (2\pi m_p^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} F_{1/2}(\delta_p) = N_v F_{1/2}(\delta_p). \end{cases}, \quad (5)$$

где $N_{c,v}$ – плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно, $m_{n,p}^*$ – эффективная масса электронов и дырок соответственно, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка.

Для аналитического рассмотрения формулы (5) удобно перейти к следующей системе единиц: все энергетические уровни отсчитывать в единицах kT . Модельные кривые показаны на рисунке 2. По оси x отложено положение уровня Ферми относительно запрещённой зоны $E_g = E_v - E_c$. Величина коэффициента Зеебека нормирована на отношение констант e/k . Фактор рассеяния принят равным $r = 0,5$ – равновероятное рассеяние на примеси и акустических фононах [8].

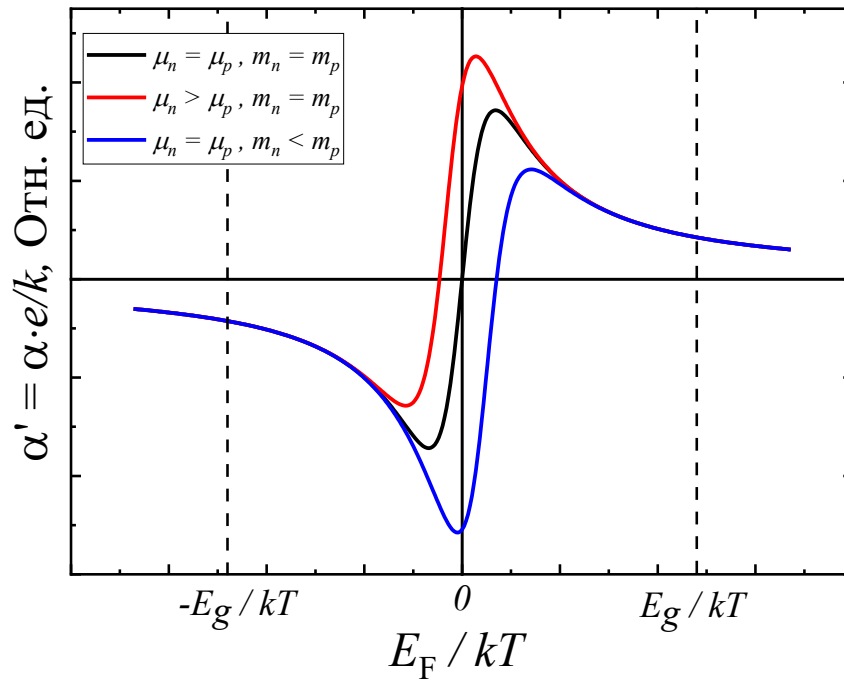


Рисунок 2. Теоретическая параметрическая зависимость безразмерного коэффициента Зеебека от положения уровня Ферми в полупроводнике

Для наглядного представления формулы (2) на рисунке 2 приведены зависимости удельной термо-ЭДС от энергии Ферми, параметры кривых указаны в легенде графика. Первый случай представляет теоретический интерес, но не реализуется на практике. При равенстве концентрации, подвижности и эффективной массы электронов и дырок величина термо-ЭДС равна нулю. Этот вывод интуитивно понятен: носители разделяются температурным полем одинаково и, согласно закону сохранения заряда, суммарный заряд на гранях материала равен нулю. Если подвижность или эффективная масса одного типа носителей выше, чем другого, то даже при полной компенсации полупроводника будет возникать термо-ЭДС, причём знак этого напряжения будет характеризовать тип «преобладающих» носителей. Примечательно, что величина термоэлектрического эффекта более чувствительна к отношению эффективных масс свободных носителей заряда, чем к отношению подвижностей, что следует из степенной зависимости с показателем $3/2$ в формуле (5). При высоком уровне легирования уровень Ферми смещается глубоко в зону проводимости (n -тип) или валентную зону (p -тип), что приводит к экспоненциальному снижению величины коэффициента Зеебека. В этом случае концентрация электронов и дырок будет

подчиняться соотношению $n \ll p$ в случае полупроводника n -типа и $p \ll n$, если полупроводник p -типа. Тогда формулу (5) можно переписать в виде:

$$\alpha(E_F) = -\frac{k}{e} \left(\frac{r+2}{r+1} \cdot \frac{F_{r+1}(\delta_n)}{F_r(\delta_n)} - \delta_n \right), \quad (6)$$

$$\alpha(E_F) = -\frac{k}{e} \left(\frac{r+2}{r+1} \cdot \frac{F_{r+1}(\delta_p)}{F_r(\delta_p)} - \delta_p \right), \quad (7)$$

где формула (6) описывает коэффициент Зеебека в полупроводнике n -типа, формула (7) – p -типа.

Исходя из квантово-механического рассмотрения транспортных явлений в полупроводнике следует, что величина коэффициента Зеебека определяется только одним параметром – положением уровня Ферми относительно зонной структуры, которое, в свою очередь, определяется исключительно составом полупроводника и уровнем легирования. При этом в случае участия в проводимости свободных носителей заряда обоих знаков на величину возникающей термо-ЭДС оказывает влияние отношение их подвижностей и эффективных масс. В предельном случае, когда концентрация свободных носителей заряда одного знака превышает концентрацию другого типа носителей на несколько порядков, величина коэффициента Зеебека для конкретного материала определяется исключительно положением уровня Ферми относительно краёв зон и ничем иным. Стоит также отметить, что в формулах (6) и (7) также присутствует фактор рассеяния r , влияющий на величину коэффициента Зеебека. Однако, термоэлектрические материалы, как правило, используются при комнатных температурах и выше, а рассматриваемый в данной работе твёрдый раствор германий-кремний – при температурах выше 800 К. При таких температурных режимах рассеяние свободных носителей заряда на фонах доминирует даже при высоком уровне легирования, в связи с чем величина r слабо зависит от температуры. Описанная выше модель может быть экстраполирована на металлы, в которых, согласно зонной теории [9], отсутствует запрещённая зона вследствие перекрытия зоны проводимости и валентной зоны, при этом уровень Ферми может находиться в

разных положениях относительно этих энергетических зон. Поскольку концентрация свободных носителей заряда в металлах очень высока, величина объёмной термо-ЭДС крайне мала как для фундаментального, так и для практического применения.

Для линейного градиента температур величина термо-ЭДС связана с коэффициентом Зеебека и созданной разницей температур между горячим и холодным концам (ΔT) выражением:

$$U_{ТЭ} = \alpha \cdot \Delta T. \quad (8)$$

Отметим, что описанная выше модель справедлива для случая, когда уровень легирования полупроводника не достигает значений, при которых образуется примесная зона, которая существенным образом меняет транспорт в полупроводнике. Этот случай будет рассмотрен в диссертационной работе далее.

1.1.2. Контактная термо-ЭДС

Вторым механизмом термоэлектрического эффекта является так называемая контактная термо-ЭДС, возникающая в приповерхностном слое на контакте двух разнородных материалов. Рассмотрим механизм образования контактной термо-ЭДС. Пусть имеются два невзаимодействующих металла А и Б с уровнями Ферми $E_{ФА}$ и $E_{ФБ}$, соответственно. На рисунке 3 $E = 0$ – это уровень вакуума. Энергетическая диаграмма металлов показана на рисунке 3а.

Если металлы А и Б привести в контакт, между ними начнется обмен электронами, обусловленный различным положением уровня Ферми. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока не установится термодинамическое равновесие, результатом которого будет выравнивание уровня Ферми до общего уровня $E_{ФК}$ (рисунок 3б).

В результате перераспределения электронов металл А заряжается отрицательно, его энергетические уровни поднимаются на величину eU_A , а металл Б заряжается положительно, соответственно, его энергетические уровни опускаются на величину eU_B . Заряд в металле локализуется вблизи поверхности в

тонком слое толщиной порядка (0,2-0,5) нм (глубина экранирования Томаса-Ферми) [10] (рисунок 3в).

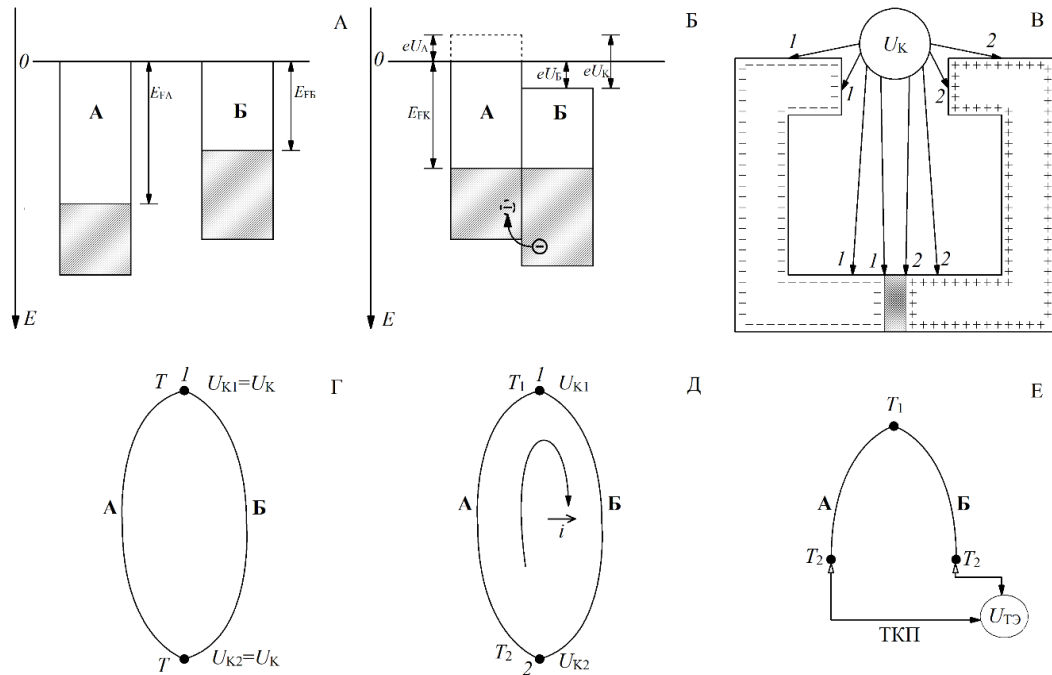


Рисунок 3. Механизм образования контактной термо-ЭДС: А – исходное энергетическое состояние двух разнородных металлов, Б – контакт двух разнородных металлов в термодинамическом равновесии, В – возникновение контактной разности потенциалов, Г – замкнутая цепь из двух разнородных металлов, Д – замкнутая цепь двух разнородных металлов, спаи которой находятся при различной температуре, Е – эквивалентная схема спая, поясняющая возникновение контактной термо-ЭДС

Разность потенциалов U_K между любыми двумя точками 1 и 2, расположенными в непосредственной близости от поверхности проводников, но находящимися вне этих тел, называют внешней контактной разностью потенциалов, определяемой выражением [11]:

$$eU_K = E_{FA} - E_{FB}, \quad (9)$$

При отсутствии тока через металлический проводник его поверхность оказывается эквипотенциальной. Если соединить оба конца металлов А и Б, электрический ток не возникнет (рисунок 3г), так как контактная разность потенциалов на границе 1 {А - Б} (U_{K1}) равна по модулю и противоположна по знаку контактной разности потенциалов, возникающей на границе 2 {Б - А} (U_{K2}).

Уровень Ферми в металлах, хоть и слабо, но зависит от температуры, поэтому при создании разности температур между спаями 1 и 2 величина контактной разности потенциалов будет различной, в результате чего в контуре из соединённых металлов А и Б потечёт электрический ток (рисунок 3д). Это движение свободных носителей заряда будет сохраняться до тех пор, пока поддерживается градиент температур между спаями двух материалов. Если один из спаев разорвать (рисунок 3е), то ток в контуре прекратится, а на свободных концах возникнет контактная термо-ЭДС ($U_{ТЭ}$), определяемая выражением:

$$eU_{ТЭ} = (E_{FA1} - E_{FA2}) - (E_{FB2} - E_{FB1}), \quad (10)$$

где E_{FA1}, E_{FA2} – положение уровня Ферми в металле А в точках 1 и 2, E_{FB1}, E_{FB2} – положение уровня Ферми в металле Б в точках 1 и 2.

Поскольку в металлах положение уровня Ферми слабо зависит от температуры, то величина контактной термо-ЭДС определяется только разностью температур и не меняется со значением средней температуры. Контактную термо-ЭДС, по аналогии с объёмной, выражают через коэффициент Зеебека по формуле (10). Как правило, величину коэффициента Зеебека металла приводят относительно «нулевого металла», в роли которого часто выступают свинец или платина, коэффициент Зеебека которых указывают равным нулю [12]. Коэффициент Зеебека спая металлов А и Б является алгебраической разностью коэффициентов Зеебека металлов А и Б по-отдельности относительно металла подводящих термокомпенсационных проводов (на рисунке 3е обозначены аббревиатурой ТКП). В данном случае величина термоэлектрического эффекта определяется температурной разностью положения уровней Ферми металлов А и Б.

Контактная термо-ЭДС может оказывать существенное влияние на объёмную составляющую, особенно в системах «металл-полупроводник». На практике при исследовании термо-ЭДС полупроводникового термоэлектрика необходимо убедиться в том, что между полупроводником и металлом реализован омический контакт – отсутствует барьер Шоттки, так как в этом случае на фоне объёмной составляющей термо-ЭДС, характеризующей термоэлектрические

свойства исследуемого материала, возникнет контактная термо-ЭДС, обусловленная наличием контакта двух разнородных материалов [13-15]. По этой причине в полупроводниковых одиночных термоэлектрических преобразователях контактная термо-ЭДС является, скорее, паразитной составляющей, уменьшение влияния которой достигается за счёт технологических операций.

1.1.3. Зависимость термо-ЭДС от плотности состояний вблизи уровня Ферми

Из предыдущих разделов следует, что существует некая оптимальная концентрация свободных носителей заряда в полупроводнике, при которой достигается максимальное значение коэффициента Зеебека. Это предельное значение определяется зонной структурой и относительным положением уровня Ферми в ней. В конечном счёте эта зависимость определяется конкретным материалом или составом, если речь идёт о соединении или твёрдом растворе. В общем виде для достижения большого термоэлектрического эффекта необходима технологическая подстройка параметров, главным из которых является вид легирующей примеси и её концентрация. При сильном легировании уровень Ферми попадает в зону проводимости/валентную зону. Энергия носителей в этом случае определяется положением уровня Ферми и не зависит от температуры (так как положение уровня Ферми в этом случае практически не меняется с изменением температуры), следовательно, поток частиц из горячей грани в холодную и наоборот одинаков – термо-ЭДС мала.

Помимо этого, при высоком уровне легирования возможно образование примесной зоны, в окрестности которой наблюдается резкое возрастание плотности состояний. Наличие такого уровня приводит к существенному искажению процессов электронного транспорта в полупроводнике. Данное физическое явление известно уже довольно давно, в мировой литературе существует большое количество научных статей, описывающих примесные зоны в запрещённой зоне полупроводника. Так в работе [16] исследовалась температурная зависимость эффекта Холла в плёнке PbTe , легированной индием. Полученные температурные зависимости сопротивления Холла существенно отличались от аналогичных зависимостей в плёнках со значительно меньшей концентрацией

примеси. Аномальное поведение гальваномагнитного эффекта объяснялось доминирующей проводимостью именно по примесной зоне. При этом образованная примесная зона может оказывать как «донорный», так и «акцепторный» вклад в общий механизм проводимости, что в первую очередь определяется шириной зоны и её положением относительно потолка валентной зоны/дна зоны проводимости. В случае рассмотрения термоэлектрических свойств материалов, в которых путём подбора состава возможно изменение химического потенциала, возможна ситуация, при которой уровень Ферми будет лежать вблизи этой примесной зоны. Подобная ситуация реализуется, например, в теллуриде висмута, легированном таллием [17]. В такой системе за счёт высокой плотности состояний вблизи положения уровня Ферми наблюдается резкое повышение коэффициента Зеебека, что описывается формулой [18-20]:

$$\alpha = \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{d \ln(\nu^2 g \tau)}{dE} \Big|_{E=E_F}, \quad (11)$$

где ν – скорость свободных носителей заряда, g – плотность состояний, τ – время релаксации.

Аналогичная ситуация реализуется в твёрдом растворе германий-кремний при высоком уровне легирования. Так в работе [21] теоретически показано существенное возрастание коэффициента Зеебека состава $\text{Si}_{0,78}\text{Ge}_{0,22}$ при легировании примесью n -типа до уровня $2,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В работе [22] приводится экспериментальное исследование транспортных и термоэлектрических свойств состава $\text{Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}$, легированного мышьяком, фосфором и смесью мышьяк-фосфор. Установлено, что при легировании до концентрации $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ происходит слияние образованной примесной зоны с зоной проводимости. Удивительный факт, показанный в этой работе, заключается в том, что слияние зон наступает при всех видах легирующей примеси, иными словами, такая особенность транспорта определяется только концентрацией свободных носителей заряда. При этом возрастание коэффициента Зеебека наблюдается при концентрациях $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что отличается на порядок от приведённой в работе [21] теоретической модели.

Авторы статьи отмечают, что добиться подобной концентрации удалось лишь при легировании фосфором, так как при использовании мышьяка возникают ограничения, связанные с предельной растворимостью. Автором диссертации также был найден предел растворимости сурьмы в твёрдом растворе $\text{Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}$, которого оказалось недостаточно для существенного повышения коэффициента Зеебека [А5, А8]. При превышении значения концентрации вводимой примеси выше предела растворимости сурьма коалесцировалась в кластеры, имеющие металлический характер проводимости. Это приводило, с одной стороны, к снижению удельного сопротивления, с другой – к резкому снижению коэффициента Зеебека.

1.2. Эффективность термоэлектрического преобразователя энергии

В настоящее время в основу исследований термоэлектрического эффекта положены вопросы практического применения. С точки зрения практического применения важным является оценка КПД термоэлектрического преобразования, для такой оценки используется ряд термоэлектрических коэффициентов. Важнейшим таким коэффициентом является величина термоэлектрической добротности (или термоэлектрической эффективности), которая определяет эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. Это безразмерный коэффициент (ZT), определяемый выражением [23]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\lambda}, \quad (12)$$

где σ – электропроводность, λ – коэффициент теплопроводности, T – средняя температура.

Теоретическая зависимость входящих в формулу (12) величин от концентрации свободных носителей заряда показана на рисунке 4.

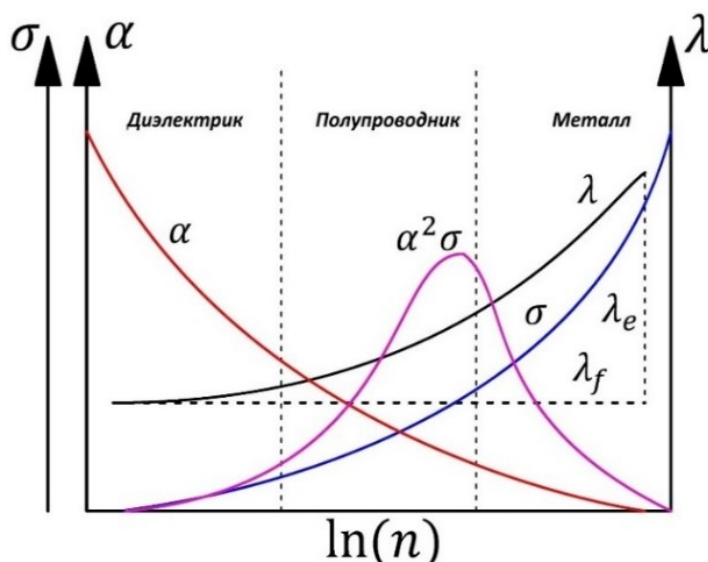


Рисунок 4. Теоретическая зависимость коэффициентов Зеебека, электропроводности и теплопроводности от концентрации свободных носителей заряда

Отметим, что кривые, показанные на рисунке 4, носят качественный характер и не учитывают особенности транспорта по примесной зоне при высоком уровне легирования. Электропроводность связана с концентрацией свободных носителей заряда. При этом с целью получения высокого коэффициента ZT необходимо добиться не только высокой электрической проводимости, но и оптимального соотношения $\alpha^2\sigma$. Два этих коэффициента связаны посредством концентрации носителей, которая, в свою очередь, определяется положением уровня Ферми (рисунок 4). Таким образом, управление величинами коэффициента Зеебека и электропроводности осуществляются путём подбора состава полупроводника и концентрации легирующей примеси.

Последний коэффициент, входящий в формулу (12), – коэффициент теплопроводности. Известно, что теплопроводность большинства твёрдых тел состоит из двух слагаемых – фононного (λ_f), определяемого свойствами кристаллической решётки, и электронного (λ_e), определяемого концентрацией свободных носителей заряда и аналитически вычисляемого по закону Видемана-Франца [24] (рисунок 4). Фононная составляющая определяется эффективностью рассеяния коротковолновых и длинноволновых фононов. Эффективность рассеяния фононов зависит от наличия дефектов различной мерности, а также

[illegible]

Рисунок 5. а – современные термоэлектрические материалы [25], б – диаграмма развития термоэлектрического преобразователя на основе Bi_2Te_3 [26]

Отдельные успехи были достигнуты в низкотемпературной области (температуры близкие к комнатной) с различными соединениями теллурида висмута, демонстрирующего высокие значения ZT . Так, наилучшие результаты были получены на нанопроволоках из этого материала за счёт снижения коэффициента теплопроводности. Однако, в некотором смысле, данная технология

исчерпала себя, ведь за последние 10 лет существенного улучшения термоэлектрической эффективности достигнуто не было, что продемонстрировано на диаграмме, показанной на рисунке 5б [26]. Кроме того, существуют серьёзные экологические сложности как непосредственно в процессе работы с теллуrom и висмутом, так и последующими эксплуатацией и утилизацией отработавшего термоэлектрического генератора [27].

В области высоких температур высокоэффективных термоэлектрических материалов не так много ввиду того, что к полупроводнику накладывается ряд существенных требований как по механическим, так и по тепловым, огнеупорным и, главное, транспортным свойствам, наиболее критичным из которых является отсутствие собственной проводимости при высокой температуре (переход в область собственной проводимости понижает коэффициент Зеебека). Указанные условия могут быть достигнуты только подбором определённой зонной структуры и обеспечением высокого уровня легирования. Как правило, возникают технологические сложности в достижении необходимой концентрации свободных носителей заряда ввиду наличия предельной растворимости легирующего элемента. Под эти требования попадает очень ограниченный спектр материалов, одним из вариантов являются силициды (например, силицид марганца) и твердые растворы на основе кремния (германий-кремний). К сожалению, известные на сегодняшний день подобные материалы не демонстрируют высокие термоэлектрические свойства по отношению к своим низкотемпературным аналогам.

Для увеличения выделяемой электрической мощности термоэлектрического генератора используются параллельно подключенные полупроводниковые материалы *n*- и *p*-типов (рисунок 6).

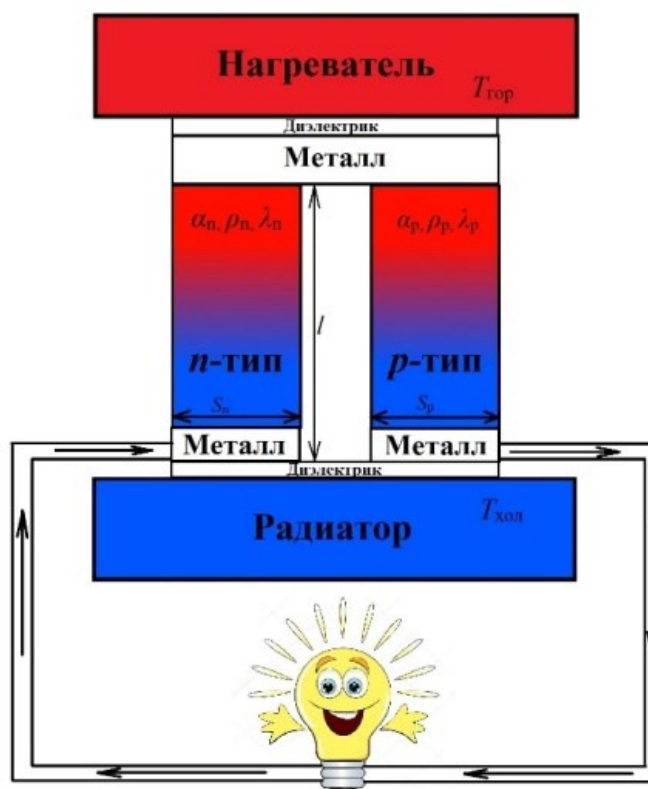


Рисунок 6. Схема термоэлектрического генератора, состоящего из двух ветвей n - и p -типов

В этом случае возникающая термо-ЭДС будет определяться выражением [28]:

$$U_{ТЭ} = (\alpha_n - \alpha_p) \cdot (T_{гор} - T_{хол}), \quad (13)$$

где $\alpha_{n,p}$ – коэффициенты Зеебека n - и p -ветви соответственно, $T_{гор}$ – температура нагревателя, $T_{хол}$ – температура радиатора охлаждения. Из формулы (13) видно, что суммарная термо-ЭДС определяется разностью коэффициентов Зеебека, по этой причине в качестве ветвей используют материалы разного типа проводимости, чтобы алгебраическая разность $\alpha_n - \alpha_p$ давала большую величину, чем значения $|\alpha_n|$ и $|\alpha_p|$ по отдельности.

Расчёт термоэлектрической добротности составного генератора является сложной математической задачей, главная трудность которой заключается в том, что ZT не является аддитивной величиной. В литературе представлены несколько вариантов формул расчёта добротности термоэлектрического генератора. Наиболее распространённая формула имеет вид [29, 30]:

$$ZT = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)^2 T}{(\sqrt{\rho_n \cdot \lambda_n} - \sqrt{\rho_p \cdot \lambda_p})^2}, \quad (14)$$

где $\rho_{n,p}$ – удельное сопротивление, $\lambda_{n,p}$ – коэффициент теплопроводности n - и p -ветви соответственно.

Формула (14) сложна для анализа, поскольку из её вида явно не следует, как влияют значения термоэлектрической добротности каждой ветви термоэлектрического генератора по отдельности на общую эффективность преобразования. Привести формулу (14) к более информативному виду не представляется возможным. Однако даже из такой формы выражения следует, что в случае высокого удельного сопротивления и/или высокой теплопроводности одной из ветвей термоэлектрического генератора, например, p -типа: $\sqrt{\rho_p \cdot \lambda_p} \gg \sqrt{\rho_n \cdot \lambda_n}$, термоэлектрическая эффективность ZT всего преобразователя будет ниже, чем ZT отдельной ветви n -типа. Следовательно, для достижения высоких значений термоэлектрической эффективности необходимо, чтобы каждый из элементов обладал высоким значением ZT . В противном случае низкоэффективный элемент может существенным образом снизить общую эффективность преобразования энергии. Кроме того, нерационально добиваться повышения ZT только одной из ветвей – низкоэффективная ветвь приведёт к резкому падению термоэлектрической эффективности всего генератора.

КПД генератора определяется формулой [31-33]:

$$\eta = \frac{T_{\text{гор}} - T_{\text{хол}}}{T_{\text{гор}}} \frac{\sqrt{1 + \overline{ZT}} - 1}{\sqrt{1 + \overline{ZT}} + T_{\text{хол}}/T_{\text{гор}}}. \quad (15)$$

где $\overline{ZT}$ – среднее значение термоэлектрической эффективности, определяемое выражением [34]:

$$\overline{ZT} = \frac{\int_{T_{\text{хол}}}^{T_{\text{гор}}} ZT dT}{T_{\text{гор}} - T_{\text{хол}}}. \quad (16)$$

Использование в формуле (16) усреднённого значения термоэлектрической эффективности объясняется тем фактом, что, вообще говоря, ZT является функцией температуры, так как все входящие в него величины также зависят от температуры. Поскольку термоэлектрический генератор может работать при больших температурных градиентах, значения термоэлектрической эффективности материала для температуры горячей грани и холодной могут существенно отличаться. При задании очень больших градиентов температур возможно получение высокой термо-ЭДС, но при этом в определённой температурной области материал будет обладать низкой ZT и вносить малый вклад в интеграл (16). Для увеличения эффективности преобразования в качестве ветвей используют составные материалы, каждая из ступеней такой ветви оптимизирована под конкретную температурную область [35-38].

Расчёт термоэлектрической эффективности по формуле (16) не является уникальным. Главным недостатком формулы (16) является её справедливость для геометрически симметричного термоэлектрического генератора.

В работе [39] приводится другая формула, содержащая в себе геометрические параметры ветвей генератора:

$$ZT = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)^2 T}{R K}, \quad (17)$$

где R – интегральное электрическое сопротивление:

$$R = \left(\rho_n / S_n + \rho_p / S_p \right) \cdot l, \quad (18)$$

где l – длина ветви, $S_{n,p}$ – площади поперечного сечения n - и p -ветви соответственно. Формула (18) получена из правил последовательного соединения проводников. В случае использования N -пар, величину сопротивления R необходимо умножить на их число, тогда K – удельная теплопроводность, будет выражена:

$$K = (\lambda_n \cdot S_n + \lambda_p \cdot S_p) / l. \quad (19)$$

Формула (19) описывает физическую величину, называемую тепловое сопротивление. Запись термоэлектрической эффективности в виде (17) имеет более привычный вид с той разницей, что вместо теплопроводности и удельного сопротивления в знаменателе стоят их приведённые величины (электрическое и тепловое сопротивление). Из формул (18) и (19) следует, что важными параметрами, влияющим на величину ZT , являются геометрические размеры ветвей термоэлектрического генератора. Для достижения высокой эффективности необходимо добиться одинакового вклада в проводимость двух разнородных ветвей термоэлектрического генератора, иными словами, согласовать электрическую и тепловую проводимости. Из формулы (18) следует, что управление электрическим сопротивлением возможно двумя путями: варьированием транспортных свойств или геометрических параметров. Поскольку первый вариант является сложной технологической задачей, намного проще влиять на сопротивление именно за счёт изменения геометрических параметров, а именно, варьировать площадь поперечного сечения. В полупроводниковых материалах, как правило, подвижность дырок значительно ниже, чем подвижность электронов. Кроме того, в большинстве материалов трудно добиться высокого уровня легирования акцепторной примесью за счёт относительно низкого значения предельной растворимости примеси. Всё вышесказанное приводит к тому, что материалы p -типа проводимости обладают сопротивлением выше, чем n -типа. Для компенсации проводимости ветвь, в которой основными носителями заряда являются дырки, имеет большую площадь поперечного сечения. Но, как видно из формулы (19), увеличение площади сечения в больших пределах не представляется возможным, вследствие снижения теплового сопротивления, в результате чего ZT уменьшается. Таким образом, вариация геометрических размеров весьма ограничена. Эта проблема особо существенно сказывается в термоэлектрических генераторах на основе твёрдого раствора германий-кремний, в котором ввиду специфики легирования ветви n - и p -типов обладают различными термоэлектрическими характеристиками, причём основной трудностью является низкая термоэлектрическая эффективность p -GeSi. Об особенностях легирования

этого твёрдого раствора пойдёт речь далее в соответствующем разделе диссертационной работы. Одним из методов решения данной проблемы является использование в качестве p -ветви термоэлектрического генератора другого материала, обладающего более высокими параметрами эффективности, но оптимизированного для того же температурного интервала. Наибольшее предпочтение отдаётся материалам на основе кремния – как основного элемента всей электронной промышленности в общем, и термоэлектрического твёрдого раствора германий-кремний, в частности. Перспективным в этом плане материалом является высший силицид марганца, в котором ввиду особенности механизмов транспорта по дефектам [40-42] реализуется дырочный тип проводимости.

1.3. Наноструктурирование как способ повышения добротности

К 1980-м годам был достигнут предел термоэлектрической эффективности, связанный с фундаментальным ограничением как на соотношение фактора мощности (α^2/ρ), так и с величиной коэффициента теплопроводности. Даже материалы, обладающие рекордно низкими значениями теплопроводности $\sim 1,5$ Вт/м·К, например, теллурид висмута [43, 44], не позволили получить термоэлектрическую эффективность значительно выше единицы. По этой причине основные усилия по развитию технологических подходов синтеза материалов были направлены на замедление процессов теплопереноса.

Тенденции последних лет направлены на развитие технологических подходов, позволяющих проводить синтез различных (как правило, уже хорошо известных) полупроводниковых соединений, обладающих уникальной кристаллической структурой, вследствие которой полупроводник приобретает новые свойства, в частности, пониженную λ_f . Одним из таких технологических методов является электроимпульсное плазменное спекание, позволяющее синтезировать широкий спектр объёмных термоэлектрических материалов с высокими коэффициентами эффективности из порошкового сырья. На сегодняшний день данное направление развития термоэлектричества считается одним из наиболее перспективных, о чём свидетельствует огромное количество научных работ. Для понимания сути вопроса достаточно ознакомиться с работами

[45-47]. Такие структуры представляют собой сложные зернистые материалы, в которых наблюдается значительное снижение коэффициента теплопроводности по отношению к монокристаллическим аналогам.

На сегодняшний день не существует строгой математической теории, описывающей процессы теплопереноса в подобных системах ввиду сложного кристаллического устройства последних. Если, используя в качестве входных параметров такие величины, как размер зерна, уровень легирования и состав, можно оценить коэффициент Зеебека и удельное сопротивление, то коэффициент теплопроводности адекватно оценить не представляется возможным. «Классические» теории теплопереноса рассматривают материал как однородную среду, что для ультрамелкозернистых термоэлектриков в корне неверно. Однако стоит отметить, что попытки создать подобную модель всё же предпринимались. Так существует модель теплопроводности Джозефа Колевая [48] на основе модели Дебая, а также модели Миника и Чена [49] на основе решения кинетического уравнения Больцмана и метода Монте-Карло, модель Минга [50]. Интересная модель была разработана в научной группе Кэхила [51]. Эта научная команда ранее создала теоретическую модель и первыми собрала экспериментальную установку измерения коэффициента теплопроводности тонких плёнок методом 3ω . Однако все описанные выше модели довольно существенно расходятся с экспериментальными данными. Кроме того, некоторые из этих моделей содержат эмпирические коэффициенты, перебор значений которых позволяет проводить согласование теоретических расчётов с полученными экспериментальными данными, что является, с одной стороны, неплохим способом анализа, однако использование такого подхода не применимо для прогнозирования процессов теплопереноса в новых материалах. До сих пор нет однозначного мнения, каким именно образом границы раздела между зёрнами влияют на распространение теплового потока, однако существует ряд экспериментальных фактов, показывающих, что наличие границ приводит к снижению коэффициента теплопроводности. Таким образом, коэффициент теплопроводности наноструктурных материалов является исключительно эмпирической величиной,

что ещё раз подчёркивает важность задачи развития методик его измерения и анализа.

Основной феноменологической гипотезой снижения фононной теплопроводности в наноструктурных материалах является следующее рассуждение. Как известно, в твёрдых растворах происходит снижение теплопроводности за счёт эффективного рассеяния коротковолновых фононов на точечных дефектах [52-53], но в тоже время длинноволновые фононы рассеиваются слабо. В случае наличия в материале межзёренных границ, расстояние между которыми сопоставимо с длиной волны длинноволновых фононов, можно добиться их эффективного рассеяния, в результате чего суммарный коэффициент теплопроводности падает. Подобные рассуждения были предсказаны теоретически и продемонстрированы в эксперименте в работах [52, 54, 55]. Примечательно, что подобный подход работает не только в твёрдых растворах. Так в работе [56] показано экстремальное снижение коэффициента теплопроводности наноструктурированного кремния. Значение теплопроводности такого материала было сопоставимо с аналогичным наноструктурированным твёрдым раствором $\text{Ge}_{0,20}\text{Si}_{0,80}$. Этот удивительный на первый взгляд факт позволяет утверждать, что сам подход к наноструктурированию материала приводит к снижению теплопроводности только за счёт образования уникальной зернистой структуры, при этом сам состав материала уходит на второй план. Главным параметром такого подхода является размер зерна, определяющий эффективность рассеяния длинноволновых фононов. Рассеяние коротковолновых фононов происходит на точечных дефектах и плоскостях двойникования, которые всегда в изобилии присутствуют в подобных системах. Так в работе [57] методом просвечивающей электронной микроскопии исследовалась структура наноструктурированного твёрдого раствора $\text{Ge}_{0,20}\text{Si}_{0,80}$, в результате чего было установлено большое количество двойниковых дефектов, характерных для поликристаллического кремния.

В работе [54] выполнен анализ материала, полученного спеканием порошка, и представлявшего собой набор наноразмерных зёрен поликристаллического

твёрдого раствора GeSi. Исследование показало, что спечённый материал обладает характерным размером зерна, сопоставимым с размером зерна исходного порошка. Таким образом, спечённые методом электроимпульсного плазменного спекания образцы обладают свойствами наноструктурированного поликристалла.

Наряду с улучшением термоэлектрических свойств наноструктурированных материалов за счёт снижения коэффициента теплопроводности существует и ряд существенных недостатков, главным из которых является ухудшение транспортных характеристик за счёт дополнительного и эффективного рассеяния свободных носителей заряда на межзёренных границах.

Для оценки влияния рассеяния свободных носителей заряда на межзёренных границах раздела необходимо сопоставить длину свободного пробега l с характерными особенностями наноструктурированного материала. Под длиной свободного пробега понимают расстояние, которое проходит свободный носитель заряда, не претерпевая рассеяния с рассеивающим центром любой природы. Длину свободного пробега можно выразить через коэффициент диффузии D и время жизни τ по формуле:

$$l_e = \sqrt{D \cdot \tau}. \quad (20)$$

Длина свободного пробега носителя заряда однозначно связана со временем жизни, которое является экспериментально определяемой величиной с помощью методик фото- [58] и электролюминесценции [59], или с применением гальваномагнитных и термомагнитных явлений, таких как эффекты Холла и Нернста-Эттингсгаузена [60].

Коэффициент диффузии D можно выразить через соотношение Эйнштейна [61]:

$$D = \mu \cdot k \cdot T / e, \quad (21)$$

где μ – подвижность свободных носителей заряда, k – постоянная Больцмана, T – средняя температура, e – элементарный заряд.

Из выражений (20) и (21) можно сделать численную оценку величины свободного пробега носителей заряда. Для чистых монокристаллических кремния

и германия величина свободного пробега носителей заряда лежит в диапазоне (1-100) нм. Таким образом, в наноструктурированном материале, характерный размер зерна которого составляет (20-50) нм, может наблюдаться существенное изменение в транспортных свойствах, следствием которого является увеличение удельного сопротивления, что снижает ZT . Так в работе [62] приводится сравнение удельного сопротивления кристаллического кремния-германия, а также наноструктурированного с вариацией размера зерна. На приведённых в статье графиках отчётливо наблюдается увеличение удельного сопротивления при уменьшении размера зерна. Таким образом, несмотря на уменьшение коэффициента теплопроводности, уменьшение размера зерна наноструктурированного материала может привести к увеличению удельного сопротивления, что ограничивает возможности наноструктурирования как перспективного способа повышения ZT .

Рассмотрим влияние наноструктурирования на величину коэффициента Зеебека. Как было показано выше, коэффициент Зеебека определяется плотностью состояний вблизи уровня Ферми. В литературе не существует однозначного ответа на вопрос, как влияет наноструктурирование на величину данного термоэлектрического коэффициента. При этом экспериментально полученные данные свидетельствуют о весьма слабой зависимости величины коэффициента Зеебека от размера зерна. Преобладающее влияние на величину термо-ЭДС в наноструктурированных материалах оказывает степень равномерности распределения примеси, наличие кластеров, а также само качество межзёренных границ. Здесь речь, в первую очередь, идёт о наличии окисла, который создаёт дополнительный потенциальный барьер, приводящий как к увеличению удельного сопротивления, так и уменьшению коэффициента Зеебека, что сильно снижает ZT .

В заключение раздела важно отметить, что существенное влияние на рассеяние свободных носителей заряда могут оказывать не только межзёренные границы, но и дефекты, расположенные внутри каждого зерна. В первую очередь речь идёт о плоскостях двойникования, характерных для поликристаллических кристаллов. В этом смысле транспорт свободных носителей заряда можно описать,

охарактеризовав всю систему как набор поликристаллических зёрен, разориентированных в случайном порядке. Транспорт носителя в отдельно взятом зерне описывается кинетикой носителя в поликристалле, содержащего большое количество дефектов. Сложность такой интерпретации заключается в невозможности её проверки, ведь в эксперименте исследуется вся система как целое, и носители испытывают рассеяние на границах, поэтому отсутствует возможность экспериментально отделить вклад этих рассеивающих центров. Косвенным доказательством такой гипотезы являются снимки высокоразрешающей просвечивающей микроскопии наноструктурированных твёрдых растворов германий-кремний, на которых плоскости двойникования отчётливо видно [63].

1.4. Термоэлектрические свойства твёрдого раствора германий-кремний

Как отмечалось выше, в последние два десятилетия большое внимание уделяется созданию и изучению наноструктурированных и мелкодисперсных термоэлектрических материалов. Особое место среди них занимают соединения на основе германия и кремния – $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [64-69]. Полупроводниковый германий-кремний обладает рядом преимуществ: высокой механической прочностью, радиационной и высокотемпературной устойчивостью, малой летучестью, низкой токсичностью и наличием хорошо отработанных, достаточно простых методов получения. Кроме этого, в научном сообществе существует высокий уровень понимания электронных свойств в объёмном $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Кремний и германий образуют непрерывный ряд твёрдых растворов замещения (рисунок 7а) [70] с плавно изменяющейся шириной запрещенной зоны (рисунок 7б) [70, 71] с наличием перегиба при 18% кремния и подчиняющейся закону Vegarda постоянной решетки (рисунок 7в). График зависимости постоянной решётки построен на основе данных из [70, 72].

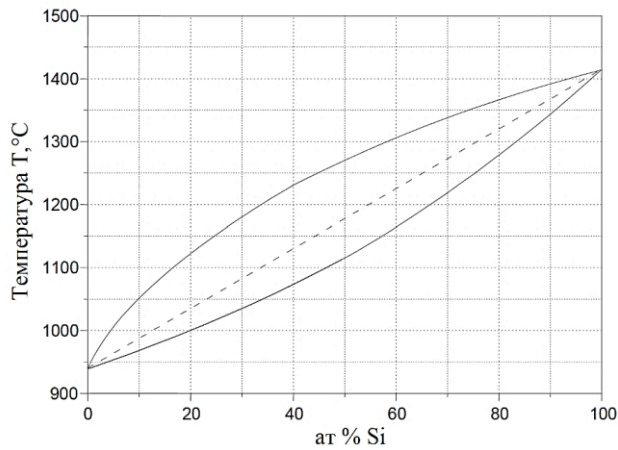
За счёт неограниченного взаимного растворения атомов кремния и германия возможно варьирование состава твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в широких пределах

вплоть до 100% кремния или германия. При этом линейный закон Вегарда позволяет точно вычислять параметр кристаллической решётки.

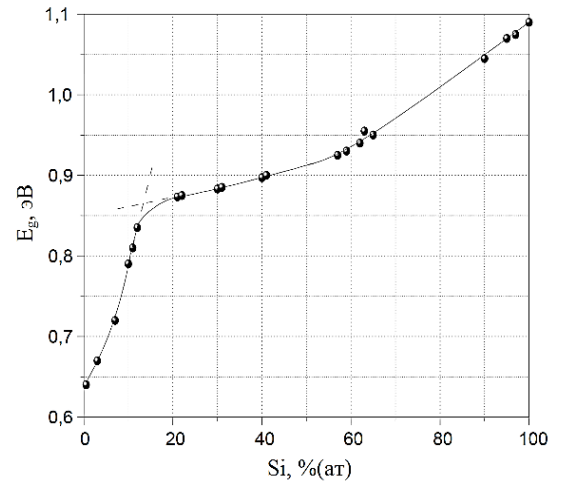
Важно отметить, что в пределах (75-100) % содержания кремния ширина запрещённой зоны слабо меняется по линейному закону в интервале (0,96-1,12) эВ, при этом зонная структура слабо отлична от зонной структуры кремния. Этот удивительный факт позволяет использовать в расчётах транспортных и термоэлектрических свойств твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($0,75 < x < 1,00$) параметры кремния, которые содержатся во многих базах данных, интегрированных в расчётные математические пакеты.

Дальнейшее увеличение концентрации германия приводит к перестройке зонной структуры, в результате чего сильно изменяется ширина запрещённой зоны. В этом случае применение в расчётах параметров кремния приведёт к наличию существенной ошибки. В области высокого содержания германия при увеличении концентрации кремния перестройка зонной структуры происходит довольно резко, тем самым ограничиться в расчётах параметрами чистого германия не представляется возможным. Совокупность описанных выше факторов является *первой причиной* рассмотрения в мировой литературе термоэлектрических характеристик твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с содержанием x , не превышающим 0,2.

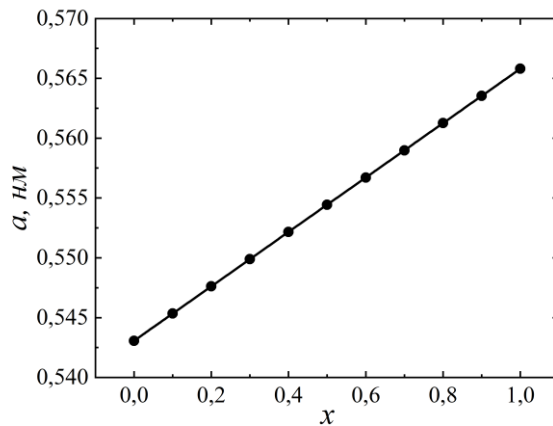
Второй причиной использования твёрдых растворов германий-кремний с пониженным содержанием германия является высокая стоимость последнего. Термоэлектрический преобразователь энергии должен не только обладать высоким значением термоэлектрической эффективности ZT , но и иметь адекватную рыночную стоимость, оправдывающую затраты на его производство с последующей окупаемостью.



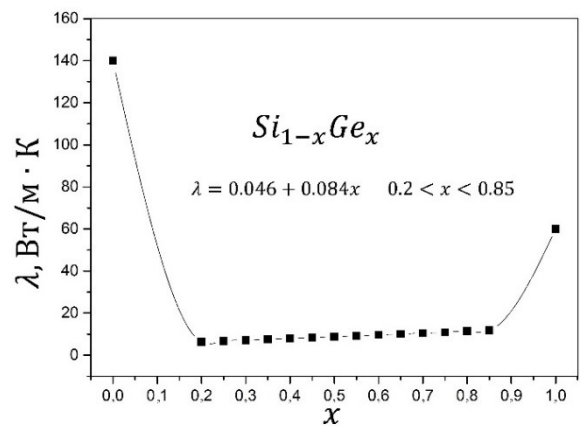
а



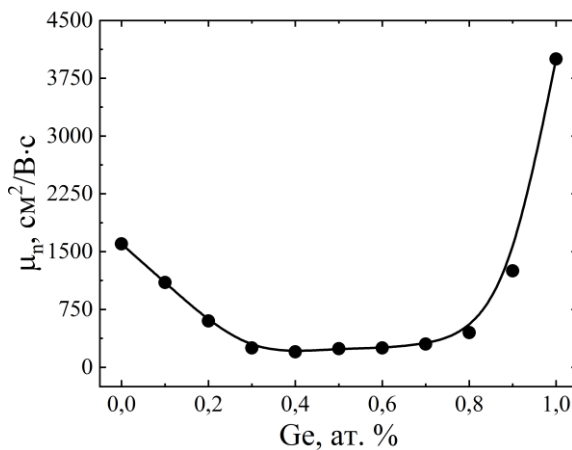
б



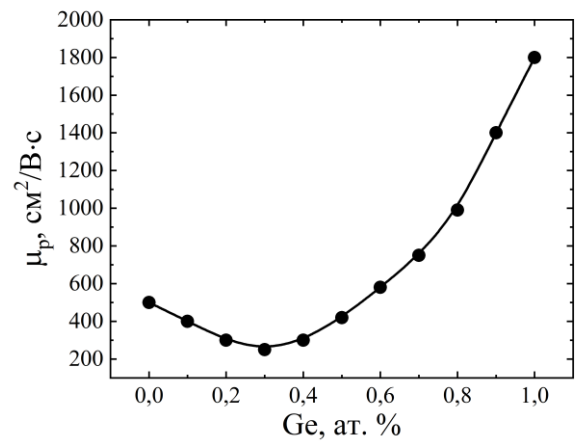
в



г



д



е

Рисунок 7.а – фазовая диаграмма Ge-Si [70]; зависимость от состава твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$: б – ширины запрещённой зоны [70], в – постоянной решётки [70, 72], г – коэффициента теплопроводности [73], д, е – подвижности электронов и дырок соответственно [74] и [75]

Наконец, *третьей* и главной причиной выбора состава около $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ является низкий коэффициент теплопроводности. Из рисунка 7г видно, что при увеличении концентрации германия до 20% происходит резкое снижение

коэффициента теплопроводности от 140 Вт/м·К (теплопроводность чистого монокристаллического кремния) до 12 Вт/м·К.

Всё вышеизложенное обуславливает тот факт, что подавляющее число публикаций, посвящённых изучению термоэлектрических свойств твёрдого раствора германий-кремний, изучает именно состав $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$. Существуют лишь единичные сообщения об изучении отличного от $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ состава.

За счёт вариации состава также подвергаются существенному изменению транспортные характеристики, главной из которых является подвижность свободных носителей заряда (рисунки 7д-е). Графики построены на основе данных из работы [74] (подвижность электронов) и [75] (подвижность дырок). При этом с ростом x происходит снижение подвижности как электронов, так и дырок, что снижает проводимость при равном уровне легирования. Однако, как было показано в разделе 1.3, в наноструктурированном материале подвижность свободных носителей заряда и так существенно снижается за счёт наличия дополнительного рассеяния на межзёренных границах. При этом вклад снижения подвижности свободных носителей обоих знаков за счёт вариации состава минимален, что будет показано экспериментально в оригинальной части диссертации.

Поскольку параметры зонной структуры твёрдого раствора германий-кремний с относительно малым содержанием германия близки к соответствующим параметрам кристаллического кремния, подходы к легированию твёрдого раствора подобны тем технологическим приёмам, которые используются для легирования кремния. В первую очередь речь идёт о выборе легирующей примеси. В качестве донорной легирующей примеси выступает фосфор, образующий в запрещённой зоне кремния уровень на расстоянии 44 мэВ от дна зоны проводимости [76]. Фосфор обладает высокой предельной растворимостью в кремнии до концентраций $2,0 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [77]. В германии фосфор образует донорный уровень на расстоянии 13 мэВ от дна зоны проводимости [78]. При этом предельная растворимость существенно меньше, чем в кремнии, и составляет концентрацию $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [79]. Из этих значений следует, что добиться высокой концентрации свободных носителей заряда в твёрдом растворе германий-кремний, обогащённом

германием, сложнее, чем в растворе с высоким содержанием кремния. Этот технологический факт является *четвёртой* причиной преимущества состава $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ для использования в качестве термоэлектрического преобразователя энергии.

Таблица 1. Параметры диффузии элементов III и V групп в кремнии [84]

Примесь	Тип	Коэффициент диффузии при ($T_{\text{лег}}$), $\text{см}^2/\text{с}$	Максимальная растворимость атомов, см^{-3}	Температура максимальной растворимости ($T_{\text{лег}}$), $^{\circ}\text{C}$
B	р	5,10	$5,0 \cdot 10^{20}$	1300
Al		8,00	$2,0 \cdot 10^{19}$	1150
Ga		60,0	$4,0 \cdot 10^{19}$	1250
In		16,5	$1,0 \cdot 10^{19}$	1300
P	n	10,5	$1,5 \cdot 10^{21}$	1150
As		3,00	$2,0 \cdot 10^{21}$	1100
Sb		8,00	$6,0 \cdot 10^{19}$	1300
Bi		1,01	$8,0 \cdot 10^{17}$	1300

Для получения твёрдого раствора $p\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в качестве легирующей примеси используют бор, обладающий энергией ионизации в кремнии 45 мэВ [80]. Предельная концентрация бора в кремнии $5,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [81], что на порядок меньше предельной растворимости фосфора. Для германия эти значения составляют 10,8 мэВ [82] и $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [83] соответственно.

Фосфор и бор являются наиболее оптимальными видами примеси для получения высокого уровня легирования кремния ввиду высокой предельной растворимости. В таблице 1 приведены параметры наиболее распространённых легирующих примесей для кремния. Данные взяты из [84].

Из данных таблицы 1 видно, что фосфор обладает как высоким значением предельной растворимости, так и высоким коэффициентом диффузии. Однако нельзя не отметить, что мышьяк обладает несколько большим значением предельной растворимости. При этом коэффициент диффузии в 3-раза выше у фосфора, что позволяет получить более равномерное распределение примеси в объёме полупроводника. Отметим, что приведённые максимальные значения

диффузии и предельной растворимости приведены для конкретной температуры, также указанной в таблице 1. Из данных видно, что температура максимальной растворимости у мышьяка на 50 °С ниже, чем у фосфора, однако, эта величина не значительна в технологии получения термоэлектрического материала, рассматриваемого в данной диссертационной работе. Сурьма – наименее токсичный материал по сравнению с фосфором и мышьяком, поэтому на первый взгляд её использование в технологии легирования предпочтительнее. Однако из данных таблицы 1 следует, что сурьма обладает на два порядка меньшей предельной растворимостью по сравнению с фосфором и на порядок – с мышьяком. Более того, несмотря на довольно высокий коэффициент диффузии, для эффективного легирования материала необходим разогрев до 1300 °С, что уже вызывает существенные трудности. Таким образом, совокупность всех приведённых факторов приводит к тому, что фосфор является наиболее оптимальной легирующей примесью для синтеза твёрдого раствора германий-кремний электронного типа проводимости.

Согласно данным таблицы 1 среди акцепторной примеси наибольшей предельной растворимостью обладает бор, хотя и имеет довольно низкий коэффициент диффузии и высокую температуру максимальной растворимости.

В литературе данных по легированию твёрдого раствора фосфором и бором крайне мало. Поскольку наиболее интересным представляется состав $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$, зонная структура которого близка к кремниевой, то и для расчётов концентрации легирующей примеси опираются на данные по кремнию. Однако есть ряд работ, в которых приводится анализ особенности легирования твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ различного состава. Например, в работе [85] приводятся данные по легированию бором в интервале составов $0,00 < x < 0,12$. Энергия ионизации бора меняется в диапазоне от 45 мэВ до 30 мэВ, при этом про изменение предельной растворимости данных не приводится. В работе [86] рассматривается легирование состава $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$ фосфором. Утверждается, что при концентрации примеси до 10^{19} см^{-3} фосфор встраивается в подрешётку кремния в замещающем положении, при этом кластеров фосфора не образуется. Интересный обзор представлен в работах [87, 88], в

которых приводится анализ влияния уровня легирования твёрдого раствора $\text{Ge}_{0,15}\text{Si}_{0,85}$ фосфором и бором на возникновение структурных дефектов. В частности, приводится утверждение, что при концентрации бора $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ происходит резкий рост плотности дислокаций. Увеличение содержания бора до $2,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ приводит к возникновению свирл-дефектов и резкому увеличению количества двойников. Легирование бором в количестве $1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ приводит к дополнительному увеличению плотности дислокаций, формированию полосчатой структуры, увеличению количества и размеров двойников. Содержание бора в пределах $1,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ приводит резкому уменьшению двойников, но увеличению плотности дислокаций и формированию дополнительной фазы бора. Легирование фосфором приводит к аналогичным структурным изменениям с той лишь разницей, что пограничные значения концентрации введённой примеси отличаются ввиду того, что предельная растворимость фосфора выше, чем у бора. При этом конкретные значения концентраций и плотности дислокаций не приведены. Таким образом, внедрение примеси в твёрдый раствор приводит к дополнительному изменению кристаллической структуры, что позволяет дополнительно снизить коэффициент теплопроводности.

1.5. Термоэлектрические свойства силицидов марганца и хрома

1.5.1. Фундаментальные проблемы согласования ветвей

термоэлектрического генератора

Ранее в разделе 1.2 было показано, что суммарная термоэлектрическая эффективность генератора $ZT_{\text{ген}}$, состоящего из ветвей p - и n -типов проводимости, определяется комбинацией термоэлектрической эффективности этих ветвей по отдельности. При этом, согласно формулам (14) и (17), соотношение, определяющее $ZT_{\text{ген}}$, не является простой аддитивной суммой, а представляет собой сложное математическое выражение с множеством параметров. Анализ этих выражений приводит к тому факту, что пониженное значение ZT одной из ветвей термоэлектрического генератора приводит к резкому снижению термоэлектрической эффективности всей системы в целом. Иными словами, для

достижения высоких значений $ZT_{\text{ген}}$ необходимо, чтобы каждая ветвь генератора по отдельности обладала высоким значением ZT . Помимо этого, необходимо учитывать и другие параметры, такие как коэффициент теплового расширения, а также величину электрической проводимости – интуитивно понятно, что заявленные характеристики должны быть близки для материалов p - и n -типа, из которых состоит термоэлектрический генератор. Задача подбора материала для ветвей термоэлектрика получила название «согласование параметров материалов термоэлектрического генератора». Вообще говоря, это сложная задача как в области фундаментальной науки, так и с точки зрения технической реализации термоэлектрического генератора. Каждая такая задача решается индивидуально в зависимости от конкретного применения [89, 90]. Однако существуют общие фундаментальные ограничения на сопоставление различных материалов, главными из которых являются разность электрической проводимости и различный коэффициент теплового расширения. По причине сложности при согласовании ветвей существуют работы, в частности [62, 63], в которых заявленная термоэлектрическая эффективность твёрдого раствора германий-кремний достигает 1,3-1,5, однако реальная эффективность термоэлектрических генераторов на основе этого материала едва достигает 1,0.

С целью упрощения согласования ветвей термоэлектрического материала превалирующим является подход использования одного материала, но с разным видом легирующей примеси. Как было описано выше, для создания термоэлектрического генератора на основе твёрдого раствора германий-кремний используют фосфор для создания ветви n -типа и бор – для p -типа. При этом твёрдый раствор германий-кремний, легированный акцепторной примесью, обладает более низкими термоэлектрическими характеристиками, чем аналогичный твёрдый раствор электронного типа проводимости. Всё это накладывает фундаментальные ограничения как на сам процесс согласования ветвей, так и на величину $ZT_{\text{ген}}$. Существуют различные способы согласования материалов по электрическому сопротивлению. Например, у твёрдого раствора германий-кремний p -типа проводимости делают увеличенную площадь

поперечного сечения. Такой подход позволяет согласовать величину сопротивления, однако неизбежно увеличивает теплопроводность генератора, что в итоге снижает термоэлектрическую эффективность последнего.

Таким образом, на сегодняшний день актуальна задача поиска материала для ветви высокотемпературного термоэлектрика *p*-типа взамен *p*-GeSi. Главными претендентами являются соединения на основе кремния. Тенденции последних лет направлены на синтез и исследование термоэлектрических характеристик силицидов марганца и хрома. Важно отметить, что, вообще говоря, согласно [91] силицид хрома является среднетемпературным термоэлектриком, что делает более специфичными условия его практического применения. Так этот материал можно использовать в качестве *p*-ветви в паре с твёрдым раствором германий-кремний с повышенным содержанием германия. Также силицид хрома может выступать в качестве ступени составной ветви и располагаться в более холодной области.

Силициды марганца являются перспективными термоэлектрическими материалами, эффективными для применения в высокотемпературной области. На сегодняшний день, согласно ряду работ, именно этот материал считается главным претендентом для использования в качестве *p*-ветви термоэлектрического генератора в комбинации с *n*-GeSi. Основная причина развития именно этого направления – хорошее согласование тепловых и электрических параметров материала с кремнием. Близкие параметры силицида марганца и кремния позволили осуществить рост монокристаллической плёнки высшего силицида марганца на подложке кремния из паровой фазы без использования промежуточных релаксационных слоёв. Аналогичный результат был получен в работе [92] с использованием метода реактивной диффузии. В пользу всего сказанного играет тот факт, что коэффициент линейного расширения высшего силицида марганца близок по значению к соответствующим характеристикам для кремния (именно эта фаза обладает наивысшими термоэлектрическими характеристиками из всего спектра соединений кремния и марганца). Так величина коэффициента линейного расширения для высшего силицида марганца составляет величину $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для 300 K) и $12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для 800 K) [93], в то время как для

кремния этот параметр равен $7,91 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для 300 K) и $12,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для 800 K) [94]. Для твёрдых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в мировой литературе не представлено подробных исследований по измерению температурной зависимости коэффициента линейного расширения. Поскольку ранее было показано, что зонная структура твёрдого раствора с малым (до 20%) содержанием германия близка к зонной структуре кремния, стоит ожидать близких по величине характеристик.

1.5.2. Фазовый состав соединений марганец-кремний

Из литературы известно, что первые исследования силицидов марганца датированы 1906 г в работе [95]. В работе было продемонстрировано наличие двух стабильных фаз Mn_2Si и MnSi . В дальнейшем в работе [96] были продемонстрированы ещё две фазы: Mn_3Si и MnSi_2 . В последующие годы фазовый состав соединений марганца и кремния уточнялся, например в [97, 98], в результате чего на сегодняшний день сложилась наиболее полная фазовая диаграмма, показанная на рисунке 8а.

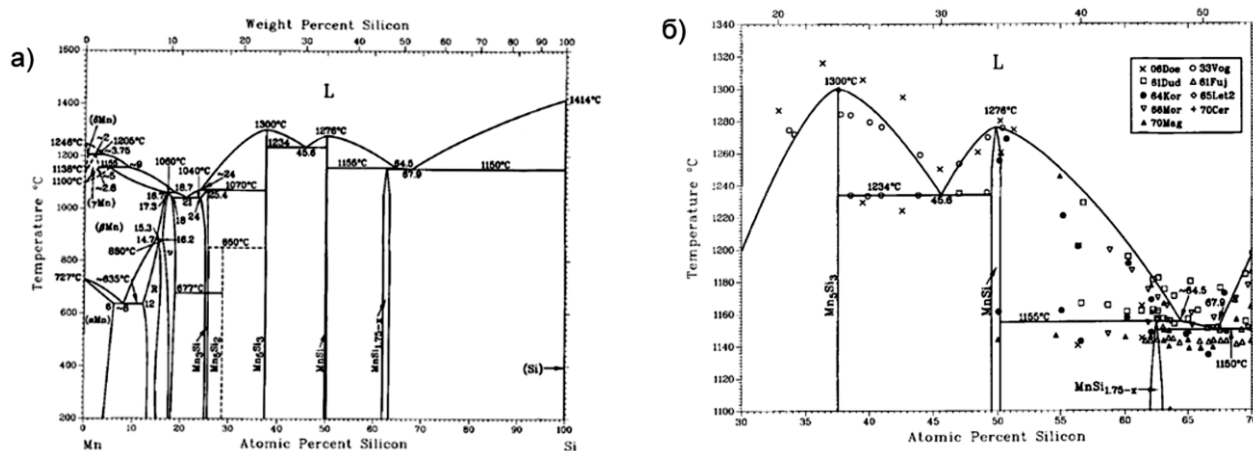


Рисунок 8.а – фазовая диаграмма бинарной системы Mn–Si; б – увеличенное изображение области зарождения высшего силицида марганца. Фазовые диаграммы взяты из [103]

Из полной фазовой диаграммы, показанной на рисунке 8а, видно, что соединение марганца и кремния обладает большим количеством фаз. Последующие изучения термоэлектрических свойств фаз силицидов марганца показали, что наилучшими характеристиками обладают фазы высшего силицида марганца $\text{MnSi}_{1.75-x}$, о чём более подробно пойдёт речь далее в диссертационной

работе. В данном разделе ограничимся констатацией того, что фазы высшего силицида марганца $\text{MnSi}_{1,75-x}$ и моносилицида марганца MnSi существуют в узком диапазоне концентраций марганца в кремнии и могут термодинамически равновесно сосуществовать, что следует из увеличенной области фазовой диаграммы Mn-Si, показанной на рисунке 8б. Соотношение концентраций этих фаз является критически важным параметром, влияющим на термоэлектрические свойства материала [99-102]. Фундаментальные причины формирования этих фаз и их соотношение в процессе синтеза силицида марганца являются одними из главных объектов исследования диссертационной работы.

1.5.3. Высший силицид марганца

Впервые фаза силицида марганца, обогащённая кремнием, была изучена в работе [96]. Уже позже группой Коршунова было установлено, что в подобных составах MnSi_x величина x лежит в диапазоне 1,67-1,75. Результаты исследований были опубликованы в [97, 104]. Эта композиция составов получила название высший силицид марганца. В работе [105] было показано, что семейство кристаллических структур высшего силицида марганца может быть задано общей формулой $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ и описано на основе представления о подрешётках марганца и кремния. Параметр элементарной ячейки кремния в направлении оси c является функцией состава высшего силицида марганца. Кристаллическая структура семейств высшего силицида марганца показана на рисунке 9а.

Кристаллическая структура всех фаз высшего силицида марганца схожа между собой – атомы марганца формируют упаковку, схожую с упаковкой β -олова, а атомы кремния формируют спираль с периодом, примерно равным четырём периодам решёток марганца. Атомы кремния заполняют промежутки в тетрагональной подрешётке марганца [106].

В качестве примера на рисунке 9б показана кристаллическая структура фазы Mn_4Si_7 . Она состоит из четырех одинаковых тетрагональных подъячеек марганца и подъячейки кремния с упаковкой типа двойной спирали.

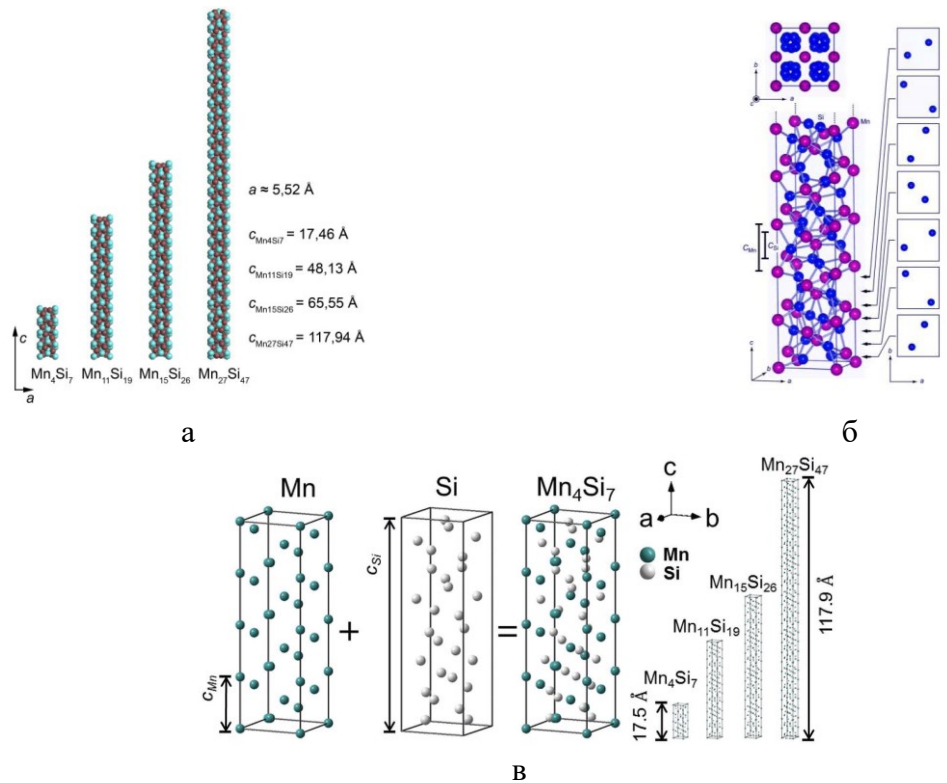


Рисунок 9. а – Трёхмерные модели элементарных ячеек тетрагональных фаз высшего силицида марганца: Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ [105]; б – Модель кристаллической ячейки высшего силицида марганца Mn_4Si_7 [106], в – схематичное изображение формирования кристаллической решётки высшего силицида марганца из двух подрешёток кремния и марганца [107]

В заключение раздела отметим, что изучению кристаллографического строения различных фаз силицидов марганца, в частности, высших силицидов марганца, посвящено большое количество научных работ. Например, диссертация [108] посвящена описанию как кристаллического строения, так и технологии получения высшего силицида марганца. Работы, описывающие синтез высшего силицида марганца методом электроимпульсного плазменного спекания, стали появляться в мировой литературе сравнительно недавно. При этом описание фундаментальных процессов синтеза силицида марганца этого состава из порошка практически отсутствует. В данной диссертационной работе описание кристаллографических свойств не является первостепенной задачей, ознакомиться с этим вопросом можно по указанной выше литературе. Интерес представляет описание термоэлектрических характеристик фазы высшего силицида марганца и способов их улучшения за счёт управления условиями синтеза.

1.5.4. Термоэлектрические свойства высшего силицида марганца

В России одной из наиболее ранних работ, посвящённых исследованию термоэлектрических свойств силицидов марганца, является статья [109]. Было показано, что из большого спектра различных составов наилучшими термоэлектрическими характеристиками обладает высший силицид марганца. Развитие этого исследования было опубликовано в [110], где заявленная максимальная термоэлектрическая эффективность составила величину $ZT = 0,4$. Было установлено, что материал обладает высокой плотностью состояний ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Ширина запрещённой зоны высшего силицида марганца $\text{MnSi}_{1,75}$ 0,66 эВ, что позволяет использовать этот материал как высокотемпературный термоэлектрик. По электрическим свойствам, согласно [110-113], высший силицид марганца является самолегированным полупроводником p -типа проводимости. Причём концентрация носителей определяется содержанием марганца. Так в работе [113] была показана сильная зависимость кинетических и тепловых свойств, в частности, коэффициента теплопроводности, от концентрации марганца. В работе [114] сделан аналогичный вывод, причём часть марганца была заменена на атомы хрома, отличающиеся от марганца числом d -электронов. В работе [113] концентрацией дырок управляли путём замены атомов кремния на атомы германия.

Главным достоинством высшего силицида марганца является низкий коэффициент теплопроводности. Снижение коэффициента λ происходит за счёт низкой фононной составляющей, что объясняется существенно отличающейся массой атомов кремния и марганца. Так в работах [113, 114] минимальное значение коэффициента теплопроводности высшего силицида марганца составило величину $\sim 2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. В этих литературных источниках также показана возможность управления коэффициентом теплопроводности за счёт концентрации введённой примеси. В работе [113] заявлено сильное снижение коэффициента теплопроводности высшего силицида марганца за счёт введения дисилицида железа. Однако введение примеси может привести и к негативному эффекту. Так в этой же работе указано, что введение хрома, железа или германия приводит к существенному росту коэффициента теплопроводности. Данный факт объясняется

дополнительным вкладом электронной (в случае высшего силицида марганца – дырочной) составляющей в процессы теплопереноса.

Дополнительное снижение коэффициента теплопроводности можно осуществить, используя те же подходы, применимые к твёрдому раствору германий-кремний. Один из самых популярных подходов – наноструктурирование, заключающееся в прессовании и/или спекании порошковых смесей. Так в работе [112] исследовали высший силицид марганца, полученный методом горячего прессования. Заявленный в работе коэффициент теплопроводности составил величину $\sim 1,6 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Как было сказано выше, высокая плотность состояний на уровне Ферми позволяет получать высокое значение коэффициента Зеебека. Так в работе [112] удалось достичь величины 200 мкВ/К , при этом речь идёт о нелегированном высшем силициде марганца.

Совокупность описанных выше параметров позволяет достигать высоких значений ZT . В работе [112] удалось достичь максимальной термоэлектрической эффективности $ZT = 0,53$. Наивысший мировой результат был опубликован в работе [107], где была достигнута термоэлектрическая эффективность в материале $(\text{Mn}_{1-x}\text{Re}_x)\text{Si}_{1,80}$ до уровня 0,9. Концентрация рения была равна $x = 0,16$. Такая высокая термоэлектрическая эффективность была достигнута, в первую очередь, за счёт резкого снижения коэффициента теплопроводности до уровня $1,3 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

В заключение раздела отметим, что последние годы получили широкое распространение различные способы формирования тонких плёнок из высшего силицида марганца. Автором диссертационной работы совместно с научными коллегами было получено два патента [П2, П3], в которых описан способ формирование тонкой плёнки ($\sim 50 \text{ нм}$) высшего силицида марганца на подложках кремния, арсенида галлия и сапфира методом импульсного лазерного осаждения путём распыления лазерным пучком мишени, сформированной методом электроимпульсного плазменного спекания. Были продемонстрированы высокие термоэлектрические характеристики подобных тонких плёнок.

1.5.5. Фазовый состав и термоэлектрические свойства соединений хром-кремний

Хром с кремнием образует ряд химических соединений. На рисунке 10 показана фазовая диаграмма соединений хром-кремний [115], из которой видно, что по аналогии с силицидом марганца существует большое количество различных фазовых состояний этой системы.

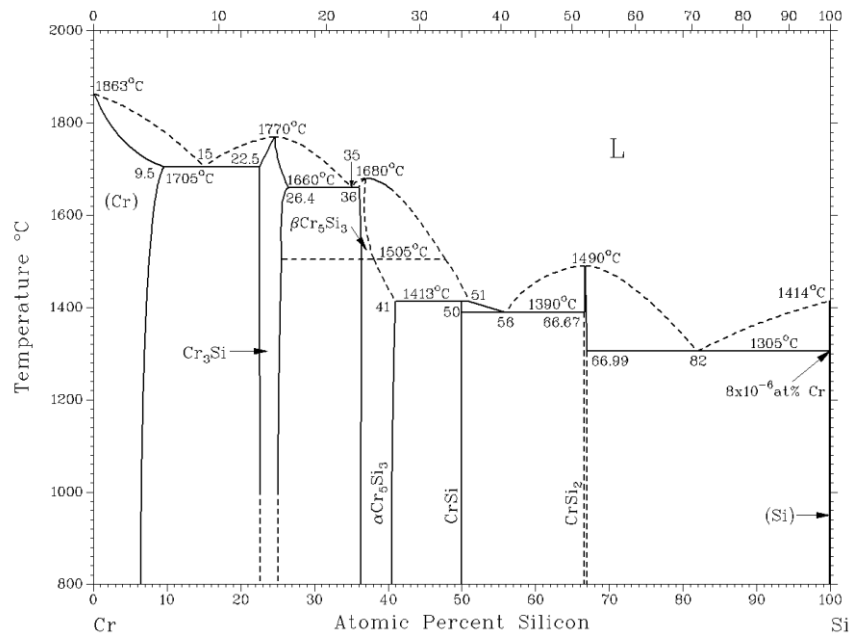


Рисунок 10. Фазовая диаграмма соединений хром-кремний [115]

Термоэлектрические свойства этих соединений представлены в литературе довольно давно. В одной из первых работ [116] по исследованию термоэлектрических свойств силицидов хрома указано, что наилучшими характеристиками обладает состав дисилицида хрома CrSi_2 . Аналогичные выводы были сделаны в работах [117-120], в которых заявленная максимальная термоэлектрическая добротность материала составила величину $ZT = 0,25$ при $T = 450^\circ\text{C}$. Согласно [121] большой интерес представляют термоэлектрические плёнки на основе дисилицида хрома ввиду низкого значения коэффициента теплопроводности.

Дисилицид хрома – изоструктурная метастабильная фаза, принадлежащая к пространственной группе D_6 гексагональной структуры. Для силицида хрома характерна структура $C4_0$, хотя теоретически возможны структуры $C5_4$ и $C11b$.

При этом наиболее устойчивая структура для силицида хрома C40, затем C11b и менее устойчивая C54 [122]. На рисунке 11 показаны структуры ячеек дисилицида хрома [122].

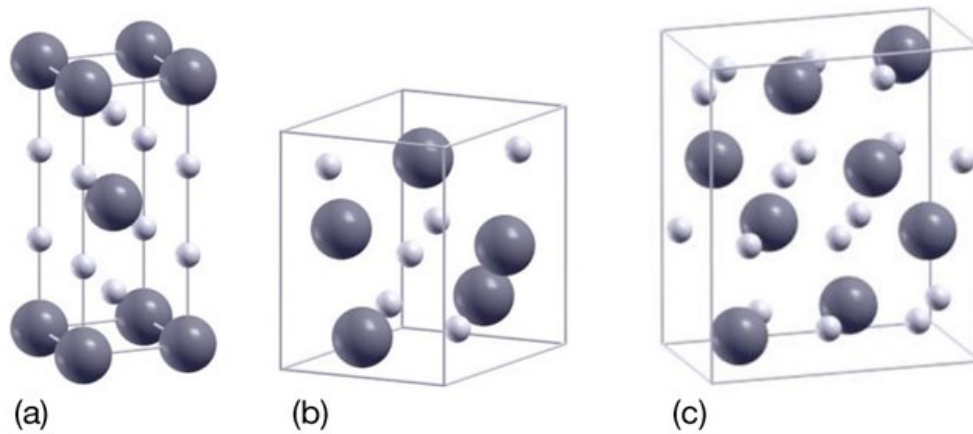


Рисунок 11. Структура ячеек дисилицида хрома [122]

Ширина запрещённой зоны составляет величину 0,29 эВ, таким образом, дисилицид хрома относится к группе узкозонных полупроводников, из чего следует его среднетемпературное термоэлектрическое применение. Практическая реализация дисилицида хрома в качестве термоэлектрического преобразователя видится в создании на его основе ступени составной термоэлектрической ветви, оптимизированной под среднетемпературный (300-600) °С диапазон [123-125].

Выводы по главе 1

На сегодняшний день полупроводниковые соединения на основе кремния, синтезированные методом электроимпульсного плазменного спекания, исследуются большим количеством научных групп по всему миру, и некоторые из них являются перспективными материалами для применения в термоэлектричестве. Несмотря на длительный поиск новых материалов, на сегодняшний день основным термоэлектриком, эффективно работающим в области высоких температур, остаётся твёрдый раствор германий-кремний. Технология электроимпульсного плазменного спекания позволила синтезировать этот хорошо известный материал с уникальными характеристиками, главная из которых – пониженный коэффициент теплопроводности. Несмотря на огромное количество работ, большинство из них посвящено демонстрации высоких на момент издания

работы величины ZT , в лучшем случае с описанием технологии получения. При этом работы, в которых приводился бы анализ физических процессов, протекающих в процессе синтеза материала, практически отсутствуют. Аналогичная ситуация сложилась со всеми видами силицидов, в том числе и силицида марганца и хрома. Очевидно, что анализ процессов синтеза подобных материалов методом электроимпульсного плазменного спекания существенно повысит потенциал этих материалов, так как даст понимание, как можно их синтезировать с максимальным ZT , что подтверждает актуальность задачи.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА И МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Синтез твёрдых растворов германий-кремний

На основании литературного обзора было установлено, что спекание порошков или нанопорошков является одним из наиболее распространённых и в то же время перспективных методов получения высокоэффективного термоэлектрического материала. В рамках настоящей работы использовался метод компактирования, реализованный на установке электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). В литературе представлено большое количество работ, посвящённых синтезу термоэлектрических материалов на установках ЭИПС, однако, по существу, данный метод следует отнести к разновидностям методов горячего прессования – методы изготовления изделий путем прессования порошков при их одновременном нагреве. Принято разделять виды разогрева на индукционные, резистивные и, самый современный, электроимпульсный. Большинство этих методов известны довольно давно и активно применяются в промышленности при производстве термоэлектрических материалов [126, 127]. Они хорошо зарекомендовали себя как технология получения стабильных термоэлектрических материалов с относительно высокими характеристиками. Однако, в «классическом» горячем прессовании ввиду длительности и инертности разогрева спрессованные материалы обладают довольно большим размером зерна, в результате чего не удаётся существенно снизить фононную составляющую коэффициента теплопроводности.

Основная идея метода электроимпульсного плазменного спекания (как его называют в литературе) состоит в высокоскоростном нагреве порошковой смеси в форвакууме путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока через образец и пресс-форму с одновременным приложением давления пресса. Метод ЭИПС характеризуется чрезвычайно высокими скоростями разогрева и,

соответственно, процесса усадки. Главными отличительными особенностями метода являются:

- Неравновесность процессов, происходящих при спекании материалов.
- Спекание образцов происходит с большим выигрышем во времени и практически всегда наблюдается снижение температуры спекания. Сокращение времени и снижение температуры спекания существенно уменьшают интенсивность роста зерен в материале. Это имеет принципиальное значение для получения наноструктурных материалов с нанометровым размером зерна.

Компактирование порошков производилось на установке DR SINTER model SPS-625 (Япония). Назначение установки – экспериментальное производство и разработка новых материалов, в том числе наноструктурированных металлов, сплавов, керамик, композитов, а также функциональных анизотропных материалов, редкоземельных магнитных сплавов и интерметаллических соединений для различных практических приложений, в том числе, термоэлектрических [128-131].

Подчеркнём, что, в соответствии анализ работы оборудования, выполненный ранее [132], не подтверждает наличие плазменных состояний в спекаемой порошковой смеси, поэтому метод, реализованный на установке DR SINTER model SPS-625 по физике спекания следует отнести именно к горячему прессованию, но с высокой скоростью разогрева. При этом современные технологические установки представляют широкие возможности для контроля параметров поликристаллической структуры, что позволяет эффективно управлять всеми основными характеристиками термоэлектриков.

На рисунке 12 показаны основные этапы подготовки исходного сырья и получение термоэлектрического материала на установке электроимпульсного плазменного спекания.

Этап 1. Расчёт количества исходных компонентов. В роли исходного сырья выступает лом из слитков кремния и германия для получения твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Математически рассчитывается массовое соотношение лома

исходных материалов, чтобы атомные концентрации соответствовали заданному составу.

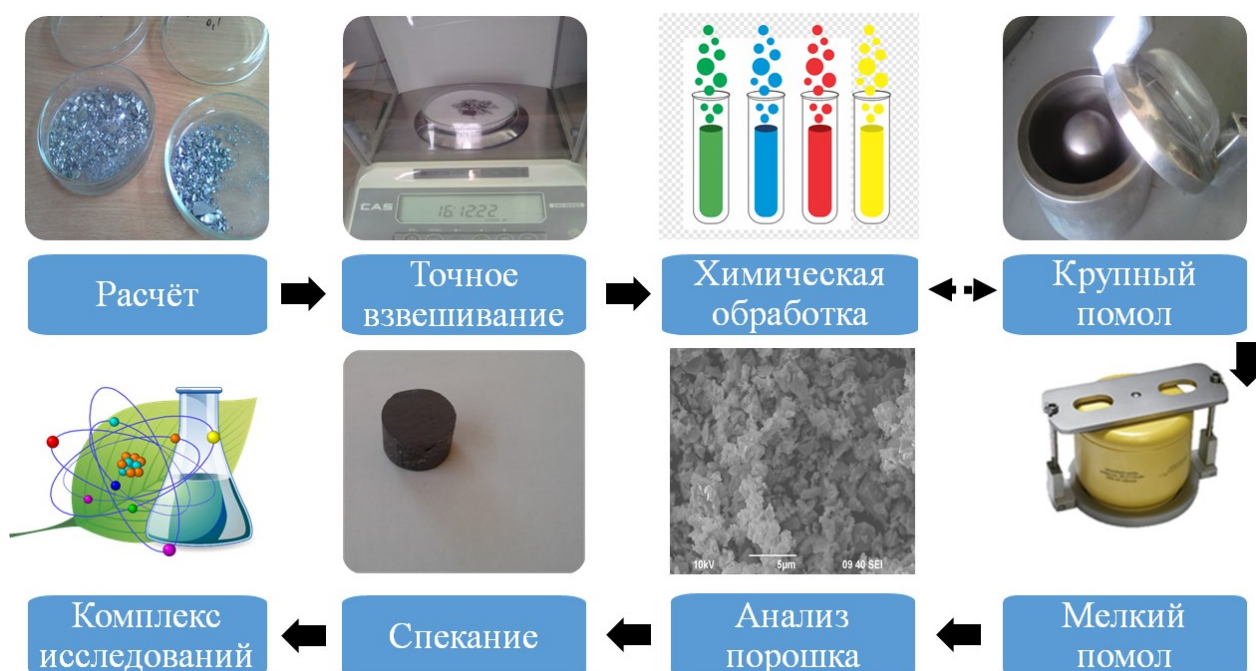


Рисунок 12. Основные технологические этапы получения термоэлектрических материалов методом электроимпульсного плазменного спекания

Соотношение масс компонент А (m_A) и Б (m_B) для создания состава $A_{1-\eta}B_1$ рассчитываются по формуле:

$$\frac{m_B}{M_B} = \frac{m_A}{M_A} \cdot \frac{1}{1/\eta - 1}, \quad (22)$$

где $M_{A,B}$ – молярная масса атома А и Б соответственно.

При подготовке эксперимента задавались соотношению η , а также общая масса порошка. Исходя из указанных значений подбирались соответствующие массы компонентов.

Этап 2. Точное взвешивание. По результатам математического расчёта необходимых масс компонентов А и Б исходное сырьё взвешивается на весах CAUW 120D с точностью до 0,01 мг.

Этап 3. Химическая обработка. После взвешивания материал подвергается химической обработке с целью очистки от окислов и органических загрязнений. Обработка выполняется в 12 % плавиковой кислоте. Затем порошок промывается

деионизованной водой с применением фильтров. После промывки порошок подвергается сушке в ацетоне марки ОСЧ.

Этап 4. Крупный помол. Порошок для спекания изготавливается путём размалывания с помощью мельницы на базе вибрационного грохота Fritsch Analysette 3 Pro, размол в котором осуществляется одним большим массивным стальным шаром. Размол проводится в течении 15 мин. По данным растрового электронного микроскопа [130] характерный размер зерна в полученном порошке составляет диапазон 25-500 мкм.

Этап 5. Мелкий помол. После крупного помола происходит заливка порошка спиртом и перемещение в стакан для шаровой мельницы Fritsch Pulverisette 6. с объемом керамического барабана 500 мл и размером мелющих шаров диаметром $d \approx 10$ мм и массой $m \approx 5$ г. Материал стакана и шаров мельницы – ZrO_2 . Мельница содержит 24 шара. Стакан мельницы герметично изолирован от окружающей среды. Размол порошка происходит в инертной атмосфере высокочистого аргона. Средние размеры кристаллитов в порошке составляют 300 нм – 10 мкм, в зависимости от режимов размола. Имеется возможность варьирования скорости размола от 150-450 об./мин.

Для оценки влияния размеров размольного стакана и количества шаров в нём на условия размола порошка часть экспериментов по размолу была выполнена в стакане ZrO_2 с объёмом 100 мл и количеством шаров равным 6. Условия подготовки порошка перед размолем были аналогичными.

Главным *недостатком* технологии, особенностью которой является химическая обработка на третьем этапе (до предварительного размола), является вероятность окисления порошковой смеси на этапе крупного размола и при перегрузке из мельницы Fritsch Analysette 3 Pro в мельницу Fritsch Pulverisette 6. Главным *достоинством* подобного подхода является точный контроль состава, так как в технологии отсутствуют процессы, приводящие к потере части порошка. В случае твёрдого раствора Ge_xSi_{1-x} неоднородность по составу (x) является критически недопустимой только для низкого содержания Ge (20 ат. % и ниже). В этом случае отклонение от состава твёрдого раствора в сторону уменьшения

содержания Ge приводит к существенному повышению коэффициента теплопроводности спечённого материала и соответствующему снижению термоэлектрической добротности ZT [133].

Кроме того, заливка порошка спиртом является максимально простой технологической задачей, сводящейся буквально к наливанию спирта в порошок. Масса спирта подбирается в зависимости от массы порошковой смеси, это позволяет контролировать количество спирта для размолла порошка с высокой технологической точностью. При использовании нужного количества спирта перед размоллом значительно повышается однородность материала.

Легирующая примесь может добавляться как до размолла исходного сырья, так и после этапа крупного помола, что определяется способом легирования. Так, например, для кремния (германий-кремния) n -типа в роли лигатуры выступает слиток SiP, который также, как и слитки кремния и германия подвергаются крупному и мелкому помолам. Однако для материала p -типа проводимости используется порошок чистого бора, который засыпается на этапе 5 и подвергается только мелкому помолу. О механизмах и способах легирования более подробное рассмотрение приведено в соответствующей главе диссертационной работы.

Этап 6. Анализ порошка. Размер зерна в порошке контролировался посредством измерений на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-IT300LV с ускоряющим напряжением 15 кВ и током зонда, не превышающим 0,5 нА. Фазовый состав порошка анализировался методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра высокого разрешения Bruker D8 Discover (Германия).

Этап 7 Спекание. Полученный порошок помещался в пресс-форму и подвергался спеканию с использованием различных режимов в установке «DR. SINTER model SPS-625» [132]. В процессе спекания фиксируются в зависимости от времени ток разогрева $I(A)$, температура спекания $T(^{\circ}C)$, давление пресса $P(MPa)$, усадка порошка $L(mm)$, скорость усадки порошка $S(mm/c)$ и уровень вакуума $V(Pa)$. Температура измеряется пирометром «Chino IR-AHS2» в соответствии с конструкцией установки начиная с $T_{\pi} = 570^{\circ}C$ сфокусированным на внешнюю

поверхность графитовой пресс-формы с наружным диаметром 30 мм. Точность измерения температуры составляет $0,1^{\circ}\text{C}$. Скорость контролируется по показаниям пирометра. До включения пирометра скорость нагрева не контролируется, длительность начального нагрева у разных образцов может быть разной. Давление одноосного напряжения прикладывается до начала спекания и поддерживается постоянным в течение всего процесса. Спекание проводили с давлением 70 МПа. Величина давления была для всех образцов одинакова и не варьировалась. Ограничения по давлению прессования связаны с выбранными пресс-формами для спекания. Точность измерения нагрузки составляет 5 МПа. Экспериментально было показано, что при низком давлении пресса не происходит значительной усадки Ge-Si порошка. Спекание проводится в вакууме 6 Па.

Усадка образцов в процессе спекания контролируется при помощи прецизионного dilatометра, входящего в состав установки. Точность измерения усадки составляет 0,05 мм. С использованием dilatометра в режиме непрерывного нагрева измеряется общая усадка (L_{entire} , мм). Для учета вклада теплового расширения системы «машина-образец» в измеряемую dilatометром общую усадку дополнительно проводятся исследования теплового расширения системы без образцов (L_{empty} , мм).

Этап 8 Комплекс исследований. На заключительном этапе проводится комплекс исследований полученных образцов. Комплекс включает в себя исследования химического состава, а также структурных, транспортных и термоэлектрических свойств.

В Таблице 2 представлены результаты исследования химического состава спечённого материала с номинальным составом $\text{Ge}_{0.29}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.01}$. Исследования выполнены методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX) с использованием приставки X-Max 20 (Oxford Instruments) сканирующего электронного микроскопа.

Таблица 2. Результаты исследования химического состава спечённого материала с номинальным составом $\text{Ge}_{0,29}\text{Si}_{0,70}\text{P}_{0,01}$

Химический элемент	Концентрация, ат. %
Si	69,0
Ge	28,0
P	1,0
O	0,9
C	0,6
Zr	0,5

Основными компонентами в спектре, естественно, являются германий, кремний и фосфор в концентрации, соответствующей заданной. Наличие углерода связывается **только** с загрязнением поверхности, измеряемая концентрация углерода не превышает значений, которые обычно регистрируются на сколотых поверхностях высокочистых образцов. В силу этого в дальнейшем углерод будет исключён из рассмотрения. Помимо этого, в спектре EDX регистрируется Zr, связанный с откалыванием частиц стекла в процессе размолла порошка (т.н. намол), а также кислород в количестве 0,9 ат. %. Другие примеси в концентрации, превышающей разрешающую способность спектрометра ($\sim 0,5$ ат. %) в спектре зарегистрированы не были. Наличие кислорода связывается с окислением поверхности, а также с окислением порошка в процессе синтеза. Отметим, что доля кислорода, связанная с окислением поверхности оценивается как 0,5 ат. %. Как будет показано ниже, наличие кислорода на уровне 0,9 ат.% не влияет на термоэлектрические характеристики.

2.2. Синтез высшего силицида марганца и дисилицида хрома

Технология синтеза высшего силицида марганца и дисилицида хрома на установке электроимпульсного плазменного спекания во многом схожа с технологией синтеза твёрдых растворов германий-кремний, описанной выше. Технологическая карта подготовки порошков для спекания аналогична той, что показана на рисунке 12.

Для порошковых смесей кремний-марганец (кремний-хром) исходные кристаллические материалы представляли собой объёмный марганец (хром) марки ОСЧ, кремний, легированный атомами бора до концентрации порядка 10^{15} см^{-3} . Размол проводился в аналогичных режимах, что и размол германий-кремния. Размер зерна контролировался посредством измерений на сканирующем электронном микроскопе.

Состав спечённого силицида марганца соответствовал $\text{MnSi}_{1,75+d}$ – при таком соотношении формируются соединения высшего силицида марганца [134, 135]. Здесь d – модуляция состава материала (величина порядка 0,02), при которой сохраняется структурное упорядочение по типу высшего силицида марганца. Содержание элементов задавалось путём взвешивания исходных материалов и последующего пересчёта из весовых процентов в атомные (в соответствии с формулой (22)).

Состав спечённого силицида хрома соответствовал CrSi_2 – согласно [121-124] этот состав характеризуется высокими термоэлектрическими свойствами.

По завершении размола рассмотренные в работе виды порошковых смесей помещались в графитовую пресс-форму и подвергались электроимпульсному плазменному спеканию с использованием различных режимов спекания.

В таблице 3 представлены результаты исследования химического состава спечённого материала с номинальным составом $\text{MnSi}_{1,75}$. Единственным, помимо Mn и Si, веществом, наличие которого достоверно регистрируется в спектре EDX, является кислород, концентрация которого составляет 1,4 ат. %.

Таблица 3. Результаты исследования химического состава спечённого материала с номинальным составом $\text{MnSi}_{1,75}$

Химический элемент	Концентрация, ат. %
Si	62,4
Mn	36,2
O	1,4

Отсутствие пиков Zr связывается с изменением условий размола порошка (что будет рассмотрено в главах 3 и 4). Аналогично случаю GeSi наличие кислорода связывается с окислением поверхности, а также с окислением частиц порошка на

промежуточных этапах синтеза. Также аналогично предыдущему случаю, присутствие кислорода в такой концентрации не оказывает существенного влияния на термоэлектрические характеристики материала, что будет показано в главе 4.

2.3. Методики исследования термоэлектрических свойств наноструктурированных материалов

2.3.1. Структурный и химический анализ

Для проведения структурного и химического анализа образцы разрезались алмазным диском на пластинки с размерами (длина/ширина/высота) 10x5x3 мм. Одна из поверхностей пластинки подвергалась механической шлифовке и полировке. Полированная поверхность образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Jeol JSM-IT300LV. Полировка позволяет исключить влияние топологического рельефа поверхности, формирующегося при разрезании пластин, на измерения на сканирующем электронном микроскопе. Для полированных граней измерения морфологии поверхности, зёрненной структуры, размеров зёрен и пор обусловлены свойствами спечённого материала. Результаты были получены в SE (вторичных, низкоэнергетичных) или BSE (отраженных, обратно-рассеянных электронах) режимах.

На полученных электронно-микроскопических изображениях были также построены карты распределения элементов по поверхности структур. Измерения выполнены методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX) с использованием приставки X-Max 20 (Oxford Instruments) сканирующего электронного микроскопа. При определении состава и построении карт распределения элементов по поверхности использовались линии $\text{Si}_{K\alpha}$, $\text{Ge}_{K\alpha}$, $\text{Ge}_{L\alpha}$, $\text{Mn}_{K\alpha}$. Состав рассчитывался методом фундаментальных параметров, реализованном на базе ПО системы микроанализа. Анализ выполнялся в трёх режимах:

- в режиме картирования (рентгеновский микроанализ);
- в режиме интегрального собирания сигнала с площади от 1 мм² до 50 мкм²;

- в режиме собирания сигнала с малой площади для анализа состава в зёрнах мелкозернистой структуры;

Параметры порошков (средний размер и дисперсия) были получены путём анализа Электронно-микроскопических изображений в программном обеспечении Gwyddion [136].

Кристаллическая структура формируемых объёмных и плёночных образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра высокого разрешения Bruker D8 Discover (Германия). Анализировались рентгеновские пучки $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучения с фокальным размером пятна равным $0,1 \times 10 \text{ мм}^2$. Размер области анализа на поверхности образцов составлял $1,2 \times 1,8 \text{ мм}^2$.

Определение фазового состава сформированных материалов выполнялось путём сравнения экспериментального набора значений углов дифракции, найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями, представленными в базах данных [137].

2.3.2. Анализ транспортных свойств

Транспортные параметры термоэлектриков (концентрация и подвижность свободных носителей заряда) исследовались путём регистрации и последующего анализа магнитолевой зависимости сопротивления Холла в диапазоне магнитных полей $\pm 2,7 \text{ Тл}$ по методике, описанной в [138]. Предварительно исследуемые образцы утонялись до толщины 500 мкм - 1 мм и полировались. На поверхности формировались омические контакты. Через образец пропусклся ток и регистрировалось Холловское сопротивление источником измерителем Keithley 2400s, 2450. Магнитное поле регистрировалось датчиком Холла на основе InSb с помощью автоматизированной системы сбора данных L-CARD E14-140MD. Питание магнита осуществлялось программируемым источником напряжения АКИП 1134-150-10.

2.3.3. Методика измерения коэффициента Зеебека

Методики измерения термоэлектрических свойств (коэффициент Зеебека, удельное сопротивление и коэффициент теплопроводности) были реализованы на базе установки ВУП-4.

Образец устанавливался на графитовые печи, которые разогреваются посредством излучения галогеновых ламп КГМ-100, которые подключены к трансформаторам 220-12 В. Печь установлена в вакуумной камере, в которой производится откачка воздуха пластинчато-роторным и диффузионным насосами. В камере создаётся вакуум 10^{-5} Торр. Уровень вакуума измеряется с помощью термопарного и ионизационного вакуумметров. Измерения термо-ЭДС проводят с помощью системы сбора данных L-CARD E14-140-MD в дифференциальном режиме измерений. Большое внимание было уделено экранизации и заземлению электрической схемы – все провода являются коаксиальными кабелями, внешние обмотки которых заземлены.

Для улучшения теплового контакта образец прижимался молибденовыми прижимками, обладающими низким коэффициентом теплового расширения. Температуры графитовых пластин устанавливались и поддерживались алгоритмом PID-регулирования. Имеется возможность стабилизации температуры печи до $0,1$ °C в диапазоне (30-820) °C. Металлические контактные площадки напылялись методом электронно-лучевого испарения через маску. В качестве диэлектрической изоляции между молибденовыми пластинками и контактными площадками образца, а также между образцом и графитовыми печами использовалась тонкая пластинка слюды. Термо-ЭДС измерялась с помощью термопар К-типа, которые прижимались к контактными площадкам.

На рисунке 13а показан вид крепления образца на графитовые печи.

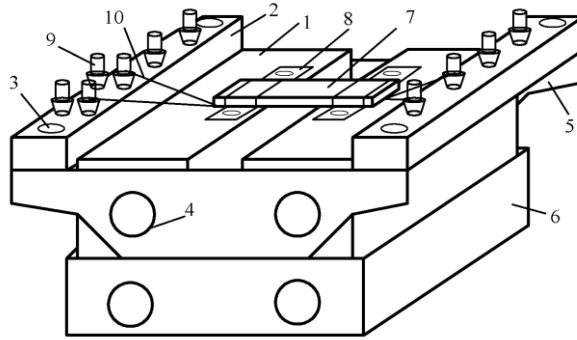


Рисунок 13. Схема графитовой печи: 1 – графитовый столик, 2 – керамическая колодка, 3 – крепёжный болт, 4 – галогеновая лампа КГМ-100, 5 – танталовый экран, 6 – танталовый поддон на 4-лампы, 7 – образец, 8 – молибденовая прижимка, 9 – керамический цилиндр-изолятор, 10 – термопара

В ходе эксперимента реализуется четыре температурных режима: сначала температуры столиков одинаковы, затем происходит нагрев одного столика на величину $\Delta T/2$ и остывание второго столика на ту же самую величину, таким образом между гранями образца устанавливается разность температур ΔT . С течением временных диапазонов, которые подбираются эмпирически, температуры столиков поддерживаются постоянными, а затем выравниваются. Далее температуры столиков инвертируются относительно друг друга. Таким образом, термо-ЭДС измеряется в двух режимах: в режиме градиента температур между столиками равного $\pm \Delta T$, и в режиме одинаковой температуры столиков.

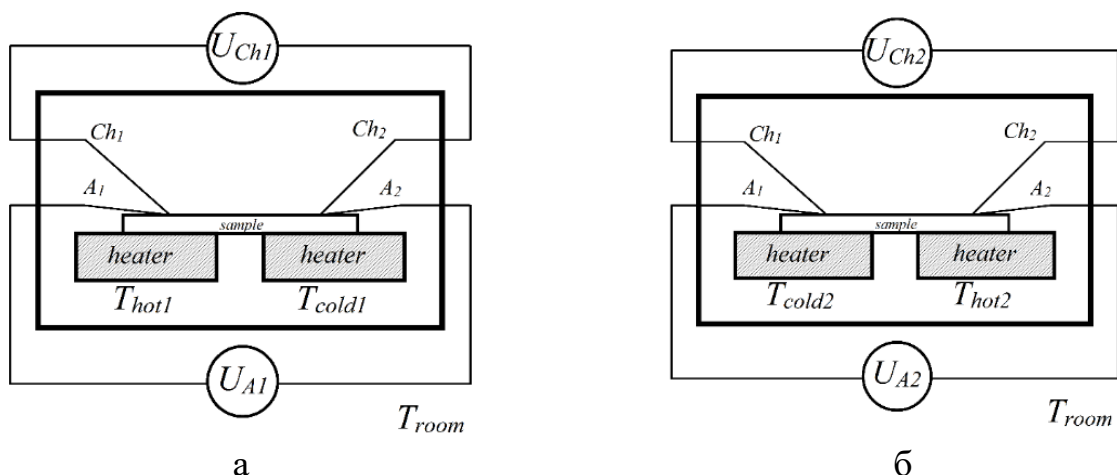


Рисунок 14. Схема измерения термо-ЭДС: *heater* – графитовая печь, *Ch* – хромель, *Al* – алюмель, U_{Ch} – напряжение между хромелями, U_{Al} – напряжение между алюмелями, а – прямой, б – обратный температурный градиент

Измерительная схема показана на рисунке 14а в случае прямого и рисунке 14б в случае обратного температурного градиента.

Измерения проводились последовательно с четырёх каналов: первый и второй каналы – измерение сигнала с термопар, пропорционального температуре противоположных граней измеряемого образца ($U_{Ch1-Al1}$ и $U_{Ch2-Al2}$). Третий канал – термо-ЭДС, регистрируемая с хромелевых выводов (U_{Ch1} и U_{Ch2}), четвёртый канал – с алюмелевых выводов (U_{Al1} и U_{Al2}). Разность сигналов каналов 1 и 2 позволяет регистрировать разность температур ΔT . Важно отметить, что возникающая разность температур между противоположными гранями образца не равна разности температуры столиков ($T_{hot1}-T_{cold1}$) и ($T_{hot2}-T_{cold2}$). Отличие разности температуры объясняется тем фактом, что сам образец способен проводить тепло, тем обеспечивая контакт между графитовыми печами. Степень отличия температурного градиента определяется коэффициентом теплопроводности образца.

Температуры столиков контролировались с помощью термопар К-типа вмонтированных непосредственно в столики, которые были подключены к терморегуляторам ТРМ101 ОВЕН. По показаниям терморегуляторов с помощью разработанного на базе программной среды Delphi 7 программного обеспечения осуществлялось управление нагревом ламп накаливания. Программное обеспечение установлено и функционирует на базе персонального компьютера ПК. Измерения проводились в трёх режимах: равенство температур столиков и в случаях прямого и обратного градиента температур. Запись сигнала при нулевом градиенте позволяет учесть влияние паразитной термо-ЭДС в результате возникновения сторонних температурных градиентов как непосредственно в образце, так и в различных элементах конструкции установки, влияющих на измеряемый сигнал. В первую очередь речь идёт о подводящих проводах, которые изготовлены из материала термопар: хромелевая ветвь термопары подключается к хромелевому проводу, алюмелевая – алюмелевому проводу. Контакт между термопарой и проводкой обеспечивается прижимным контактом с болтовым соединением из меди. Болт закручен в слюду для обеспечения диэлектрической

изоляции между крепёжным соединением и хромелевым/алюмелевым проводом с целью предотвращения возникновения контактной разности потенциалов между разнородными металлами. Внешняя проводка выполнена из меди. Для соединения разнородных внутренней и внешней проводки используются сварные соединения из термокомпенсационных проводов – меди и константана.

В результате измерений при каждой фиксированной температуре получается набор значений термо-ЭДС хромелевых и алюмелевых выводов, определяемых выражениями:

$$\begin{cases} U_{Ch} = U_{Ch1} - U_{Ch2} = (\alpha_s - \alpha_{Ch})\Delta T \\ U_{Al} = U_{Al1} - U_{Al2} = (\alpha_s - \alpha_{Al})\Delta T \end{cases} \quad (23)$$

где $\alpha_{s,Ch,Al}$ – коэффициент Зеебека образца, хромели, алюмели соответственно.

Из системы уравнений (23) можно выразить коэффициент Зеебека образца:

$$\alpha_s = \frac{\alpha_{Ch} + \alpha_{Al}}{2} + \frac{U_{Ch} + U_{Al}}{2\Delta T} = \beta + \frac{U_{Ch} + U_{Al}}{2\Delta T}, \quad (24)$$

где коэффициент β является поправкой на величину термо-ЭДС подводящих проводов. Поскольку коэффициенты Зеебека хромели и алюмели имеют разный знак, то величина $(\alpha_{Ch} + \alpha_{Al})/2$ составляет 3,5 мкВ/К, что позволяет в нулевом приближении пренебречь этим членом при расчётах. Важно отметить, что значение поправочного коэффициента β становится существенным при измерении термоэлектрических характеристик тонких плёнок.

Описанная методика была использована для измерения термоэлектрического эффекта как объёмных, так и тонкоплёночных образцов. Ознакомится с рядом работ, в которых представлены результаты можно по ссылкам [139-141].

2.3.4. Методика измерения удельного сопротивления

В установке на базе ВУП-4 реализован стандартный 4-контактный метод измерения удельного сопротивления. Эта методика является основным способом измерения удельного сопротивления термоэлектрических материалов [142, 143].

2.3.5. Методика измерения коэффициента теплопроводности

В установке ВУП-4 реализован метод стационарного теплового потока измерения коэффициента теплопроводности [144, 145]. Метод стационарного теплового потока является технологически простым методом исследования температурной зависимости коэффициента теплопроводности образцов любого типа проводимости (λ). Метод основан на пропускании теплового потока через исследуемую структуру и через два эталона с известными коэффициентами теплопроводности (λ_{st}). В ходе эксперимента измерялась температура между гранями образца и эталонов и по относительной разности измеренных температур вычисляется коэффициент связи между величинами $\lambda = \beta \cdot \lambda_{st}$. Образец закреплялся между двумя эталонными структурами как показано на рисунке 15. Полученная «стопка» закреплялась на графитовой печке, сверху устанавливается металлический радиатор для отвода тепла.

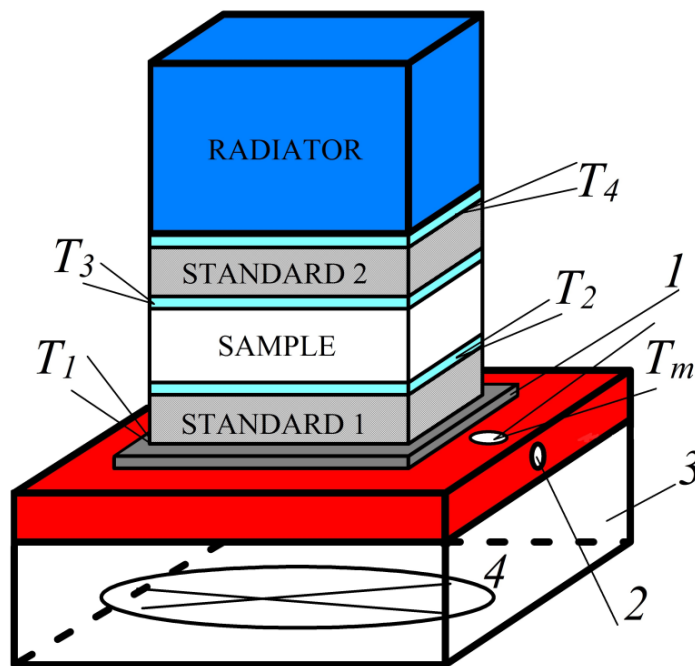


Рисунок 15. Схема крепления образца: 1 – слюда, 2 – крепежный болт, 3 – танталовый корпус печи, 4 – галогеновая лампа, Standard_i – эталоны, Radiator – радиатор, T_i – термопары

Между каждой границей прокладывалась плоская термопара, которая была раскатана на валиках до толщины 0,01 мм. Выводы термопар T_1 - T_4 были подключены к системе сбора данных L-CARD E14-140-MD, которая совместно с

TRM подключена к персональному компьютеру ПК и управлялась с помощью специального программного обеспечения. Для расчёта коэффициента теплопроводности исследуемого образца используется решение системы уравнений:

$$\begin{cases} \lambda_1 \frac{T_2 - T_3}{d} = \lambda_{st} \frac{T_1 - T_2}{d_{st}} \\ \lambda_2 \frac{T_2 - T_3}{d} = \lambda_{st} \frac{T_3 - T_4}{d_{st}}, \\ \lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \end{cases} \quad (25)$$

где d – толщина образца, d_{st} – толщина эталона.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОГО ТВЁРДОГО РАСТВОРА ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЙ

3.1. Подготовка порошков Ge и Si для компактирования на установке электроимпульсного плазменного спекания

На основании литературного обзора, приведённого в главе 1, можно заключить, что наиболее распространённым на настоящий момент методом получения термоэлектрических материалов (твёрдого раствора германий-кремний и высшего силицида марганца) является электроимпульсное плазменное спекание. При этом, несмотря на обилие литературных данных по данной тематике, можно отметить, что крайне поверхностно освещается ряд вопросов, касающихся описания физики процессов синтеза и электрических характеристик самого синтезированного материала (как правило, это ультрамелкозернистый поликристалл). Например, в литературе не затрагивается вопрос о том, на какой стадии технологического процесса происходит формирование твёрдых растворов или соединений, какие физические процессы обуславливают формирование твёрдых растворов или соединений из несвязанных частиц Ge и Si (или Si и Mn). Метод синтеза материала из порошков электроимпульсным плазменным спеканием не является термодинамически равновесным, поэтому невозможно предугадать возникновение конкретной фазы исходя из состава порошка. Как будет рассмотрено далее, в процессе спекания твёрдого раствора германий кремний возможно выпадение дополнительной фазы чистого кремния, при спекании высшего силицида марганца – выпадение фазы моносилицида марганца.

Аналогичным образом, в литературе зачастую опускается описание взаимосвязи структурных и электронных свойств синтезированных материалов, которые, вообще говоря, могут отличаться от свойств монокристаллов или поликристаллов с крупным размером зерна. Рассмотрение такого описания необходимо для достоверного анализа термоэлектрических характеристик и для

определения путей улучшения этих характеристик. Анализ термоэлектрических свойств во взаимосвязи с кристаллической и электронной структурой будет выполнен в соответствующих главах.

3.1.1. Особенности размола монокристаллических слитков Ge и Si

Наиболее простой и распространённый подход к спеканию термоэлектрических материалов на основе многокомпонентных материалов – использование порошков уже *фиксированного состава*. Такой способ позволяет синтезировать заданную фазу, и варьирование термоэлектрических характеристик определяется, в основном, двумя путями – за счёт размера крупинок (или частиц) порошка или уровня легирования. Это основной способ формирования термоэлектрических материалов на основе твёрдого раствора германий-кремний методом электроимпульсного плазменного спекания [56, 62, 146-152]. Недостаток такого подхода очевиден – необходимость предварительного синтеза материала каким-либо способом с последующим размолотом в порошок. Этот способ должен обеспечить однородность фазового состава, что существенно усложняет технологический процесс, добавляя в него как минимум одну необязательную технологическую операцию. В литературе приведены примеры формирования твёрдого раствора германий-кремний подобным образом. Так в работах [146, 152] порошок был получен путём размола твёрдого раствора германий-кремний, синтезированного методом электроимпульсного плазменного спекания. Впоследствии этот порошок был снова спечён по той же технологии. Такой подход позволяет получить однофазный однородный наноструктурированный материал заданного состава.

Другой подход – формирование твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в процессе размола порошка. При использовании данного подхода сокращается общее количество технологических операций, но при этом необходимо контролировать однородность твёрдого раствора и учитывать возможность формирования паразитных фаз. Для этого необходимо чёткое понимание как кинетики размола материала в шаровых мельницах, так и фундаментальных причин формирования соединений в порошковой смеси в процессе размола.

Процессы размол порошков очень подробно описаны для металлических и диэлектрических материалов [153-159]. Для полупроводников вида Ge-Si доступное в литературе описание чрезвычайно ограничено. Поэтому задачей настоящего раздела является применение развитого для металлов и керамик методического аппарата для описания процесса размол германия и кремния с учётом их специфики.

В основе процесса размол в шаровой мельнице лежит *механохимическое воздействие* – механическая обработка твёрдой смеси, в результате которой происходит пластическая деформация веществ, осуществляется перемешивание компонентов на атомарном уровне и активируется взаимодействие твёрдых реагентов. Механохимическое воздействие можно разделить на две составляющие [153, 154]:

А. *Механоактивация* или иначе *механический размол* или *истирание* (англ. mechanical milling, mechanical activation).

Б. *Механическое сплавление* или *механосинтез* (англ. mechanical alloying, mechanochemical synthesis).

Рассмотрим эти два процесса подробнее. В процессе механического размол измельчение материала происходит за счёт трёх воздействий: ударном (упругое и неупругое соударение), истирающем (за счёт силы трения) и ударно-истирающем (комбинация двух предыдущих факторов). За счёт этих воздействий, согласно [154], в приконтактных областях твёрдого вещества образуется поле напряжений, релаксация которых может происходить различными путями: выделение тепла, образование новой поверхности, образование дефектов, возбуждение химических реакций. Направление релаксации определяется как видом размалываемого материала, так и параметрами размол. В работе [153] утверждается, что при увеличении мощности и длительности размол происходит постепенный переход от релаксации путём выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала. Иными словами, происходит размол порошковой смеси. На данном этапе речь идёт лишь об измельчении порошка, формирование соединений или твёрдых растворов не

рассматривается. При таком допущении в случае изначального размола частиц материала А и Б на выходе имеем тот же порошок из отдельных фаз А и Б, механически перемешанный между собой и с уменьшенным средним размером частиц. Согласно [154] механический размол может приводить к уменьшению размера частиц до 10 нм и меньше, что эквивалентно сокращению диффузионного пути для разнородных атомов. Именно по этой причине размер порошка является критически важным параметром и необходимым условием для формирования твёрдых растворов, например, германий-кремний.

При определённых условиях в процессе размола протекает явление *механосинтеза*, которое обеспечивает массоперенос и/или химическое взаимодействие порошков чистых элементов, соединений или сплавов. С помощью механического сплавления можно получать вещества как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Кроме того, в результате механического сплавления может быть достигнута полная взаимная растворимость в твёрдом состоянии элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

Условия возникновения механосинтеза совершенно неочевидны и ограниченно описаны в литературе. Очевидно, условия протекания процесса механосинтеза зависят от конкретного материала. Общим для всех видов материалов является вывод, что механическое измельчение порошка до определённого размера является необходимым условием механосинтеза, но не достаточным.

Если рассматривать вопрос размола порошков германия и кремния, то дополнительные трудности в разработке модели размола вызывает механоактивационный синтез твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ непосредственно в процессе размола порошка. Литературные данные не демонстрируют ясного понимания причин этого явления, и, как следствие, нет чётко сформулированных условий, при которых этот процесс может происходить. Также не ясно, может ли в процессе синтеза образовываться несколько фаз и чем обусловлено появление каждой конкретной фазы. В известных публикациях по теме данные сильно разнятся между собой. Так в работе [147] указывается необходимость размола

порошка Ge-Si, содержащего легирующую примесь фосфора, в шаровой мельнице 90 часов для получения однородного нанодисперсного порошка с образованием дополнительной фазы фосфида кремния. При этом наличие фазы твёрдого раствора германий-кремний не подтверждается. В работе [57] утверждается, что твёрдый раствор германий-кремний в увеличенном объёме шаровой мельницы формируется уже спустя 45 минут размола при скоростях 400 об./мин. Авторы цитированной работы также приводят аналогичные данные в работе [160] в части подготовки порошка для спекания твёрдого раствора германий-кремний, легированного бором. В работе [63] указывается необходимость размола в течение 10 часов для возникновения механоактивационного синтеза твёрдого раствора германий-кремний. Наибольшее удивление вызывает тот факт, что такое большое отличие в технологическом процессе подготовки порошков не оказывает влияние на получение высоких (заявленных в статьях) значений термоэлектрической эффективности. Отдельно можно отметить работу [161], в которой заявляется о необходимости размола в течение экстремально длительных 350 часов. При этом ни в одной из работ не приводится никакого хотя бы феноменологического анализа влияния параметров размола (объём стакана шаровой мельницы, количество и вид шаров, скорость вращения мельницы) на состав и качество (однородность) порошка. Существуют лишь работы, в которых рассматривается влияние параметров шаровой мельницы на размеры зерна в порошке. Так в работах [57, 162] показано уменьшение размера зерна с изменением материала шаров и соотношением масс шаров и размалываемого порошка. Результаты литературных данных обобщены в таблице 4.

Отметим, что практически во всех международных публикациях авторы не указывают параметры мельниц, ограничиваясь лишь моделью, в лучшем случае, с указанием серии выпуска. Таким образом большинство технологической информации, касаемой изготовления порошков, остаётся не известной. Совершенно аналогичная ситуация сложилась и с другими соединениями, такими как силицида марганца, силицид хрома или железа. Единственным общим

критерием является тот факт, что дисперсность порошка, а также возможность механосинтеза напрямую определяются скоростью размола.

Таблица 4. Параметры режимов размола

Тип мельницы	Скорость вращения, об./мин	Время размола, ч	Фазовый состав	Литературный источник
Fritsch Pulverisette-5	400	2/3	GeSi	[57]
Fritsch Pulverisette	300	10	GeSi	[63]
-	-	90	Si, Ge, SiP	[147]
Fritsch Pulverisette-5	400	350	GeSi	[160]
Retsch PM4000DLR	200	350	GeSi	[161]
- (диаметр шаров 1 мм)	500	12-24	GeSi	[162]

При этом сама скорость размола задаёт необходимое время процесса для достижения заданных параметров порошка: чем выше скорость размола, тем меньше времени требуется для получения порошка нужной дисперсности. Однако настолько сильно разнящиеся между собой результаты, представленные в мировой литературе, говорят о том, что, данный вопрос не раскрыт в полной мере, по крайней мере для полупроводниковых и полуметаллических термоэлектрических материалов. Можно с уверенностью утверждать, что процесс размола определяется не только скоростью вращения мельницы, на качество полученного в ходе размола порошка и фазовый состав влияют и другие параметры. Таким образом, процесс размола порошковой смеси является сложнейшим технологическим этапом синтеза термоэлектрического материала, заслуживающего отдельного рассмотрения.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе выполнено исследование физических процессов, протекающих при размоле германия и кремния и при спекании сформированных порошков. В данном разделе будет рассмотрено варьирование параметров подготовки и создания порошковой смеси. Отметим, что параметры керамического спечённого материала напрямую зависят от качества и свойств исходного порошка.

Было выполнено варьирование параметров мелкого помола, главным из которых являлась скорость размола. В экспериментах использовались две

мельницы модели Fritsch Pulverisette 6 и Fritsch Pulverisette 7, далее указанные как *мельница I* и *мельница II*, объёмы стаканов которых равны 500 мл и 200 мл соответственно. Было разработано три режима размол, параметры которых указаны в таблице 5. Заказчиками в рамках хоз. договора НИФТИ ФТ 2212-2.8 были предоставлены порошки Ge-Si, полученные размолем в оригинальной мельнице (*мельница III*) (таблице 5). Состав порошка, полученного в режимах А, Б и В – $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$, в режиме Г – $\text{Ge}_{0,1}\text{Si}_{0,9}$. Размол в режимах А-Г осуществлялся в спиртовой среде.

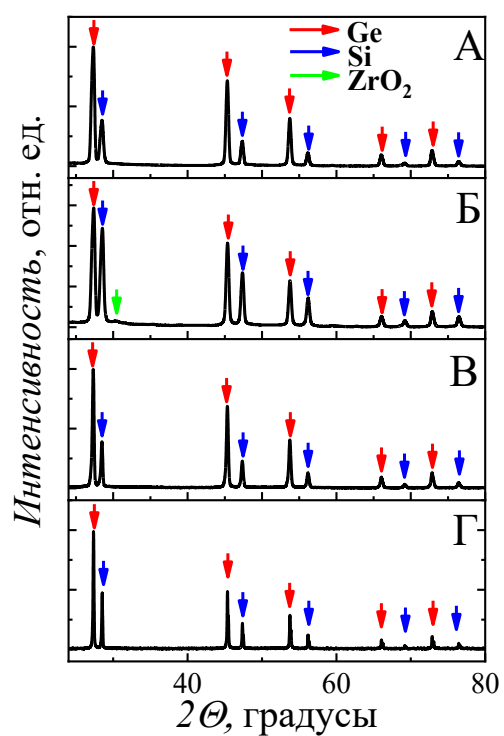
Таблица 5. Параметры режимов размол

Режим	Тип мельницы	Описание режима
А	I	размол со скоростью 250 об./мин в течение 6 часов
Б	I	размол со скоростью 250 об./мин в течение 6 часов, затем дополнительный со скоростью 450 об./мин в течение 1 часа
В	II	размол со скоростью 600 об./мин в течение 6 часов
Г	III ¹	размол со скоростью 1500 об./мин в течение 45 минут

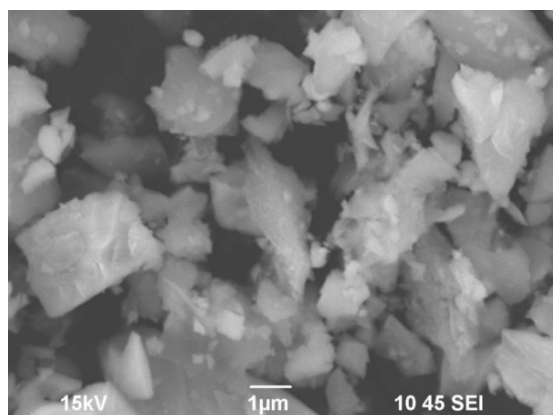
Размол А, Б и В осуществлялся по следующему алгоритму: мельница размалывала материал в течение часа, затем стакан остывал на воздухе до комнатной температуры, после чего размол продолжался. Такой подход позволял не нагревать стакан мельницы до высоких температур, что обеспечило существенное уменьшение износа элементов шаровой мельницы. В случае режима Г стакан мельницы непрерывно охлаждался проточной холодной водой. Непосредственно после размол был исследован состав порошка методом рентгеновской дифракции (описание см. в разделе 2.3.1). Спектры рентгеновской дифракции показаны на рисунке 16а. На всех спектрах присутствуют пики, которые связываются с атомарными германием и кремнием. Таким образом показано, что

¹ Порошок получен заказчиком в рамках хоз. договора НИФТИ ФТ 2212-2.8

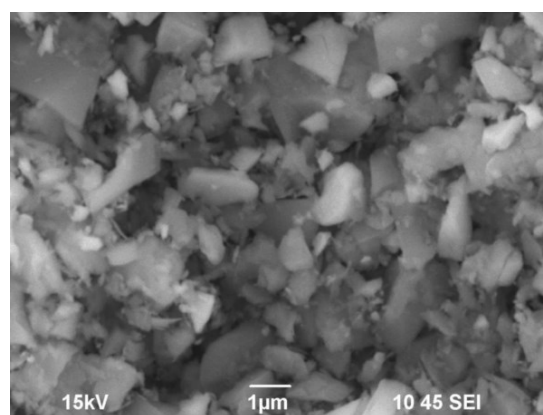
исходные порошки для спекания смеси Ge-Si, получаемые методом размалывания, представляют собой несвязанные частицы Ge и Si.



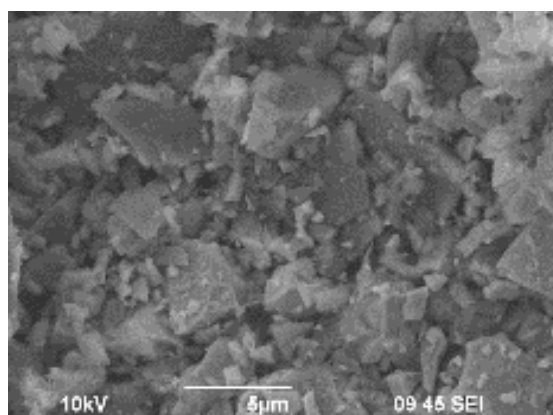
а



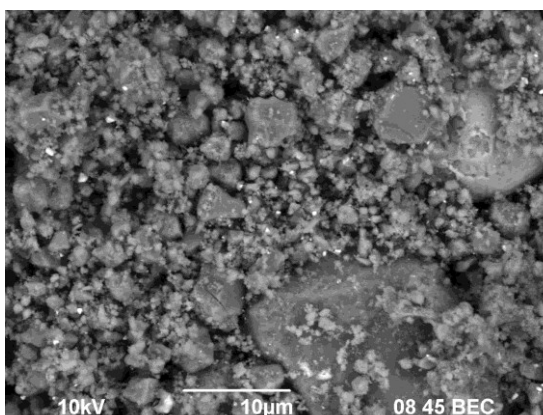
б



в



г



д

Рисунок 16. а – Спектры рентгеновской дифракции порошков Ge-Si в режимах размола А, Б и В, б, в, г, д – Электронно-микроскопические изображения порошков, полученных в режимах А, Б, В и Г соответственно

Отметим, что при режиме размола Б на рентгеновских спектрах появляется слабый пик диоксида циркония – материала стакана шаровой мельницы. На рисунках 16б-в показаны электронно-микроскопические изображения порошка. Видно, что дисперсия частиц по размерам, как и средний размер зерна, существенно изменяются при изменении параметров размола. Параметры порошков (средний размер и дисперсия) приведены в таблице 6.

Таблица 6. Параметры порошков

Режим	Средний размер частиц, нм	Дисперсия, нм
А	1000	300
Б	500	150
В	800	400
Г	300	2400

За дисперсию принималась статистическая величина, равная $\Delta R_{\text{макс}}/\sqrt{3}$, где $\Delta R_{\text{макс}}$ – максимальное отклонение от среднего размера частиц [163]. Этот результат крайне важен, так как параметры наноструктурированного материала напрямую определяются размером зерна исходной порошковой смеси. Также этот параметр в значительной степени определяет ход процесса спекания, как будет показано ниже. Примечательно, что дисперсия размеров частиц порошков В и Г значительно выше, чем у порошков А и Б. На рисунках 16г и 16д видно, что в порошке присутствуют как очень маленькие частицы (~ 200 нм), так и крупные, размеры которых достигают десятков микрометров.

Совместные исследования методами рентгеновской дифракции (рисунок 16а) и сканирующей электронной микроскопии (рисунок 16б-д) показали, что порошки представляют собой несвязанные частицы разных материалов, т.е. в выбранных нами режимах размола механосинтеза не происходит. Подчеркнём, что стратегия подготовки порошков германий-кремний для электроимпульсного плазменного спекания, не приводящая к образованию твёрдых растворов, рассматривается в

мировой литературе как один из вариантов технологии спекания [148-150]. При использовании порошков из несвязанных частиц взаимная диффузия компонентов и образование твёрдого раствора осуществляются непосредственно на стадии спекания. Это принципиальным образом влияет на выбор режимов спекания, что будет рассмотрено ниже. Важно отметить, что все описанные ниже образцы были получены из порошков, размол которых был осуществлён в режимах А, Б и В.

3.1.2. Моделирование процесса размола порошков кремния и германия

В основе твердофазного синтеза твёрдого раствора германий-кремний лежит взаимная диффузия атомов германия и кремния. Более подробно описание модели диффузии представлено в разделе 3.2.3 данной диссертационной работы. На данном этапе ограничимся тезисом, что для формирования твёрдого раствора необходимо, чтобы атомы кремния продиффундировали в германий и/или наоборот. Тепловая взаимная диффузия кремния и германия описывается уравнением Аррениуса [151], экспоненциальный множитель которого определяется двумя внешними параметрами: давлением и температурой. В процессе размола порошка частицы, сталкиваясь, механически взаимодействуют друг с другом, в результате чего к каждой частице прикладывается давление. Часть энергии соударения переходит во внутреннюю энергию, в результате чего происходит разогрев частиц порошка. В совокупности эти процессы могут приводить к взаимной диффузии компонентов, приводящей к формированию твёрдого раствора. При этом нам известно из эксперимента, что в используемых режимах размола формирование твёрдого раствора не происходит.

Для описания условий механосинтеза необходимо провести численные оценки параметров, характеризующих размол порошка. Аналитическое описание кинетики размола порошковой смеси – сложная задача теоретической физики. В литературе нами не были найдены работы, в которых приводятся модельные представления о размолу порошков полупроводниковых материалов.

С целью описания кинетики размола в системах германий-кремний, хром-кремний и марганец-кремний была использована модель размола металлических порошков в аналогичных мельницах Fritsch Pulverisette 7, опубликованная в ряде

работ [153, 155-159]. В качестве входных параметров модели выступают характеристики стакана мельницы (диаметр, радиус вращения, масса, объём), характеристики мелющих шаров (количество, масса, материал), а также характеристики размалываемых материалов (коэффициент размола, коэффициент деформации). Параметры используемых в работе мельниц представлены в таблице 7.

Таблица 7. Параметры мельниц Fritsch Pulverisette 6 и Fritsch Pulverisette 7

Параметр	Значение		Описание
	Мельница I	Мельница II	
R_c , см	10,5	7,25	Радиус вращения опорного диска
r_c , см	3,75	2,25	Внутренний радиус стакана
m , г	5	5	Масса шара
N	24	5	Число шаров

В нашей работе указанная модель была модифицирована: проведена оценка давления частиц порошка друг на друга и добавлен алгоритм расчёта разогрева стакана.

Рассмотрим основные этапы моделирования. Стакан закреплён на опорном диске, вращающемся с угловой скоростью ω . При этом сам стакан вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω_c . Радиус опорного диска R_c , стакана – r_c . Угловые скорости связываются соотношением:

$$\vec{\omega}_c = -k \cdot \vec{\omega}, \quad (26)$$

где k – коэффициент, показывающий, во сколько раз угловая скорость вращения стакана отличается от угловой скорости вращения опорного диска. На рисунке 17 показана схема движения опорного диска и стакана. Рисунок сделан на основе схемы из статьи [159].

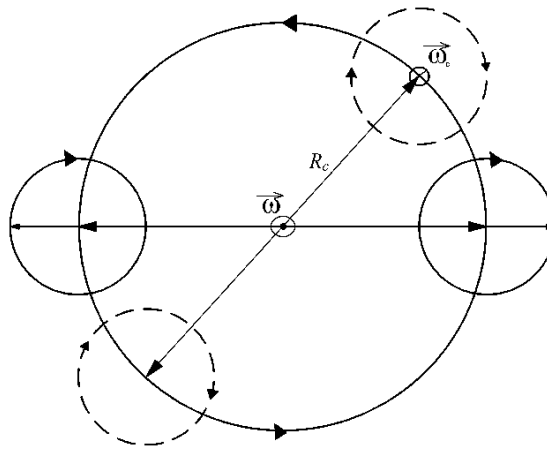


Рисунок 17. Схема движения опорного диска и стакана в мельнице Fritsch Pulverisette 7. Рисунок сделан на основе статьи [159]

За счёт действия центробежной силы мелющий шар будет двигаться по эллиптической траектории, расчёт которой приведён в деталях в работе [159]. В процессе этого движения шар будет участвовать в двух видах взаимодействия: удар с частицами порошка, а также трение со стенками стакана и порошком. Благодаря такому взаимодействию происходит размол порошковой смеси.

В отличие от обычных шаровых мельниц в планетарных мельницах Fritsch Pulverisette 6 и Fritsch Pulverisette 7 скорости вращения размольных стаканов ω_c и опорного диска ω могут устанавливаться независимо друг от друга. Варьируя передаточное отношение k , можно воздействовать на движение и траектории мелющих шаров таким образом, что шары ударяются горизонтально о внутреннюю стенку размольного стакана (высокая энергия удара), приближаются друг к другу тангенциально (высокое трение) или просто перекатываются по внутренней стенке размольного стакана (центробежные мельницы). Таким образом, изменяя передаточное отношение, можно осуществить как механическую активацию, так и механическое легирование [164]. В используемых в работе мельницах Fritsch Pulverisette 6 и Fritsch Pulverisette 7 реализованы условия, обеспечивающие одинаковые по абсолютной величине угловые скорости вращения стакана и опорного диска ($k = 1$).

Ограничимся выводом, что в результате этого механического движения мелющий шар сталкивается с материалом и воздействует на него с силой, определяемой выражением:

$$f(t) = 4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \omega^2 \cdot \frac{R_c^2 + r_c^2 - 2 \cdot R_c \cdot r_c \cdot \cos(4 \cdot \pi \cdot \omega \cdot t)}{R_c^2 + r_c^2 + 2 \cdot R_c \cdot r_c \cdot \cos(4 \cdot \pi \cdot \omega \cdot t)}, \quad (27)$$

где m – масса мелющего шара.

Величина этой силы описывается периодической функцией, параметром в которой является угловая скорость вращения. Давление, которое мелющий шар оказывает на частицу при столкновении, можно оценить по формуле:

$$P \sim \langle f(t) \rangle / a_{\text{п}}^2, \quad (28)$$

где $a_{\text{п}}$ – характерный размер частицы порошка, $\langle f(t) \rangle$ – усреднённое значение функции по времени.

Из формулы (28) видно, что величина давления напрямую определяется размером частицы размалываемого вещества. В случае если $a_{\text{п}}$ будет слишком велико, приложенного давления может не хватить для размалывания. В случае рассмотрения размола частиц неправильной (сильно отличной от сферической) формы будет происходить «обкалывание» поверхности в местах с сильными неровностями, в которых эффективная площадь соприкосновения мала, однако характерный размер частицы будет практически неизменным [159]. В этом случае для эффективного размола необходимо либо увеличивать угловую скорость вращения мельницы, либо уменьшать размер частиц исходного порошка. По этой причине средний размер исходной порошковой смеси является важнейшим параметром, влияющим на размер и дисперсию размеров частиц спекаемого порошка, что будет показано далее.

На первый взгляд из формулы (28) кажется, что при размоле характерный размер частиц $a_{\text{п}}$ будет уменьшаться, что приведёт к бесконечному росту давления (рисунок 18А и 18Б).

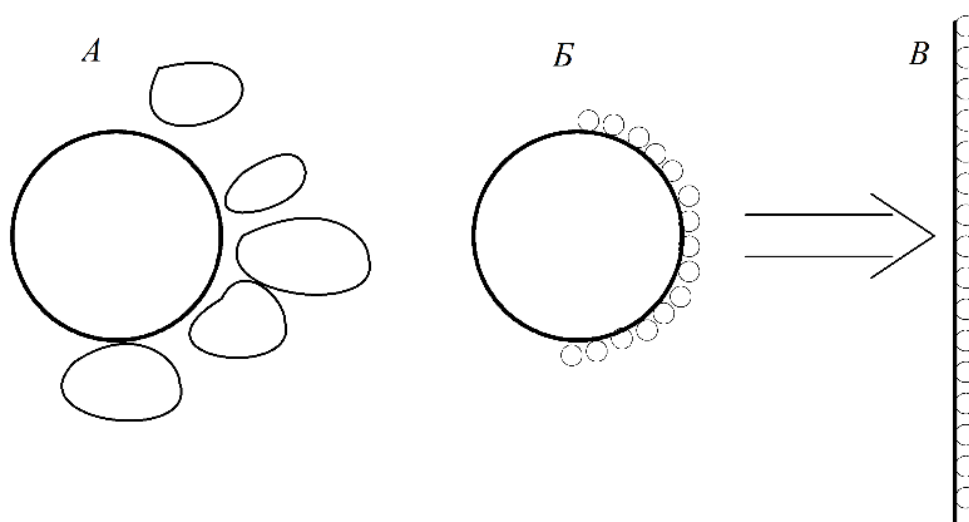


Рисунок 18. Схема столкновения шара с частицами порошка: А – в начальный момент размола, Б – по мере измельчения частиц, В – на завершающей стадии размола. В момент А кривизна поверхности мелющего шара и частиц порошка сопоставимы, в момент Б – кривизна поверхности шара меньше, чем для частиц порошка, в момент В кривизна поверхности шара значительно меньше кривизны поверхности частиц порошка. При рассмотрении взаимодействия шаров с порошком в момент В поверхность шара можно заменить на плоскость

Однако, по мере измельчения порошка число частиц, оказывающихся в зоне точечного удара мелющим шаром, будет увеличиваться, что приведёт к росту площади удара и, следовательно, уменьшению давления, и постепенному прекращению размола (рисунок 18). В предельном случае размер частиц порошка может стать настолько малым по отношению к размеру мелющих шаров, что радиус кривизны поверхности шара можно считать бесконечным, что эквивалентно столкновению порошка с плоской стенкой (рисунок 18В). В этом случае давление равномерно передаётся на скопление частиц, отдельная часть которого не способна привести к раскалыванию материала. По этой причине дальнейшего измельчения частиц порошка не происходит. Следовательно, для каждого набора условий размалывания можно указать диапазон размеров частиц порошка, для которого измельчение выполняется наиболее эффективно.

В таблице 8 приведены рассчитанные из модели средние значения давления мелющих шаров на частицы порошка в первые секунды размола.

Таблица 8. Рассчитанные из модели значения максимального давления мелющих шаров на частицы порошка в процессе размола

Скорость размола, об./мин	Среднее давление шарика на частицы порошка, ГПа	
	Мельница I	Мельница II
250	5,70	1,96
450	18,48	6,36
600	32,84	11,30

Из полученных данных видно, что мелющие шары оказывают на частицы порошка огромное давление. При этом в мельнице II, размер стакана которой меньше, чем в мельнице I (таблица 7), значения давления ниже. Это связано с тем, что мелющий шар приобретает меньшие скорости. Можно предположить, что при равной скорости вращения стакана в двух мельницах размол порошка будет различным. В процессе размола частицы порошка будут взаимодействовать не только с мелющими шарами, но и друг с другом, причём в случае рассмотрения бинарного порошка Ge+Si столкновения будут как вида Si-Si и Ge-Ge, так и разнородные Ge-Si. Именно последний вид столкновений является наиболее интересным с точки зрения формирования твёрдого раствора. Поскольку масса частиц порошка значительно меньше массы шаров, то и сила, с которой частицы порошка будут взаимодействовать между собой значительно меньше. Рассмотрим случай, когда частицы порошка достигли своего предельного размера (или близки к нему). В рассматриваемом экспериментальном случае характерный размер порошка по данным растровой электронной микроскопии составляет величину 350-500 нм. Пусть частица имеет сферическую форму. Плотность кремния $\rho_{Si} = 2,33 \text{ г/см}^3$, германия – $\rho_{Ge} = 5,323 \text{ г/см}^3$. Следовательно, масса одной частички порошка составляет величину $4 \cdot 10^{-14} \text{ г}$ и $8 \cdot 10^{-14} \text{ г}$ для кремния и германия соответственно, что в обоих случаях на 14-порядков меньше массы размалывающего шарика. С другой стороны размер частиц порошка на 5-порядков меньше, чем размер шара, следовательно, соотношение (28) будет на 4-порядка меньше при ударе (частица порошка-частица порошка), чем при ударе (шар-частица порошка). Иными словами, при скоростях размола 250 об./мин давление будет порядка 0,5 МПа для мельницы I и 0,2 МПа для мельницы II, что сопоставимо

с атмосферным давлением ($\sim 0,1$ МПа). Очевидно, что при приложении давления диффузия кремния и германия должна быть облегчена, что математически выражается в уменьшении энергии активации $Q_{Si,Ge}$ в выражении (37). К сожалению, в литературе не рассмотрен вопрос о влиянии давления на взаимную диффузию кремния и германия, однако в работе [165] показано, что увеличение давления на порядок приводит к увеличению коэффициента диффузии германия в диоксид кремния на 10%. Очевидно, что поведение зависимости взаимной диффузии германия и кремния должна носить эквивалентный характер. Поэтому малое относительно атмосферного давление, которое достигается при скоростях 250 об./мин не может приводить к существенному изменению в процессах диффузии. Здесь мы опускаем процессы одновременного взаимодействия трёх частиц: кремния, германия и шара. Хотя давление на частицы в этом случае может быть достаточно высоким для ускорения взаимной диффузии, вероятность такого соударения с нужным направлением действия силы мала. Для того, чтобы такие соударения внесли заметный вклад в процессы диффузии, необходимо существенно увеличивать время размола. Подобная процедура выполнялась в работе [161], но без рассуждения о возможных механизмах перемешивания атомов Ge и Si.

В описанных выше рассуждениях не приводился анализ разогрева порошка и мелющего стакана в целом, что является важным ввиду того, что температура является определяющим фактором в механизме тепловой диффузии. Для оценки разогрева порошковой смеси и стакана необходимо определить, за счёт каких процессов этот разогрев может быть осуществлён. Ранее было показано, что шары могут испытывать как столкновения с различными телами, так и подвергаться трению. Учёт в модели трения крайне сложен ввиду того, что коэффициент трения зависит от вида материала, от качества поверхности. По этой причине в модели рассматривается разогрев, возникающий от столкновений мелющих шаров и стенок стакана. Такое приближение может быть справедливо в эксперименте по размолу порошков в спиртовой среде, в которой коэффициент трения между стенками и шариками значительно снижается.

Согласно [159, 166] в процессе размола большая часть энергии идёт на упругую деформацию мелющей системы, а на размол приходится только $a_k \sim 3\text{-}5\%$ полной энергии E . Энергия размола E_p определяется выражением:

$$E_p(t) = a_k \cdot E(t). \quad (29)$$

В свою очередь полная энергия определяется выражением [159]:

$$E(t) = 8 \cdot \pi^3 \cdot N \cdot m \cdot (R_c^2 + r^2)^{\frac{1}{2}} \cdot R_c \frac{64 - 3 \left(\frac{r}{R_c}\right)^4}{64 - 16 \left(\frac{r}{R_c}\right)^2} \cdot \omega^3 \cdot t. \quad (30)$$

Из выражения (30) следует, что энергия кубически зависит от угловой скорости вращения стакана, следовательно, увеличение скорости вращения должно приводить к резкому разогреву. В качестве допущения считаем, что между шариком и стенкой стакана происходит абсолютно упругое столкновение. Чтобы оценить количество энергии, которое шарик передаёт стенке на нагрев, необходимо решить задачу об упругом столкновении двух тел, и рассмотреть предельный случай, в котором масса одного из объектов значительно больше другого. Масса шарика составляет $m = 5$ г, тогда как масса стакана может достигать 1 кг и более, что позволяет использовать это приближение. Согласно [167] доля энергии, передаваемая шариком стенке, определяется выражением:

$$\eta = 4 \frac{m}{M}, \quad (31)$$

где M – масса стакана.

Таким образом, доля энергии, идущая на разогрев, сопоставима с энергией размола и составляет около 4% от полной энергии. Тогда количество теплоты, выделяемое за один акт столкновения с N -шарами:

$$Q = E(t) \cdot \eta. \quad (32)$$

С другой стороны, количество теплоты можно выразить из формулы:

$$Q = M \cdot C \cdot \Delta T. \quad (33)$$

где C – удельная теплоёмкость материала стакана (диоксида циркония) = 5000 Дж/кг·°С. Из формулы (33) можно выразить разогрев ΔT .

На рисунке 19 показаны рассчитанные временные зависимости разогрева стаканов при различных скоростях размола. Кривые построены в двойном логарифмическом масштабе.

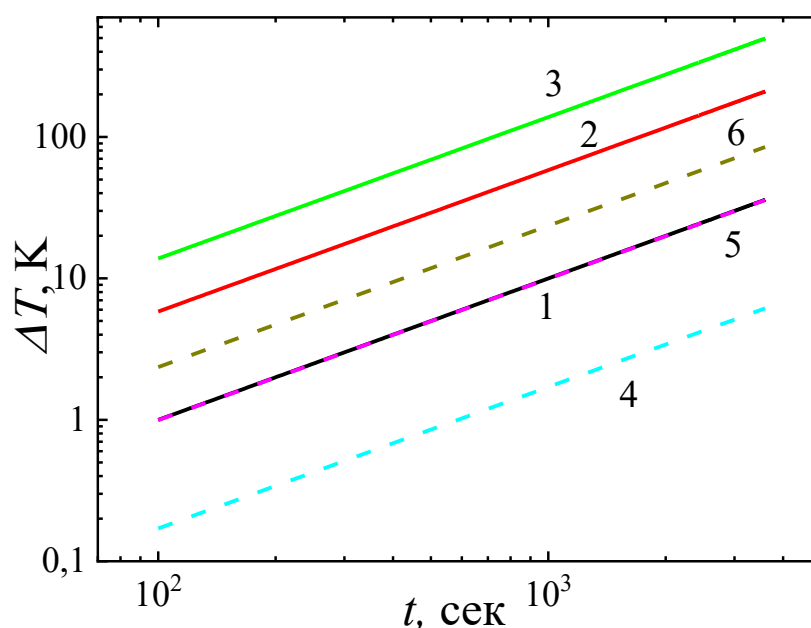


Рисунок 19. Модельные временные зависимости разогрева стакана для разных скоростей размола. Кривые, относящиеся к мельнице I построены сплошной линией, к мельнице II — пунктирной. Кривые, относящиеся к мельнице I: 1 — 250 об./мин, 2 — 450 об./мин, 3 — 600 об./мин; относящиеся к мельнице II: 4 — 250 об./мин, 5 — 450 об./мин, 6 — 600 об./мин

В построенном двойном логарифмическом масштабе зависимости носят линейный характер. На первый взгляд может показаться, что с течением времени разогрев стакана ничем не ограничен. Модель описывает разогрев стакана без учёта отведения тепла за счёт теплового контакта с атмосферой или посредством теплового излучения, поэтому временная зависимость температуры стакана монотонно возрастает. Такое допущение справедливо для небольших температур разогрева. Из модельных кривых видно, что при скорости 600 об./мин мельница II за один час нагревается почти до 100 °С, что хорошо согласуется с экспериментом. Значения температуры, полученные для мельницы I, также неплохо согласуются с экспериментальными наблюдениями. Стоит отметить, что полученные в ходе моделирования значения могут отличаться от экспериментальных данных, особенно в области высоких угловых скоростей ввиду того, что модель не

учитывает разогрев за счёт трения. Например, хорошо известно, что при размол без спирта разогрев стакана происходит значительно сильнее.

При проведении длительных (более 1 часа) экспериментов по размолу весь процесс не осуществляют без перерыва. После одного часа размала мельница останавливалась на (15-20) мин для остывания. Полученные из модельных данных значения разогрева стакана за один час объясняют отсутствие взаимной диффузии германия и кремния. Отметим, что в момент удара частиц локальный разогрев может существенно превышать рассчитанные значения. Однако такой «всплеск» температуры носит локальный флуктуационный характер. Тепловая диффузия – инертный равновесный процесс, требующий довольно длительного времени. Столкновение частиц между собой слишком короткий по времени процесс, чтобы обеспечить эффективное проникновение атомов германия в кремний или атомов кремния в германий. Всё вышесказанное объясняет отсутствие механосинтеза в рассмотренных экспериментальных случаях размала.

Можно заключить, что для проведения механосинтеза необходимо выполнение нескольких условий:

- Порошок должен быть предварительно размолот до такой степени, чтобы последующий помол в шаровой мельнице был способен механически размолоть даже самые крупные частицы порошка.
- Необходимо разогреть стакан до высокой температуры. Размол необходимо осуществлять без участия дополнительных жидкостей, например, спирта.
- Использовать максимально возможную скорость размала.

С учётом оценок разогрева стакана и величины давлений описанная в работе [159] модель позволяет получить временную характеристику формирования среднего размера частиц порошка при заданных параметрах размала. Средний размер частиц $a_{\text{п}}$ в порошке определяется выражением:

$$a_{\text{п}}(t) = \frac{D_0 \cdot m_{\text{п}}}{K \cdot a_0 + m_{\text{п}}}, \quad (34)$$

где a_0 – начальный средний размер частиц порошка, $m_{\text{п}}$ – масса порошка, A , B , C – константы материала, K – константа размала, определяемая выражением:

$$K = \frac{E_p}{A + B \cdot [\ln(a_0/2b)] \cdot \varepsilon}, \quad (35)$$

где ε – микродеформация. Величина микродеформации меняется от 0 (при $t = 0$) до своего максимального значения $\varepsilon_{\text{макс}}$, при достижении которого материал разрушается, b – размерная константа.

Параметры, входящие в выражения (34) и (35), уникальны для каждого материала. В литературе нет данных об этих коэффициентах для кремния, германия и твёрдого раствора германий-кремний различного состава. Для эмпирического подбора этих коэффициентов был предложен следующий способ – сопоставить модельную кривую с известными экспериментальными данными. В основу такого подхода был заложен факт того, что в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 (мельница I) при загрузке 30 г исходной порошковой смеси из кремния и германия со средним размером зерна в 10 мкм в течение 6-часов размол среднее значение размера порошка составляет величину 1 мкм, при этом дальнейший размол порошковой смеси не приводит к значительному уменьшению среднего размера зерна (см. режим размол А). Подбор коэффициентов был реализован путём перебора. Полученные значения коэффициентов: $A = 0,21 \text{ Дж} \cdot \text{м/кг}$; $B = 0,02 \text{ Дж} \cdot \text{м/кг}$; $b = 0,0275 \cdot 10^{-9} \text{ м}$;

Полученные в ходе подбора коэффициенты были подставлены в формулы (34)-(35). Были получены временные зависимости получения (формирования, образования) среднего размера порошка при размоле в других условиях. Параметры порошков приведены в таблице 6. Кривые показаны на рисунках 20.

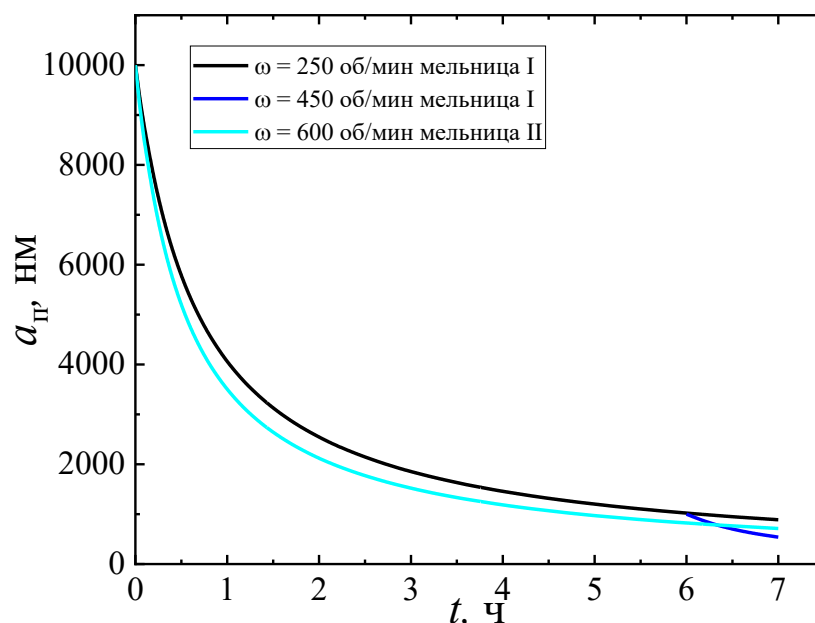


Рисунок 20. Модельные временные зависимости среднего размера частиц порошка. Коэффициенты определены путём подбора по первой кривой

Модельные кривые имеют хорошее согласие с экспериментальными данными. Однако модель не учитывает дисперсию размеров частиц порошка. Из РЭМ-изображений видно, что в порошках присутствуют крупные частицы (вплоть до 1 мм). Их наличие связывается с наличием крупных частиц в исходной порошковой смеси, полученной после предварительного размола большим стальным шаром. В соответствии с рассуждениями, приведёнными выше, ударное давление, оказываемое на крупные частицы, недостаточно для их разрушения, поэтому они могут сохраняться в порошковой смеси в течение всего процесса размола.

3.2. Получение твёрдого раствора германий-кремний на установке электроимпульсного плазменного спекания

3.2.1. Общее описание карт спекания порошков Ge-Si

В предыдущем разделе были рассмотрены основные принципы подготовки порошков Ge-Si для спекания. В настоящем разделе рассмотрим процесс синтеза из сформированных порошков Ge-Si термоэлектрических твёрдых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на установке электроимпульсного плазменного спекания.

По окончании размолы порошки переносились в инертную среду (аргоновый бокс), где высушивались от спирта и пересыпались в очищенные контейнеры. До момента спекания порошки хранились в инертной среде без изъятия, срок хранения не превышал 1 месяца. В процессе спекания образцы выгружались из аргонового бокса, засыпались в графитовую пресс-форму и размещались в установке DR SINTER model SPS-625. Установка продувалась потоком высокочистого аргона и откачивалась до форвакуума. Таким образом, процесс спекания протекал в инертной среде при пониженном давлении. В ходе спекания на порошок оказывается одновременное воздействие высокой температуры (температура задаётся импульсами тока, протекающего, преимущественно, через графитовую пресс-форму) и давления. В результате физических и химических процессов, протекающих при спекании порошка, на его основе формируется плотный твёрдый раствор $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (плотность материала близка к плотности монокристалла).

В основу анализа физических процессов, протекающих при спекании, положены так называемые «кривые спекания». Кривые спекания – это семейство зависимостей от времени физических величин, характеризующих спекание. Указанные физические величины задаются и/или измеряются *in-situ*. В число таких величин, контролируемых в установке DR SINTER, входят:

- Температура спекания $T_{\text{п}}$ или $T_{\text{сп}}$. Контролируемым параметром является температура $T_{\text{п}}$, которая измеряется пирометром на внешней стенке пресс-формы с порошком в процессе спекания. Температура порошка в пресс-форме $T_{\text{сп}}$ не задаётся и не контролируется при спекании, но может быть пересчитана по эмпирической формуле [132]:

$$T_{\text{сп}}[K] = 1,215 \cdot T_{\text{п}}[K] - 73. \quad (36)$$

Далее под температурой спекания будем понимать именно величину $T_{\text{сп}}$ – пересчитанное значение. Такой подход, с одной стороны, вносит определённую ошибку ввиду того, что формула пересчёта (36) получена эмпирически и, вообще говоря, зависит от многих технологических факторов проведения эксперимента. С

другой – позволяет качественно связывать особенности спекания с характерными температурами фазовых переходов, например, плавления германия.

- **Давление пресса P** (задаётся программой спекания, измеряется автоматически). В эксперименте по спеканию Ge-Si задавалось наибольшее возможное давление пресса (для имеющейся в нашем распоряжении оснастки), которое составляло 70 МПа. По этой причине данное значение давления считаем в дальнейшем взятым по умолчанию, и на временных зависимостях оно не приводится.
- **Усадка порошка L** – изменение толщины материала под воздействием усилия сжатия и разогрева пресс-формы. Поскольку латеральные размеры пресс-формы, в которую помещён порошок, не изменяются (за исключением учтённого теплового расширения), параметр усадки отражает изменение объёма материала. Кроме того, поскольку масса материала не изменяется в замкнутой пресс-форме, усадка порошка позволяет также рассчитывать по известной формуле изменение плотности. Отметим, что в твёрдых растворах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ плотность зависит от состава, причём эта зависимость является нелинейной. В силу неоднородности состава (что будет показано ниже) точный расчёт отношения плотности твёрдого раствора к плотности однородного монокристалла невозможен.
- **Скорость усадки S** – первая производная от усадки по времени.
- **Давление остаточных газов** в камере спекания. Усадка материала сопровождается «выдавливанием» воздуха из пор, что приводит к некоторому увеличению остаточного давления в камере установки. Таким образом, давление в камере спекания является дополнительным параметром, позволяющим анализировать процесс усадки.

Запись кривых спекания выполняется автоматически непосредственно при проведении соответствующего технологического эксперимента. Кривые спекания содержат в себе информацию о физических процессах, протекающих при формировании материала в процессе синтеза. Понимание причин возникновения этих процессов позволяет управлять свойствами материала, в частности отвечающими за термоэлектрическую эффективность.

Характерные кривые спекания для порошка Ge-Si, размолотого в режимах А и Б, показаны на рисунке 21.

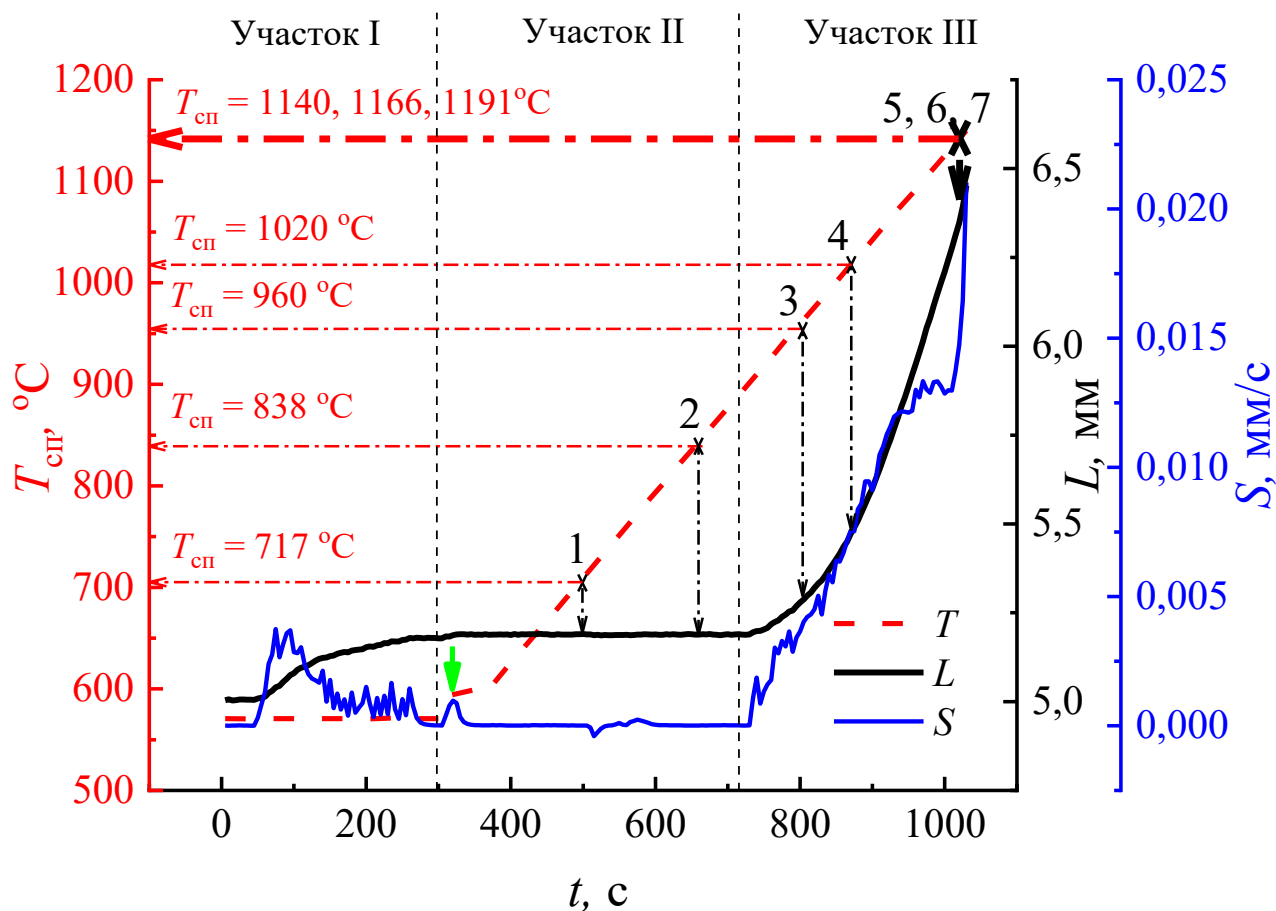


Рисунок 21. Характерная карта спекания для порошков, размолотых в режимах А и Б состава $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$: зависимость от времени спекания температуры $T_{\text{сп}}$ (штриховая линия), усадки (чёрная кривая) и скорости усадки (синяя кривая)

Подчеркнём, что перечисленные выше значения записываются непосредственно в процессе спекания, следовательно, каждому моменту времени можно поставить в соответствие свой набор значений температуры, усадки, скорости усадки и др. Это значит, что зависимости, представленные на рисунке 21, могут быть пересчитаны в другие параметрические кривые. В частности, интерес представляют зависимости усадки от температуры.

При анализе карт спекания, подобных показанной на рисунке 21, зависимости $L(t)$ и $S(t)$ по виду изменений условно можно разделить на 3 температурных интервала: **участок I** – от комнатной температуры до 690 $^{\circ}\text{C}$, **участок II** – до $\sim 960^{\circ}\text{C}$, **участок III** – до окончания процесса.

Рассмотрим участки по-отдельности. При низких температурах (участок I) на зависимости $L(t)$ наблюдается участок незначительного изменения величины L , свидетельствующий о слабой усадке порошка. Температура 570 °C соответствует минимальному значению, которое может быть измерено пирометром. До момента установления указанного значения температура спекания, а, следовательно, и скорость не определены. Судя по времени спекания, скорость S значительно превышает установленное значение. В точке, соответствующей окончанию участка I на кривой спекания, имеет место максимум на зависимости скорости усадки $S(t)$. Данный пик наблюдается на всех кривых спекания. Указанный максимум является артефактом установки и связывается с резким уменьшением скорости разогрева и, соответственно, скорости усадки при достижении температуры равной 570 °C [132]. На рисунке 21 это момент времени, для которого на графике $T_{\text{сп}}(t)$ регистрируется плечо, а на зависимости $S(t)$ – локальный максимум (отмечен зелёной стрелкой на графике).

Участок II на кривых спекания (рисунок 21) характеризуется сравнительно медленной усадкой. В ряде случаев процесс усадки порошка компенсируется тепловым расширением пресс-формы [132], в результате измеряемая величина L в течение некоторого промежутка времени практически не меняется. При температуре $T_{\text{сп}} = 960$ °C 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 будут рассмотрены ниже.

Участок III на кривых спекания 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 методом электроимпульсного плазменного спекания [132]. Как правило, третий участок представляет собой область, в которой происходит максимальное уплотнение материала, при этом зависимость $L(t)$ выходит на насыщение и при

дальнейшем повышении температуры не изменяется вплоть до точки плавления материала.

В результате процесса спекания происходит формирование твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Сами кривые спекания не несут в себе информацию о том, на какой стадии спекания происходит формирование твёрдого раствора. Анализ этого процесса будет приведён в следующем разделе.

3.2.2. Описание стадий синтеза твёрдого раствора в процессе спекания

Важно подчеркнуть, что кривая усадки, представленная на рисунке 21, характерна для большинства выполненных в работе процессов спекания порошков Ge-Si. При этом в мировой литературе ход кривых усадки, как и процессы компактирования порошков Ge-Si в целом, описан крайне слабо. Малое количество информации по данному вопросу связано с тем, что в большинстве работ используется порошок, представляющий собой уже синтезированный твёрдый раствор германий-кремний заданного состава. Следовательно, анализ физических процессов, протекающих при спекании, и их связь с кривой усадки является важной научной задачей.

С этой целью была подготовлена серия образцов, в которой варьировалась максимальная температура спекания ($T_{\text{макс}}$). По существу, в указанной серии структур спекание порошка Ge-Si останавливалось на разных стадиях усадки (в разных точках кривой спекания, соответствующие точки остановки спекания показаны на рисунке 21).

Помимо максимальной температуры спекания варьировалась также скорость спекания. Целью варьирования скорости спекания являлось проведение анализа взаимной диффузии Ge и Si, зависящей в первую очередь от времени. Параметры образцов приведены в таблице 9. Все образцы получены из порошка А. Давление пресса составило 70 МПа, скорость спекания – 50 °С/мин.

Для исследования стадий синтеза термоэлектрического твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, для каждой температурной точки из серии (для каждого образца) были выполнены измерения спектров рентгеновской дифракции образцов. Как показали

исследования, описанные в разделе 3.1, при всех условиях размола порошки для синтеза представляют собой смесь нерастворённых частиц Ge и Si. Спектр рентгеновской дифракции исходного порошка, полученного в режиме А, приведён совместно со спектрами спечённых образцов для сопоставления пиков и визуальной идентификации пиков.

Таблица 9. Список образцов серии с варьированием максимальной температуры усадки

№	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$
S1	717
S2	838
S3	960
S4	1020
S5	1140
S6	1166
S7	1191

На образцах S1-S3, сформированных при температуре менее 960 °C, вид спектров подобен спектру исходного порошка: на них присутствуют пики, соответствующие дифракции Ge и Si (рисунок 22, графики (б)-(г)). Пиков, соответствующих твёрдому раствору $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, не наблюдается. Из этого можно заключить, что при температуре 960 °C за время проведения процесса спекания не происходит заметной объёмной диффузии Ge и Si. В то же время образцы S1-S3 представляют собой цельные, сравнительно прочные материалы, что свидетельствует о «сцеплении» между собой частиц порошка, следовательно, о действии других механизмов диффузии, обеспечивающих соединение частиц между собой. Согласно [168] в подобных системах припекание частиц возможно по механизму поверхностной гетеродиффузии – атомы одного материала «покрывают» поверхности зёрен другого.

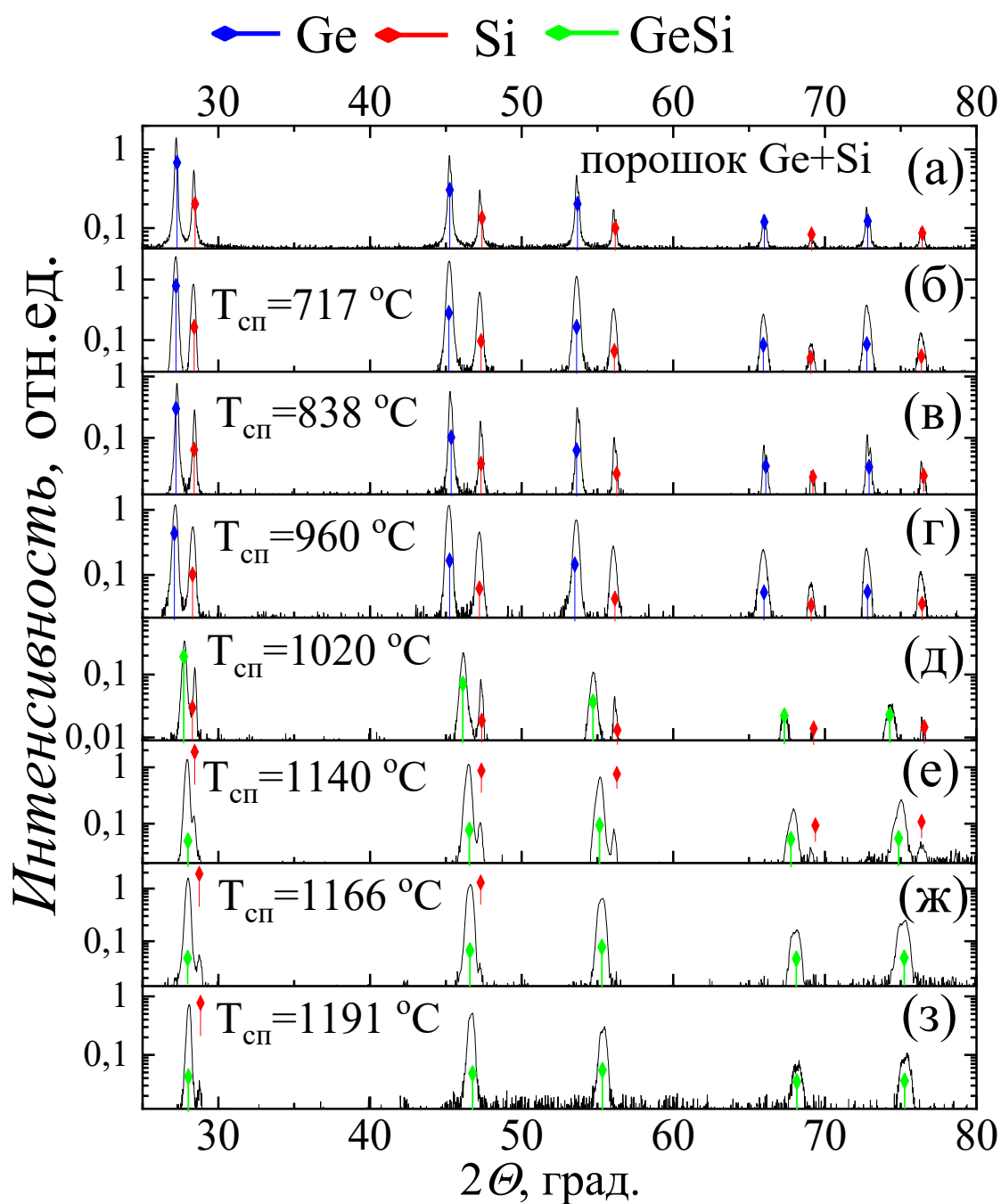
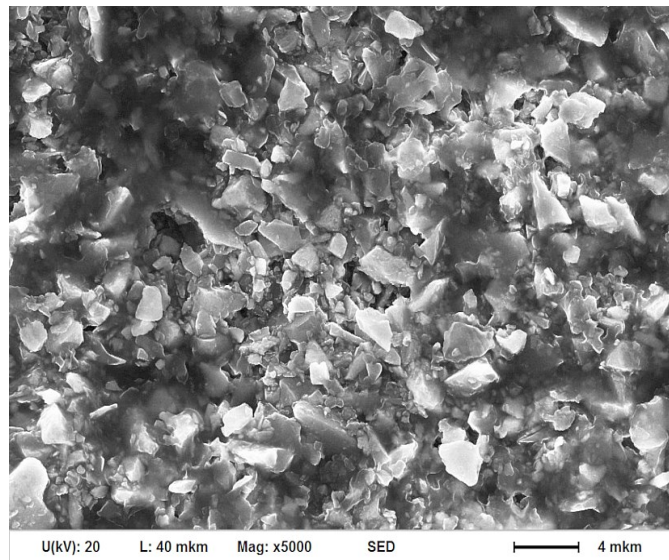
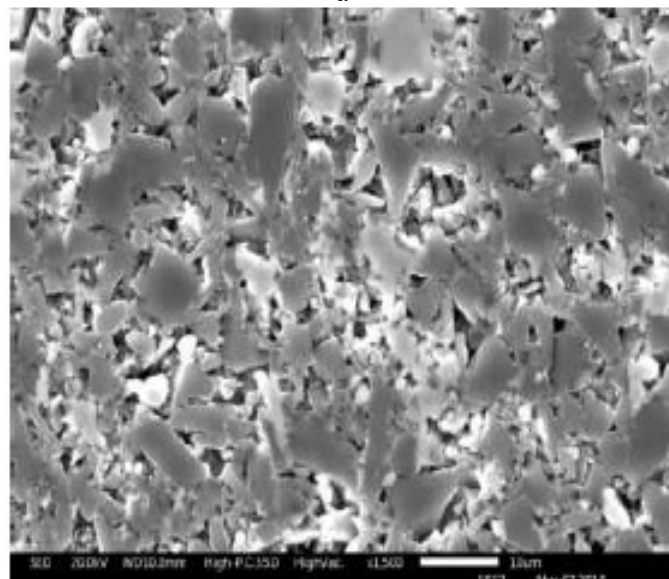


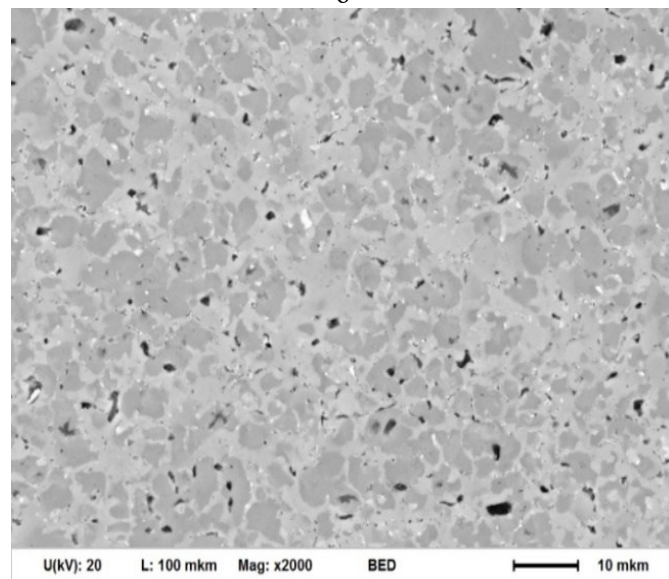
Рисунок 22. Спектры рентгеновской дифракции структур Ge-Si, сформированных при различных значениях максимальной температуры спекания (а – исходный порошок после размола перед спеканием, б-з – образцы № S1-S7)



а



б



в

Рисунок 23. РЭМ-изображения поверхности образцов: а – S2, б – S6, в – S7

Дальнейшее увеличение температуры спекания (образцы S4-S7) приводит к появлению на спектрах рентгеновской дифракции пиков твёрдого раствора германий-кремний. При этом у образца S4, сформированного при $T_{\text{макс}} = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдаются пики от кремния. По мере повышения температуры спекания интенсивность этих пиков уменьшается, что свидетельствует о растворении частиц Si и формировании твёрдого раствора. Для образца S7, синтезированного при самой высокой температуре, в спектре дифракции пики кремния отсутствуют. Начиная с образца S4, при появлении пиков твёрдого раствора со спектров полностью пропадают пики германия. Отметим, что точка спекания образца S4 является первой в серии температурой, превышающей температуру плавления германия $T = 938,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [169]. Поскольку в исходной порошковой смеси кремния в процентном соотношении много больше, чем германия, можно предположить, что в окружении каждой частицы Ge присутствует частица кремния. Следовательно, в процессе спекания кремний диффундирует в германий сначала в твёрдой фазе, а в случае расплавления германия диффузия начинается ускорено и в жидкую фазу. Предполагается, что на данной стадии синтеза спекание происходит по механизму взаимной объёмной диффузии [168]. Следовательно, в процессе разогрева в порошке протекают два конкурирующих процесса: диффузия кремния в Ge (что повышает температуру плавления последнего) и расплавление Ge и растворение в расплаве части кремния в процессе повышения температуры. Какой из процессов является доминирующим, напрямую определяется как температурой нагрева, так и временем, которое задаётся скоростью разогрева.

Полученный результат также наглядно демонстрируется на электронно-микроскопических изображениях исследуемых образцов (рисунки 23а-в). Видно, что образец S2, сформированный при пониженной температуре (рисунок 23а), представляет собой связанные между собой частицы Ge и Si, которые, в основном, имеют форму многоугольников.

Электронно-микроскопическое изображения образца S6 (рисунок 23б), показывает удовлетворительное перемешивание между Ge и Si, при этом сохраняется зёрнистая структура материала, задаваемая размером частиц исходного

порошка. Изображение поверхности образца S7 показано на рисунке 23в. 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.

3.2.3. Моделирование взаимной диффузии кремния и германия

На основании исследования карт спекания была выявлена роль объёмной диффузии в формировании твёрдого раствора германий-кремний в процессе синтеза. Для подтверждения этого предположения процесс диффузии был рассмотрен подробнее.

В частности, была разработана численная модель, описывающая процесс взаимной объёмной диффузии Ge и Si с учётом технологической специфики спекания.

Моделирование проводилось на основе метода молекулярной динамики [170-173]. Указанный метод в использованной нами модификации заключался в рассмотрении временной эволюции системы приведённых в контакт частиц германия и кремния. Модельная конфигурация атомов кремния и германия в виде двух полубесконечных объемов, приведенных в плотный контакт вдоль плоскости X-Y, показана на рисунке 24. Эти объемные среды представлены блоками кремния и германия (по 55838 атомов каждый) и объединены в модельный бокс с размерами $7(X) \times 7(Y) \times 32(Z)$ нм³.

Для представления кремния и германия в расчёте использовались решётки алмазного типа с параметром 5,43 Å для кремния и 5,65 Å для германия. Обе контактирующие поверхности кремния и германия были ориентированы в направлениях X(100), Y(010), Z(001).

В процессе синтеза твёрдого раствора германий-кремний методом спекания порошков важнейшими параметрами, влияющими на свойства спечённых материалов, являются температура и давление. В использованной нами модели предполагалось, что начальные тепловые скорости атомов следуют гауссову распределению, и в начальной точке материалы находились при комнатной

температуре ($T = 300$ К). Кроме того, при моделировании учитывалось, что контактирующие поверхности испытывают сжатие (в направлении, перпендикулярном границе контакта) с внешним давлением $P = 70$ МПа, приводящее к деформации системы и возникновению дефектов (вакансий и междоузельных атомов) в межфазной области, что влияет на диффузионные процессы. Таким образом, заданные для расчёта условия температуры и давления были близки к тем, которые используются в процессе прессования порошков.

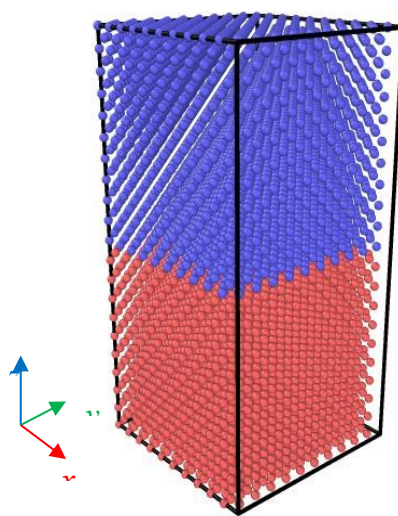


Рисунок 24. Иллюстрация конфигурации атомов кремния (красные шары) и германия (синие шары)

Отметим, что моделирование на основе метода молекулярной динамики с учетом приведённых выше условий даёт информацию о перемешивании частиц, которая может быть недоступна при использовании других методов моделирования.

В системе, представленной на рисунке 24, в результате тепловых процессов происходит постепенное перемешивание атомов двух сортов. Численное моделирование взаимного смещения атомов германия и кремния проводилось в два этапа:

Этап 1. Быстрый нагрев исследуемого материала от комнатной до заданной температуры при внешнем давлении $P = 70$ МПа.

Этап 2. Воздействие на материал при фиксированной температуре и давлении в течение выбранного периода времени.

На втором этапе система эволюционирует при заданных давлении и температуре. Для расчетов был принят термостат Ноуза-Гувера [174].

На рисунке 25 представлены «мгновенные кадры» положений атомов в поперечном сечении спеченных образцов германий-кремний при времени выдержки $t = 200$ пс при температурах $T_{\text{сп}} = 900$ К (а), $T_{\text{сп}} = 1100$ К (б) и $T_{\text{сп}} = 1300$ К (в). Диффузия атомов происходит на обоих концах контактирующих интерфейсов кремния и германия. Очевидно, несоответствие решеток кремния и германия вызывает перегруппировку атомов на границе раздела. Из рисунков 25а-в хорошо видно, что глубина проникновения атомов кремния в германий больше, чем германия в кремний, что объясняется большей подвижностью и меньшим атомным радиусом атомов кремния по отношению к атомам германия. Отметим, что с повышением температуры толщина взаимодиффузионного слоя увеличивается от $5 \text{ \AA}$ до $10 \text{ \AA}$.

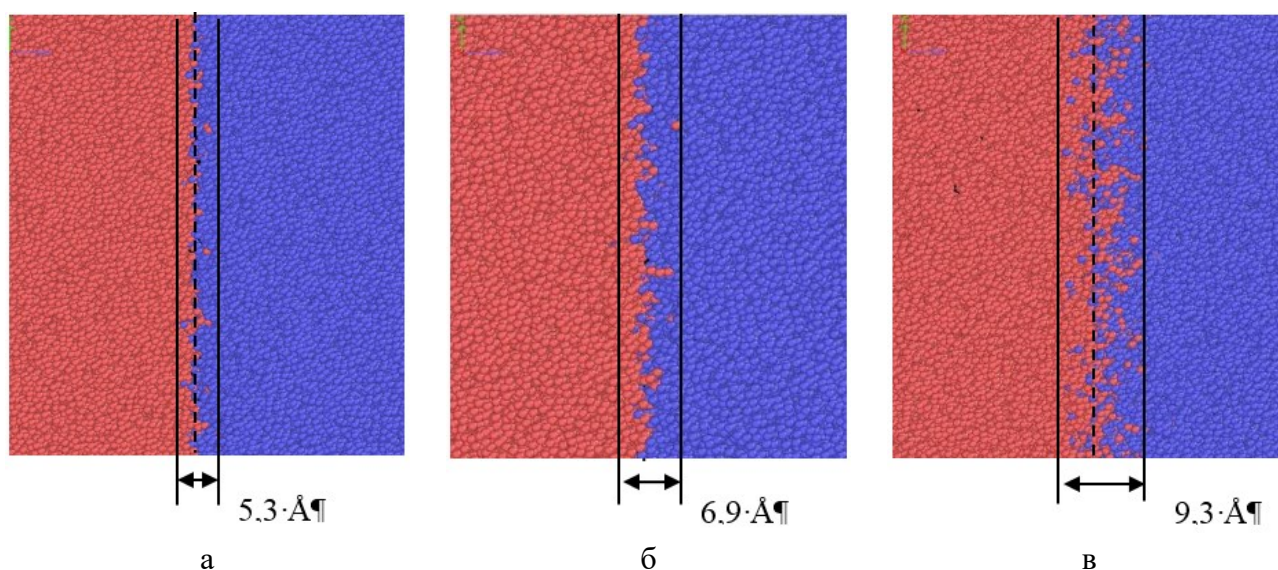


Рисунок 25. Положение атомов кремния (красные шарики) и германия (синие шарики) при времени экспозиции 200 пс при температуре: а – 900 К, б – 1100 К, в – 1300 К

Зависимости профилей распределения элементов от времени отжига, полученные на втором этапе, позволяют рассчитать коэффициенты диффузии германия в кремний и кремния в германий (за счёт экстраполяции в $t = \infty$) [А7]. Численные результаты расчётов приведены в таблице 10.

Таблица 10. Рассчитанные из модели [A7] коэффициенты взаимной диффузии кремния и германия

$T_{\text{сн}}, \text{K}$	$D_{\text{Si}} \cdot 10^{-10}, \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	$D_{\text{Ge}} \cdot 10^{-10}, \text{см}^2 \text{с}^{-1}$
900	0,60	0,29
1000	0,73	0,48
1100	1,01	0,68
1200	1,36	0,89
1300	1,57	1,10

Данные из таблицы 10 графически показаны на рисунке 26.

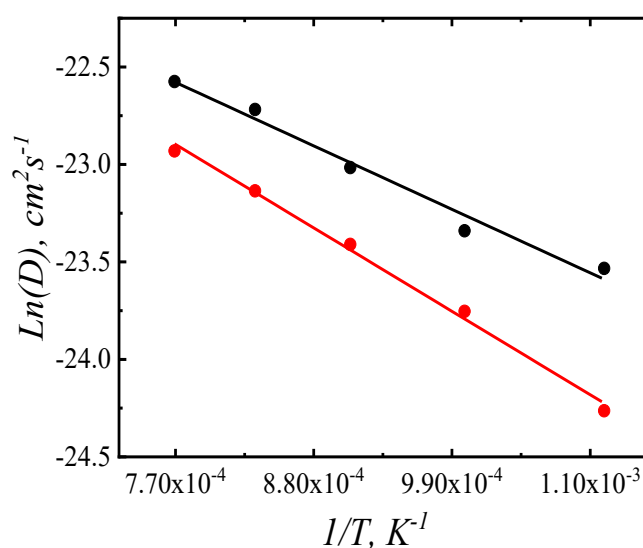


Рисунок 26. Модельная температурная зависимость коэффициента диффузии кремния (красные точки) и германия (чёрные точки)

Применяя уравнение Аррениуса (37) [175] к расчетным численным данным, можно получить температурные зависимости коэффициентов диффузии D_{Si} и D_{Ge} и вычислить энергию активации:

$$D_{\text{Si,Ge}} = D_0^{\text{Si,Ge}} e^{-\frac{Q_{\text{Si,Ge}}}{kT}}, \quad (37)$$

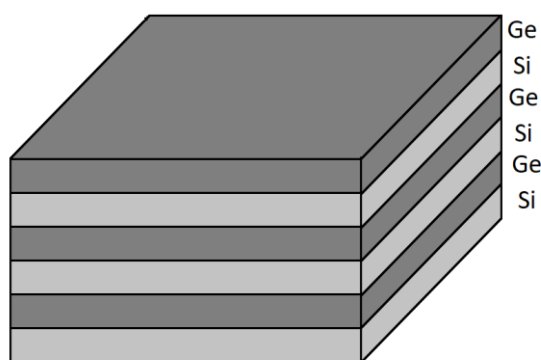
где $Q_{\text{Si,Ge}}$ — энергия активации кремния и германия соответственно, $D_0^{\text{Si,Ge}}$ — предэкспоненциальный множитель для кремния и германия соответственно. Как видно из численного моделирования, коэффициент диффузии германия в кремний почти вдвое меньше, чем у кремния в германии. Значения энергии активации составили: $Q_{\text{Si}} = 0,25$ эВ и $Q_{\text{Ge}} = 0,33$ эВ. Полученные значения

несколько ниже известных литературных данных для объёмного кремния [176], что связывается с действием давления, а также с ограниченностью объёма Si и Ge.

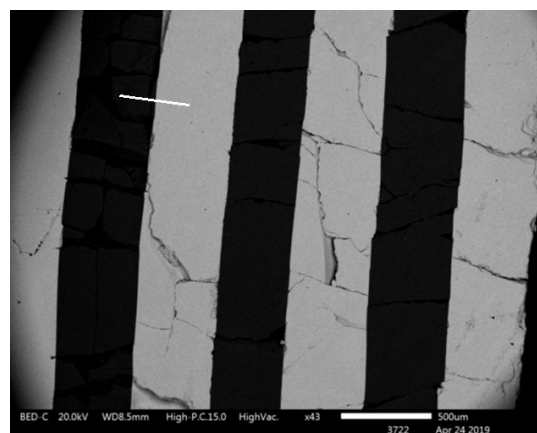
Важно отметить, что рассчитанные значения коэффициентов диффузии справедливы в том случае, когда процесс диффузии осуществлён между двумя твёрдофазными состояниями. Поскольку температура плавления германия значительно ниже, чем у кремния, в эксперименте будет реализован случай, когда, как минимум, часть германия будет находиться в жидком состоянии, при этом кремний будет полностью твёрдофазным. В этом случае перемешивание материалов определяется термодинамическими условиями: возможна как кристаллизация германия в составе твёрдого раствора, так и расплавление части кремния в твёрдом растворе с высоким содержанием германия.

3.2.4. Сопоставление модельных и экспериментальных результатов

С целью экспериментальной оценки достоверности полученных данных по параметрам взаимной диффузии Ge и Si были выполнены контрольные эксперименты по спеканию пластин германия и кремния. Рассмотрим ряд чередующихся тонких пластин германия и кремния, приведенных в плотный контакт друг с другом (рисунок 27).



а



б

Рисунок 27. а – Схематическое изображение системы пластин германий-кремний, подвергнутых спеканию в системе электроимпульсного плазменного спекания; б – СЭМ-изображение среза спекенных пластин германий-кремний после полировки и промывки. Белая линия показывает направление, вдоль которого были измерены профили химического состава германий и кремния

Размер пластин в направлениях X и Y (1 см) значительно превышает размер в направлении Z (~ 400 мкм). По данным атомно-силовой микроскопии шероховатость поверхности пластин германия и кремния не превышала 0,5 нм. Эти пластины были помещены в графитовую литейную форму внутри установки искрового плазменного спекания и подвергнуты нагреву при постоянном давлении 70 МПа.

В исследуемых пластинах реализованы три режима спекания:

Режим 1. Образец нагревали до температуры $T_{\text{сп}} = 600$ °C со скоростью 300 °C/мин, затем от 600 °C до 887 °C со скоростью 50 °C/мин. Как только была достигнута верхняя точка температуры, образец быстро охлаждали и вынимали из камеры;

Режим 2. Образец нагревали до $T_{\text{сп}} = 887$ °C при тех же условиях, что и в режиме 1, но с последующей температурной выдержкой при этой температуре в течение 15 минут;

Режим 3. Образец нагревали до $T_{\text{сп}} = 887$ °C при тех же условиях, что и в режиме 1, но с последующей температурной выдержкой при этой температуре в течение 30 минут;

После извлечения из формы пластины разрезались. Этот шлиф подвергался химико-механической полировке и промывке в толуоле и ацетоне высокой чистоты. После промывки область интерфейса германий-кремний исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-IT300LV. Измерения проводились в режиме высокого вакуума, изображение среза образца 1 показано на рисунке 27. Профили состава поперек границы раздела измерялись вдоль линии, перпендикулярной границе раздела германий-кремний, с шагом 10 нм (линия на рисунке 27) методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Полученные профили атомов германия в пластине кремния и атомов кремния в пластине германия показаны на рисунках 28а и 28б соответственно.

На расстоянии более ~ 5 мкм от границы раздела содержание как германия, так и кремния составляет 100% со стороны германия и кремния соответственно. При пересечении границы раздела можно наблюдать некоторое постепенное уменьшение концентраций германия или кремния. Полуширина профиля кремния

в германии зависит от времени отжига и может быть оценена как 3 мкм для образца, синтезированного в режиме 1, 4 мкм – режиме 2 и 5 мкм – режиме 3.

Концентрация германия в кремнии на полуширине профиля не зависит от условий спекания и может быть оценена как ~ 2 мкм для всех образцов. Вероятно, реальная ширина профиля германия ниже пространственного разрешения используемого метода энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Разрешение метода определяется распространением электронного пучка внутри материала и может быть оценено как ~ 2 мкм.

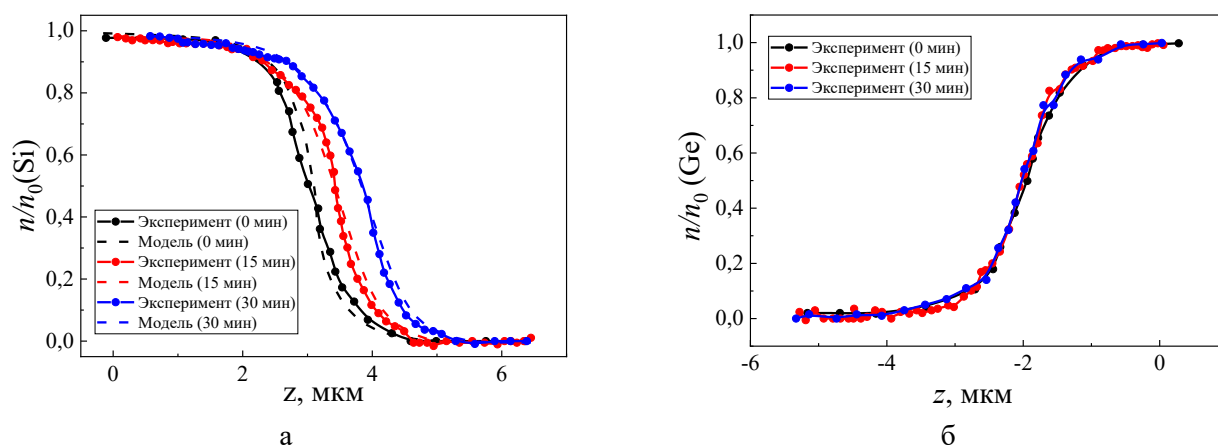


Рисунок 28. Экспериментально полученные профили распределения: а – кремния в германии, б – германия в кремнии. Чёрная линия – образец, синтезированный в режиме 1, красная линия – режиме 2, синяя линия – режиме 3, теоретически рассчитанные профили распределения на основе коэффициентов диффузии, полученные в ходе моделирования

Таким образом, можно видеть относительно сильное диффузионное проникновение кремния в германий. Отметим также, что значительная диффузия кремния в германий хорошо согласуется с расчетами молекулярной динамики. На графиках дополнительно показаны теоретические рассчитанные профили распределения на основе коэффициентов диффузии, полученные в ходе моделирования. Из графиков видно, что модельные данные хорошо согласуются с экспериментом. В таблице 11 приведены модельные и экспериментально полученные значения глубины проникновения атомов кремния в германий. По описанным выше причинам оценить реальное значение глубины диффузии германия в кремний не представляется возможным.

Показано, что глубина диффузии существенно зависит от времени спекания, при этом атомы кремния глубже проникают в объемный германий, чем атомы германия в кремний. Результаты численного моделирования хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными, что свидетельствует о достоверности полученных из модели коэффициентов диффузии.

Важно отметить, что использованная модель вместе с контрольным экспериментом описывают идеализированную систему в том смысле, что площадь поверхности пластин была большой и обладала малой шероховатостью, что обеспечивало хороший диффузионный контакт между двумя разнородными материалами.

Таблица 11. Сравнение теоретических и экспериментальных данных по толщине диффузионного слоя кремния и германия при разном времени высокотемпературной выдержки

<i>t</i> , мин	<i>I</i> _{диф} , мкм		
	Модель		Эксперимент
	<i>Si</i>	<i>Ge</i>	<i>Si</i>
0	0,352	0,078	0,4
15	4,320	0,957	4,5
30	6,100	1,351	5,9

Таким образом, полученные зависимости не могут быть напрямую перенесены на реальный эксперимент по спеканию порошков кремния и германия, так как площадь контакта между дисперсионными частицами порошков будет иной. Более того, эта площадь будет определяться размером частиц, а, следовательно, степенью размолла исходной порошковой смеси. Тем не менее, модель позволяет выполнить порядковые оценки глубины взаимной диффузии Ge и Si. В случае присутствия в порошковой смеси частиц Si с размером, значительно превышающим оценочные значения глубины взаимной диффузии, проникновение германия на всю глубину таких частиц становится невозможным. Это приводит к наличию нерастворённых частиц Si в спечённом материале, что обуславливает ухудшение характеристик, в частности, повышение коэффициента теплопроводности. Для иллюстрации данного тезиса на рисунке 29 представлены электронно-микроскопическое изображение и карты распределения Ge и Si

спечённого порошка Г, содержащего крупные частицы в порошковой смеси. Видно, что указанные крупные частицы представляют собой чистый кремний, т.е. они не были растворены в процессе спекания. Модель была опубликована в [А7].

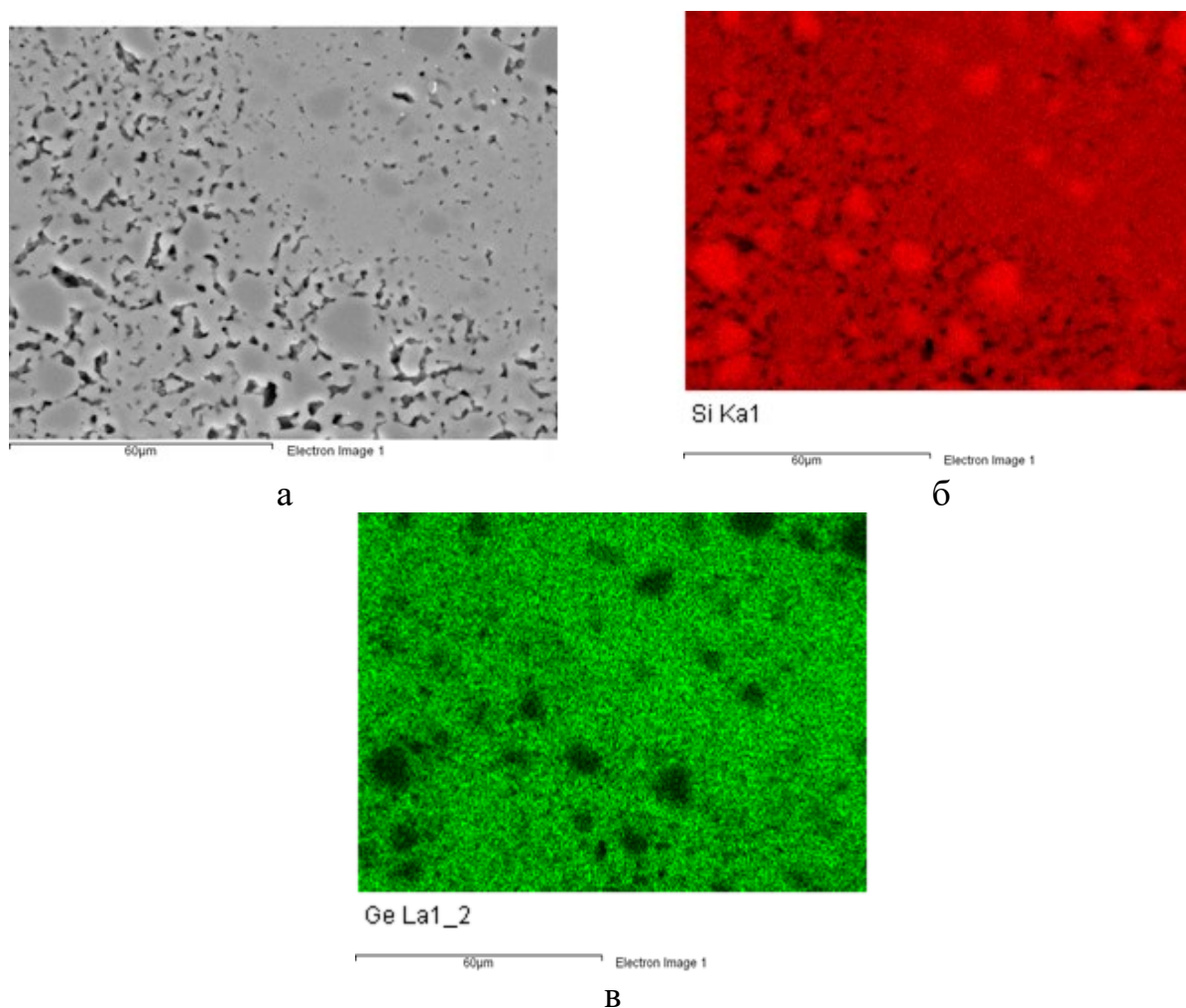


Рисунок 29. а – электронно-микроскопическое изображение спечённого порошка Г, б, в – карты распределения германия и кремния соответственно

Выводы к разделу 3.2:

1. Карты спекания порошков Ge-Si имеют общий характерный вид. Качественно их можно разделить на три условных участка.
2. Предполагается, что в основе спекания материала на участках I и II лежит механизм поверхностной гетеродиффузии. Это подтверждается тем фактом, что образцы представляют собой плотные материалы, а на спектрах рентгеновской дифракции наблюдаются пики от чистых германия и кремния. Следовательно, перемешивания материала не происходит, как и формирования твёрдого раствора.

3. Предполагается, что в основе спекания материала на участке высоких температур (III) лежит объёмная диффузия, в результате которой происходит перемешивание материала и формирование твёрдого раствора.

4. Карты спекания имеют две характерные особенности: наличие пика (или плеча) на временной зависимости скорости усадки в конце участка II (начало процесса интенсивной усадки материала), а также отсутствие насыщения временной зависимости усадки.

Наличие особенностей, описанных в пункте 4, является предметом исследования. По этой причине эти особенности будут рассмотрены в следующем разделе работы.

3.3. Влияние особенностей спекания порошков Ge-Si на структуру и термоэлектрические характеристики материала

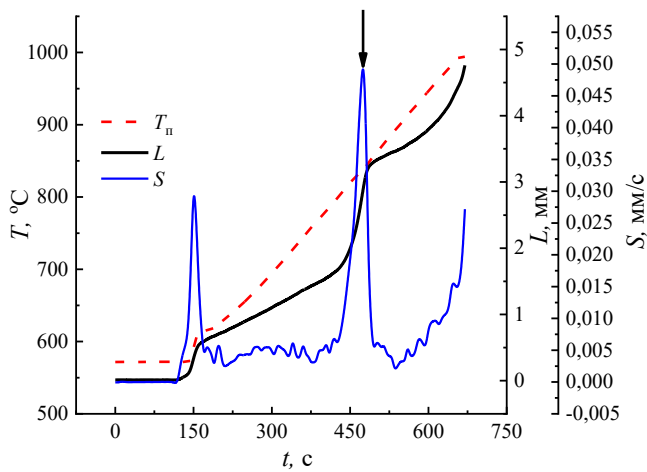
3.3.1. Исследование начала процесса интенсивной усадки

Анализ, выполненный в предыдущих разделах, показывает, что начальная температура стадии интенсивной усадки близка к температуре плавления Ge и к начальной температуре объёмной диффузии Ge и Si. Разумно предположить, что именно эти процессы (расплавление Ge и взаимная объёмная диффузия) вносят вклад в усадку на начальной стадии. С целью анализа особенностей этой температурной области была подготовлена серия образцов, в которой варьировались два параметра: скорость спекания и средний размер частиц исходного порошка (a_n). Параметры образцов приведены в таблице 12.

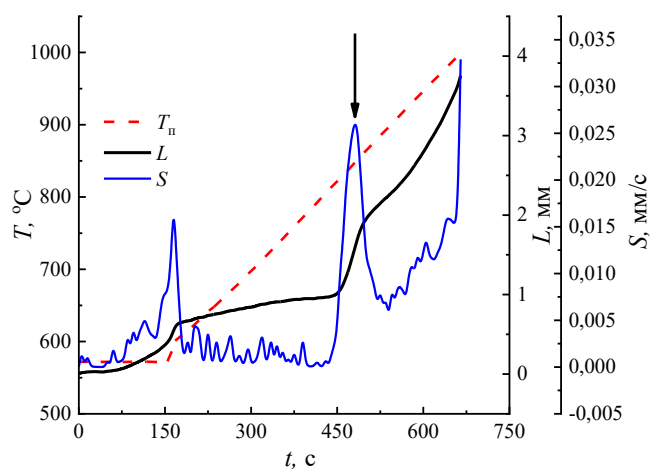
В таблице 12 также приведено значение относительной плотности образца ($\rho_{обр}$). Относительная плотность измерялась методом гидростатического взвешивания [177]. Отметим, что, как будет показано в разделе 3.4.1, не представляется возможным точно задать состав образцов, в результате значения относительной плотности носят лишь качественный характер, отображающий степень «спрессованности» материала.

Таблица 12. Список образцов серии с варьированием скорости спекания и размера частиц исходного порошка

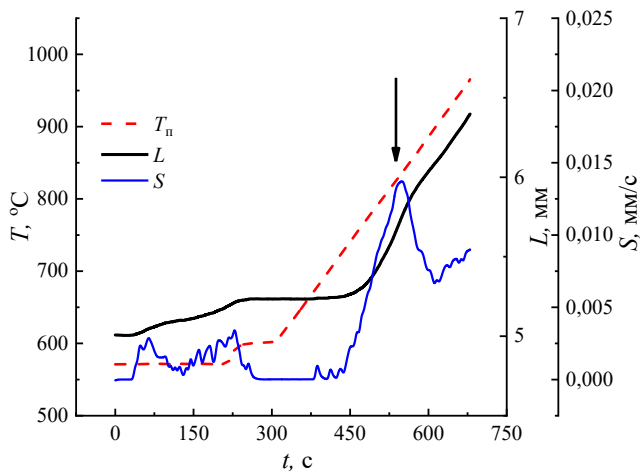
№	Параметры размола	$a_{п}$, мкм	Скорость спекания, °C/мин	$\rho_{обр}$
S8	Вибромельница (стадия грубого помола)	50-100	50	0,81
S9	250 об./мин, 1 час	5-10	50	0,82
S10	250 об./мин, 6 часов (режим размола А)	0,75	50	0,97
S11	250 об./мин, 6 часов + 450 об./мин, 1 час (режим размола А)	0,5	50	0,98
S12	250 об./мин, 6 часов (режим размола А)	0,75	25	0,97



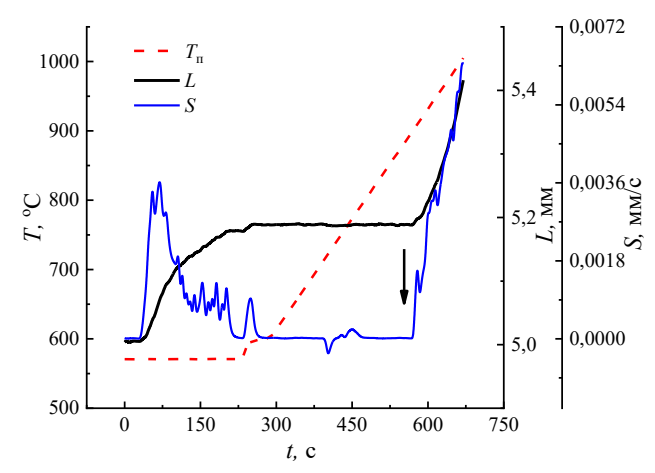
а



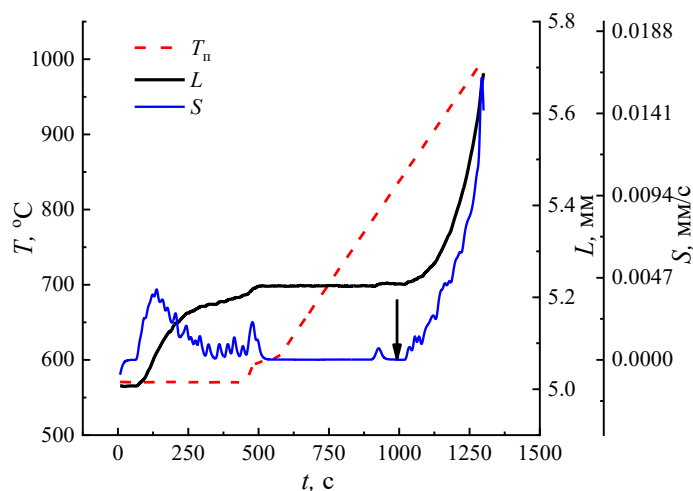
б



в



г



Д

Рисунок 30. Карты спекания исследуемых образцов: а – S8, б – S9, в – S10, г – S11, д – S12

На рисунках 30 показаны карты спекания образцов, приведённых в таблице 12. Подчеркнём, что для ряда структур на границе II и III участков усадки регистрируется пик на временной зависимости скорости усадки при температуре вблизи $T = 940\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта температура соответствует точке плавления Ge ($938,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) [169], поэтому предполагается, что, зарегистрированная особенность на кривой $S(T)$ связана с расплавлением Ge. Это предположение подтверждает тот факт, что высота пика зависит от скорости спекания, а также от размеров частиц следующим образом. Наибольшая интенсивность пиков (а, следовательно, наибольшая усадка) характерна для образцов S8 и S9, синтезированных из порошка крупного размера. При этом у образца S10, средние размеры частиц порошка которого меньше на порядок, пик имеет значительно меньшую интенсивность. У образца S11 средний размер частиц порошка был минимален ($\sim 500\text{ нм}$), в результате пик не наблюдается вовсе. У образца S12, спечённого при вдвое меньшей скорости относительно образца S10 из того же порошка пик также отсутствует. Уменьшение скорости спекания, очевидно, увеличивает время диффузии кремния в германий при низких и средних температурах. Предполагается, что снижение скорости нагрева приводит к повышению степени диффузионного перемешивания Ge и Si за счёт большей длительности процесса. При этом объёмная доля чистого нерастворённого германия снижается, а значит и снижается доля материала,

которая расплавится при преодолении температуры $T = 938,2$ °С. Описанные выше рассуждения были опубликованы в работе [А3].

Таким образом, наблюдаемая особенность связана с протеканием объёмной диффузии в процессе спекания с наличием компонента, находящегося в жидкой фазе. При наличии в спекаемом материале жидкой фазы усадка может быть ускорена за счёт большей подвижности частиц порошка относительно друг друга.

3.3.2. Влияние размеров зерна на коэффициент теплопроводности

Для исследования влияния размеров зерна ультрамелкозернистой структуры на величину коэффициента теплопроводности была подготовлена серия образцов, параметры которой приведены в таблице 13. Главным варьируемым параметром являлся средний размер зерна исходной порошковой смеси. Варьирование этого параметра достигалось путём изменения параметров размола (помимо уже указанных в работе). Образцы спекались при давлении 70 МПа, скорость спекания – 50 °С/мин, максимальная температура спекания – 1191 °С.

Таблица 13. Параметры серии образцов с варьированием размера зерна

№	Параметры размола	a_n , мкм
S13	Вибромельница (стадия грубого помола)	50-100
S14	250 об./мин, 1 час	5-10
S15	250 об./мин, 6 часов (режим размола А)	0,75
S16	250 об./мин, 6 часов + 450 об./мин, 1 час (режим размола Б)	0,5

На рисунке 31 показаны экспериментально полученные температурные зависимости коэффициента теплопроводности образцов.

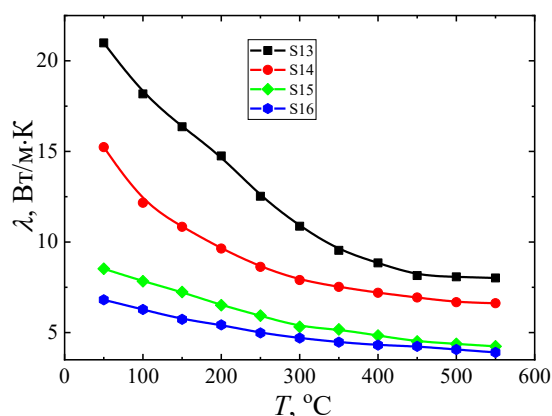


Рисунок 31. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности образцов

Из графиков видно, что величина теплопроводности хорошо коррелирует с размером зерна: чем меньше зерно, тем ниже коэффициент теплопроводности. Это объясняется увеличением эффективности рассеяния фононов на межзёренных границах. Важно отметить, что образцы S13 и S14, характеризующиеся большим размером зерна, содержат большое количество крупных кусков не перемешанных зёрен из кремния и германия, которые обладают высоким коэффициентом теплопроводности. Несмотря на наличие этих особенностей, образцы S13 и S14 всё равно обладают пониженным коэффициентом теплопроводности относительно кристаллического кремния и германия ввиду нарушения кристаллической структуры и наличия большого количества пор.

Такими образом показано, что величина коэффициента теплопроводности определяется только параметрами зерна.

3.3.3. Исследование финальной стадии спекания

Все рассмотренные выше кривые спекания имели общую особенность – кривая усадки не выходит в насыщение на финальной стадии спекания вплоть до точки плавления материала. При этом измеренные значения плотности составляют около 97% от значений плотности монокристалла с аналогичным интегральным составом. Следовательно, в процессе спекания порошков в выбранных режимах материал не компактируется до предельного значения (см. таблица 12). Также об этом говорит и наличие большого количества пор, идентифицированных на электронно-микроскопических изображениях (см. рисунок 32).

Варьирование скорости спекания как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения не повлияло ни на поведение кривой усадки, ни на структурные свойства. Использование порошков различного размера также не привело к изменению характера температурной зависимости кривой усадки. Следовательно, на процесс усадки порошка влияют факторы, ранее не рассмотренные в работе.

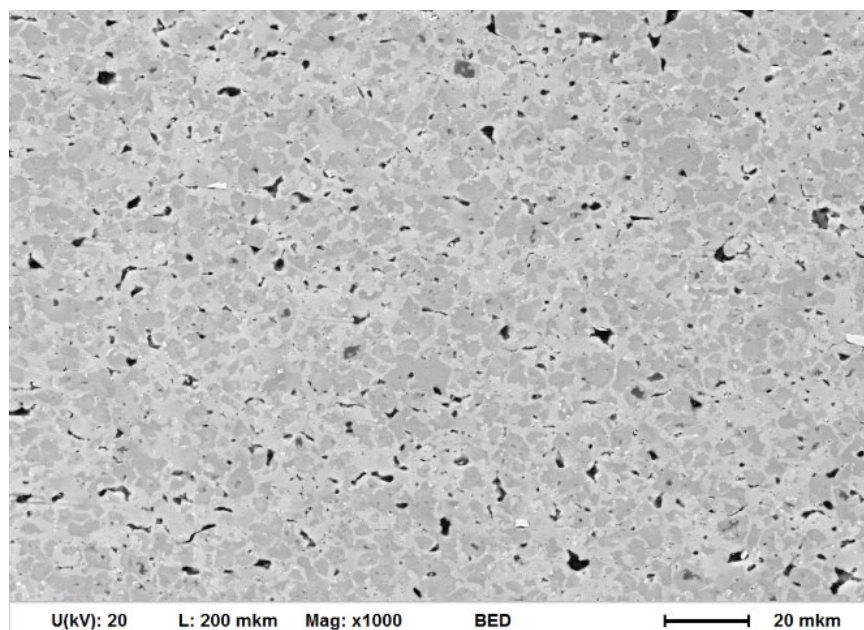


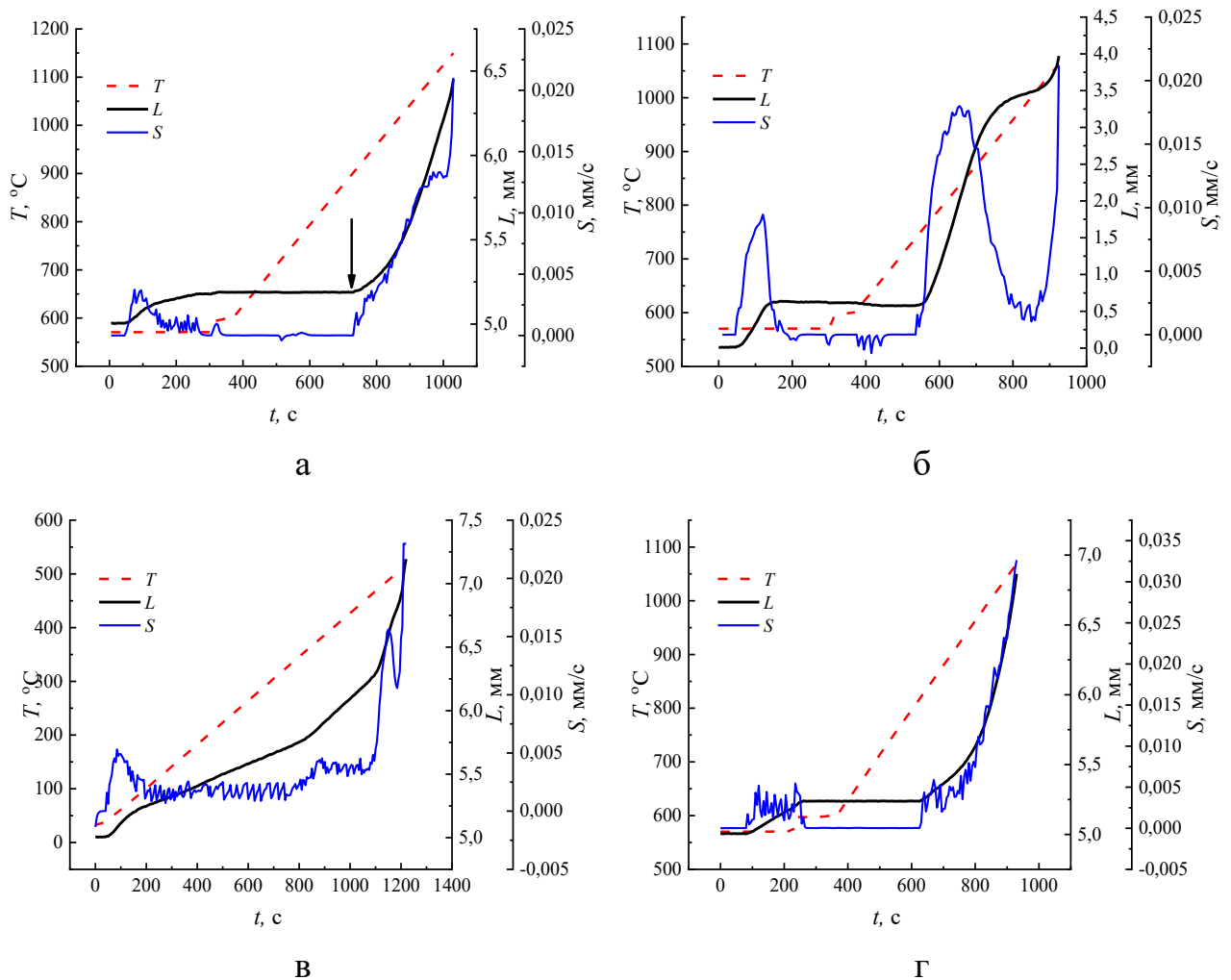
Рисунок 32. Характерное РЭМ-изображение спеченного из порошка А образца

3.3.3.1. Обобщение кривых усадки на порошки разных материалов

При исследовании временной зависимости скорости усадки было установлено, что при достижении граничной температуры плавления германия возможно образование жидкой фазы. Для того чтобы исключить влияние жидкой фазы на кривую усадки, была подготовлена серия образцов из порошков, в которых температура спекания была значительно выше точки плавления отдельных компонентов. В качестве объектов исследования выступали материалы: чистый кремний, In_2O_3 , InSb . Дополнительно был проведён эксперимент по спеканию порошка твёрдого раствора $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$. Порошок твёрдого раствора был получен путём размолта твёрдого раствора $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$, который в свою очередь получен методом плавки в печи. Данный порошок не содержал фазу чистого германия в составе. Все порошки материалов были получены путём размолта в режиме А. Исключение составляет образец In_2O_3 , который был приобретён в виде порошковой смеси частиц, близких по форме к сферическим. Параметры спекания порошков приведены в таблице 14. Кривые спекания показаны на рисунках 33а-г.

Таблица 14. Параметры спекания порошков

Состав	Скорость спекания, °C/мин	Максимальная температура спекания, °C
Si	50	1150
InSb	25	500
Ge _{0,8} Si _{0,2}	50	1080
In ₂ O ₃	50	1080

Рисунок 33. Кривые спекания образцов: а – Si, б – In₂O₃, в – InSb, г – Ge_{0,2}Si_{0,8}

На всех графиках, показанных на рисунках 33а-г видно, что кривая усадки на последних стадиях подобна кривым, полученным для всех рассмотренных ранее образцов GeSi. Также отметим, что на зависимости скорости усадки для Si (рисунок 33а) отсутствует пик при температуре 960 °C (положение отмечено стрелкой), наблюдаемый на образцах GeSi, предположительно связанный с расплавлением фазы германия. Из рисунка 33г видно, что при спекании порошка твёрдого раствора GeSi кривая усадки ведёт себя аналогичным образом. Всё вышесказанное

свидетельствует о том, что ни состав порошка, ни возможное наличие жидкой фазы в формируемом материале не влияют на характер финальной стадии спекания.

Исключение из отмеченных тенденций представляет порошок In_2O_3 , который представляет собой систему близких к сферическим частиц. На карте спекания такого порошка (рисунок 33б) видно насыщение усадки L при высоких температурах спекания, что вполне соответствует «классическим» представлениям о температурной зависимости усадки. Таким образом, отсутствие насыщения на кривой усадки следует связать со свойствами частиц порошка, которые формируются при размоле в выбранных условиях.

3.3.3.2. Исследование влияния статистических параметров порошка

В разделе 3.1.1 было показано, что подготовка порошка является важнейшим технологическим этапом синтеза наноструктурированных термоэлектрических материалов методом ЭИПС. Очевидно, что статистические характеристики порошка, в первую очередь, средний размер частиц и дисперсия, будут сильно влиять на структуру будущего материала и на его конечные свойства.

Поэтому в настоящем разделе была исследована серия образцов, полученных путём синтеза на установке ЭИПС из порошков, сформированных в режимах А-Г (таблицы 5 и 6). Как отмечалось выше, указанные порошки отличаются дисперсностью частиц, в частности, в порошках 3 и 4 помимо крупных частиц размерами несколько микрометров присутствуют частицы с размерами 100 нм и ниже. Все порошки спекались при давлении 70 МПа, максимальная температура спекания – 1190 °С. Скорость спекания образцов S17, S19 и S20 составила 25 °С/мин, образца S18 – 50 °С/мин. Кривые спекания показаны на рисунках 34а-г (на кривых спекания отображена температурная зависимость температуры внешней стенки T_n). Список образцов представлен в Таблице 15.

Таблица 15. Параметры спекания порошков

№	Скорость спекания, °С/мин	Режим размола
S17	25	А
S18	50	Б
S19	25	В
S20	25	Г

Из графиков, показанных на рисунках 34а и 34б, видно, что, по аналогии с предыдущими кривыми спекания, зависимость $L(t)$ не выходит на насыщение на заключительных стадиях спекания вплоть до точки расплавления материала. На кривых спекания на рисунках 34в, г, напротив, видно, что при температуре $T_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ для порошка В и $T_{\text{п}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет место выход кривой усадки на насыщение или, что то же самое, снижение практически до нуля скорости усадки.

Подчеркнём, что соотношение количества Ge и Si во всех исследованных образцах совпадало, различие между образцами заключалось лишь в условиях размола и, соответственно, в свойствах спекаемого порошка, а именно, дисперсии частиц порошка. Следовательно, наличие/отсутствие насыщения на кривой $L(T_{\text{п}})$ следует связать именно с дисперсией частиц исходного порошка. Для того чтобы зависимость $L(T_{\text{п}})$ вышла на насыщение в порошке, помимо частиц микронных и субмикронных размеров, должны присутствовать также частицы с размерами 100 нм и меньше в статистически значимых количествах. Данный вывод представляется весьма важным для развития технологии спекания порошков Ge-Si.

Для объяснения вида кривых усадки было сделано два предположения. Согласно первому предположению, высокая пластичность полупроводников кремний, германий и твёрдого раствора германий-кремний [178] приводит к выдавливанию материала из графитовой пресс-формы через имеющиеся в ней конструктивные зазоры. Действительно, после окончания некоторых процессов спекания наблюдались небольшие капли материала, вытекающего под давлением из пресс-формы. Однако было проведено много экспериментов по спеканию, при окончании которых материал из пресс-формы не выдавливался, в результате чего вызывает сомнение, что такое поведение кривой усадки является следствием «выдавливания» материала. Также неясно, каким образом выдавливание материала в одном случае и его отсутствие в другом может быть связано с наличием/отсутствием в порошковой смеси мелких частиц.

Вторым предположением является эффективное заполнение пор в самой начальной стадии спекания. Предполагается, что в порошке с высокой дисперсией поры, созданные при «слипании» крупных частиц, ещё на этапе засыпки порошков

в пресс-форму заполняются мелкими частицами. В случае спекания порошка с малым значением дисперсии эти поры не заполняются по причине того, что все частицы порошка близки по размеру. В результате этого для порошков серии В и Г характерна более высокая насыпная плотность по сравнению с порошками А и Б, для которых разброс по размерам частиц значительно ниже.

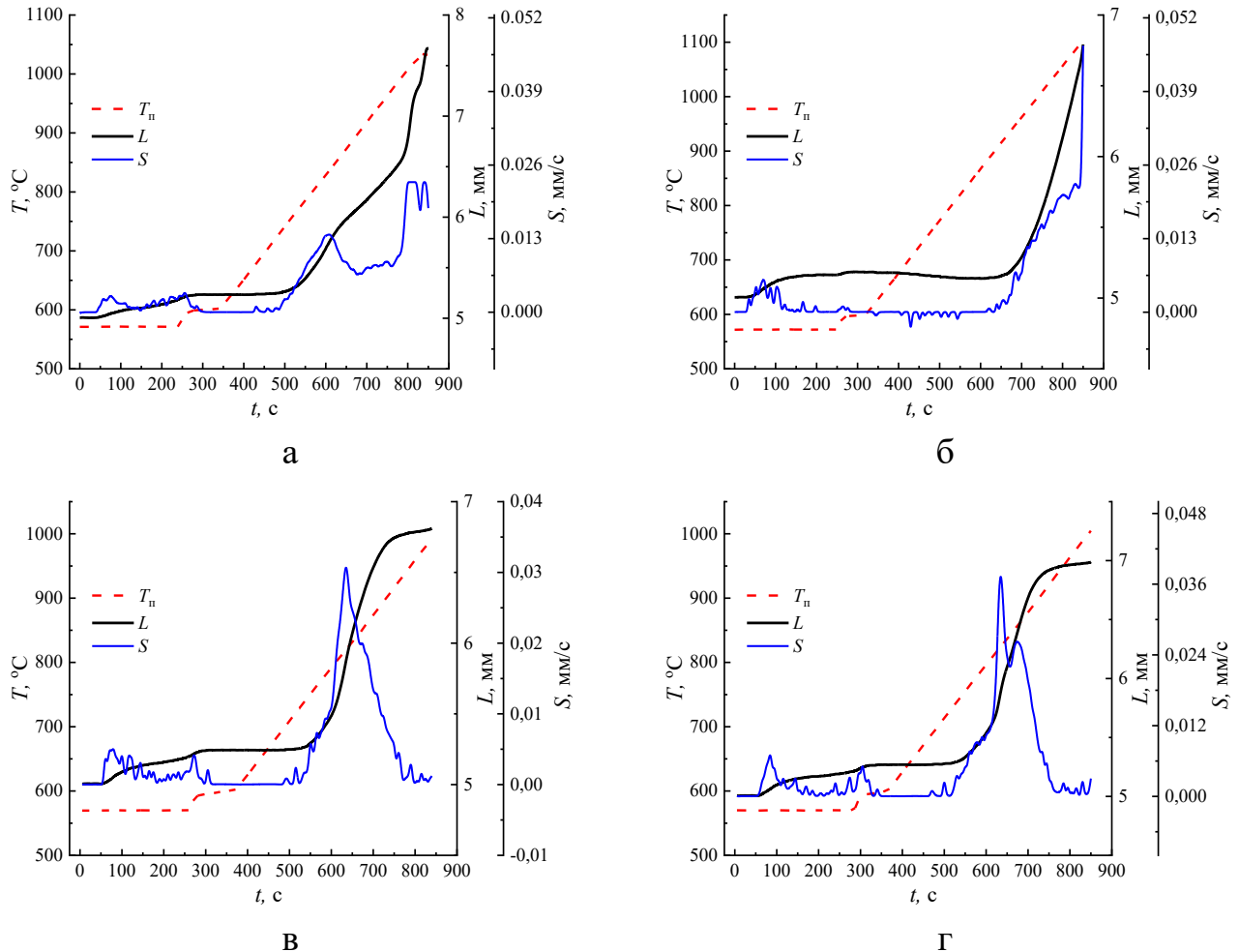


Рисунок 34. Зависимости температуры, усадки и скорости усадки от времени для образцов из порошков: а – А, б – Б, в – В, г – Г

В результате в порошках серии А и Б уже на начальной стадии формируются сравнительно крупные поры, которые не удаляются вплоть до расплавления материала. При высоких температурах на последних стадиях спекания пластичный материал заполняет поры, вызывая эффект «залечивания» этих пор. Однако этот процесс занимает довольно длительное время, по-видимому, значительно большее, чем характерное время спекания.

Наличие пор в материале, сформированном из порошков А и Б, отчётливо видно на изображениях поверхности, полученных на сканирующем электронном микроскопе (рисунки 35а-г). Количество и размер пор определяется как средним размером частиц порошка, так и дисперсией. Из РЭМ-изображений на рисунках 35а-г видно, что объёмная доля пор для образцов, синтезированных из порошков А и Б, значительно больше (рисунки 35а-б), чем для образцов, синтезированных из порошков В и Г (рисунки 35в-г).

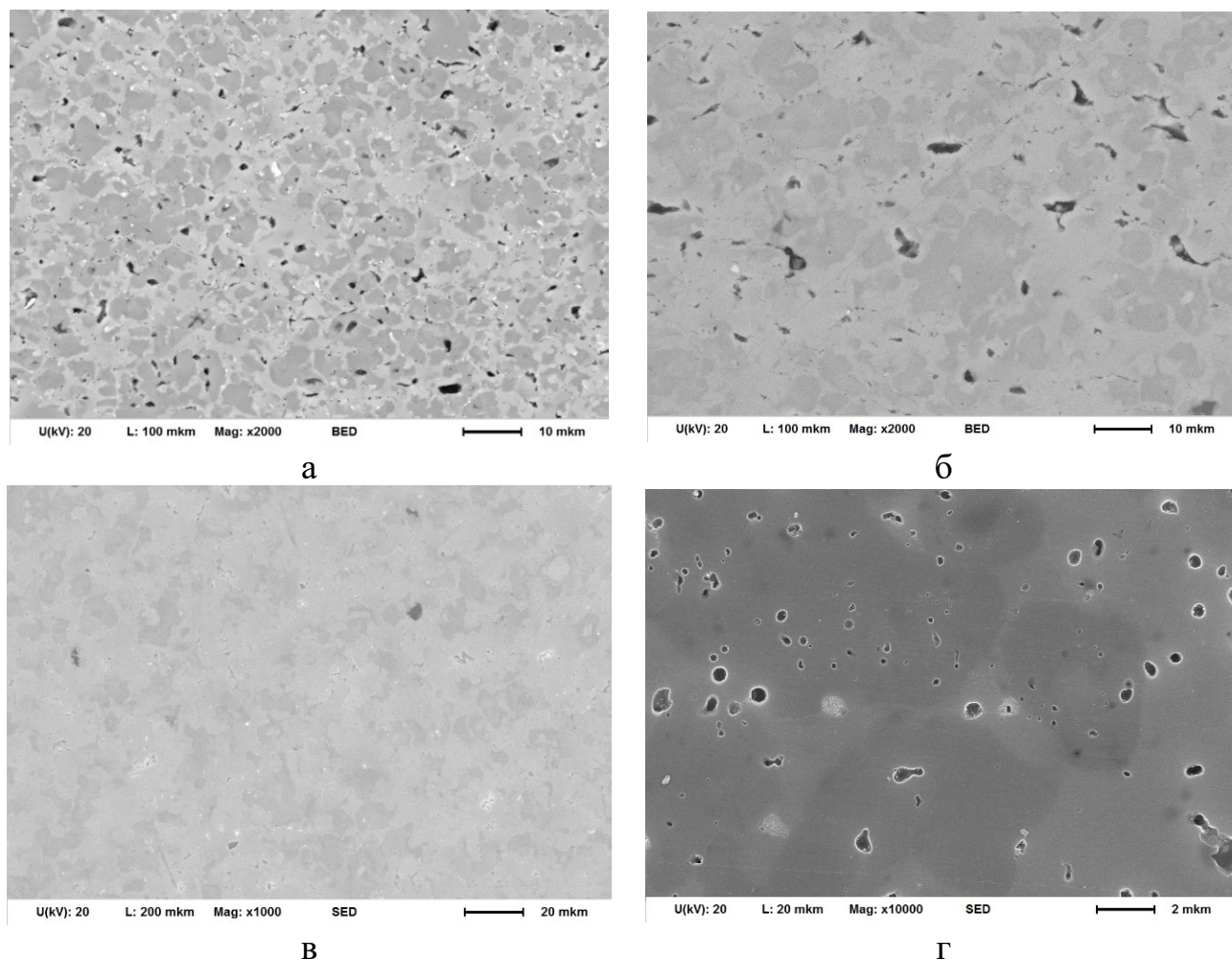


Рисунок 35. Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов из порошков: а – А, б – Б, в – В, г – Г

Отметим, что «классическое» поведение кривой усадки, заключающееся в выходе на насыщение на заключительном этапе спекания, теоретически и эмпирически доказано для спекания частиц идеальной сферической формы или близкой к ней. Такое приближение справедливо для порошков, частицы которых имеют нанометровый масштаб. В случае спекания частиц значительно большего

размера, что и рассматривается в диссертационной работе, форма частиц существенно отличается от сферической. Предполагается, что за счёт отклонения от сферической формы определяющим параметром порошка, который влияет на поведение кривой усадки, становится дисперсия частиц.

В заключении раздела рассмотрим влияние дисперсности порошка на термоэлектрические свойства. На рисунке 36 приведены температурные зависимости фактора мощности для образцов, синтезированных из порошков А и Г. В образцах совпадали содержание Ge (~ 15 ат. %) и уровень легирования фосфором (~ 1 ат. %), различался лишь способ подготовки и, соответственно, разброс частиц порошка по размерам. Видно, что значения фактора мощности близки друг к другу во всём диапазоне температур.

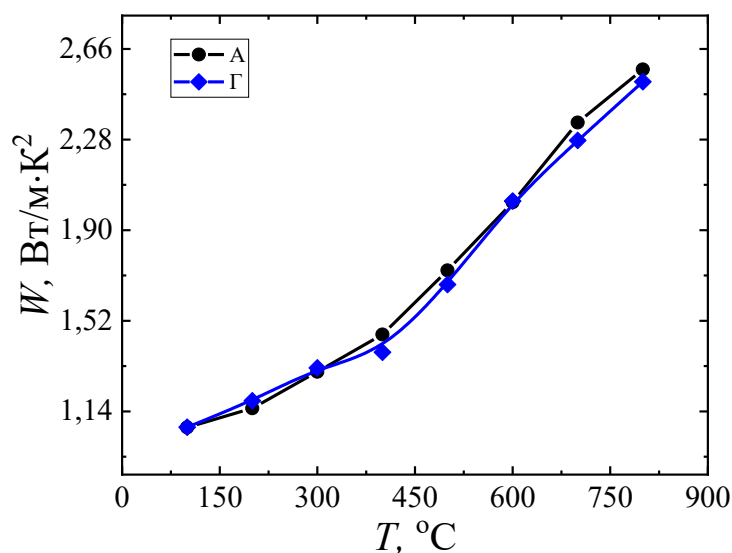


Рисунок 36. Фактор мощности образцов, синтезированных из порошков А и Г

Из данных, представленных на рисунке 36 можно сделать важный вывод о том, что метод подготовки порошка слабо влияет на термоэлектрические свойства. Наличие в материале пор с малой объёмной долей не приводит к существенному ухудшению значений фактора мощности. С практической точки зрения получение порошков с размером частиц порядка десятков нанометров – сложная технологическая задача. В связи с этим необходимо чёткое понимание существует ли необходимость получения конкретного материала в виде порошка нанометрового размера для синтеза термоэлектрика, обладающего высокой эффективностью.

3.4. Результаты структурных исследований термоэлектрических материалов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, полученных спеканием порошков

В результате исследований фазового состава, выполненных на образцах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, полученных методом спекания порошков, было однозначно установлено формирование твёрдого раствора германий-кремний в процессе спекания на установке ЭИПС (например, спектры рентгеновской дифракции, показанные на рисунке 22). При этом на большинстве полученных электронно-микроскопических изображений синтезированного $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ отчётливо наблюдаются области различного контраста, что говорит о неоднородности материалов по их фазовому составу. Кроме этого, отмечалось наличие пор, количество и размер которых определялся технологическими параметрами, в первую очередь, статистическими параметрами порошков. В результате возникают вопросы как о фазовом составе материала, так и о кристаллическом строении.

3.4.1. Состав образцов, полученных спеканием несвязанных порошков Ge-Si

На рисунке 37 показано электронно-микроскопическое изображение образца S7 (таблица 9).

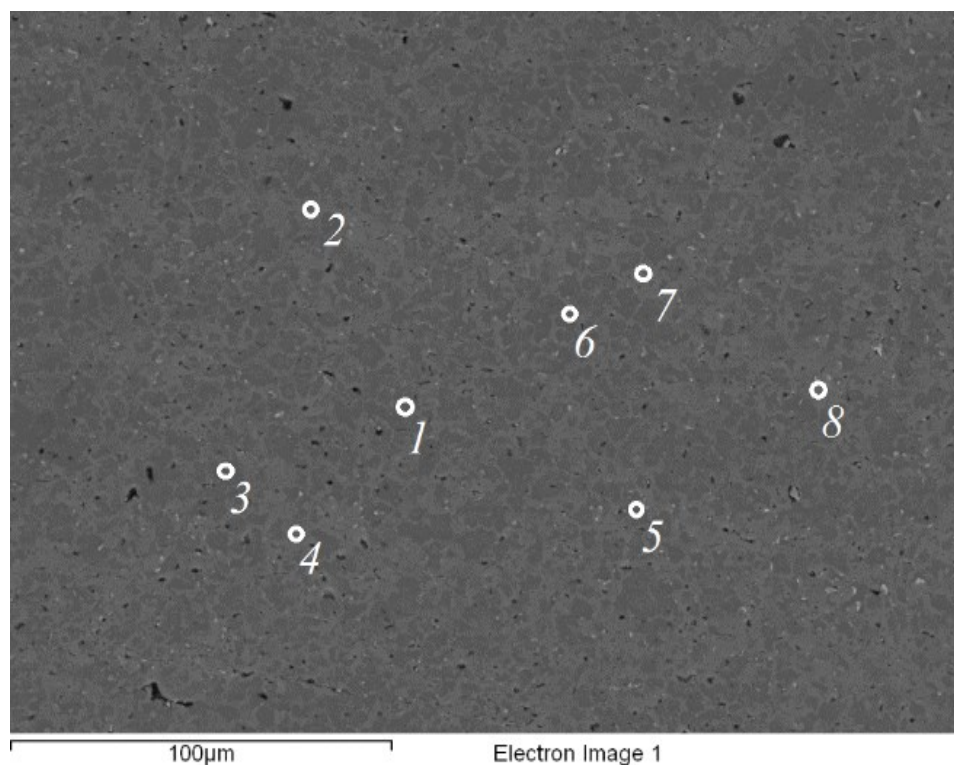


Рисунок 37. Электронно-микроскопическое-изображение образца 8, полученного спеканием порошка Ge-Si до температуры 1191 °C

Контрастные области, отображаемые на рисунке, соответствуют наличию в материале двух фаз с составами $\text{Ge}_{0,26}\text{Si}_{0,74}$ и $\text{Ge}_{0,36}\text{Si}_{0,64}$. В областях, отмеченных кружками и цифрами на рисунке, были выполнены измерения состава методом EDX. Данные по измерению составов приведены на рисунке 38 и в таблице 16. Во-первых, отметим отсутствие «промежуточных» фаз твёрдого раствора с содержанием Ge, лежащим между 0,26 и 0,36. Во-вторых, подчеркнём, что аналогичные результаты были получены на других образцах Ge-Si, сформированных из порошков различной дисперсности и различного состава (в последнем случае состав фаз отличался от измеренного для образца S7).

Таблица 16. 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 37)

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

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

– условно «**твёрдая**» фаза с составом $\text{Ge}_{0,26}\text{Si}_{0,74}$. Назовём её таким образом потому, что точка плавления этой фазы выше, чем наибольшая температура спекания $T_{\text{сп}} = 1191\text{ }^{\circ}\text{C}$.

– условно «**жидкая**» фаза с составом $\text{Ge}_{0,36}\text{Si}_{0,64}$, температура плавления которой составляет $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$, что меньше, чем максимальная температура спекания [179].

Полученный результат подтверждается анализом тонкой структуры рентгеновских линий для образца S7, показанным на рисунке 38.

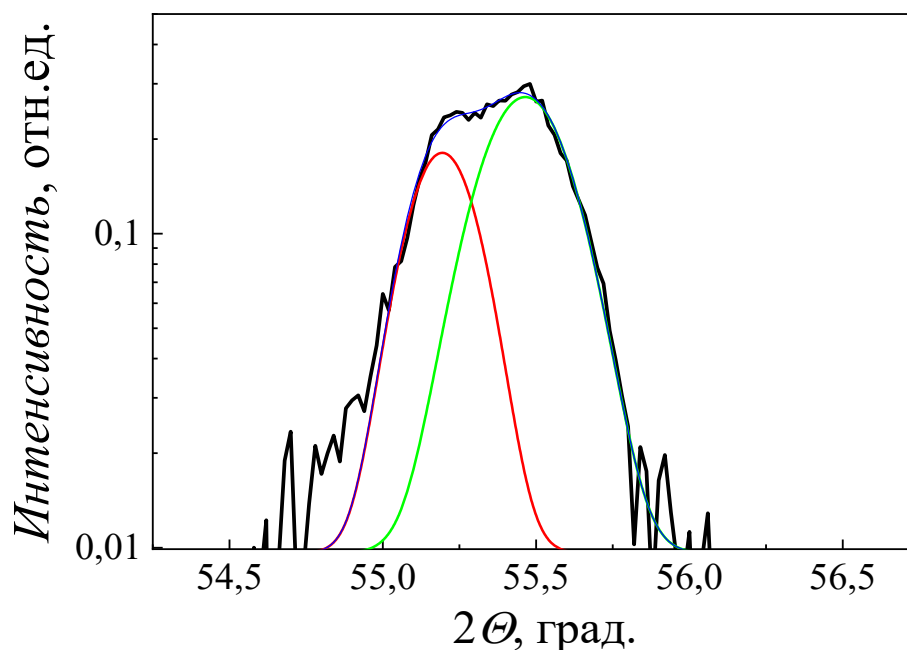


Рисунок 38. Участок спектра рентгеновской дифракции образца S7. Пик соответствует дифракции плоскости (311) твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ двух различных составов. Линиями обозначены пики, полученные аппроксимацией экспериментального пика двумя Гауссианами

Видно, что рентгеновский пик может быть представлен в виде суммы двух пиков, соответствующих твёрдому раствору германий-кремний с несколько различающимися составами. Можно предположить, что области твёрдого раствора с низкой концентрацией Ge соответствуют частицам кремния, в которые прошла диффузия германия. Области с высокой концентрацией Ge соответствуют частицам германия, в которых растворилась часть кремния. Анализ, выполненный в разделе 3.3.1, показывает, что эта область может пребывать в виде расплава, что косвенно подтверждается превышением температуры спекания точки плавления.

Исходя из приведённых результатов, можно предположить, что механизмами уплотнения на заключительной стадии спекания являются взаимная диффузия компонентов (германия и кремния), а также увеличение доли жидкой фазы по мере повышения температуры и расплавления материала с более высоким содержанием кремния. Таким образом, основным технологическим фактором, обеспечивающим эффективное перемешивание и формирование наноструктурированного твёрдого раствора германий-кремний, является максимальная температура спекания. При температуре спекания $T_{\text{п}} > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ зёрна представляют собой твёрдый раствор

германий-кремний двух различных составов. При этом отметим, что при выбранных режимах спекания размер зёрен соответствует размеру частиц исходного порошка, т.к. не происходит полного расплавления материала и рекристаллизации. Параметры зёрненной структуры материала задаются на стадии подготовки порошка.

3.4.2. Описание кристаллической структуры образцов

Для подбора технологических параметров получения на установке электроимпульсного плазменного спекания материалов, обладающих высокими термоэлектрическими характеристиками, необходимо разработать математические модели, прогнозирующие кинетические свойства в зависимости от различных параметров, главными из которых являются состав и уровень легирования. Создание подобных моделей позволяет как укрепить фундаментальные представления о термоэлектрических свойствах наноструктурированных материалов, так и сократить число попыток подбора и вариации различных технологических параметров. В основе кинетических моделей лежат данные о кристаллическом строении наноструктурированных материалов, полученных спеканием нанопорошков. Систематическое обобщение взаимосвязи структура-свойства позволит установить чёткие рамки возможности применения тех или иных модельных представлений, в частности, о процессах токопереноса.

В большинстве литературных источниках не приводится каких-либо рассуждений о том, каково кристаллографическое строение материалов, сформированных прессованием порошков [108, 160, 180] (за исключением анализа отдельных зёрен в структуре). Как правило, такие материалы имеют зернистую структуру, состоящую из отдельных разориентированных зёрен, с наличием межзёренных границ раздела. Эта граница может быть включением другой фазы, инородного материала по отношению к материалу зерна. Материалы с подобной характеристикой в литературе относят к поликристаллическим.

Отметим при этом принципиальное различие «классических» поликристаллов и поликристаллов, полученных спеканием порошков. Для последних под зерном понимают частицу порошка, соединённую с другими

частицами, а не структурно-упорядоченную область (область когерентного рассеяния), как принято при описании поликристалла. С целью избежания путаницы уточним, что в дальнейшем частицы порошка в спечённом материале будут обозначаться как «зёрна», а сами зёрна поликристалла – «кристаллиты».

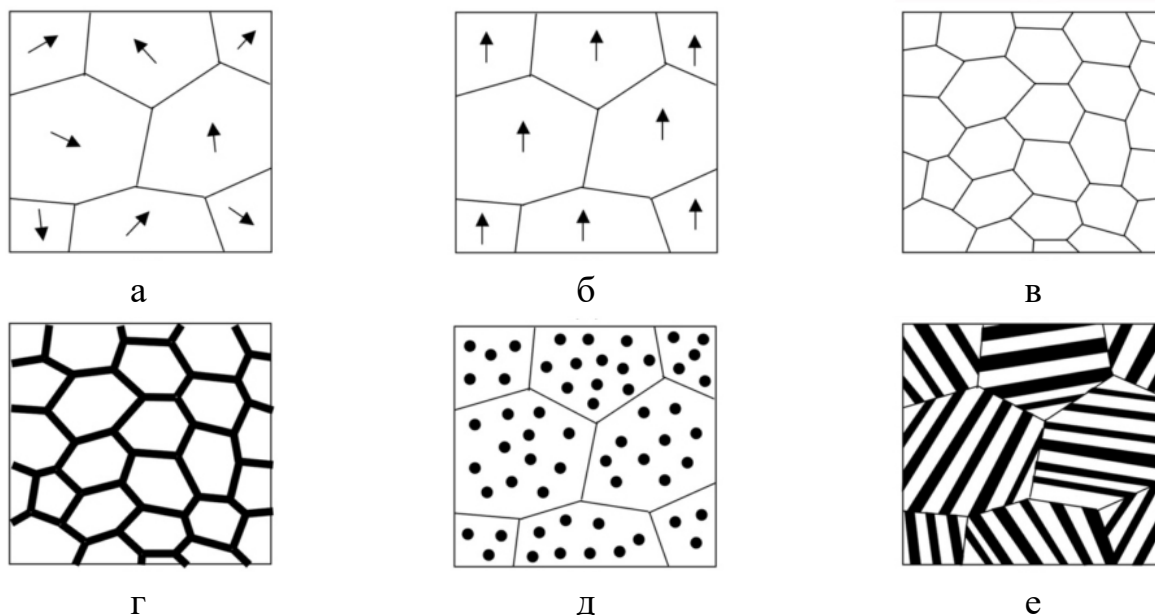


Рисунок 39. а – поликристаллическая структура; б – поликристалл с преимущественной ориентацией зерен; в – уменьшение размеров зерен; г – зёрна с нанопокрытием; д – встроенные нановключения; е – ламеллярные, мультислойные структуры [181]

В работе [181] приводится несколько видов наноструктурированного поликристаллического материала. Согласно этой работе, материал, представляющий собой разориентированные зёрна, плотно прилегающие между собой, является поликристаллом (рисунок 39а). Это утверждение базируется на том определении, что в таких структурах не сохраняется ближний порядок (границы зёрен являются сильно разупорядоченным материалом), но сохраняется дальний [182]. Однако совершенно неочевидно, на каком основании утверждается, что отдельно взятое *зерно* наноструктурированного материала является одновременно *кристаллитом* поликристалла. Это утверждение имеет интуитивный смысл при рассмотрении материалов, зёрна которых имеют нанометровый масштаб, однако в случае большего размера зерна, например, несколько сотен нанометров, это условие может нарушаться. Эмпирическое утверждение о допущении того, что

нанометровое зерно является кристаллитом поликристалла будет экспериментально показано далее.

Кроме того, в работе [181] показано, что управление зёрненной структурой обеспечивает увеличение термоэлектрической эффективности. В частности, современные методы позволяют создать преимущественную ориентацию зёрен (рисунок 39б), уменьшить размер этих зёрен (рисунок 39в), создать зёрна с «нанопокрытием» (рисунок 39г), создать внутри зёрен включения другой фазы (рисунок 39д). Наименее изученный подход – создание зёрен, представляющих собой мультислойные структуры (рисунок 39е).

Согласно работе [158] считается, что принципиальное отличие структур, полученных прессованием порошков, от «классических» крупнозернистых поликристаллов – наличие развитой границы, которое может приводить к возникновению уникальных механических, электрических, термоэлектрических и других свойств [183, 184]. Эти свойства определяются не только размером зёрен, но и количеством и свойствами границ между зёрнами. В работе [185] на основе экспериментальных исследований, а также компьютерного моделирования, была предложена модель, согласно которой подобные материалы состоят из двух компонент: зёрен-кристаллитов (белые кружки на рисунке 40а) и зернограничных областей (чёрные кружки на рисунке 40а).

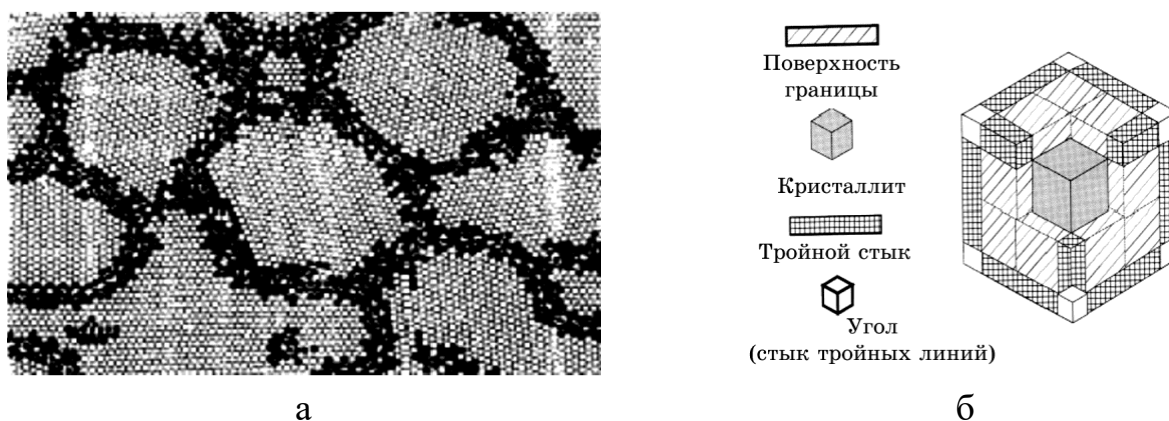


Рисунок 40. а – Двумерная модель атомной структуры наноструктурированного материала, рассчитанная с помощью потенциала Морзе [186]. Изображение взято из работы [185], б – трёхмерная модель нанокристаллического материала [190]

Название «зёрна-кристаллиты» применяется исходя из того факта, что модель построена по аналогии с описанием поликристалла. Структурированный материал описывается с точки зрения кристаллографии точно так же, как и поликристалл с увеличенными кристаллитами (зёрнами).

Согласно представлениям [187, 188] границы раздела зёрен характеризовались произвольным размещением атомов и отсутствием как ближнего, так и дальнего порядков. Наноструктурированные материалы, таким образом, описывались как поликристаллы с уникальными аморфными границами раздела [187, 188]. Такое состояние атомов в пространстве между зёрнами в литературе называлось «газоподобным», имелась в виду не подвижность атомов, а их хаотичное расположение. Дальнейшие исследования границ раздела с помощью микроскопии высокого разрешения показали, что существует определённый порядок расположения атомов на межзёренных границах, причём это расположение находится под влиянием двух соседних зёрен. Поры обнаруживались только в областях стыков трёх и более зёрен, а плотность материала на границах раздела соответствовала плотности в зёрнах [189]. В работе [190] была предложена трёхмерная модель, описывающая расположение атомов в пространстве между зёрнами. Эта модель показана на рисунке 40б. Сами зёрна имеют различный размер и могут содержать дефекты (дислокации, вакансии, вакансионные комплексы и т.д.). В предельном случае, когда размер зерна достигает характерных размеров кристаллита ($\sim 10\text{-}20$ нм) зерно можно представить состоящим из компонентов: кристаллит, поверхностный слой, тройные стыки и угловые области. Такой подход позволил хорошо описать различные свойства наноструктурированных металлов [191]. Однако модель не подходит для описания зёрен, размер которых существенно выше характерного размера кристаллита в поликристалле ввиду того, что в одном зерне может быть как несколько кристаллитов, так и не содержаться ни одного.

В диссертационной работе, а также в большинстве литературных источников, в качестве термоэлектрических материалов рассматриваются такие, характерный размер зерна в которых составляет сотни нанометров. В литературе не было

найден ни одного исследования кристаллической структуры отдельно взятого зерна и её влияния на термоэлектрические свойства. Общепринятым является предположение, что подобные термоэлектрические материалы описываются классической кинетической теорией с учётом того, что материал является поликристаллом. Это, вообще говоря, не является очевидным.

Для описания кристаллической структуры исследуемых образцов исследовалась электронограмма на отражение наноструктурированного кремния, синтезированного на установке электроимпульсного плазменного спекания. В качестве образца сравнения использовалась плёнка поликристаллического кремния. Выбор использования в качестве объекта исследования чистого кремния обусловлен необходимостью исключить ошибку, связанную с расхождением состава твёрдого раствора германий-кремний или марганец-кремний в спечённом материале и плёнке. Подготовка порошка и спекание в установке ЭИПС проводилось по технологии, описанной в разделе 2.1. После спекания образец был распилен и утонён до формы прямоугольного параллелепипеда толщиной 500 мкм и латеральными размерами 5x5 мм. Предварительно осуществлялась полировка поверхности образца. Исследования проводились на электронографе с ускоряющим напряжением $U = 50$ кВ. Согласно [192] длина волны излучения определяется формулой:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2mUe}} = \frac{1,225}{\sqrt{U[\text{В}]}} [\text{нм}], \quad (38)$$

где $m = 9,10 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд электрона.

В математическом пакете Gwyddion [136] изображения были обработаны: были получены радиальные распределения интенсивности (рисунок 41а), где θ – брегговский угол. Распределение для спечённого кремния (SPS-Si) показано чёрной кривой, поликристаллического (poly-Si) – синей.

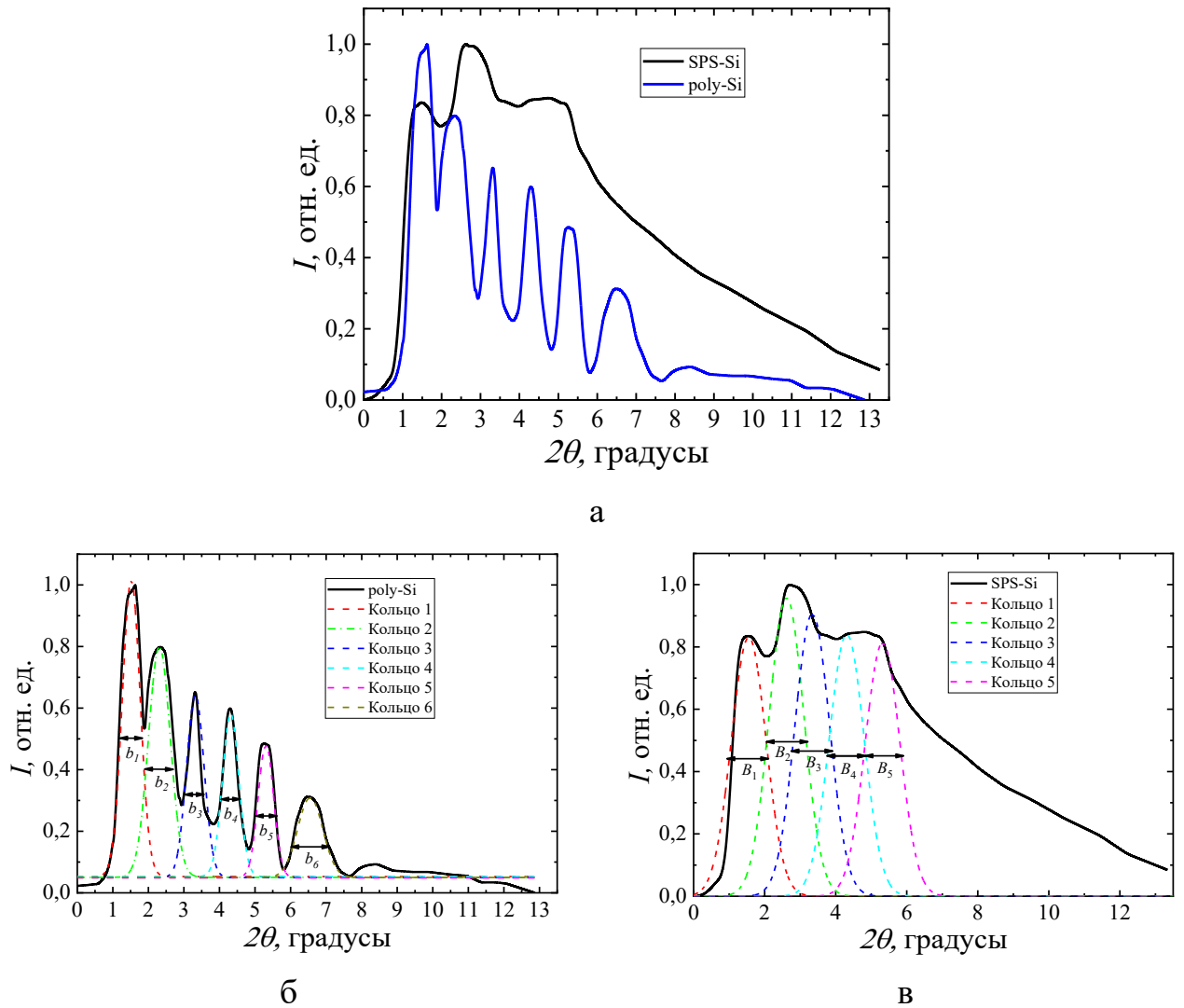


Рисунок 41. Электронограммы на отражения для: а – поликристаллического кремния (poly-Si) и б – спечённого кремния (SPS-Si)

Положения пиков на электронограмме от поликристаллического кремния хорошо согласуются с межплоскостными расстояниями в кремнии d_{hkl} [193]. Связь между набором межплоскостных расстояний $\langle hkl \rangle$ и положениями пиков описывается основным уравнением электронографии [192]:

$$d_{hkl} \cdot \operatorname{tg}(2\theta) = \lambda_e, \quad (39)$$

Сопоставив радиальные распределения интенсивности от поликристаллического и спечённого кремния видно, что положения некоторых пиков совпадает, следовательно, в спечённом образце присутствует фаза поликристаллического кремния. Некоторые пики сливаются, некоторые отсутствуют вовсе. Также на электронограмме SPS-Si присутствует аморфное гало,

что с одной стороны говорит о влиянии на дифракционную картину межзёренных границ, с другой – о сильной разориентированности самих зёрен. Согласно [185] уширение пиков связывается с уменьшением области когерентного рассеяния (ОКР). Согласно [194] размер ОКР (L) можно оценить по ширине пиков с помощью формулы Шерера:

$$L[\text{нм}] \sim \frac{\lambda[\text{нм}]}{\beta[\text{рад}] \cdot \cos(\theta)}, \quad (40)$$

где β – расхождение линий. Величина уширения обычно определяется на уровне ширины на полувысоте максимума линии после вычета фона и аморфного гало. Для оценки приборной погрешности в качестве ширины линии использовалась величина увеличения ширины поликристаллического кольца относительно соответствующего кольца от поликристаллического кремния:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (41)$$

где B и b – уширение линий от SPS-Si и poly-Si соответственно.

Для определения ширины пиков кривые были аппроксимированы набором распределения Гаусса (рисунки 41б и 41в). За ширину линии принималась величина ширины пика на полувысоте. Согласно [194] в предположении, что ОКР имеет сферическую форму с диаметром $D_{\text{ОКР}}$, характерный размер кристаллита оценивается из выражения:

$$L \sim 0,75 \cdot D_{\text{ОКР}}. \quad (42)$$

Величина ОКР была определена из каждого пика, затем усреднена по всем значениям, в результате, составила величину 5 нм. Важно отметить, что согласно [185] определение размера ОКР электронно-микроскопическими методами может приводить к ошибке 15% в меньшую сторону по отношению к рентгеновским методам. Эта ошибка связана с дополнительным рассеянием электронного пучка на межзёренных границах. Но даже такое приближение позволяет увидеть, что ОКР значительно меньше характерного размера зерна $\sim 350\text{-}500$ нм. Предполагается, что полученная дифракционная картина от спечённого кремния является

суперпозицией дифракции от зёрен (поликристаллические кольца и аморфное гало), а также межзёренных границ (аморфное гало). Такое предположение основано на том факте, что поликристаллические кольца спеченного образца имеют тот же диаметр, что и соответствующие кольца от поликристаллического кремния. Фаза кремния на межзёренных границах или аморфна, или представляет собой поликристалл, но с отличным межплоскостным набором расстояний.

Таким образом показано, что образец представляет собой зернистую структуру, каждое зерно представляет собой поликристалл, а зёрна хаотично разорентированы между собой. Поскольку размер зерна превосходит характерный размер свободного пробега носителя в кремнии, в отдельно взятом зерне кинетика носителей идентична поликристаллическому кремнию. Более того, относительно малое количество межзёренных границ, приводит к слабому влиянию последних на кинетические, в частности, термоэлектрические, свойства материала в целом, что будет показано далее.

Для описания термоэлектрических свойств подобных материалов правомерно использовать модели, описывающие эти свойства в «классических» поликристаллах. Подобная модель, рассчитывающая термоэлектрические свойства твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ из первых принципов, была использована в настоящей работе. Модель расчёта приведена в приложении 1. Состав в модели твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ задавался как усреднённое значение между двумя образованными фазами (как показано в разделе 3.4.1) и был равен $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$. В качестве варьируемого параметра выступала концентрация фосфора.

На рисунке 42 представлены рассчитанные по теории, приведённой в Приложении 1 и измеренные в эксперименте для образца S7 температурные зависимости коэффициента Зеебека (Таблица 7). Видно, что до температуры $\sim 700^\circ\text{C}$ кривые очень хорошо согласуются друг с другом. Расхождение при температуре выше 700°C можно объяснить переходом материала к собственной проводимости, что сопровождается падением сопротивления и коэффициента Зеебека. Таким образом, совпадение экспериментальных и расчётных кривых является дополнительным подтверждением допустимости отнесения материала,

сформированного спеканием порошков, к числу поликристаллических и применением разработанных для поликристаллов кинетических моделей.

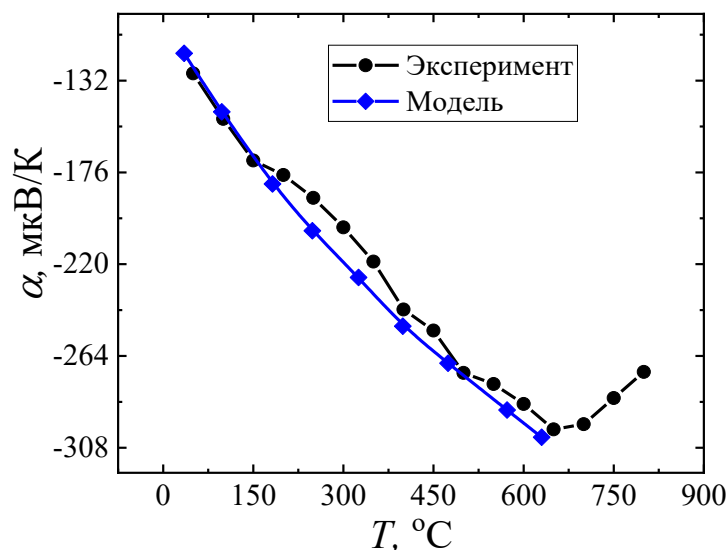


Рисунок 42. Экспериментальная и модельная температурные зависимости коэффициента Зеебека

3.5. Легирование твёрдого раствора германий-кремний из источника фосфида кремния

Как было показано в первой главе диссертационной работы, для достижения высоких значений термоэлектрической эффективности необходимо добиться необходимой концентрации свободных носителей заряда. Согласно модельным представлениям, описанным в приложении 1, необходимая концентрация носителей составляет величину $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Такую концентрацию носителей возможно получить, используя в качестве легирующей примеси материал, обладающий высокой предельной растворимостью в твёрдом растворе германий-кремний. Такими свойствами обладает фосфор, который активно используется для легирования материалов в кремниевой технологии. Основная трудность использования фосфора в качестве легирующей примеси в порошковой технологии заключается в том, что в порошковом виде фосфор опасен для здоровья. Это обуславливает ряд технологических ограничений: работа с такими порошками требует наличия специального защитного оборудования, хотя остальные задействованные сырьевые материалы (Si, Ge, B) относительно безопасны в использовании.

По этой причине нами был предложен способ легирования твёрдого раствора германий-кремний фосфором из источника фосфида кремния. Фосфид кремния является нетоксичным и нелетучим материалом [203-205]. Использование его для легирования вместо традиционного фосфора позволяет снизить требования безопасности при синтезе термоэлектрических материалов на основе твёрдого раствора германий-кремний, легированного фосфором, что потенциально обеспечит снижение стоимости.

В рамках текущего исследования было подготовлено три образца с различной массовой долей фосфида кремния. Состав образцов соответствовал твёрдому раствору $\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$. Параметры образцов приведены в таблице 18. Образцы спекались в стандартных режимах: под давлением 70 МПа, скорость спекания – 50 °С/мин, максимальная температура спекания составила 1191 °С.

Таблица 17. Параметры серии образцов с варьированием концентрации легирующей примеси

№	P, ат. %
S21	0,5±0,2
S22	1,5±0,2
S23	2,0±0,2

Рентгенограммы исходной порошковой смеси германий-кремний и изготовленных образцов представлены на рисунке 43. На спектрах рентгеновской дифракции от образцов S21 и S22 регистрируются пики, связанные с твёрдым раствором $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ соответствующего состава. Пиков, характеризующих фазу кремния и германия, на спектре не обнаружено, что согласуется с выводами, сделанными ранее относительно синтеза. Спектр рентгеновской дифракции образца S23 выглядит аналогичным образом, что и от образцов S21 и S22 (на рисунке 43 не приведён). Присутствие соединения фосфида кремния не было обнаружено из-за того, что его концентрация была ниже разрешающей способности дифрактометра.

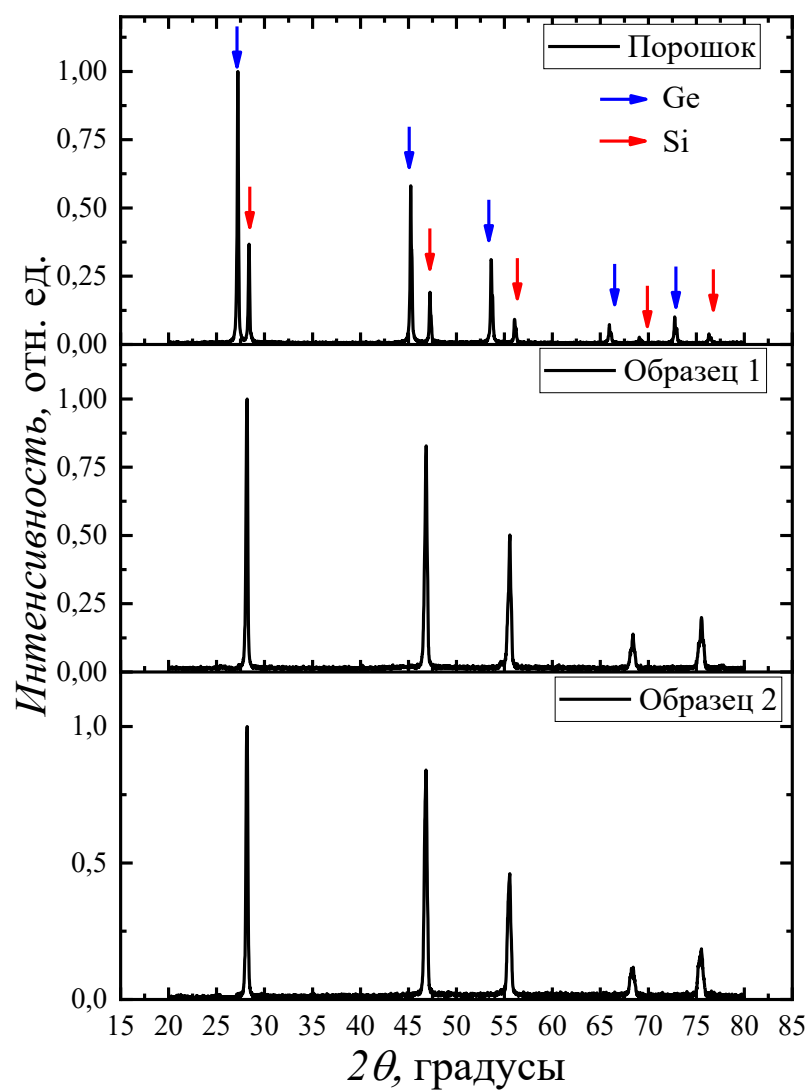


Рисунок 43. Рентгенограммы исходного порошка, образца 1 и образца 2. Красные и синие маркеры указывают положение связанных линий германия и кремния соответственно

Наличие фосфора в сплаве германий-кремний было обнаружено с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в электронном микроскопе. На рисунках 44а-в показаны карты распределения фосфора для образцов S21, S22 и S23 соответственно.

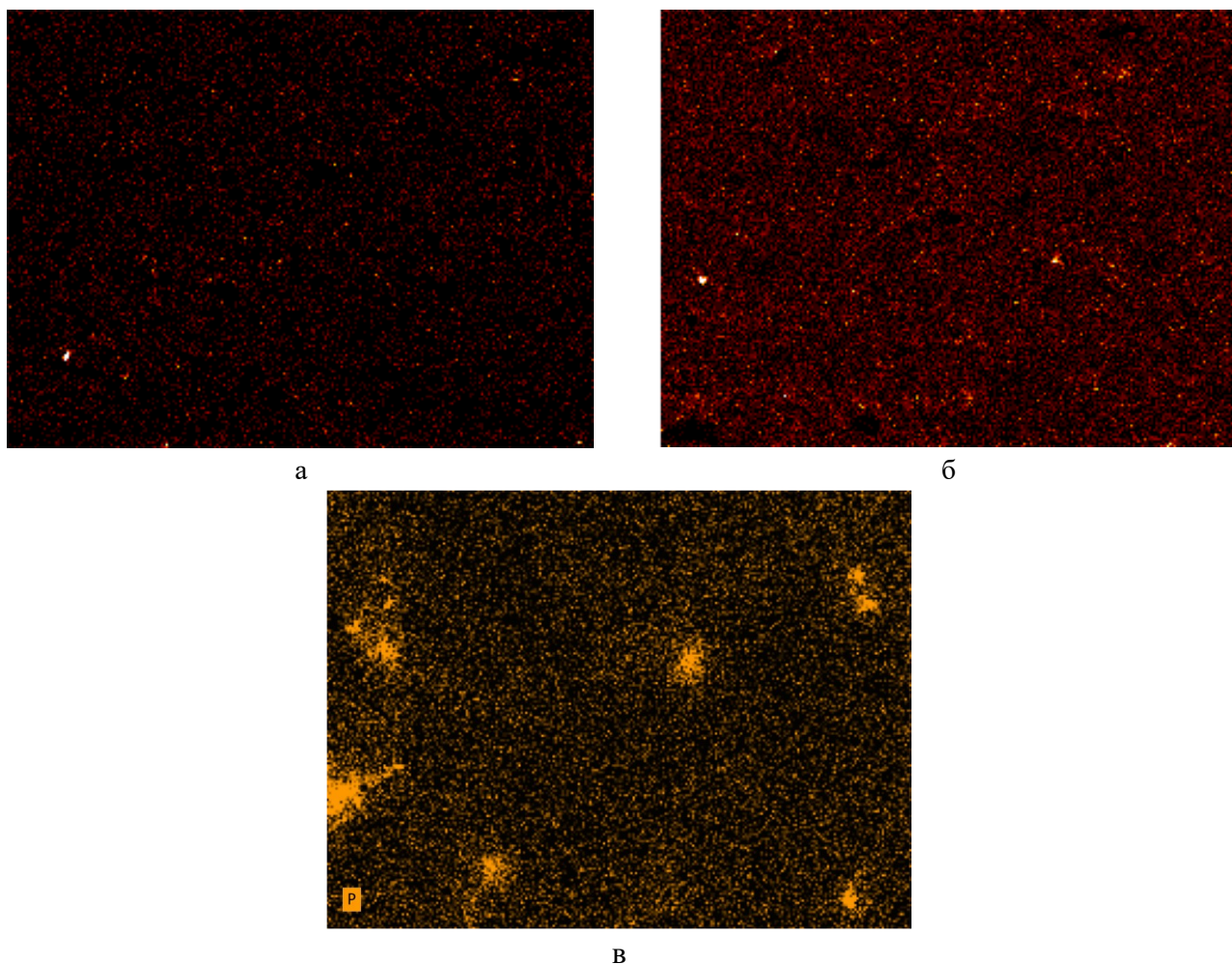


Рисунок 44. Карта распределения фосфора в образцах: а – S21, б – S22, в – S23

Из полученных карт распределения видно, что при легировании фосфором в концентрации 0,5 и 1,5% (рисунок 44а и рисунок 44б) не происходит кластеризации примеси ввиду того, что концентрация легирующей примеси не превышает предел растворимости. При этом на карте распределения фосфора в образце S23 (рисунок 44в), концентрация примеси в котором составляет 2%, отчётливо наблюдаются скопления фосфора. Таким образом показано, что легирование фосфором в методе спекания порошков на установке ЭИПС до значений, близких к предельной растворимости (данные таблицы 1), приводит к образованию кластеров фосфора.

3.6. Влияние технологических параметров на величину термоэлектрических характеристик материалов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, полученных спеканием порошков

Приведённый анализ карт спекания носит фундаментальный характер. Результаты этих исследований позволяют более глубоко рассмотреть вопрос о формировании твёрдого раствора германий-кремний в условиях спекания с приложением температуры и высокого давления. При этом наибольший практический интерес несут в себе исследования влияния описанных выше технологических параметров на термоэлектрические свойства материалов

3.6.1. Зависимость термоэлектрической эффективности от уровня легирования

Для исследования влияния уровня легирования на величину термоэлектрической эффективности была подготовлена серия образцов, параметры которой приведены в таблице 18. Основным варьируемым параметром являлась концентрация фосфида кремния, дополнительным – скорость спекания.

Таблица 18. Параметры образцов

№	P, ат. % (см^{-3})	n , 10^{20} см^{-3}	Скорость спекания, °C
S24	$0,5 \pm 0,2$ ($2,5 \cdot 10^{20}$)	0,90	25
S25	$0,5 \pm 0,2$ ($2,5 \cdot 10^{20}$)	0,92	50
S26	$1,5 \pm 0,2$ ($7,5 \cdot 10^{20}$)	1,31	50
S27	$1,5 \pm 0,2$ ($7,5 \cdot 10^{20}$)	1,44	25

Концентрация и подвижность свободных носителей заряда оценивались из исследования магнитополевой зависимости сопротивления Холла. Результаты измерения концентрации приведены в таблице 18. Исследуемые образцы продемонстрировали n -тип проводимости с концентрацией носителей, близкой к 10^{20} см^{-3} . Поскольку исходные кристаллы Si и Ge были слабо легированы сурьмой до концентраций $\sim 1\text{--}5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, можно предположить, что увеличение концентрации электронов до 10^{20} см^{-3} связано с легированием фосфором. Общеизвестно, что примесь фосфора в кремнии или твёрдом растворе германий-кремний полностью ионизирована при комнатной температуре. При таком

предположении можно оценить отношение атомов фосфора в замещающих легирующих позициях к общей концентрации легирующей примеси, разделив концентрацию электронов, обнаруженную по эффекту Холла, на концентрацию фосфора, обнаруженную методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты приведены в таблице 18. В обоих образцах это значение составляет около 20 %, следовательно, примерно 1/5 часть атомов фосфора из соединения фосфида кремния внедряется в позицию замещения решетки германий-кремний. Остальные 80 % (или $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ атомов фосфора) могут занимать междоузлия или образовывать молекулярные комплексы внутри твёрдого раствора германий-кремний.

Термоэлектрические свойства образцов представлены на рисунках 45а-в.

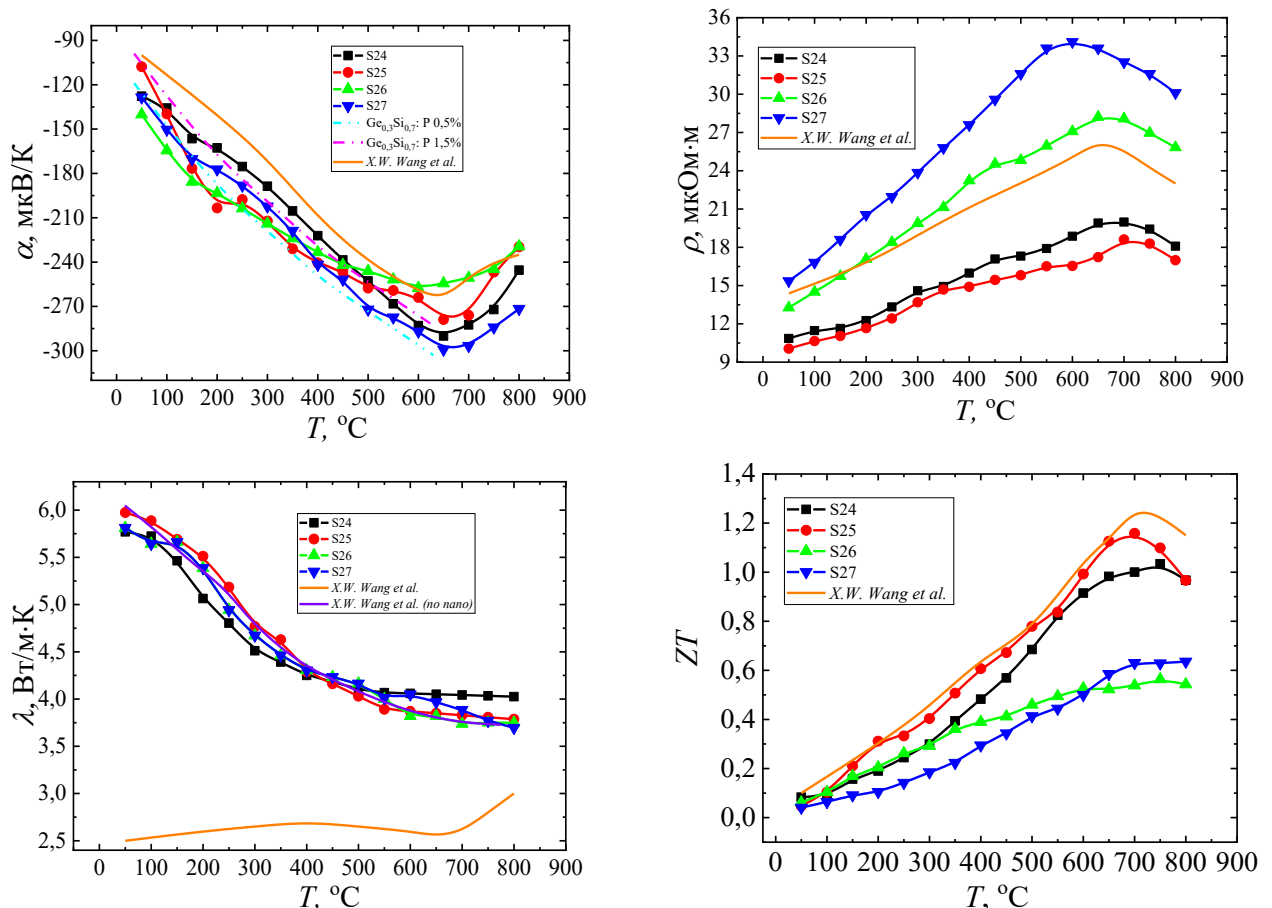


Рисунок 45. Температурные зависимости термоэлектрических параметров исследованных образцов: А – коэффициент Зеебека, Б – удельное сопротивление, В – коэффициент теплопроводности, Г – термоэлектрическая эффективность ZT

Отметим, что дополнительно проводилось сравнение с термоэлектрическими характеристиками образца, описанного в работе [62], и обладающего рекордными

на сегодняшний день значениями термоэлектрической эффективности (на легенде графика отмечен как «*X.W. Wang et al*»). Все образцы демонстрируют металлический характер проводимости (увеличение ρ с температурой), типичный для сильного легирования.

Значения удельного сопротивления сопоставимы с приведенными в литературе [57, 62, 160, 162, 150, 203-209]. Значения коэффициента Зеебека также лежат в диапазоне, характерном для $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{P}$ при сопоставимых уровне легирования и удельном сопротивлении (пунктирная линия на графике). Отметим, что в области высоких температур ($\sim 700^\circ\text{C}$) удельное сопротивление, а также модуль коэффициента Зеебека, снижаются, что связывается с влиянием механизма собственной проводимости.

Значения коэффициента теплопроводности лежат в пределах 4-5 Вт/м·К (рисунок 45б), что примерно в 2 раза выше, чем у аналогов [62]. Предположительно это связано с большим размером частиц в изготовленном образце, который составляет около 1000 нм, тогда как обычно 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 λ , в первую очередь, определяется параметром зерна. Также можно отметить, что значения коэффициента теплопроводности, полученные в настоящей работе, очень хорошо согласуются со значениями, приведенными в [62] для твёрдого раствора $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ без наноструктурирования (рисунок 45в сплошная линия с подписью *Wang et al. (no nano)*).

Температурные зависимости рассчитанных значений ZT показаны на рисунке 45в. Наибольшее значение ZT (при $T = 740^\circ\text{C}$), известное из литературы [62], составляет $\approx 1,3$, что лишь примерно на 9 % превышает значения, показанные на рисунке 45в. Наибольшее значение, выявленное для образца S25, $ZT = 1,18$ при $T = 700^\circ\text{C}$. Сдвиг максимального значения ZT в сторону более низких температур (700°C и 750°C для образцов S24 и S25 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 ($\text{Ge}_{0,36}\text{Si}_{0,64}$).

Полученные значения коэффициента термоэлектрической добротности ZT хорошо согласуются с большинством результатов для термоэлектрических образцов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{P}$ [64, 133, 160, 179, 209]. В то же время для изготовления твёрдого раствора германий-кремний была применена разработанная авторами работы технология, не имеющая близких аналогов. Эта технология обеспечивает те же термоэлектрические параметры, что и методы механического сплавления или синтеза при спекании кремния, германия и фосфора.

На основе экспериментально полученных данных можно установить, что фосфид кремния является эффективным источником легирующей примеси для твёрдого раствора германий кремний и может быть введен в технологию производства термоэлектриков. Полученные значения коэффициента Зеебека (рисунок 45а) хорошо согласуются с приведенными в литературе для аналогичных образцов, за исключением коэффициента теплопроводности. Последний сильно зависит от размера зерна спеченных поликристаллических материалов. В большинстве случаев размер частиц в десятки нанометров достигается при высокоэнергетическом шаровом измельчении исходного порошка. В нашем случае скорость вращения мельницы и общее время измельчения были значительно ниже, чем у аналогов, что привело к большему размеру частиц.

3.6.2. Повторные измерения

Для оценки повторяемости результатов была проведена серия повторных экспериментов по регистрации температурных зависимостей термоэлектрических коэффициентов образцов. Для примера на рисунках 46 показаны экспериментальные температурные зависимости термоэлектрических характеристик образца S25 из предыдущего раздела диссертации. Повторные измерения проводились в новом измерительном цикле – повторная загрузка образца в вакуумную камеру. Измеряемый сигнал регистрировался новыми

термопарами (см. раздел 2.3), что обеспечило независимость экспериментальных условий.

Из полученных температурных зависимостей видно, что кривые, зарегистрированные в экспериментах 1 и 2, хорошо согласуются между собой. Разница значений составляет не более 5% для коэффициента Зеебека и удельного сопротивления и не более 10% для коэффициента теплопроводности, что согласуется с заявленной точностью измерений.

Важно отметить, что сопоставление экспериментальных данных свидетельствует о том, что после воздействия высокой температуры вплоть до 800 °С в измеряемом температурном интервале образцы не меняют своих свойств.

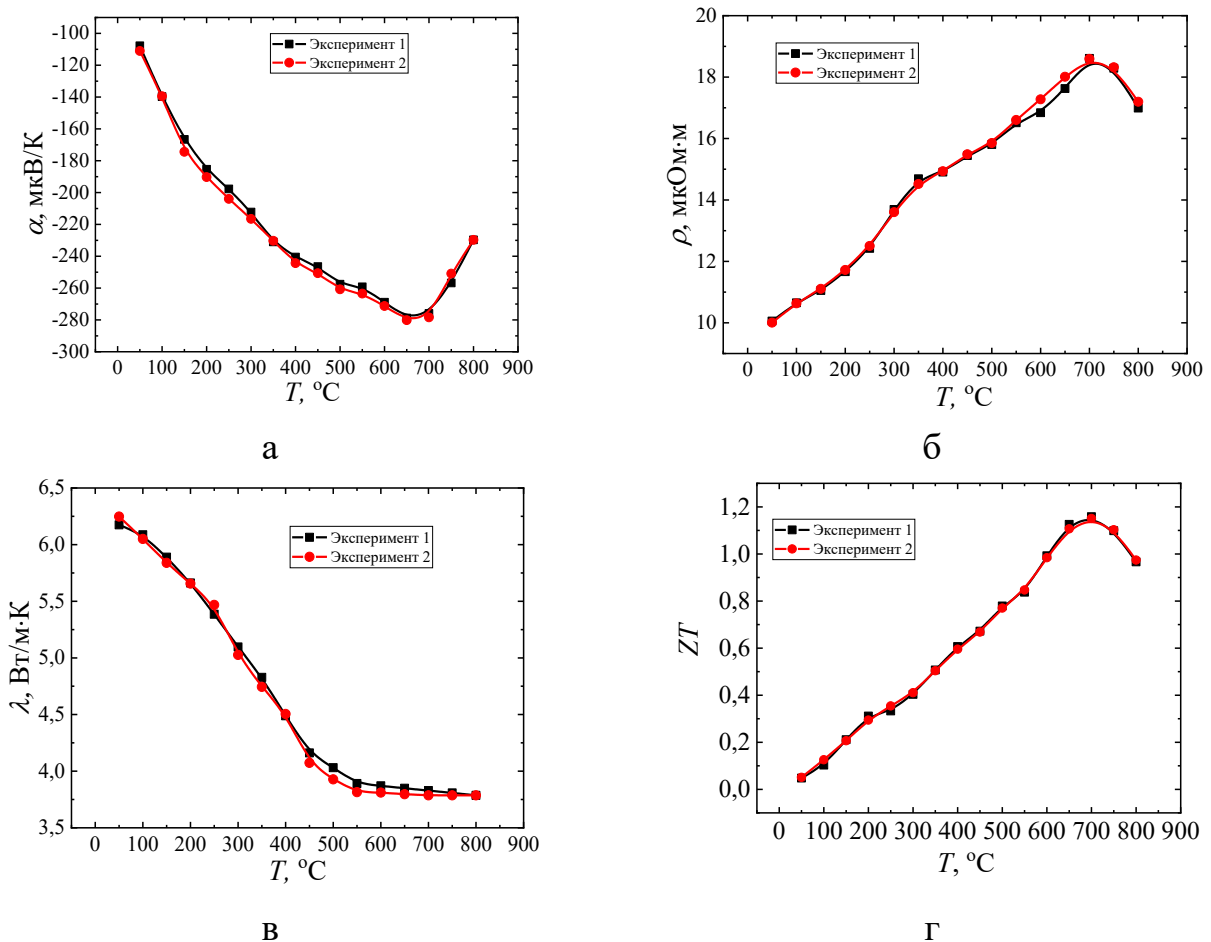


Рисунок 46. Оценка сопоставления экспериментально полученных температурных зависимостей термоэлектрических коэффициентов при повторных измерениях

Выводы по главе 3

- Параметры спекания зависят от характеристик исходной порошковой смеси.
- Показано влияние дисперсии размеров частиц порошка на процессы синтеза. Установлено, что наличие высокой дисперсии позволяет получить материал, содержащий меньшее количество пор. Сам процесс спекания подобных материалов приближен к спеканию порошков, геометрическая форма которых близка к сферической.
- Установлено, что одним из главных параметров формирования твёрдого раствора GeSi является температура. Показано, что формирование твёрдого раствора происходит при температуре спекания не ниже 1020 °C.
- 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.
- 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 .
- Показано, что способ легирования твёрдого раствора GeSi из источника SiP позволяет достигать высоких концентраций свободных носителей заряда, достаточных для получения высокого значения ZT .

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА И ХРОМА

Как отмечалось в Главе 1, высший силицид марганца является одним из кандидатов на роль высокотемпературной термоэлектрической ветви *p*-типа проводимости в пару к *n*-GeSi. Помимо близкого к GeSi диапазона рабочих температур данный материал отличает также и близость технологических процессов получения, в частности, высший силицид марганца может быть сформирован по аналогии с твёрдым раствором $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ методами спекания порошков, в том числе нанопорошков [95-102].

Аналогично ситуации с твёрдым раствором $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ наиболее распространённым является спекание предварительно синтезированных соединений высшего силицида марганца. Спекание несвязанных порошков Mn-Si физические и химические процессы, протекающие при спекании таких порошков, описаны крайне ограниченно. В настоящей главе описано получение порошков высшего силицида марганца на установке электроимпульсного плазменного спекания, а также влияние процессов, протекающих в ходе синтеза, на термоэлектрические характеристики. Выводы, сделанные для силицида марганца, были расширены путём изучения силицида хрома, полученного путём спекания порошков Cr и Si.

4.1. Подготовка порошка Mn и Si для компактирования на установке электроимпульсного плазменного спекания

Физические процессы, протекающие в ходе размолла, были описаны в разделе 3.1 при рассмотрении подготовки смеси Ge-Si для спекания. Аналогичные методы и режимы использовались для подготовки порошков Mn-Si и Cr-Si. Для синтеза высшего силицида марганца в установке электроимпульсного плазменного спекания в качестве исходной порошковой смеси использовались порошки, полученные размолотом объёмных марганца, хрома и кремния.

Исходные кристаллические материалы представляли собой объёмный марганец или хром марки ОСЧ, а также кремний, легированный атомами бора до

концентрации порядка 10^{15} см^{-3} . Размол производился с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 6 в режимах, аналогичных режимам размол для спекания твёрдого раствора германий-кремний. Размер зерна исходного порошка контролировался посредством измерений на сканирующем электронном микроскопе. Фазовый состав контролировался посредством измерений методом рентгеновской дифракции. На стадии подготовки порошков задавался состав спечённого образца. Для смеси Mn-Si состав соответствовал высшему силициду марганца ($\text{MnSi}_{1,75 \pm d}$). Здесь d – модуляция состава материала (величина порядка 0,02), при которой сохраняется структурное упорядочение по типу высшего силицида марганца [210, 211]. Содержание элементов задавалось путём взвешивания исходных материалов и последующего пересчёта из весовых процентов в атомные.

Соединение марганец-кремний имеет значительно более сложную фазовую диаграмму по сравнению с фазовой диаграммой германий-кремний. Главной отличительной особенностью с точки зрения синтеза является отсутствие неограниченной взаимной растворимости компонент. Напомним, что формирование твёрдого раствора германий кремний происходит за счёт тепловой диффузии. Движущей силой такого процесса является *температура*, главной особенностью этого процесса – *длительность* [212]. В процессе взаимной диффузии германия и кремния происходит образование переходного слоя, который может непрерывно меняться по составу от области чистого кремния до области чистого германия. При достаточной длительности диффузии формируется однородный по составу слой, определяемый концентрацией кремния и германия. Отметим, что при наличии нескольких агрегатных состояний, появляется возможность образования нескольких фаз твёрдого раствора, которые могут термодинамически равновесно сосуществовать.

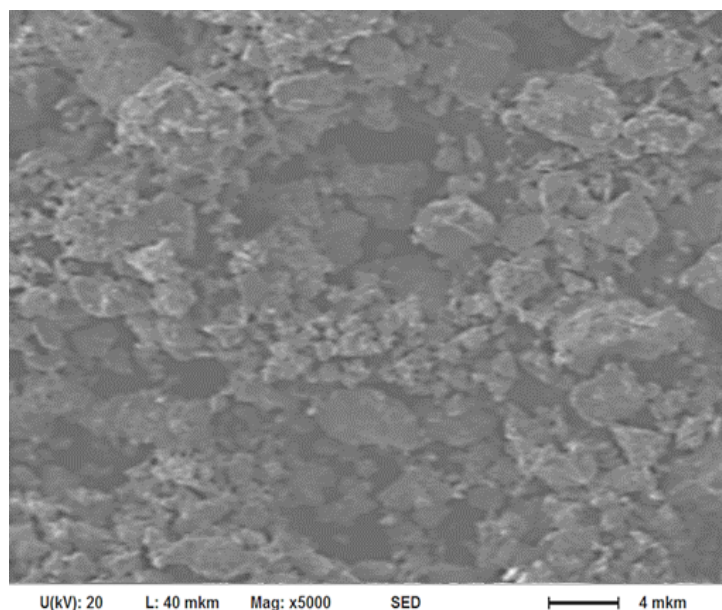
Соединения марганца и кремния не имеют возможности образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов, следовательно, при перемешивании компонент в материале образуется фиксированный набор фаз с границей раздела между ними. Концентрация этих фаз будет определяться термодинамическими

условиями, сама фаза образуется за счёт химической реакции, скорость которой значительно превышает скорость тепловой диффузии, что позволяет считать сам процесс формирования соединения *мгновенным* по сравнению с рассмотренными ранее процессами синтеза $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [212].

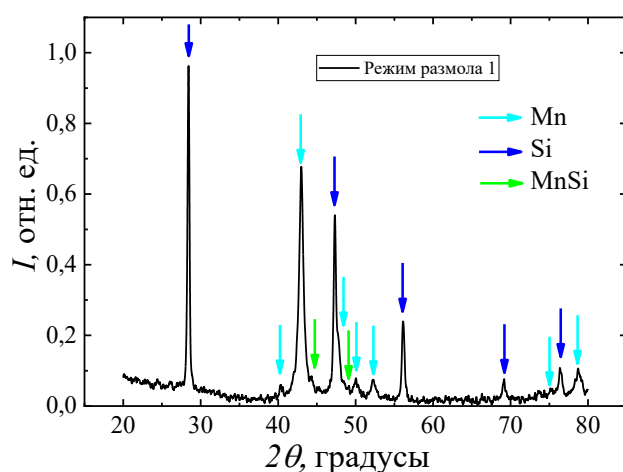
При рассмотрении размола порошка германий-кремний был сделан вывод, что локальный разогрев частиц при различных видах соударения не приводит к образованию твёрдого раствора по причине того, что температурная диффузия – длительный по времени процесс. Соударение частиц – процесс крайне быстрый, длительности которого недостаточно для осуществления взаимной диффузии атомов германия и кремния. Ситуация с системой марганец-кремний принципиально иная: в основе процесса образования соединения лежит быстрый процесс реактивной диффузии, время которой сопоставимо с характерным временем соударения частиц. Можно предположить, что при размоле порошка марганец-кремний за счёт локального разогрева от соударения частиц может протекать химическая реакция, приводящая к образованию фаз силицида марганца. Это вполне согласуется с известными литературными данными, согласно которым синтез высшего силицида марганца реализуется в процессе размола порошка, лишь выбор специальных режимов размола (малая скорость вращения барабана мельницы, малое время размола) позволяет сформировать порошок несвязанных частиц Mn и Si [213].

В настоящей работе были исследованы два режима размола: приводящий, и не приводящий к формированию фаз силицида марганца. **Режим 1:** размол в спиртовой среде в течение 6 часов со скоростью 250 об./мин, затем один час с той же скоростью, но после просушивания порошка. **Режим 2:** размол в спиртовой среде в течение 6 часов со скоростью 450 об./мин. Порошки размалывались в мельнице I (см. раздел 3.1.2).

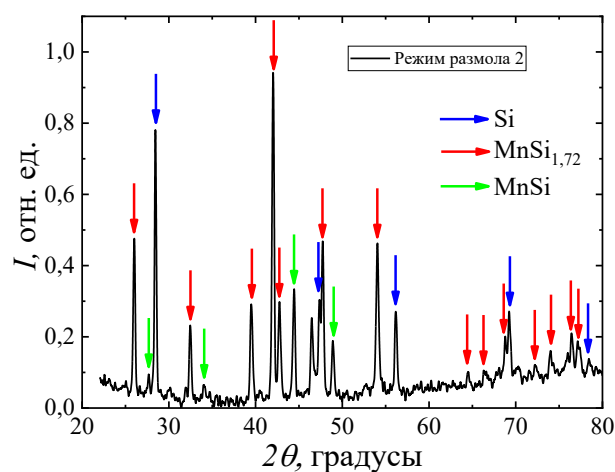
На рисунке 47а показано РЭМ-изображение порошка, размол которого осуществлён в режиме 1.



а



б



в

Рисунок 47. а – РЭМ-изображение порошка 1; б, в – спектры рентгеновской дифракции порошков марганец-кремний, полученных путём размол в режимах 1 и 2 соответственно

С помощью программного обеспечения Gwyddion [136] был оценен средний размер зёрен. Для порошка 1 средний размер зерна составил 550 нм, порошка 2 – 350 нм. Методом рентгеновской дифракции был исследован фазовый состав порошков. Спектры показаны на рисунках 47б и 47в для порошков 1 и 2 соответственно. Из спектров видно, что в порошке 1 присутствуют фазы кремния, марганца, а также фазы моносилицида марганца. Интенсивность пиков, соответствующих последней фазе, мала, что говорит о малой концентрации этой фазы в исследуемом порошке. В спектре рентгеновской дифракции порошка 2

присутствуют пики от кремния, а также серия пиков, отвечающих фазе высшего силицида марганца. В спектре, показанном на рисунке 47в, напротив, не идентифицируются пики, относящиеся к марганцу. Поскольку масса исходного марганца в образцах 1 и 2 совпадала, можно заключить, что в образце 2 весь марганец прореагировал с кремнием и образовал фазу высшего силицида марганца ($\text{MnSi}_{1,72}$).

По методике, описанной в разделе 3.1.2, были подобраны коэффициенты размола для моделирования процесса размола. С использованием этих коэффициентов были описаны кривые размола, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными (рисунок 48). Полученные значения коэффициентов составили: $A = 0,4 \text{ Дж}\cdot\text{м/кг}$; $B = 0,04 \text{ Дж}\cdot\text{м/кг}$; $b = 0,0195 \cdot 10^{-9} \text{ м}$;

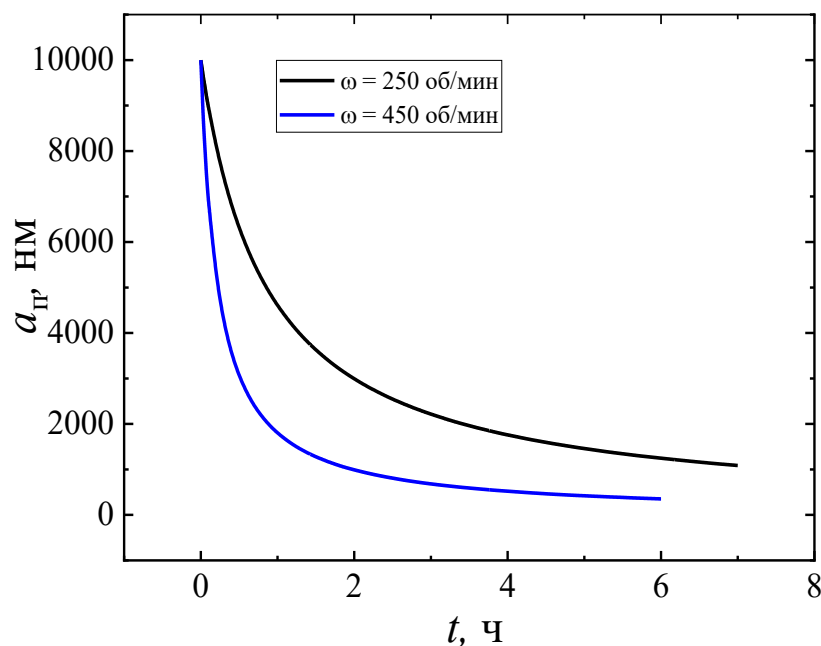


Рисунок 48. а – Модельная зависимость размера частиц порошка марганец-кремний от времени размола. Кривые относятся к различным скоростям размола (показаны на вставке)

Отметим, что полученные в ходе моделирования значения среднего размера частиц при режиме размола 1 несколько превышают экспериментально полученные величины. Эта погрешность объясняется тем фактом, что последний час порошок размалывался без спирта, а описанная выше модель позволяет провести корректный расчёт при размоле в жидкой среде.

В разделе 3.1.2 из формул (29)-(33) было показано, что разогрев стакана шаровой мельницы определяется геометрическими параметрами самого стакана и условиями размола. При этом сам размалываемый материал, в рамках модели, не влияет на величину разогрева по причине малой массы порошковой смеси по отношению к массе других конструктивных элементов мельницы. В силу аналогичности режимов размола, использованных в разделе 3.1 и в настоящем разделе, можно заключить, что разогрев стакана в процессе размола не превышает 100 °С. Нагрев до такой температуры не может приводить к образованию силицидов марганца в процессе размола, что будет показано при анализе спекания. Поэтому образование фазы силицидов марганца в образце 2 следует связать с локальным разогревом, возникающим при столкновении частиц порошка между собой, а также с мелющими шарами и стенками мельницы. Как отмечалось выше, такой разогрев носит флуктуационный характер, при этом температура быстро распределяется между частицами порошка и другими элементами в объёме мельницы. В силу высокой скорости химической реакции образования силицида марганца [214] локальный разогрев до высокой температуры может приводить к образованию этой фазы. Согласно формуле (30) энергия взаимодействия зависит от частоты размола $\sim \omega^3$. При режиме в размоле 1 (250 об./мин) энергии взаимодействия недостаточно, чтобы осуществить реактивную диффузию, при этом увеличение скорости в 1,8-раза в режиме 2 (450 об./мин) приводит к увеличению энергии взаимодействия почти в 6-раз, в результате чего происходит формирование высшего силицида марганца.

Таким образом, анализ показал, что при использовании режима размола 2 (450 об./мин, 6 часов) возможен синтез высшего силицида марганца уже непосредственно в процессе размола. Именно такой подход используется в подавляющем большинстве работ, посвящённых синтезу высшего силицида марганца методами спекания порошков. Такой подход 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 которых синтез высшего силицида марганца происходит непосредственно в процессе спекания. По этой причине далее все рассмотренные образцы были синтезированы из порошков, размолотых в режиме 1. Синтез порошка в этом случае осуществляется в процессе спекания, что поддается управлению и контролю выбором соответствующих режимов.

4.2. Исследование кривых спекания силицида марганца

4.2.1. Общее описание карт спекания порошка Mn-Si

В литературе рассмотрены различные варианты синтеза высшего силицида марганца из порошков. Основным и наиболее распространённым вариантом можно считать механосинтез высшего силицида марганца при размоле с последующим спеканием порошков ВСМ [215-218]. Известна также стратегия, которая в литературе называется «solid state reactions» – твердофазные реакции в процессе спекания [219-223]. Суть стратегии заключается в формировании высшего силицида марганца в результате твердофазной реакции, протекающей при спекании. Исходными компонентами реакции могут быть различные материалы. Очень распространена порошковая смесь моносилицида марганца и кремния [219, 220]. Отметим, что состав исходной смеси чаще всего не указывается, что, вероятно, связано со сложностью предотвращения реакции с формированием силицидов марганца на стадии размола.

Общей особенностью цитированных работ является отсутствие анализа кривых спекания в процессе синтеза, хотя температурная зависимость усадки даёт важнейшую информацию о ходе протекания твердофазных реакций. На рисунке 49 представлены характерные кривые спекания для порошка Mn-Si, размолотого в режиме 1. На зависимости величины усадки от времени наблюдается особенность, связанная со скачкообразным уменьшением толщины образца при температуре спекания в диапазоне (540-570) °C (отмечена стрелкой). Указанная особенность наблюдалась для всех экспериментов по спеканию порошков марганца и кремния,

независимо от варьирования каких-либо других параметров. Время, за которое происходит усадка, в большинстве случаев меньше временного интервала, измеряемого установкой (5 с), что не позволяет достоверно рассчитать скорость усадки. Исключение составляют эксперименты, в которых контролировалась скорость разогрева в указанном температурном диапазоне, что будет обсуждаться ниже.

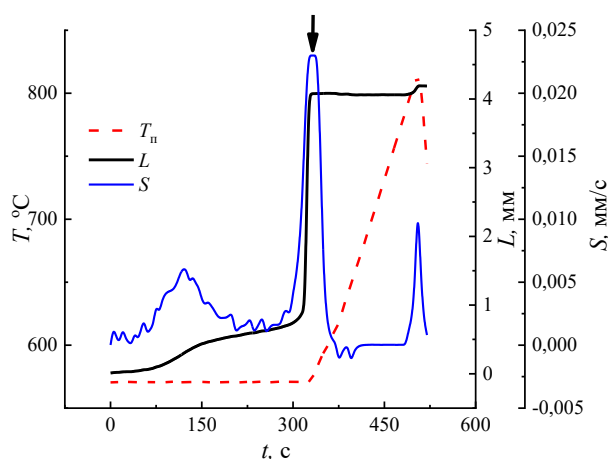


Рисунок 49. Характерная карта спекания для порошков Mn-Si, размолотых в режиме 1: зависимость от времени спекания температуры $T_{\text{сп}}$ (штриховая линия), усадки (чёрная кривая) и скорости усадки (синяя кривая)

На рисунке 50 представлен спектр рентгеновской дифракции образца, кривая усадки которого показана на рисунке 49. Исходный порошок, в соответствии с данными на рисунке 47в, представлял собой смесь частиц кремния и марганца с небольшим содержанием фазы MnSi.

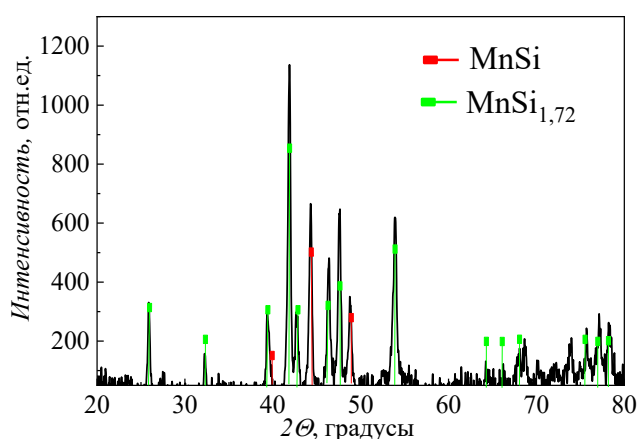


Рисунок 50. Характерная карта спекания для порошков Mn-Si, размолотых в режиме 1: зависимость от времени спекания температуры $T_{\text{сп}}$ (штриховая линия), усадки (чёрная кривая) и скорости усадки (синяя кривая)

В результате усадки спектр рентгеновской дифракции претерпевает существенные изменения. Основной фазой, регистрируемой на спектре, является высший силицид марганца. Следовательно, показанное на рисунке 49 поведение кривой усадки следует связать с твердофазной химической реакцией и образованием фаз силицидов марганца. Возможность протекания такой реакции ранее обсуждалась в ряде работ [220, 222, 223]. Отметим, что химическая реакция сопровождается резкой усадкой порошка, что можно связать с уплотнением материала, вызванным реактивной диффузией между зёрнами Mn и Si. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что основным механизмом усадки порошков Mn-Si на низкотемпературной стадии спекания является реактивная диффузия с образованием силицидов марганца.

4.2.2. Влияние фазового состава на особенности синтеза и термоэлектрические свойства высшего силицида марганца

Таким образом, исследование показало возможность синтеза фаз силицида марганца из порошков Mn-Si за счёт протекания твердофазной химической реакции в процессе компактирования на установке электроимпульсного плазменного спекания. На следующем этапе работы исследовалась зависимость фазового состава от соотношения компонентов в исходном порошке. С этой целью была подготовлена серия образцов, в которой варьировался состав порошковой смеси. Подбор состава вёлся относительно состава, отвечающего высшему силициду марганца, в сторону обеднения и обогащения кремния. Список образцов с указанием технологических параметров приведён в таблице 19. Скорость спекания составила 60 °C/мин, давление – 70 МПа, максимальная температура спекания – 880 °C.

Таблица 19. Список образцов силицида марганца, синтезированных методом спекания порошков с варьированием соотношения компонентов

№	Состав
M1	MnSi _{1,70}
M2	MnSi _{1,75}
M3	MnSi _{1,80}

Рассмотрим отдельно зависимости кривых усадки от времени для образцов, показанные на рисунке 51.

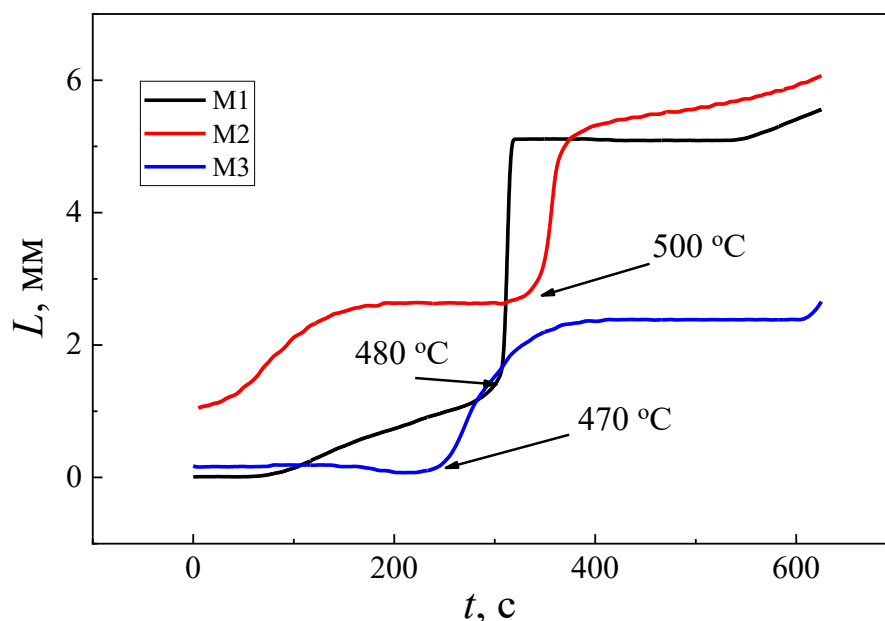


Рисунок 51. Временная зависимость кривой усадки

Отрицательная усадка образца M3 связывается с эффектом теплового расширения пресс-формы и материала. Для образцов M1 и M2 этот эффект компенсируется положительной усадкой в том же диапазоне температур. Основной особенностью представленных кривых усадки, как обсуждалось выше, является резкий скачок усадки при температурах (540-570) °C, соответствующих твердофазной химической реакции. Следует уточнить, что указанный диапазон температур (540-570) °C лежит ниже предельной температуры срабатывания пирометра, измеряющего температуру внешней стенки. Поэтому ни точное значение температуры, ни скорость разогрева пресс-формы на этой стадии неизвестны. Приведённые значения (540-570) °C являются приблизительной оценкой, выполненной по времени разогрева от комнатной температуры до точки срабатывания пирометра (570 °C) в предположении постоянной скорости разогрева. Данное предположение не соответствует логике работы регулятора температур, который постепенно повышает скорость разогрева до выхода на заданный режим, поэтому приведённые значения температур в этой области можно считать грубой оценкой. Оценочное значение скорости разогрева при этом составляет ~ 100 °C/мин. Предположительно, несколько различающееся время реакции

характерно для формирования различных фаз материала (моносилицид марганца, высший силицид марганца), при этом температуры формирования этих фаз очень близки и для эксперимента, выполненного для образцов М1-М3, неразличимы. Для определения фазового состава были исследованы спектры рентгеновской дифракции образцов, показанные на рисунках 52а-в.

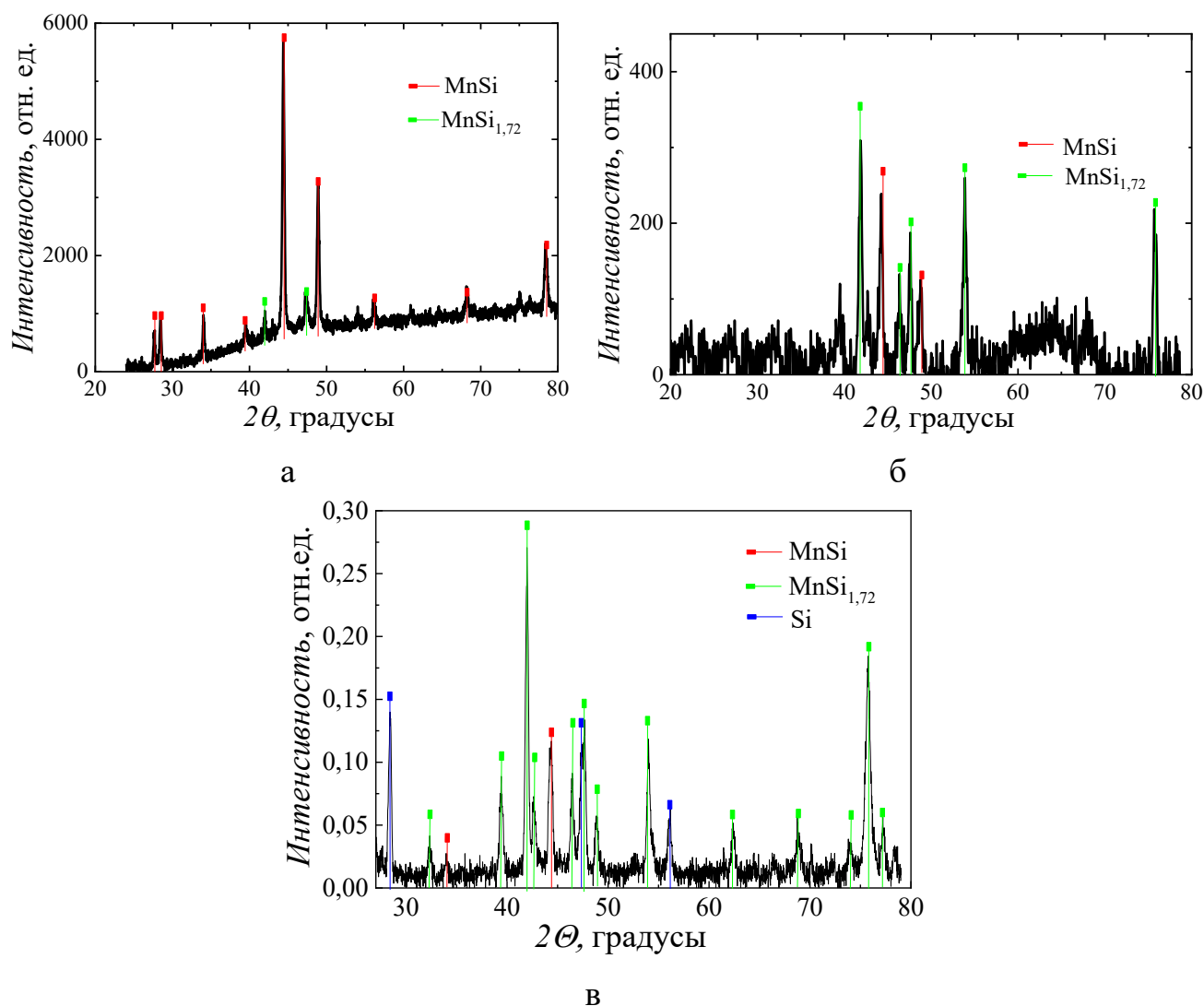


Рисунок 52. Спектры рентгеновской дифракции образцов: а – 1 б – 2, в – 3

Из спектров можно сделать вывод, что в образце М1, порошок которого был обеднён кремнием, содержится большая объёмная доля фазы моносилицида марганца (MnSi). При получении этого образца скачкообразное изменение объёма зарегистрировано при температуре $\approx 550^\circ\text{C}$, очевидно, этой особенности $L(t)$ можно поставить в соответствие фазовый переход с образованием моносилицида марганца.

Увеличение концентрации кремния в порошке 2 приводит к тому, что доминирующей фазой в спечённом образце M2 становится высший силицид марганца ($\text{MnSi}_{1,72}$). Этому образцу соответствует скачок усадки при температуре $\approx 570^\circ\text{C}$, можно предположить, что точка фазового перехода с образованием высшего силицида марганца лежит в той же области температур, что и для моносилицида марганца. Наличие в спектре пиков моносилицида марганца свидетельствует о возможном переходе какой-то части порошковой смеси в фазу моносилицида марганца вместе с реакцией с образованием ВСМ. Вероятно, по этой причине усадка в образце M2 протекает более плавно, чем в образце 1, фазовый переход несколько затянут. Отметим, что реакция может протекать как с участием MnSi , так и с участием атомарных Mn и Si , конкретный механизм реакции из карт спекания установить невозможно.

Дальнейшее увеличение количества кремния (образец M3) приводит к формированию нескольких фаз: фазы чистого кремния, фазы моносилицида марганца, фазы высшего силицида марганца. Фазовый переход, отображённый на рисунке 51, при этом ещё более затянут, область большой усадки включает в себя как температуру, отнесённую к образованию MnSi , так и температуру формирования ВСМ.

Из полученных результатов следует, что основной тенденцией при формировании силицида марганца методом спекания из нанопорошков является наличие фазовых переходов в области температур $(540-570)^\circ\text{C}$. Эти переходы соответствуют твердофазной химической реакции, в результате которой из порошковой смеси марганца и кремния формируются силициды марганца. Избыток кремния при этом остаётся либо в фазах с меньшим содержанием марганца (например, легированный Si:Mn), либо в оксидной фазе SiO_2 .

Таким образом, результаты фазового анализа показывают, что материал, синтезированный из порошков Mn и Si методом спекания, представляет собой смесь нескольких фаз, в частности, высшего силицида марганца, моносилицида марганца и кремния. С точки зрения термоэлектрических характеристик важным представляется понимание, насколько фазовый состав влияет на

термоэлектрические характеристики. По этой причине была проведена экспериментальная оценка влияния фазового состава на термоэлектрические свойства всего образца в целом. Наиболее интересной характеристикой является термоэлектрическая добротность как самый информативный коэффициент, описывающий эффективность преобразования.

На рисунке 53 показаны экспериментально полученные температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов М1-М3.

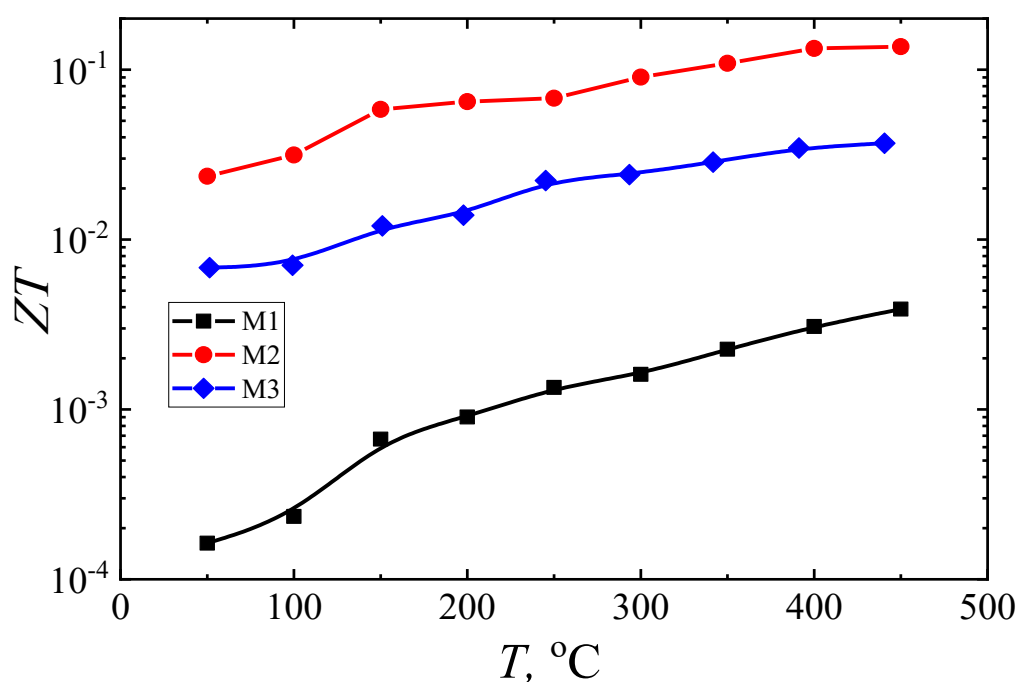


Рисунок 53. Экспериментально полученные температурно зависимые характеристики термоэлектрической эффективности образцов М1-М3

Из полученных кривых видно, что наибольшей термоэлектрической эффективностью обладает образец М2 во всём исследуемом интервале температур. Вероятно, снижение термоэлектрических характеристик образцов М1 и М3 связано со свойствами моносилицида марганца, который является металлом, для него характерны низкие значения коэффициента Зеебека и высокие – коэффициента теплопроводности (как для классического металла) [224, 225]. Высший силицид марганца, напротив, имеет свойства сильнолегированного полупроводника, для которого характерны наибольшие значения термоэлектрической добротности [226].

Отметим, что на всех спектрах рентгеновской дифракции в той или иной мере присутствует фаза моносилицида марганца. Вполне вероятно, что температура фазового перехода с образованием моносилицида марганца ниже, чем для всех остальных фаз.

Во-первых, это означает, что даже в процессе механосинтеза формирование фазы моносилицида марганца вполне возможно (это подтверждается многочисленными литературными данными [215-218]).

Во-вторых, наличие фазы $MnSi$ критическим образом сказывается на величине термоэлектрической добротности. Следовательно, при синтезе материала необходим точный выбор состава исходной порошковой смеси, а также режимов разогрева, которые бы позволили избежать формирования фазы $MnSi$.

Таким образом, основная технологическая задача сводится к подбору таких условий, при которых формируется материал с доминирующей фазой высшего силицида марганца и с минимальной долей фазы моносилицида марганца.

4.2.3. Влияние скорости спекания на особенности синтеза и термоэлектрические свойства высшего силицида марганца

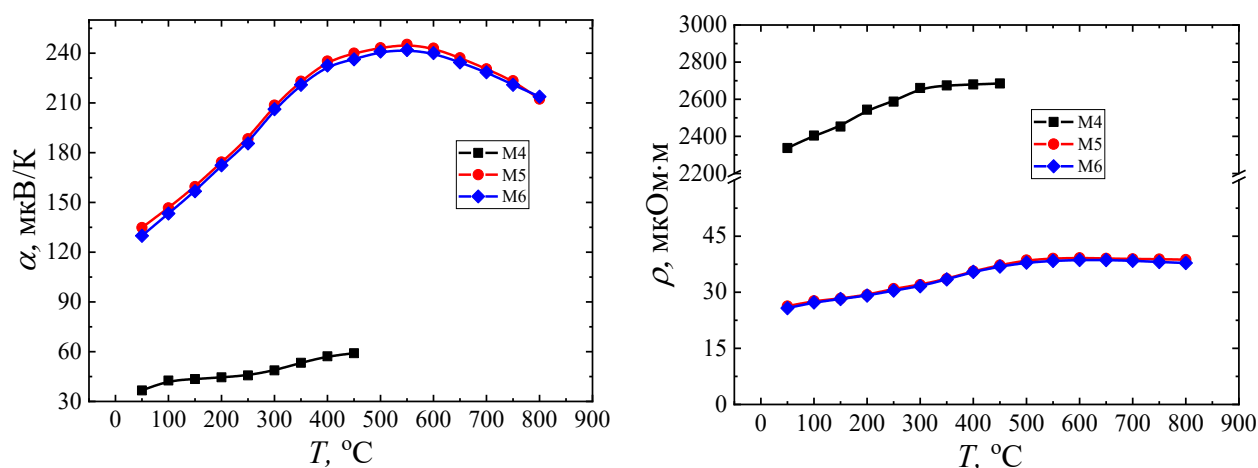
Как было показано выше, одним из критических факторов, влияющих на термоэлектрические характеристики силицида марганца, полученного методом спекания порошка на установке ЭИПС, является формирование материала с единственной фазой – ВСМ. Формирование фазы ВСМ осуществляется за счёт твердофазных реакций. Это обеспечивается подбором состава исходного порошка и условий спекания на начальной стадии. Характерной особенностью протекания этой реакции являлась резкая усадка порошка в интервале температур (540-570) °С. Технологическая сложность заключалась в том, что 570 °С – минимальная температура, которая может быть измерена пирометром. До достижения этой температуры скорость спекания не контролируется, а температура внешней стенки пресс-формы не измеряется. В этом случае температуру можно оценить по времени, однако значения носят лишь оценочный характер. Таким образом, интерес представляло варьирование скорости спекания, причём в температурном интервале протекания твердофазной химической реакции необходимо было

обеспечить контроль разогрева. С этой целью температура на внешней стенке пресс-формы измерялась с помощью прижатой термопары ($T_{\text{тп}}$).

С целью анализа зависимости термоэлектрических характеристик от длительности процесса было синтезировано три образца с различной скоростью спекания: 300 °C/мин (образец М4) и 50 °C/мин (образец М5) и 25 °C/мин (образец М6). Состав всех порошков $\text{MnSi}_{1,75}$. Давление – 70 МПа.

На рисунке 54 показаны экспериментально полученные температурные зависимости термоэлектрических характеристик образцов М4-М6. Температурный интервал измерений был увеличен до 800 °C с целью регистрации максимальных значений ZT . Исключение составляет образец М4, характеристики которого были измерены в интервале (50-450) °C ввиду низких значений ZT уже в данном температурном интервале.

Поскольку для всех структур характерна одна и та же фаза материала, показанные на рисунке 54 различия связываются с различием в усадке порошков и связанности частиц спечённого материала. Так, высокое сопротивление образца М7 обусловлено, по-видимому, большим количеством пор и микротрещин. Высокое значение коэффициента теплопроводности свидетельствует о наличии кремния, не вступившего в реакцию с марганцем. Также образец М7 демонстрирует низкое значение всех термоэлектрических характеристик. Низкое значение коэффициента Зеебека в совокупности с высокой теплопроводностью приводит к экстремально низкой термоэлектрической эффективности ZT .



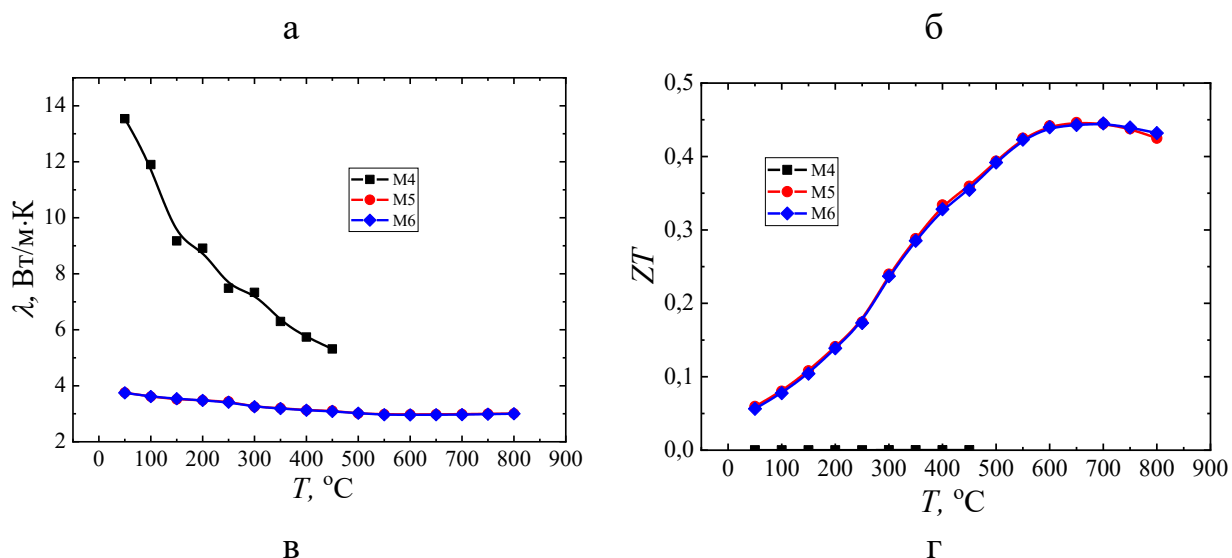


Рисунок 54. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), удельного сопротивления (б), коэффициента теплопроводности (в) и коэффициента ZT (г) для образцов М4-М6. Номера кривых совпадают с номерами образцов

Для анализа причин такого поведения термоэлектрической эффективности рассмотрим кривые спекания, соответствующие разным скоростям усадки (рисунок 55).

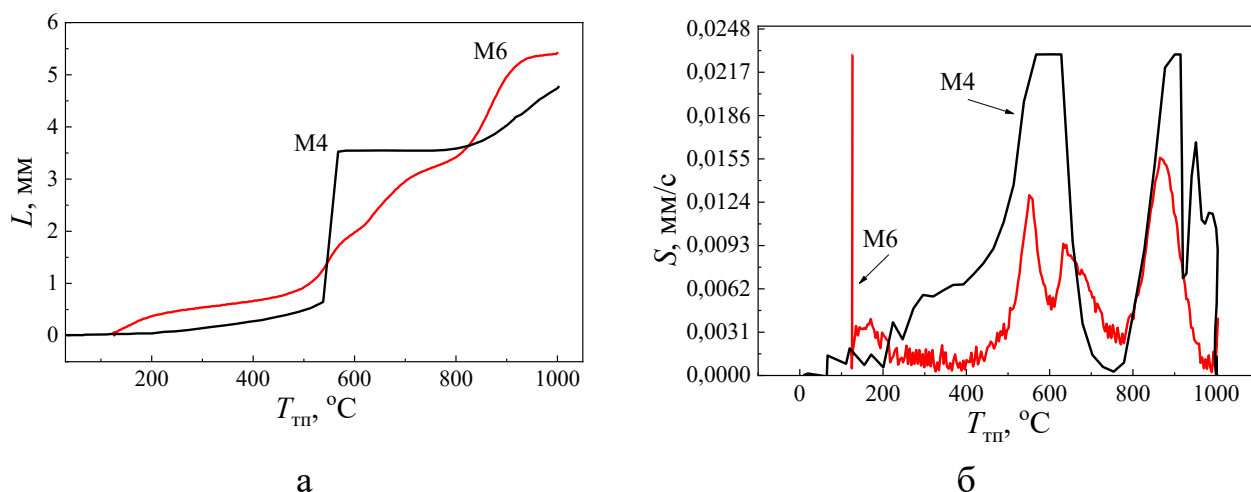


Рисунок 55. Зависимости усадки (а) и скорости усадки (б) от температуры спекания для образцов М4 и М6, отличающихся скоростью нагрева при спекании

Получено, что вид кривых усадки существенно зависит от скорости спекания. При наибольшей скорости спекания при $T_{\text{сп}} = 540^{\circ}\text{C}$ имеет место резкое уплотнение, которое ранее связывалось с началом твердофазной реакции формирования соединения высшего силицида марганца (рисунок 55а, образец М4).

При уменьшении скорости спекания резкой усадки не происходит (рисунок 55а, образец М6). При этом на зависимости $S(T)$ регистрируются пики, положение которых смещено в область больших температур по отношению к точке фазового перехода образца М4, а амплитуда уменьшена (рисунок 55б). Зарегистрированные пики на рисунке 55б (образец М6) связываются с твердофазными реакциями, приводящими к образованию силицидов марганца.

Также важно отметить, что у образца М4 кривая усадки не выходит на насыщение по тем же самым причинам, что и наблюдались при синтезе твёрдого раствора германий-кремний методом электроимпульсного плазменного спекания (наличие пор, которые не удаляются даже при большой температуре спекания).

Смещение пиков по оси температур связывается с различием между температурой порошка и температурой пресс-формы. Чем выше скорость разогрева, тем больше это различие, при медленном разогреве система находится ближе к тепловому равновесию, и температура порошка соответствует температуре пресс-формы. Вероятно, физические процессы, обуславливающие появление пиков, протекают при одной температуре порошка, но эта температура не может быть измерена и отличается от измеренного значения $T_{\text{тп}}$. Соответственно, пики на зависимостях $S(T)$ для всех образцов связаны с протеканием одних и тех же химических процессов, о чём свидетельствует подобие рентгенодифракционных спектров. Различие в амплитуде пиков $S(T)$ для разных образцов говорит о различии в скорости химических реакций: чем быстрее в систему привносится тепловая энергия, тем выше скорость реакции с образованием новых химических соединений. Таким образом, процессы, протекающие при спекании образцов с различной скоростью, подобны, различаются лишь скорости реакций.

Поскольку усадка порошка марганец-кремний связывается с химической реакцией, значительную роль при формировании объёмного материала из порошка играют поверхностная и объёмная диффузии, обеспечивающие сцепление между частицами порошка. Предположительно, при высокой скорости спекания процессы диффузии неэффективны и не обеспечивают сцепления между частицами порошка, вступившими в химическую реакцию. Это объясняет более высокую хрупкость

подобных образцов. Отсутствие сцепления между частицами означает наличие в материале большого количества микротрещин, что негативно сказывается на электропроводности. Следовательно, материал без должного сцепления между частицами должен демонстрировать более высокое удельное сопротивление, что и наблюдается в эксперименте (рисунок 54, образец М4). Образцы М5 и М6, скорость спекания которых была значительно ниже, обладают пониженным значением удельного сопротивления. При этом термоэлектрические свойства образцов М5 и М6 слабо отличаются между собой, что свидетельствует о том, что уменьшение скорости спекания ниже 50 °С/мин не приводит к улучшению сцепления между частицами.

4.2.4. Синтез и термоэлектрические свойства силицида хрома

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 твёрдофазной 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_2 .

Порошки были изготовлены по технологии подготовки порошков Mn-Si, описанной в главе 2 и разделе 4.1. Были выбраны режимы синтеза, не приводящие к формированию соединения в процессе размолла. 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 $T_{\text{п}} = 1100$ °С, образец Cr2 – $T_{\text{п}} = 1130$ °С. Остальные параметры были одинаковые: давление 70 МПа, скорость спекания 50 °С/мин. На рисунках 56а и 56б показаны температурные зависимости усадки и скорости усадки соответственно.

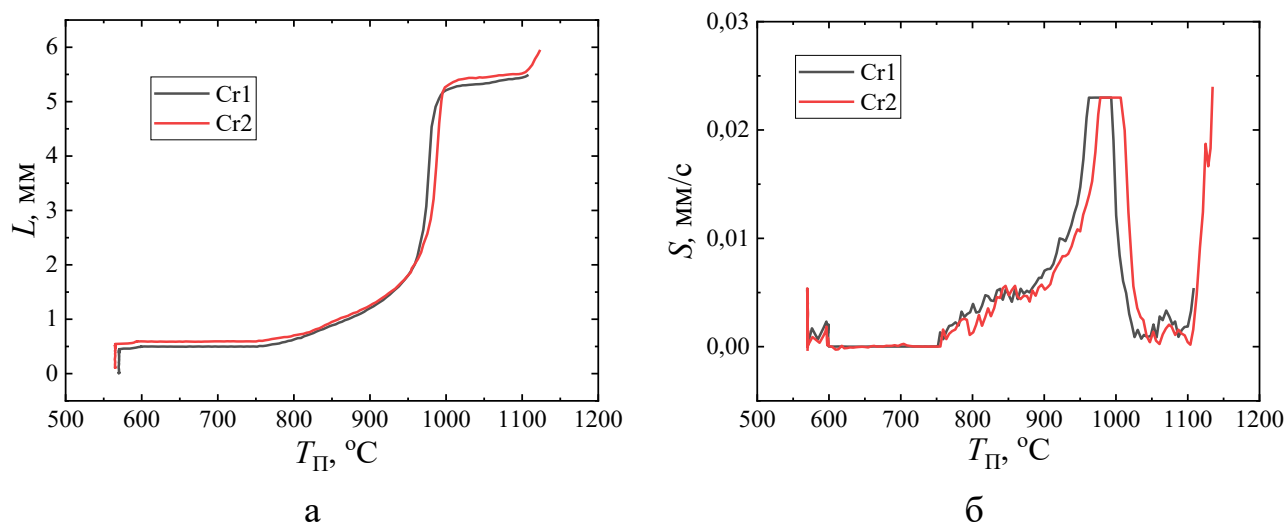


Рисунок 56. Зависимости усадки (а) и скорости усадки (б) от температуры спекания для образцов Cr1 и Cr2, отличающихся максимальной температурой спекания

Из температурных зависимостей усадки видно, что при температуре 980 °C происходит резкая усадка порошка, что связывается с фазовым переходом с образованием дисилицида хрома. Это подтверждается спектрами рентгеновской дифракции образцов Cr1 и Cr2 (на рисунке 57 приведён только спектр образца Cr1, спектр образца Cr2 подобен). На спектрах регистрируются пики, соответствующие дисилициду хрома.

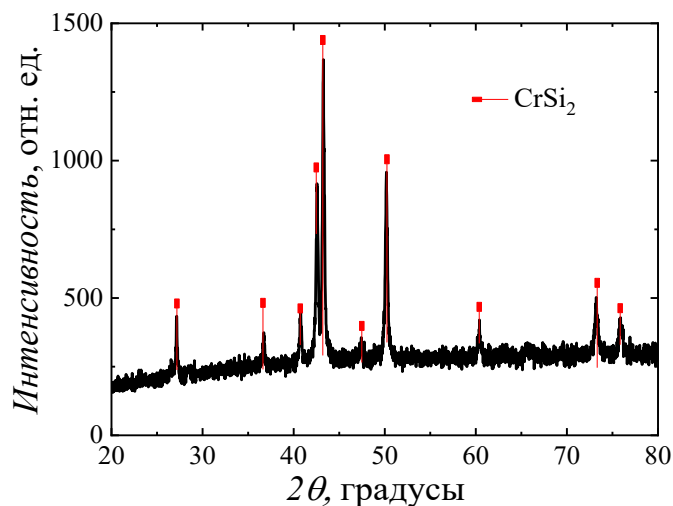


Рисунок 57. Спектр рентгеновской дифракции образца Cr1

Мы предполагаем, что формирование дисилицида хрома осуществляется по механизму твердофазной химической реакции аналогично тому, что наблюдался при спекании силицида марганца (рисунки 51, 61, 55). Дополнительным доказательством того, что резкое возрастание кривой усадки связано с фазовым

переходом, является температурная зависимость скорости усадки, показанная на рисунке 56б. Можно отметить, что вид температурной зависимости полностью соответствует зависимости скорости усадки при спекании высшего силицида марганца (рисунок 49б), в котором эта особенность трактовалась фазовым переходом с образованием фазы моносилицида марганца.

Дополнительно были исследованы термоэлектрические характеристики образцов. На рисунке 58а-г показаны экспериментально полученные зависимости коэффициента Зеебека, удельного сопротивления, коэффициента теплопроводности и термоэлектрической добротности соответственно.

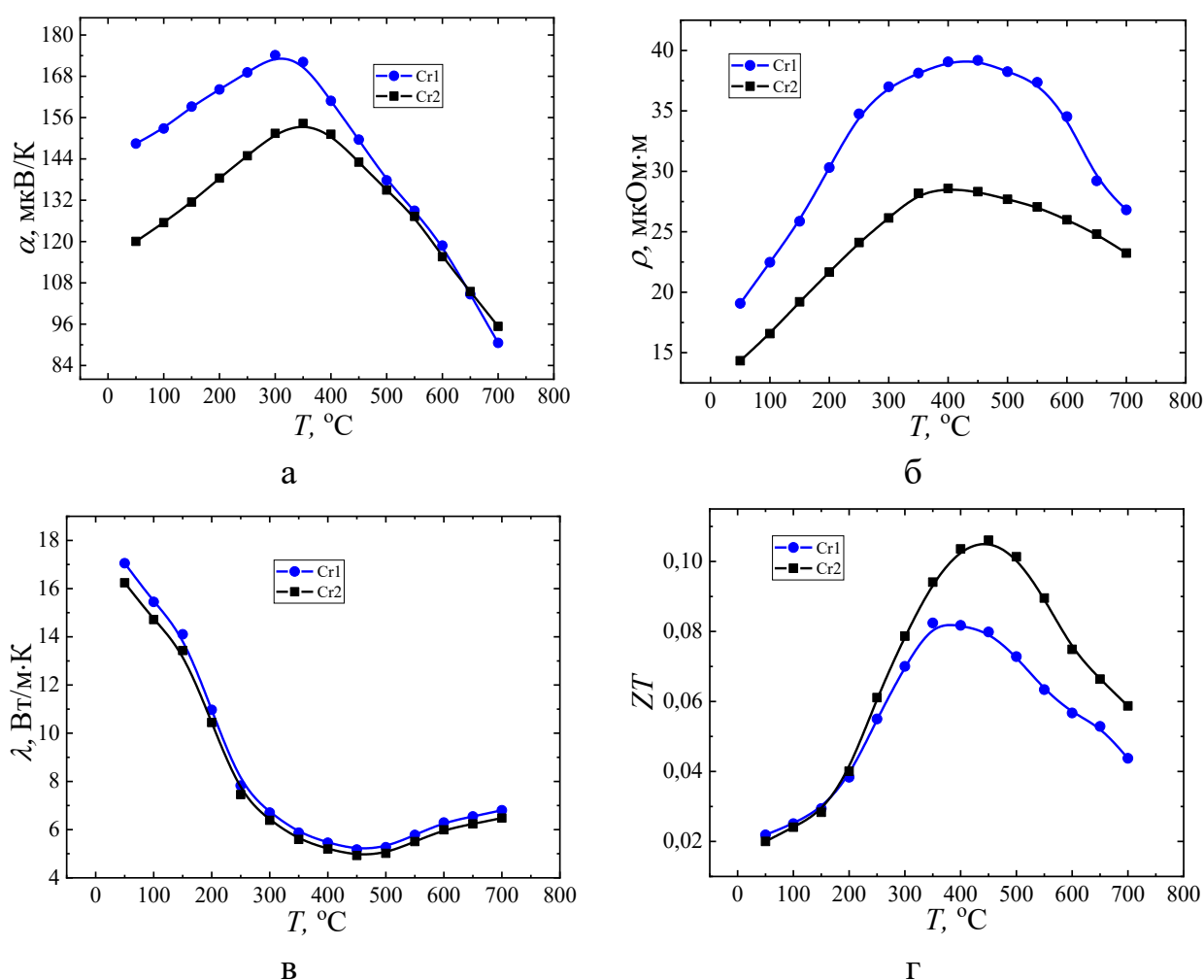


Рисунок 58. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), удельного сопротивления (б), коэффициента теплопроводности (в) и коэффициента ZT (г) для образцов силицида хрома

Увеличение температуры спекания привело к уплотнению материала и, как следствие, снижению удельного сопротивления. В результате термоэлектрическая эффективность образца 2 несколько выше, чем ZT образца 1. Стоит отметить, что полученные термоэлектрические характеристики не являются высокими по сравнению с актуальными мировыми достижениями [227-230]. Главной целью этого этапа работы был анализ кривых спекания и нахождения общих закономерностей получения силицидов металлов методом спекания порошков. Повышение термоэлектрических характеристик предположительно связывается с дополнительным легированием материала [120-124, 227-230].

На основании результатов спекания силицидов хрома можно предположить, что механизмы спекания смеси порошков кремния и переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Ni и др.) подобны, они заключаются в протекании твердофазной химической реакции в процессе разогрева до характерной температуры, реакция сопровождается формированием новой фазы. Характерной особенностью реакции является большой пик на зависимости скорости усадки от температуры, соответствующий скачкообразному изменению усадки, обусловленному фазовым переходом первого рода.

4.3. Зависимость структуры и свойств высшего силицида марганца от условий спекания

4.3.1. Влияние давления пресса на свойства силицида марганца

В результате исследований, описанных в разделе 4.2, было установлено, что критическим фактором, обуславливающим деградацию термоэлектрических свойств силицида марганца, синтезированного методом спекания порошков, является наличие фазы моносилицида марганца. Отметим, что даже для образца с наименьшей объёмной долей $MnSi$ полученные значения ZT довольно низкие и не соответствуют мировому уровню (рисунок 53, образец М2) [112, 114]. Из термоэлектрических коэффициентов, входящих в формулу для ZT , наибольшее отличие от литературных значений зарегистрировано для удельного сопротивления:

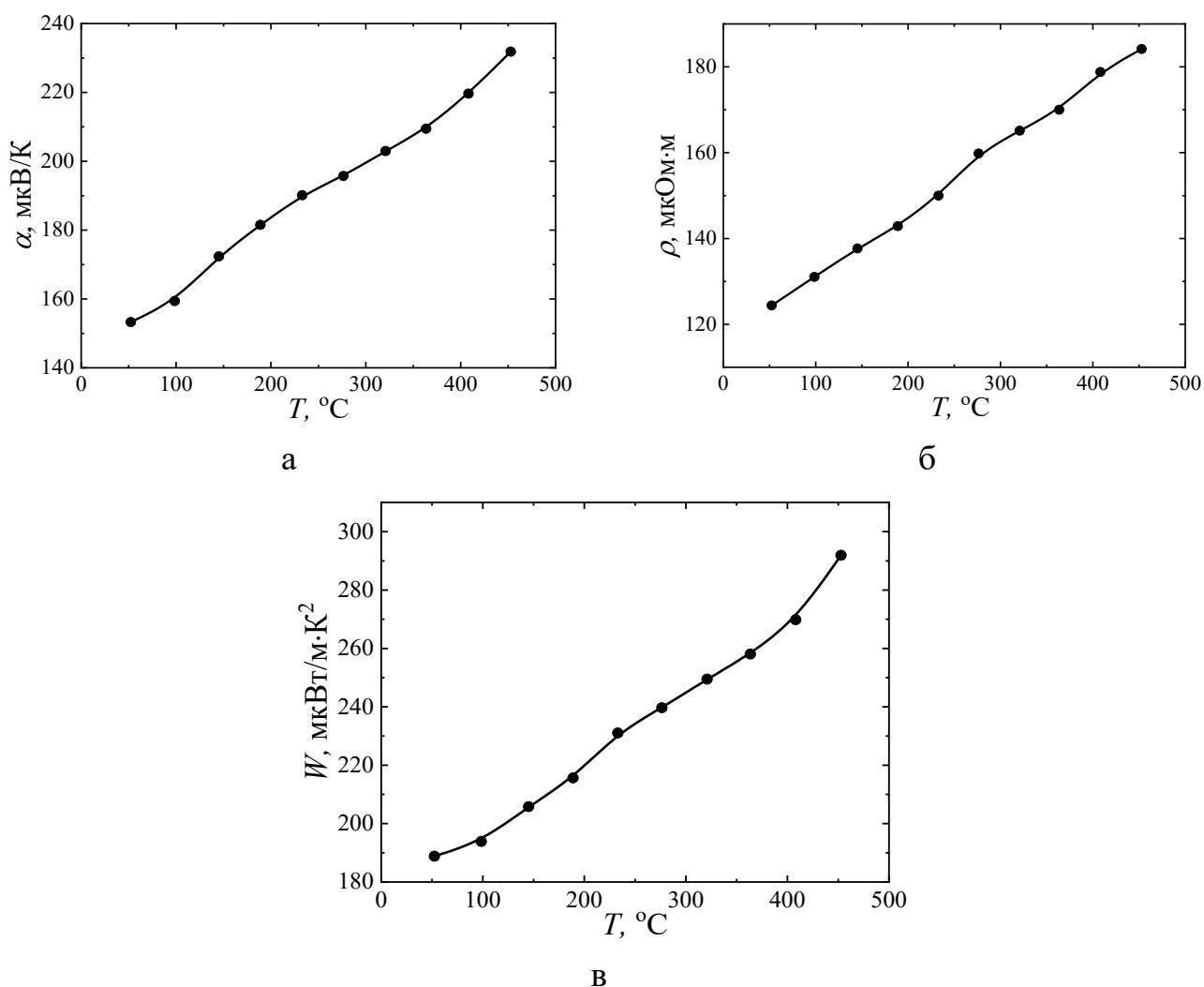


Рисунок 59. Экспериментальные температурные зависимости: а – коэффициента Зеебека, б – удельного сопротивления, в – фактора мощности образца М2

Поскольку образцы при этом отличались высокой хрупкостью можно предположить, что высокое сопротивление обусловлено наличием микротрещин в материале. Следовательно, вторым критическим фактором, влияющим на термоэлектрические характеристики, является механическая прочность образца.

Дальнейшие исследования были направлены на установление технологических режимов, обеспечивающих минимизацию как объёмной доли MnSi , так и количества микротрещин. В предыдущем разделе было показано, что при спекании порошков, обеднённых кремнием, в спечённом материале доминирует фаза моносилицида марганца, обладающая низкими термоэлектрическими свойствами. По этой причине далее в работе будут приводиться результаты спекания порошков составов $\text{MnSi}_{1,75-1,80}$.

Наличие трещин в образцах связывается со слабым сцеплением между частицами в результате неоптимальных условий спекания. В частности, механизмы диффузии, обеспечивающие припекание частиц, могут быть ускорены за счёт повышения давления пресса. Для этого нами была подготовлена серия образцов, в которой варьировалось приложенное давление. Скорость спекания была фиксирована и составила величину 60 °С/мин, максимальная температура спекания – 850 °С.

Таблица 20. Список образцов с варьированием давления пресса

№	Состав порошка	Давление, МПа
M7	$\text{MnSi}_{1,80}$	200
M8	$\text{MnSi}_{1,80}$	300
M9	$\text{MnSi}_{1,75}$	300

На рисунках 60а и 60б показаны кривая спекания и спектр рентгеновской дифракции образца 6 соответственно.

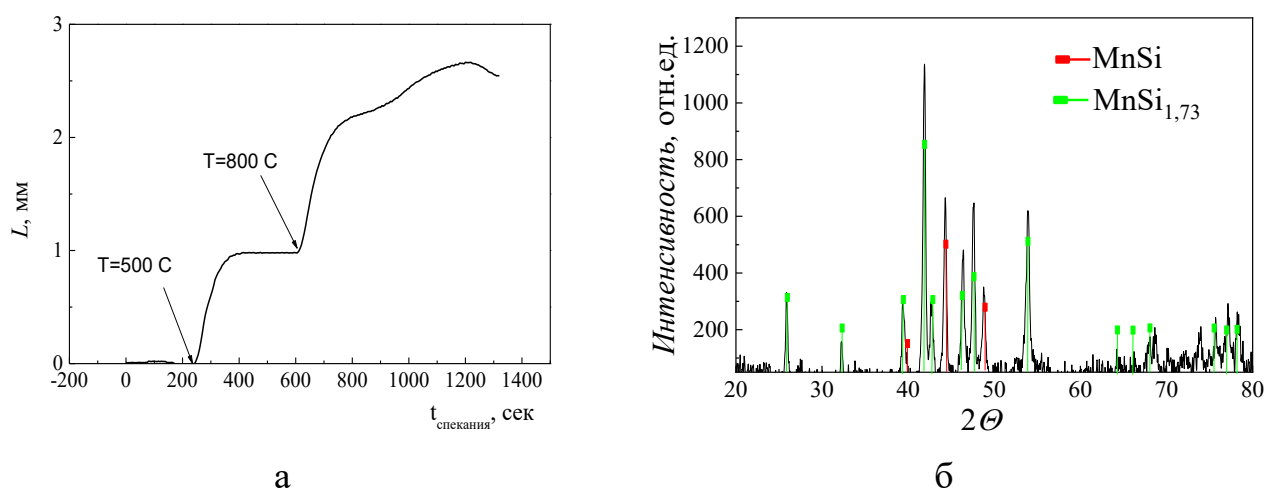


Рисунок 60. а – кривая усадки, б – спектры рентгеновской дифракции образца M9

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 60б), основной фазой в материале, сформированном на основе порошков состава $\text{MnSi}_{1,75}$, является высший силицид марганца. Кривая, показанная на рисунке 60а, отличается двумя участками быстрой усадки. Усадка при температуре вблизи 550 °С связывается с химической реакцией и образованием фазы высшего силицида марганца, что было показано в предыдущем разделе. Усадка при температуре вблизи 800 °С начинается в момент приложения к образцу повышенного давления пресса, что

позволяет связать этот участок с дополнительным уплотнением материала под действием высокого давления. Аналогичные выводы могут быть сделаны и для образцов М7 и М8. На рисунке 61 представлены временные зависимости усадки порошков М7 и М8 и давления пресса.

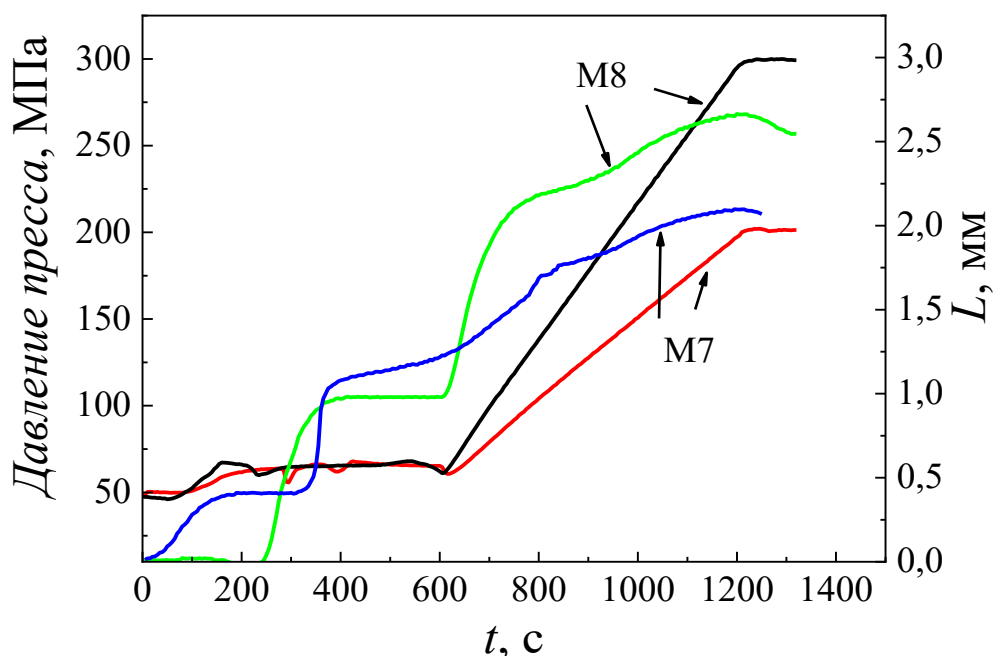


Рисунок 61. Зависимости от времени усадки порошков образцов М7 и М8 (синяя и зелёная кривые, соответственно) и давления пресса при спекании тех же образцов (красная и чёрная кривые)

Из кривых видно, что усадка начинается в момент приложения давления и продолжается, пока давление продолжает расти. Из рисунка 61 следует, что максимальная усадка имеет место для наибольшего давления пресса, а, следовательно, именно при максимальном давлении пресса может быть получен материал с наибольшей плотностью и, забегая вперёд, наименьшим удельным сопротивлением.

Вероятно, твердофазная реакция, обеспечивающая формирования фаз силицидов марганца, локализована в области отдельных частиц, её протекание, в общем случае, не приводит к припеканию частиц и полному удалению пор из спекаемого материала. Дополнительная усадка материала реализуется за счёт приложения повышенного давления к пресс-форме. Таким образом показано, что давление пресса обеспечивает дополнительную усадку порошков.

Различием образцов являлось содержание кремния в исходном порошке – для М8 оно было повышено (таблица 20). На рисунке 62 представлены карты распределения кремния и марганца для указанных образцов.

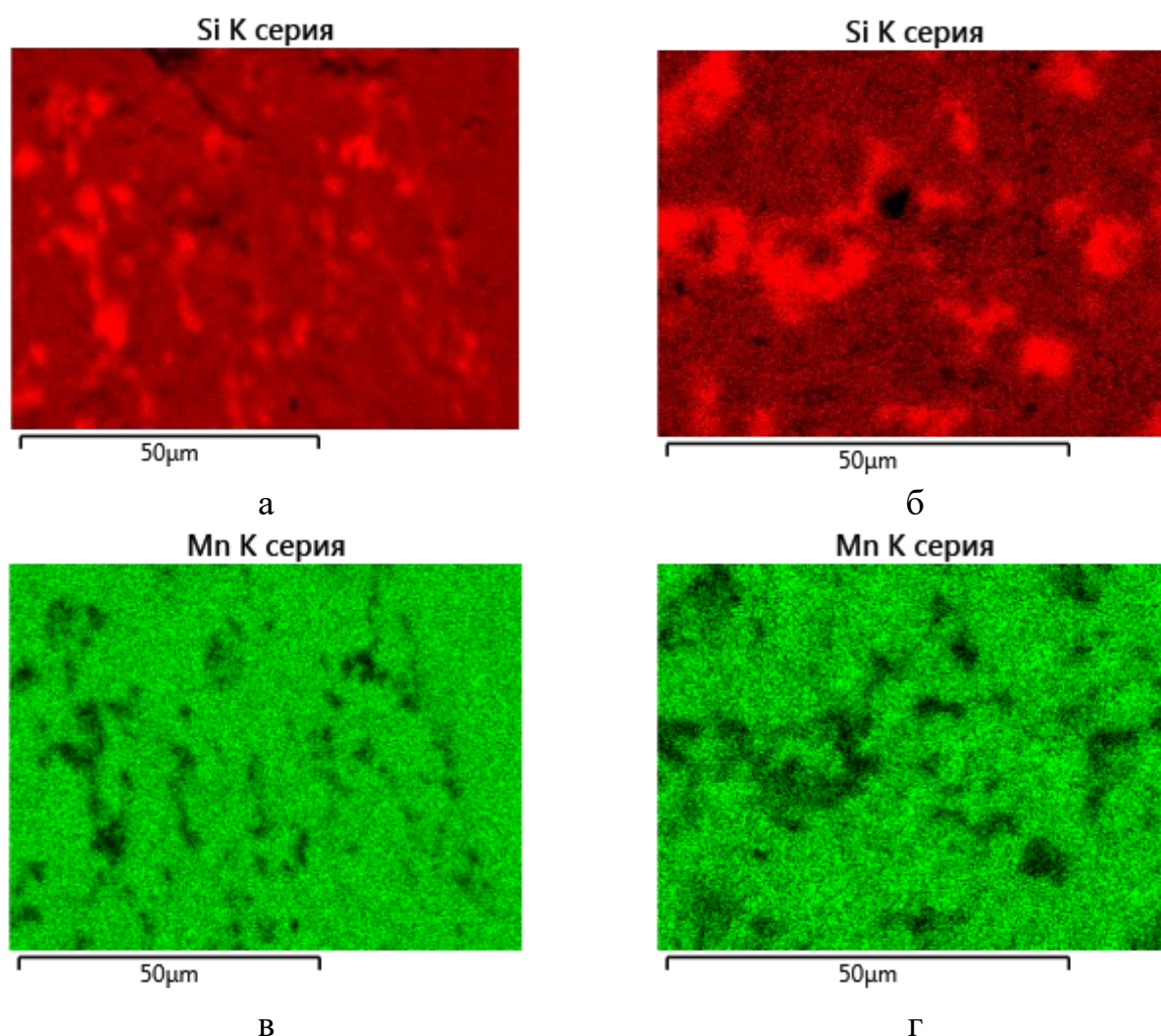


Рисунок 62. Карты распределения кремния (а, б) и марганца (в, г) для образцов М9 (с исходным составом $\text{MnSi}_{1,75}$ (а, в) и М8 с исходным составом $\text{MnSi}_{1,80}$ (б, г)

Видно, что для образца М8 характерна более высокая неоднородность распределения кремния и марганца по поверхности. В частности, видны области с содержанием кремния, близким к 100 %. Вероятно, в указанном образце кремний был введён в избыточном количестве, что привело к образованию фазы Si в матрице высшего силицида марганца. Для образца М9 наблюдается аналогичная картина, но объёмная доля и размер областей с близким к 100 % содержанием Si значительно меньше, чем в образце М8. Наличие фазы кремния также негативно влияет на термоэлектрические характеристики, но в значительно меньшей степени, чем наличие фазы MnSi (рисунок 53).

Более высокая однородность состава для образца М9 существенным образом сказывается на термоэлектрических свойствах. На рисунке 63 приведены температурные зависимости основных термоэлектрических характеристик рассматриваемых образцов.

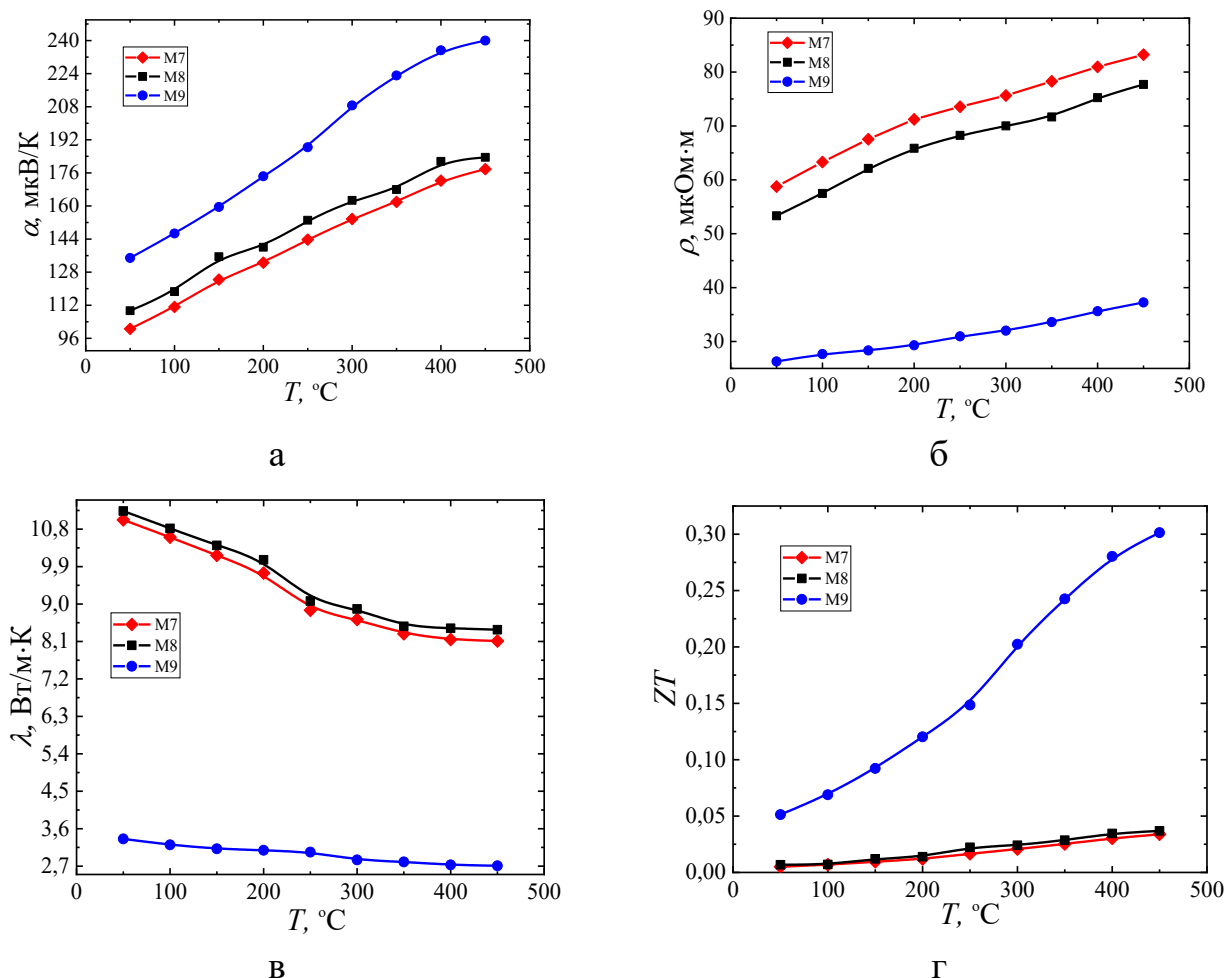


Рисунок 63. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), удельного сопротивления (б), коэффициента теплопроводности (в) и коэффициента ZT (г) для образцов М7-М9

Видно, что для образца М9 характерны более высокие значения коэффициента Зеебека и более низкие – удельного сопротивления. Это обуславливает получение коэффициента ZT в 5 раз выше по сравнению с образцом М8. Наибольшее влияние фаза кремния оказывает на значение коэффициента теплопроводности. Для образца М9 с высокой объёмной долей кремния значения λ в 4 раза выше, чем для образца М8. Подобный эффект связывается с вкладом в коэффициент теплопроводности нерастворённого кремния (величина λ для монокристаллического кремния при комнатной температуре составляет

140 Вт/м·К). Снижение давления пресса и сопутствующее этому уменьшение величины усадки также негативно сказываются на термоэлектрических характеристиках, в частности, повышается величина удельного сопротивления.

Таким образом, исследования, выполненные в текущем разделе, косвенно подтверждают выводы, сделанные в разделе 4.2 относительно формирования и термоэлектрических свойств силицида марганца, полученного спеканием порошков. В частности, твердофазная химическая реакция, которая протекает в процессе синтеза, не обеспечивает спекания частиц между собой, что негативно сказывается на термоэлектрических характеристиках. Также подтверждается вывод о критическом влиянии фазового состава на термоэлектрические характеристики. Максимальные значения ZT могут быть получены для материала, содержащего единственную фазу высшего силицида марганца. Отметим отсутствие в литературе сведений о формировании такого однофазного материала при получении методом спекания порошков.

Наконец, важным вопросом с точки зрения снижения коэффициента теплопроводности является наноструктурирование. Для оценки зёрненной структуры образцов были выполнены исследования полированной поверхности образца М6 на сканирующем электронном микроскопе. Изображения поверхности представлены на рисунке 64.

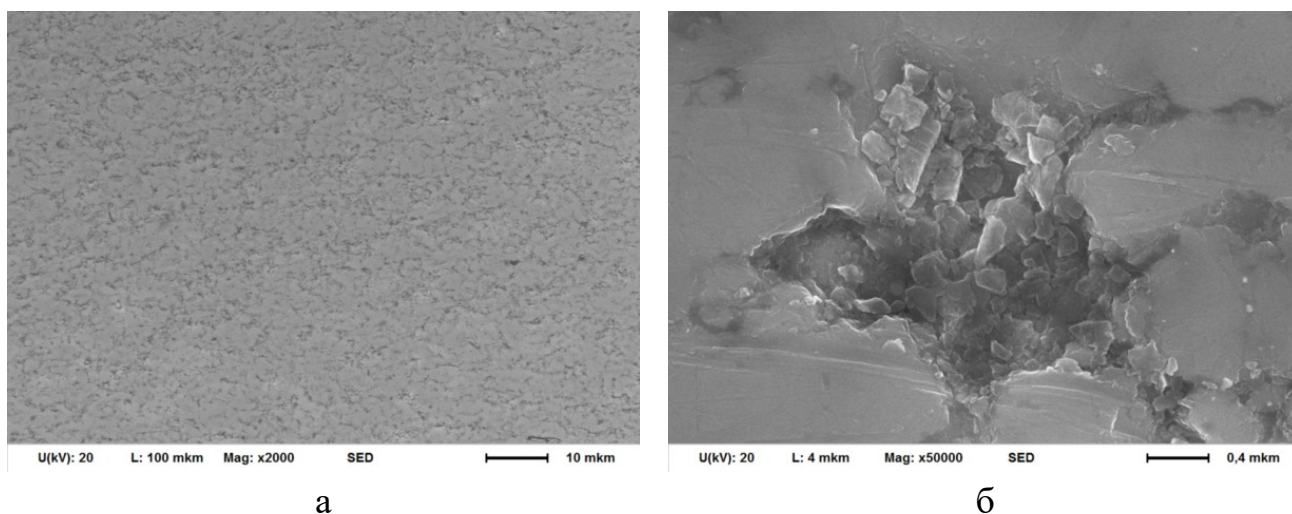


Рисунок 64. РЭМ-изображения поверхности образца М6

Видно, что в ходе полировки с поверхности были частично удалены крупные частицы, слабо связанные с материалом: на поверхности видны соответствующие лунки. Как отмечалось выше, для образцов на основе $\text{MnSi}_{1.75}$ характерна сравнительно низкая механическая прочность. Средний размер зерна в структуре соответствует размерам исходных частиц порошка и оценивается в величину около 200-500 нм. Следовательно, сформированный материал представляет собой мелкозернистый поликристалл с субмикронным размером зёрен, что вполне соответствует ситуации, рассмотренной при анализе твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

4.3.2. Влияние высокотемпературной выдержки на термоэлектрические свойства силицида марганца

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 желательным 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 образцы M5 и M6 по окончании разогрева выдерживались при максимальной температуре в течение 30 минут (образцы M10 и M11 соответственно). На рисунке 65 показаны экспериментально полученные температурные зависимости термоэлектрических характеристик образцов M10-M11.

В первую очередь отметим, что полученные значения термоэлектрической эффективности ZT для образцов M10 и M11 сопоставимы с известными мировыми аналогами или превосходят их. Характер поведения температурных зависимостей термоэлектрических характеристик хорошо согласуются с литературными данными, в частности с [109, 111, 112, 114].

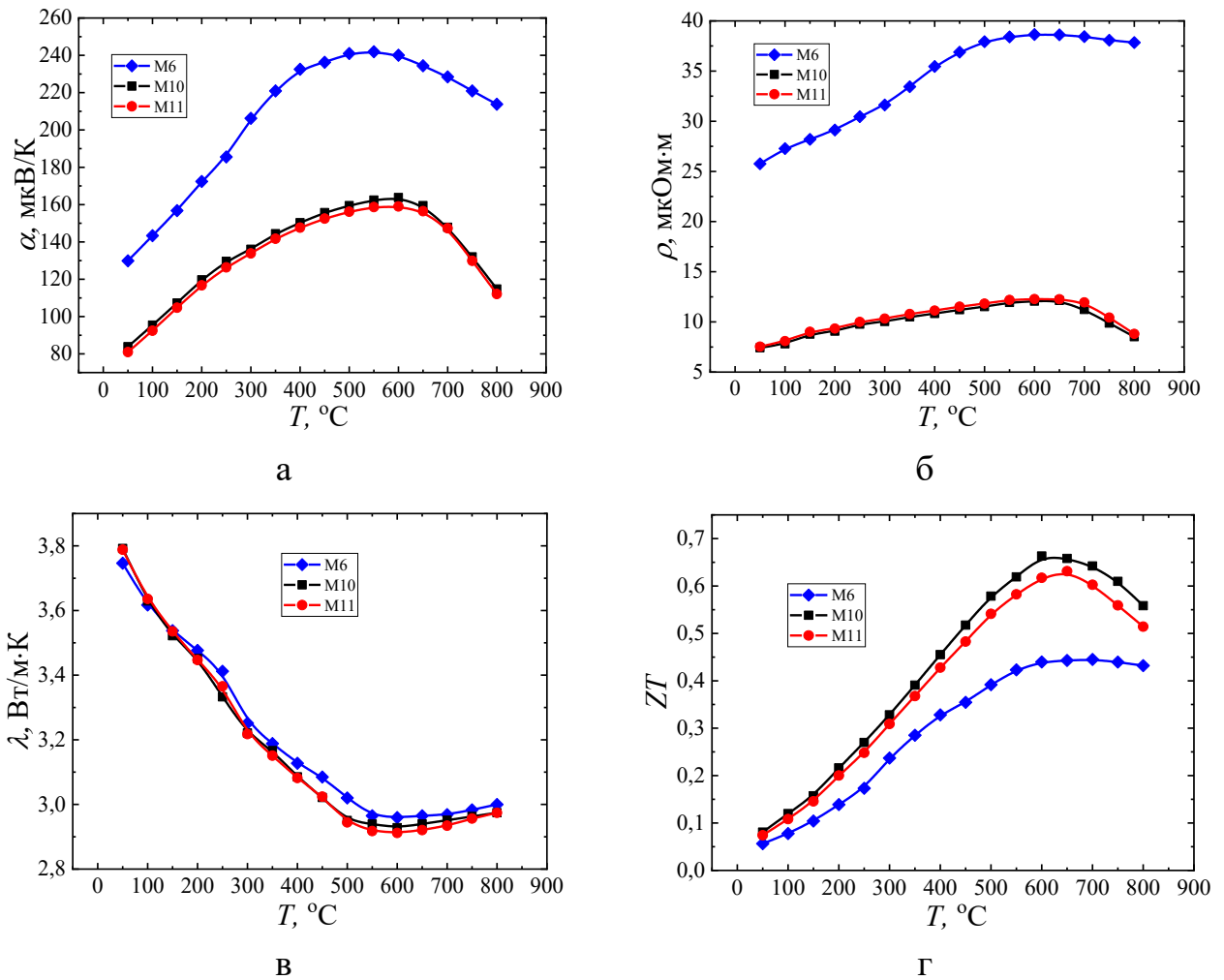


Рисунок 65. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), удельного сопротивления (б), коэффициента теплопроводности (в) и коэффициента ZT (г) для образцов M10 и M11. Для сравнения на графиках приведены температурные зависимости термоэлектрических характеристик образца без отжига (M6). Номера кривых совпадают с номерами образцов

Из рисунка 65 видно, что образцы M10 и M11 обладают низким удельным сопротивлением. Снижение сопротивления достигается за счёт улучшения спекания зёрен в процессе отжига. Несмотря на пониженное значение коэффициента Зеебека, наблюдается повышенное значение ZT относительно образцов M8 и M9.

Таким образом, основным научным результатом, касающимся спекания порошков кремния и марганца, является уточнение физических механизмов спекания материала. При низких температурах основным механизмом является твердофазная реакция с образованием соединения $\text{MnSi}_{1,72}$. При повышенных

температурах в режиме изотермической выдержки основным механизмом спекания является диффузия по поверхности зёрен.

Основным техническим результатом диссертационного исследования является нахождение зависимости термоэлектрических характеристик высшего силицида марганца от параметров технологического процесса электроимпульсного плазменного спекания, что открывает новые способы управления свойствами материала за счёт варьирования скорости спекания, давления и максимальной температуре спекания.

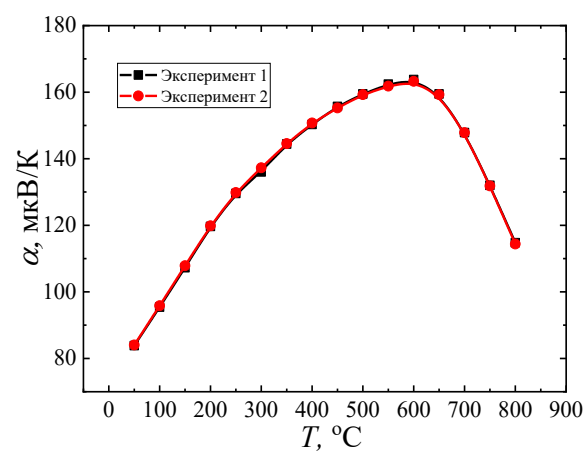
Образец M10 демонстрирует высокие термоэлектрические свойства. Было достигнуто максимальное значение термоэлектрической эффективности $ZT = 0,66$ при температуре $T = 635\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.3. Повторные измерения

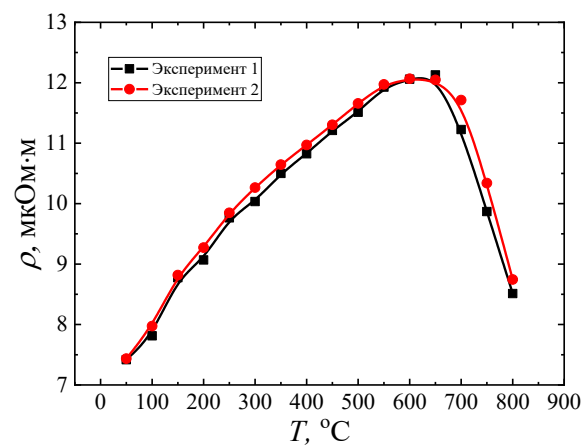
Аналогично исследованию твёрдых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ была выполнена оценка повторяемости результатов. С этой целью была проведена серия повторных экспериментов по регистрации температурных зависимостей термоэлектрических коэффициентов образцов. Для примера на рисунках 46 показаны экспериментальные температурные зависимости термоэлектрических характеристик образца M10 из предыдущего раздела диссертации. Повторные измерения проводились в новом измерительном цикле – повторная загрузка образца в вакуумную камеру. Измеряемый сигнал регистрировался новыми термопарами (см. раздел 2.3), что обеспечило независимость экспериментальных условий.

Из полученных температурных зависимостей видно, что кривые, зарегистрированные в экспериментах 1 и 2, хорошо согласуются между собой. Разница значений составляет не более 5% для коэффициента Зеебека и удельного сопротивления и не более 10% для коэффициента теплопроводности, что согласуется с заявленной точностью измерений.

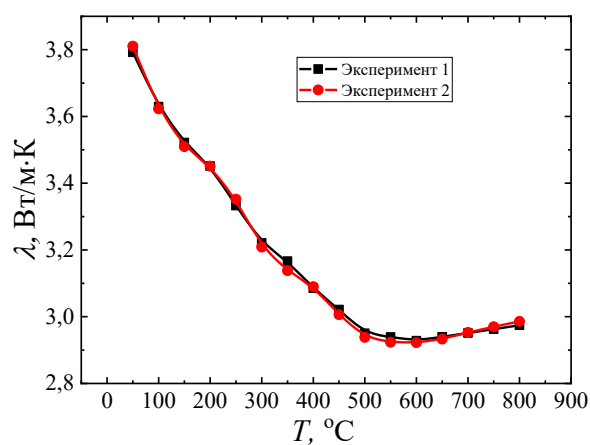
Важно отметить, что сопоставление экспериментальных данных свидетельствует о том, что после воздействия высокой температуры вплоть до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в измеряемом температурном интервале образцы не меняют своих свойств.



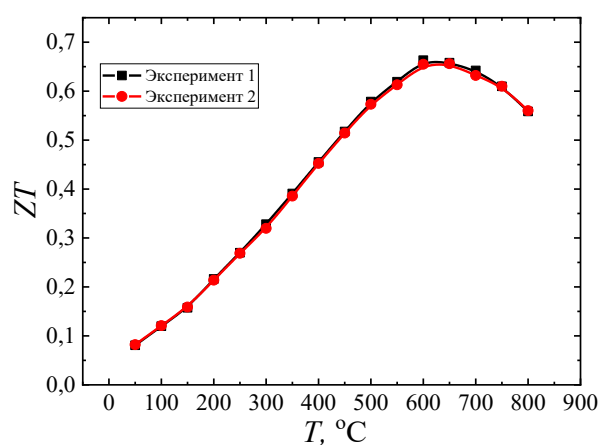
а



б



в



г

Рисунок 66. Оценка сопоставления экспериментально полученных температурных зависимостей термоэлектрических коэффициентов при повторных измерениях

Выводы по главе 4

- Проведён анализ размола порошков Mn-Si. Показана возможность проведения механосинтеза в условиях размола, применяемых в работе. Установлены режимы размола, обеспечивающие наличие/отсутствие механосинтеза.
- Исследованы процессы синтеза силицидов марганца методом спекания порошков на установке электроимпульсного плазменного спекания.
- Получено, что относительное содержание фазы моносилицида марганца оказывает сильное влияние на термоэлектрические характеристики материала, полученного спеканием.
- Установлено, что в основе формирования фаз силицидов марганца и силицидов хрома в методе спекания порошков лежит твердофазная химическая реакция.
- 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.
- Достигнуты высокие значения термоэлектрической эффективности высшего силицида марганца.
- 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 CrSi_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе были проведены исследования термоэлектрических характеристик наноструктурированных твёрдых растворов германий-кремний и высший силицида марганца, сформированных методом спекания порошков на установке электроимпульсного плазменного спекания. Приведён анализ карт спекания, описан процесс синтеза порошка, а также твёрдого раствора в ходе спекания смеси порошков. Описан процесс легирования твёрдого раствора германий-кремний фосфором из источника фосфида кремния. Рассмотрен процесс подготовки смеси порошков, и приведено подробное описание всего технологического процесса синтеза твёрдого раствора германий-кремний для термоэлектрических приложений. Показана возможность механосинтеза высшего силицида марганца в описанных режимах размола.

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. 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 .

Разработана математическая модель, описывающая процессы взаимной диффузии кремния и германия в процессе спекания. Проведена экспериментальная апробация разработанной модели. Разработана математическая модель, описывающая термоэлектрические характеристики твёрдого раствора германий-кремний, входными параметрами в которой являлся состав и уровень легирования раствора. Результаты моделирования позволили подобрать состав твёрдого раствора германий-кремний и концентрацию легирующей примеси.

Показано, что в основе формирования соединений силицидов марганца и хрома лежит твердофазная химическая реакция. Исследованы особенности карт спекания при синтезе этих соединений методом горячего прессования в установке электроимпульсного лазерного спекания.

Достигнуты высокие значения термоэлектрической эффективности, сопоставимые с лучшими мировыми аналогами. Наибольшее значение термоэлектрической эффективности твёрдого раствора германий кремний составило величину 1,18 при 680 °C, а высшего силицида марганца 0,66 при 635 °C.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КПД – коэффициент полезного действия

ЭИПС – электроимпульсное плазменное спекание

ТЭГ – термоэлектрический генератор

ТКП – термокомпенсационные провода

ОСЧ – особо чистый (классификация чистоты химического вещества)

EDX – рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

ПК – персональный компьютер

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ОКР – область когерентного рассеяния

ВСМ – высший силицид марганца

k [эВ/К] $\approx 8,617 \cdot 10^{-5}$ – постоянная Больцмана

h [эВ·с] $\approx 6,582 \cdot 10^{-16}$ – постоянная Планка

e [Кл] $\approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ – элементарный заряд

r – фактор рассеяния

$m_{n,p}^*$ – эффективная масса электронов/дырок

ZT – термоэлектрическая добротность

$\overline{ZT}$ – среднее значение термоэлектрической эффективности

η – коэффициент полезного действия

N – число шаров в мельнице

a_k – коэффициент размола

$\rho_{\text{обр}}$ – относительная плотность спечённого образца

A, B, b, ε – константы размола

$E_{c,v}$ [эВ] – дно зоны проводимости/потолок валентной зоны полупроводника

E_g [эВ] – ширина запрещённой зоны полупроводника

E_F [эВ] – положение уровня Ферми

$\mu_{n,p}$ [м²/В·с] – подвижность электронов/дырок

g [см⁻³] – плотность состояний

v [м/с] – скорость свободных носителей заряда

τ [с] – время релаксации

l_e [м] – длина свободного пробега носителя заряда

n, p [см⁻³] – концентрация свободных носителей заряда

$N_{c,v}$ [см⁻³] – плотность состояний в зоне проводимости/валентной зоне

$U_{ТЭ}$ [В] – напряжение термо-ЭДС

U [В] – ускоряющее напряжение электронографа

U_{Ch} [В] – напряжение между хромелевыми ветвями термопар

U_{Al} [В] – напряжение между алюмелевыми ветвями термопар

T [К] – средняя температура

$T_{гор}$ [К] – температура горячей грани

$T_{хол}$ [К] – температура холодной грани

$T_{макс}$ [К] – максимальная температура спекания

$T_{п}$ [К] – температура внешней стенки пресс-формы, измеренная пирометром

$T_{сп}$ [К] – температура порошка в пресс-форме

$T_{тп}$ [К] – температура внешней стенки пресс-формы, измеренная термопарой

ΔT [К] – градиент температуры

α [В/К] – коэффициент Зеебека

α_n [В/К] – коэффициент Зеебека n -ветви термоэлектрического генератора

α_p [В/К] – коэффициент Зеебека p -ветви термоэлектрического генератора

α_{Ch} [В/К] – коэффициент Зеебека хромели

α_{Al} [В/К] – коэффициент Зеебека алюмели

ω [с⁻¹] – угловая скорость вращения опорного диска мельницы

ω_c [с⁻¹] – угловая скорость вращения стакана мельницы

λ [Вт/м·К] – коэффициент теплопроводности

λ_f [Вт/м·К] – фононная составляющая коэффициента теплопроводности

λ_e [Вт/м·К] – электронная составляющая коэффициента теплопроводности

λ_n [Вт/м·К] – коэффициент теплопроводности n -ветви термоэлектрического генератора

λ_p [Вт/м·К] – коэффициент теплопроводности p -ветви термоэлектрического генератора

λ_{st} [Вт/м·К] – коэффициент теплопроводности эталона

K [Вт/К] – удельная теплопроводность термоэлектрического генератора

ρ [Ом·м] – удельное сопротивление

ρ_n [Ом·м] – удельное сопротивление n -ветви ТЭГа

ρ_p [Ом·м] – удельное сопротивление p -ветви ТЭГа

σ [1/(Ом·м)] – электрическая проводимость

R [Ом] – интегральное электрическое сопротивление термоэлектрического генератора

$S_{n,p}$ [м²] – площади поперечного сечения n - и p -ветви соответственно

l [м] – длина ветви термоэлектрического генератора

D [см²/с] – коэффициент диффузии

$\Delta R_{\text{макс}}$ [м] – максимальное отклонение от среднего размера частиц в порошке

r_c [м] – радиус стакана мельницы

R_c [м] – радиус опорного диска мельницы

f [н] – сила, с которой мелющий шар воздействует на частицу порошка

D_{in} [м] – характерный размер частицы порошка

P [Па] – давление, которое мелющий шар оказывает на частицу порошка при столкновении

ρ_{Si} [кг/м³] – плотность кремния

ρ_{Ge} [кг/м³] – плотность германия

E [Дж] – полная энергия частиц в мельнице

E_p [Дж] – энергия размола

m [кг] – масса мелющего шара

M [кг] – масса стакана мельницы

Q [Дж] – количество теплоты, выделяемое за один акт столкновения мелющего шара и частицы порошка

C [Дж/кг·°С] – удельная теплоёмкость материала стакана мельницы

a_n [м] – средний размер частиц порошка

a_0 [м] – начальный средний размер частиц порошка

m_n [кг] – масса порошка

L [м] – усадка порошка

S [м/с] – скорость усадки

T_{Ge} [К] – температура плавления германия

P [Па] – давление

t [с] – время

D_{Si} [м²/с] – коэффициент диффузии кремния в германии / германия в кремнии

$Q_{\text{Si, Ge}}$ [Дж] – энергия активации кремния / германия

$D_0^{\text{Si, Ge}}$ [м²/с] – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для кремния / германия

$l_{\text{дифф}}$ [м] – глубина диффузионного слоя

W [Вт/м·К²] – фактор мощности

d_{hkl} [м] – межплоскостное расстояние

λ_e [м] – длина волны электрона

$D_{\text{ОКР}}$ [м] – размер области когерентного рассеяния

L [м] – характерный размер кристаллита

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geballe, T. H. Seebeck Effect in Silicon / T. H. Geballe, G. W. Hull // *Phys. Rev.* – 1955. – 98. – P. 940.
2. Korotkov, A. S. Thermoelectricity: from history to modernity through the CASS activity / A. S. Korotkov, V. V. Loboda // *IEEE Circuits and Systems Magazine.* – 2021. – V. 21. – T. 3. – P. 57-65.
3. Стильбанс, Л. С. Физика полупроводников / Л. С. Стильбанс. – Москва : Изд-во Советское радио. – 1952. – 452 с.
4. Olshanetsky, E. B. Thermo-emf in a two-dimensional electron-hole system in HgTe quantum wells in the presence of magnetic field. The role of the diffusive and the phonon-drag contributions / E. B. Olshanetsky, Z. D. Kvon, G. M. Gusev, M. V. Entin, L. I. Magarill, N. N. Mikhailov // *Low Temperature Physics.* – 2021. – V. 47. – T. 2. – P. 5-10.
5. Nirmala, R. Multi-magnetic transitions in $\text{Tb}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ / R. Nirmala, V. Sankaranarayanan, A. V. Morozkin, K. Sethupathi // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2001. – V. 36. – T. 1-2. – P. L1–L3.
6. Куин, Т. Температура / Т. Куин. – Москва : Изд-во Мир. – 1985. – 448 с.
7. Кузнецов, Ю. М. Применение гальваномагнитных и термомагнитных явлений для исследования транспортных характеристик полупроводниковых пластин / Ю. М. Кузнецов, М. В. Дорохин, А. В. Кудрин. – Нижний Новгород : Изд-во Нижегородского госуниверситета. – 2020. – 31 с.
8. Цидильковский, И. М. Термомагнитные явления в полупроводниках / И. М. Цидильковский. – Москва. – 1960. – 396 с.
9. Слэтер, Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы / Дж. Слэтер. – Москва : Изд-во Мир. – 1969. – 647 с.
10. Крефш, В. Д. Квантовая статистика систем заряженных частиц / В. Д. Крефш, Д. Кремш, В. Эбелинг, Г. Репке. – Москва : Изд-во Мир. – 1988. – 405 с.
11. Поляков, А. М. Разгаданный полупроводник / А. М. Поляков. – Москва : Изд-во Просвещение. – 1981. – 160 с., Yan, L. High Seebeck effects from hybrid

- metal/polymer/metal thin-film devices / L. Yan, M. Shao, H. Wang, D. Dudis, A. Urbas, B. Hu // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – T. 35. – P. 4120-4124.
12. Шостаковский, П. Г. Термоэлектрические генераторы промышленного применения / П. Г. Шостаковский // *Современная электроника*. – 2016. – № 1. – С. 1-7.
13. Yang, Y. Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy / Y. Yang, W. Guo, K. C. Pradel, G. Zhu, Y. Zhou, Y. Zhang, Y. Hu, L. Lin, Z. L. Wang // *Nano Letters*. – 2012. – V. 12. – T. 6. – P. 2833-2838.
14. Brostow, W. Thermoelectric phenomena / W. Brostow, G. Granowski, N. Hnatchuk, J. Sharp, J. B. White // *Journal of Materials Education*. – 2014. – T. 36. – V. 5. – P. 175-186.
15. Павлов, А. Н. Влияние межкристаллитных потенциальных барьеров на формирование термоэлектродвижущей силы и эффекта Пельтье в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках / А. Н. Павлов, И. П. Раевский, В. П. Сахненко, С. А. Куропаткина, С. И. Раевская // *Физика твёрдого тела*. – 2006. – Т. 10. – В. 48. – С. 1812-1816.
16. Карданов, В. И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A_{III}B_V$ / В. И. Карданов, Ю. И. Равич // *Успехи физических наук*. – 1985. – Т. 145. – В. 1. – С. 51-86.
17. Немов, С. А. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности / С. А. Немов, Ю. И. Равич // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т. 168. – № 8. – С. 817-842.
18. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – Москва : Изд-во Мир. – 1974. – 472 с.
19. Демишев, С. В. Термо-ЭДС в области прыжковой проводимости: переход от формулы Мотта к формуле Звягина / С. В. Демишев, М. В. Кондрин, А. А. Пронин, Н. Е. Случанко, Н. А. Самарин, А. Г. Ляпин, Дж. Бискупски // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1998. – Т. 68. – № 11. – С. 801-806.

20. Дмитриев, А. В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А. В. Дмитриев, И. П. Звягин // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – № 8. – С. 821-838.
21. Vining, C. B. A model for the hightemperature transport properties of heavily doped n-type silicongermanium alloys / C. B. Vining // Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 69. – P. 331.
22. Heller, M. W. Electrical transpoet properties of SiGe thermoelectric alloys doped with As, P, and As+P / M. W. Heller, R. D. Nasby, R. T. Johnson Jr. // Journal of Applied Physics. – 1976. – V. 47. – P. 4113.
23. Goldsmid, H. J. Improving the thermoelectric figure of merit / H. J. Goldsmid // Science and Technology of Advanced Materials. – 2021. – V. 22. – № 1. – P. 280-284.
24. Stojanovic, N. Thermal conductivity in metallic nanostructures at high temperature: Electrons, phonons, and the Wiedemann-Franz law / N. Stojanovic, D. H. S. Maithripala, J. M. Berg, M. Holtz // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82. – Т. 7. – P. 075418.
25. Joseph, R. New and old concepts in thermoelectric materials / R. Joseph, S. Duck, Y. Chung, M. G. Kanatzidis // Angewandte Chemie. – 2009. – V. 48. – № 46. – P. 8616-8639.
26. Wei, J. Review of current high-ZT thermoelectric materials / J. Wei, L. Yang, Z. Ma, P. Song, M. Zhang, J. Ma, F. Yang, X. Wang // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55. – P. 12642-12704.
27. Дашевский, З. М. Новое направление применения термоэлектрических преобразователей энергии / З. М. Дашевский, П. П. Константинов, С. Я. Скипидаров // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – В. 7. – С. 875-878.
28. Snyder, G. J. Thermoelectric efficiency and compatibility / G. J. Snyder, T. S. Ursell // Physical review letters. – 2003. – V. 91. – № 14. – P. 148301.
29. Sunawar, A. The characteristics of heat inside a parked car as energy source for thermoelectric generators A. Sunawar, I. Garniwa, C. Hudaya / International Journal of Energy and Environmental Engineering. – 2019. – Т. 10 – № 347. – P. 347-356.

30. Самойлович, А. Г. Современное состояние теории термоэлектрических и термомагнитных явлений в полупроводниках / А. Г. Самойлович и Л. Л. Коренблит // Успехи физических наук. – 1953. – Т. 49. – В. 3. – С. 337-383.
31. Shi, X.-L. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices / X.-L. Shi, J. Zou, Z.-G. Chen // Chemical Reviews. – 2020. – Т. 120. – V. 15. – P. 7399-7515.
32. Zheng, X. F. A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications / X. F. Zheng, C. X. Liu, Y. Y. Yan, Q. Wang // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 32. – P. 486-503.
33. Bashir, M. B. A. Recent advances on $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ materials for thermoelectric generation / M. B. A. Bashir, S. M. Said, M. F. M. Sabri, D. A. Shnawah, M. H. Elsheikh // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 37. – P. 569-584.
34. Parashchuk, T. Origins of the enhanced thermoelectric performance for p-type $\text{Ge}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ alloys / T. Parashchuk, A. Shabaldin, O. Cherniushok, P. Konstantinov, I. Horichok, A. Burkov, Z. Dashevsky // Physica B. – 2020. – V. 596. – P. 412397.
35. Rao, A. M. Properties of nanostructured one-dimensional and composite thermoelectric materials / A. M. Rao, X. Ji, T. M. Tritt // MRS Bulletin. – 2006. – V. 31. – № 3. – P. 218-223.
36. Bergman, D. J. Thermoelectric properties of a composite medium / D. J. Bergman, O. Levy // Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 70. – P. 6821, Bergman, D. J. Enhancement of thermoelectric power factor in composite thermoelectrics / D. J. Bergman, L. G. Fel // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 85. – P. 8205.
37. Wang, L. Polymer composites-based thermoelectric materials and devices / L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang, B. Wang, J. Qiu, D. Hui, S. Wang // Composites Part B: Engineering. – 2017. – V. 122. – P. 145-155.
38. Драбкин, И. А. Контактные сопротивления в составных термоэлектрических ветвях / И. А. Драбкин, В. Б. Освенский, А. И. Сорокин, В. П. Панченко, О. Е. Нарожная // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – В. 8. – С. 1038-1040.

39. Баранов, Н. Н. Нетрадиционные источники и методы преобразования их энергии / Н. Н. Баранов. – Москва : Изд-во МЭИ. – 2012. – 383 с.
40. Аюпов, К. С. Многофункциональный датчик физических величин на основе кремния с наноструктурами атомов марганца / К. С. Аюпов, М. К. Бахадырханов, Х. М. Илиев, Г. Х. Мавлонов, С. А. Тачилин // Приборы. – 2017. – № 4. – С. 7-10.
41. Соломкин, Ф. Ю. Особенности поведения монокристаллов высшего силицида марганца при электрохимической обработке / Ф. Ю. Соломкин // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – В. 8. – С. 139-140.
42. Зайцев, В. К. Решеточная теплопроводность и спектры отражения высшего силицида марганца и некоторых твердых растворов на его основе / В. К. Зайцев, М. И. Федоров, К. А. Рахимов, А. Э. Енгальчев, В. В. Попов // Физика твёрдого тела. – 1984. – Т. 26. – В. 3. – С. 819-824.
43. Кульбачинский, В. А. Термоэлектрические свойства нанокompозитов теллурида висмута с фуллеренами / В. А. Кульбачинский, В. Г. Кытин, В. Д. Бланк, С. Г. Буга, М. Ю. Попов // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – В. 9. – С. 1241-1245.
44. Kaibe, H. Anisotropic Galvanomagnetic and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ single crystal with the composition of a useful thermoelectric cooling material / H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata, I. Nishida // The Journal of Chemical Physics. – 1989. – V. 50. – №. 9. – P. 945-950.
45. Yaprntseva, E. Thermoelectric properties of medium-entropy PbSbTeSe alloy prepared by reactive spark plasma sintering / E. Yaprntseva, A. Vasil'ev, M. Yaprntsev, O. Ivanov // Materials Letters. – 2022. – V.309. – P. 131416.
46. Zhang, Z. Ultra-fast fabrication of Bi₂Te₃ based thermoelectric materials by flash-sintering at room temperature combining with spark plasma sintering / Z. Zhang, M. Sun, J. Liu, L. Cao, M. Su, Q. Liao, Yu. Deng, L. Qin // Scientific Reports. – 2022. – V. 12. – P. 10045.
47. Jeong, A. Thermoelectric performance of In and Ga single/dual-doped ZnO ceramics fabricated by spark plasma sintering / A. Jeong, M. Ohtaki, B. K. Jang // Ceramics International. – 2022. – V. 48. – Т. 10. – P. 14414–14423.

48. Callaway, J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures / J. Callaway // *Physical Review*. – 1959. – V. 113. – № 4. – P. 1046-1051.
49. Minnich, A. Modified effective medium formulation for the thermal conductivity of nanocomposites / A. Minnich, G. Chen // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – № 7. – P. 073105.
50. Mingo, N. Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles / N. Mingo, D. A. Stewart, D. A. Broido, D. Srivastava // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – № 3. – P. 033418.
51. Koh, Y. K. Frequency dependence of the thermal conductivity of semiconductor alloys / Y. K. Koh, D. G. Cahill // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – № 7. – P. 075207.
52. Булат, Л. П. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Д. А. Пшенай-Северин // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52. – В. 9. – С. 1712-1716.
53. Goldsmid, H. J. Boundary scattering of phonons in solid solutions / H. J. Goldsmid, A. W. Penn // *Physics Letters*. – 1968. – V. 27A. – P. 523.
54. Minnich, A. J. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy and Environmental Science Journal*. – 2009. – V. 2. – P. 466-479.
55. Sootsman, J. R. New and old concepts in thermoelectric materials / J. R. Sootsman, D. Yo. Chung, M. G. Kanatzidis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – V. 48. – P. 8616–8639.
56. Bux, S. K. Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material / S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner, J.-P. Fleurial // *J. Advanced Functional Materials*. – 2009. – V. 19. – P. 2445.
57. 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.

58. Лисаченко, М. Г. Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур / М. Г. Лисаченко, Е. А. Константинов, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36. – В. 3. – С. 344-348.
59. Емельянов, А. М. Кремниевые светодиоды с большой мощностью излучения краевой люминесценции / А. М. Емельянов, Н. А. Соболев // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42. – В. 3. – С. 336-340.
60. Бонч-Бруевич, В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников // Москва : Изд-во Наука. – 1977. – 672 с.
61. Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова // Санкт-Петербург : Изд-во Лань. – 2010. – 400 с.
62. 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.
63. Murugasami, R. Simultaneous enhancement in thermoelectric performance and mechanical stability of p-type SiGe alloy doped with Boron prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering / R. Murugasami, P. Vivekanandhan, S. Kumaran, R. S Kumar, T. J Tharakan // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 773. – P. 752-761.
64. 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.
65. Булат, Л. П. Наноструктурирование как способ повышения эффективности термоэлектриков / Л. П. Булат, Л. В. Бочков, И. А. Нефедова, Р. Ахыска // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2014. – Т. 4. – В. 92. – С. 48.

66. Mingo, N. Nanoparticle-in-alloy approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe / N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier, A. Shakouri // *Nano Letters*. – 2009. – V. 9. – P. 11.
67. Овсянников, Д. А. Транспортные свойства нанокompозитных термоэлектрических материалов на основе Si и Ge / Д. А. Овсянников, М. Ю. Попов, С. Г. Буга, А. Н. Кириченко, С. А. Тарелкин, В. В. Аксененков, Е. В. Татьянин, В. Д. Бланк // *Физика твёрдого тела*. – 2015. – Т. 57. – В. 3. – С. 590.
68. Ерофеева, И. В. Получение электроимпульсным плазменным спеканием термоэлектрических материалов на основе Si и Ge / И. В. Ерофеева, М. В. Дорохин, А. В. Здравейщев, 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.
69. Кульбачинский, В. А. Наноструктурирование и создание нанокompозитов – перспективное направление увеличения эффективности термоэлектриков / В. А. Кульбачинский // *Российские нанотехнологии*. – 2019. – Т. 14. – В. 7. – С. 30.
70. Шенгуров, В. Г. Молекулярно-лучевая эпитаксия кремния и кремний-германия / В. Г. Шенгуров, С. А. Денисов, В. Ю. Чалков. – Учебно-методический комплекс. – Н. Новгород : Изд-во Нижегородского университета. – 2010. – 79 с.
71. Pearsall, T. P. Silicon-germanium alloys and heterostructures: optical and electronic properties / T. P. Pearsall // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2006. – V. 15. – № 6. – P. 1989.
72. Кекуа, М. Г. Твёрдые растворы полупроводниковой системы германий – кремний / М. Г. Кекуа, Э. В. Хуцишвили. – Тбилиси : Изд-во Мецниереба. – 1985. – 174 с.
73. Lee, Y. What is the thermal conductivity limit of silicon germanium alloys? / Y. Lee, A. J. Pak, G. S. Hwang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – № 29. – P. 19544.
74. Schaffler, F. High-mobility Si and Ge structures / F. Schaffler // *Semiconductor Science and Technology*. – 1997. – V. 12. – P. 1515-1549.
75. Busch, G. Electrical conductivity and Hall effect of Ge–Si alloys / G. Busch, O. Vogt // *Helvetica Physica Acta*. – 1960. – V. 33. – P. 437.

76. Даргис, А.Ю. Ионизация электрическим полем атомов фосфора в кремнии / А. Ю. Даргис, С. В. Жураускас // Физика и техника полупроводников. – 1984. – Т. 18. – В. 4 – С. 595-599.
77. Арутюнян, Н. А. Анализ термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе Si–P / Н. А. Арутюнян, А. И. Зайцев, Н. Г. Шапошников // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 6. – С. 1005-1009.
78. Lee, A. J. Dopant binding energies in P-doped Ge [110] nanowires using real-space pseudopotentials / A. J Lee, T. L Chan, J. R Chelikowsky // Physical Review B. – 2014. – V. 89. – P. 075419.
79. Kim, J. Multiple implantation and multiple annealing of phosphorus doped germanium to achieve n-type activation near the theoretical limit / J. Kim, S. W. Bedell, D. K. Sadana // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 101. – P. 112107.
80. Жукавин, Р. Х. Поглощение и излучение в терагерцовом диапазоне частот при фотоионизации акцепторов в одноосно-деформированном кремнии / Р. Х. Жукавин, К. А. Ковалевский, М. Л. Орлов, В. В. Цыпленков, Н. W. Hubers, N. Dessmann, Д. В. Козлов, В. Н. Шастин // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – В. 11. – С. 1479-1483.
81. Александров, О. В. Моделирование концентрационной зависимости диффузии бора в кремнии / О. В. Александров // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – В. 3. – С. 270-273.
82. Beeman, J. W. Ion-implanted Ge:B far-infrared blocked-impurity-band detectors / J. W. Beeman, S. Goyal, L. A. Reichertz, E. E. Haller // Infrared physics and technology. – 2007. – V. 51. – № 1. – P. 60-65.
83. Delugas, P. Energetics of transient enhanced diffusion of boron in Ge and SiGe / Delugas, V. Fiorentini // Physical review B. – 2004. – V. 69. – P. 085203.
84. Каледов, Л. А. Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок / Л. А. Каледов. – Москва : Изд-во Радио и связь. – 1989. – 400 с.
85. Franz, M. Alloy effects in boron doped Si-rich SiGe bulk crystals / M. Franz, K. Pressel, P. Gaworzewski // Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 84. – P. 709.

86. Долголенко, А. П. Влияние кластеров дефектов на перераспределение легирующей примеси в *n*- и *p*-Si_{0,7}Ge_{0,3} в процессе реакторного облучения / А. П. Долголенко // Физика и техника полупроводников. – Т. 33. – В. 4. – С. 405-409.
87. Куцова, В. З. Структура, фазовый состав и свойства легированных сплавов системы Si_{0,85}Ge_{0,15} / В. З. Куцова, О. А. Носко, В. П. Хлынцев, А. С. Шерстобитова // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – №. 1. – С. 105-110.
88. Таран, Ю. Н. Фазовые переходы полупроводник-металл / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, О. А. Носко // Успехи физики металлов. – 2004. – Т. 5. – С. 87-166.
89. Quan, R. Parameter Matching and Optimization of an ISG Mild Hybrid Powertrain Based on an Automobile Exhaust Thermoelectric Generator / R. Quan, Ch. Wang, F. Wu, Y. Chang, Y. Deng // Journal of Electronic Materials. – 2020. – V. 49. – P. 2734-2746.
90. Narducci, D. Explicitly accounting for the heat sink strengths in the thermal matching of thermoelectric devices. A unified practical approach / D. Narducci // Materials Today: Proceedings. – 2015. – V. 2. – I. 2. – P. 474-482.
91. Perumal, S. Effect of co-substitution of Mn and Al on thermoelectric properties of chromium disilicide / S. Perumal, S. Gorsse, U. Ail, B. Chevalier, R. Decourt, A. M. Umarji // Journal of Materials Science. – 2013. – V. 48. – P. 227-231.
92. Камилов, Т. С. Особенности формирования плёнок высшего силицида марганца на кремнии / Т. С. Камилов, Д. К. Кабилов, И. С. Самиев, Х. Х. Хуснутдинова, Р. А. Муминов, В. В. Клечковская // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75. – В. 8. – С. 140-142.
93. Зайцев, В. К. Тепловое расширение в высшем силициде марганца / В. К. Зайцев, С. А. Ктиторов, А. Е. Калязин, Н. Д. Марчук, С. В. Ордин // Физика твёрдого тела. – 1992. – Т. 34. – В. 8. – С. 2589-2594.
94. Магомедов, М. Н. Зависимость коэффициента теплового расширения от размера и формы нанокристалла кремния при различных температурах / М. Н. Магомедов // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – В. 6. – С. 152-154.
95. Doerinckel, F. On the Compounds of Manganese with Silicon / F. Doerinckel // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1906. – Т. 50. – P. 117-132.

96. Boren, B. X-ray Investigation of Alloys of Silicon with Chromium, Manganese, Cobalt and Nickel / B. Boren // *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi* – 1933. – T. 11A. – V. 10. – P. 1-28.
97. Korshunov, V. A. Nature of defects in the higher manganese silicide lattice / V. A. Korshunov, P. V. Geld // *Physics of metals and metal science*. – 1964. – T. 17. – № 2. – P. 292-293.
98. Mager, M.T. On the Constitution of the partial system MnSi-Si / M. T. Mager, E. Wachtel // *Physics of metals and metal science*. – 1970. – T. 61 – № 11. – P. 853-856.
99. Luo, W. Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of MnSi / W. Luo, H. Li, Yo. Yan, Z. Lin, Xi. Tang, Q. Zhang, C. Uher // *Intermetallics*. – 2011. - V. 19. – № 3. – P. 404-408.
100. Sadia, Ya. Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering of Higher Manganese Silicides for Thermoelectric Applications / Ya. Sadia, L. Dinnerman, Ya. Gelbstein // *Journal of Electronic Materials*. – 2013. – V. 42. – P. 1926-1931.
101. Sadia, Y. Silicon-Rich Higher Manganese Silicides for Thermoelectric Applications / Y. Sadia, Y. Gelbstein // *Journal of Electronic Materials*. – 2012. – V. 41. – P. 1504-1508.
102. Girard, S. N. Thermoelectric Properties of Undoped High Purity Higher Manganese Silicides Grown by Chemical Vapor Transport / S. N. Girard, X. Chen, F. Meng, A. Pokhrel, J. Zhou, L. Shi, S. Jin // *Chemistry of Materials*. – 2014. – T. 26. – V. 17. – P. 5097-5104.
103. Gokhale, A. B. The Mn-Si (Manganese-Silicon) system / A. B. Gokhale, R. Abbaschian // *Journal of Phase Equilibria*. – V. 11. – P. 468-480.
104. Korshunov, V. A. Phase components of the system MnSi-Si / V. A. Korshunov, F. A. Sidorenko, P. V. Geld, K. N. Davydov // *Physics of metals and metal science*. – 1961. – T. 12. – № 2. – P. 227-284.
105. Nowotny, H. The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids / H. Nowotny, E. L. Eyring, M. O'Keefe. – Amsterdam : Publishing house North-Holland. – 1970. – 223 c.

106. Miyazaki, Y. Modulated crystal structure of chimney-ladder higher manganese silicides MnSi_γ ($\gamma \sim 1.74$) / Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, K. Yubuta // *Physical Review B*. – 2008. – Т. 78. – P. 214104.
107. Liu, W.-D. Eco-friendly higher manganese silicide thermoelectric materials: progress and future challenges / W.-D. Liu, Z.-G. Chen, J. Zou // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 8. – № 19. – P. 1800056.
108. Орехов, А. С. Структура плёнок высшего силицида марганца по данным электронной микроскопии: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.18 / Орехов Андрей Сергеевич. – М., 2017. – 179 с.
109. 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.
110. Никитин, Е. Н. Электрические свойства монокристаллического высшего силицида марганца / Е. Н. Никитин, В. И. Тарасов, А. А. Андреев, Л. Н. Шумилова // *Физика твёрдого тела*. – 1969. – Т. 11. – С. 3389-3392.
111. 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.
112. Иванова, Л. Д. Получение термоэлектрических материалов на основе высшего силицида марганца / Л. Д. Иванова // *Неорганические материалы*. – 2011. – Т. 47. – № 9. – С. 1065-1070.
113. Зайцев, В. К. Решеточная теплопроводность и спектры отражения высшего силицида марганца и некоторых твердых растворов на его основе / В. К. Зайцев, М. И. Федоров, К. А. Рахимов, А. Э. Енгальчев, В. В. Попов // *Физика твёрдого тела*. – 1984. – Т. 26. – В. 3. – С. 819-824.
114. 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.
115. Gokhale, A. The Cr–Si (Chromium-Silicon) system / A. Gokhale, G. Abbaschian // *Journal of Phase Equilibria*. – 1987. – V. 8. – P. 474-484.

116. Гусева, Л. Н. Термоэлектрические свойства силицидов хрома / Л. Н. Гусева, Б. И. Овечкин // Доклады академии наук СССР. – 1957. – Т. 112. – № 4. – С. 681-683.
117. Воронов, Б. К. Анизотропия термоэлектрических свойств в монокристаллах дисилицида хрома и высшего силицида марганца / Б. К. Воронов, Л. Д. Дудкин, Н. Н. Трусова // Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – № 3. – С. 519–521.
118. Новиков, С. В. Термоэлектрические свойства нанокристаллических силицидов хрома и марганца: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Новиков Сергей Валерьевич. – С.-Пб., 2014. – 168 с.
119. Dasgupta, T. Role of milling parameters and impurity on the thermoelectric properties of mechanically alloyed chromium silicide / T. Dasgupta, A. M. Umarji // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 461. – I. 1-2. – P. 292-297.
120. Соломкин, Ф. Ю. Влияние термообработки на структуру и термоэлектрические свойства CrSi_2 / Ф. Ю. Соломкин, Е. И. Суворова, В. К. Зайцев, С. В. Новиков, А. Т. Бурков, А. Ю. Самунин, Г. Н. Исаченко // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – В. 2. – С. 147-149.
121. Mori, T. Fabrication and thermoelectric properties of chromium silicide thin films / T. Mori, T. Aizawa, S. N. Vijayaraghavan, N. Sato // Sensors and Materials. – 2020. – V. 32. – № 7. – P. 2433-2441.
122. Pankhurst, D. A. Pettifor electronic origin of structural trends across early transition-metal disilicides: Anomalous behavior of CrSi_2 / D. A. Pankhurst, D. G. Nguyen-Manh // Physical Review B. – 2004. – V. 69. – P. 075113.
123. Khalil, M. Thermoelectric properties and stability of nanostructured chromium disilicide CrSi_2 / M. Khalil, A. Moll, M. Godfroy, A. Letrouit-Lebranchu, B. Villeroy, E. Alleno, R. Viennois, M. Beaudhuin // Journal of Applied Physics. – 2019. – V. 126. – P. 135103.
124. Parker, D. Very heavily electron-doped CrSi_2 as a high-performance high-temperature thermoelectric material / D. Parker, D. J. Singh // New Journal of Physics. – 2012. – V. 14. – P. 033045.

125. Fedorov, M. I. Silicides: Materials for thermoelectric energy conversion / M. I. Fedorov, G. N. Isachenko // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 54. – № 7S2. – P. 07JA05.
126. Иванова, Л. Д. Материалы на основе твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы, полученные методами быстрой кристаллизации расплава / Л. Д. Иванова, Ю. В. Гранаткина, А. Г. Мальчев, И. Ю. Нихезина, М. В. Емельянов // *Физика и техника полупроводников*. – 2019. – Т. 53. – В. 5. – С. 659-663.
127. Гребенников, А. А. Влияние давления и времени выдержки при горячем прессовании на термоэлектрические свойства теллурида висмута / А. А. Гребенников, А. И. Бочаров, В. В. Бавыкин, И. В. Извекова // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. – 2018. – Т. 14. – № 6. – С. 170-174.
128. Lantsev, E. Influence of oxygen on densification kinetics of WC nanopowders during SPS / E. Lantsev, N. Malekhonova, A. Nokhrin, V. Chuvil'deev, M. Boldin, Yu. Blagoveshchenskiy, P. Andreev, K. Smetanina, N. Isaeva, S. Shotin // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 3. – P. 4294-4309.
129. Lantsev, E. A Study of the Impact of Graphite on the Kinetics of SPS in Nano- and Submicron WC-10%Co Powder Compositions / E. Lantsev, A. Nokhrin, N. Malekhonova, M. Boldin, V. Chuvil'deev, Yu. Blagoveshchenskiy, N. Isaeva, P. Andreev, K. Smetanina, A. Murashov // *Ceramics*. – 2021. – V. 4. – Т. 2. – P. 331-363.
130. Дорохин, М. В. Отчёт по гранту РФФ-17-79-20173 «Разработка термоэлектрических преобразователей энергии нового поколения на основе наноструктурированных материалов. URL: <https://grant.rscf.ru>.
131. Chuvildeev, V. N. Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering / V. N. Chuvildeev, D. V. Panov, M. S. Boldin, A. V. Nokhrin, Yu. V. Blagoveshchenskiy, N. V. Sakharov, S. V. Shotin, D. N. Kotkov // *Acta Astronautica*. – 2015. – V. 109. – P. 172-176.
132. 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.

133. Norouzzadeh, P. Thermal conductivity of nanostructured $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 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.
134. Luo, W. Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of MnSi / W. Luo, H. Li, Y. Yan, Z. Lin, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher // Intermetallics. – 2011. – V. 19. – № 3. – P. 404-408.
135. An, T.-H. Effects of spark plasma sintering temperature on thermoelectric properties of higher manganese silicide / T.-H. An, S.-M. Choi, W.-S. Seo, Ch. Park, I.-H. Kim, S.-U. Kim // Journal of Electronic Materials. – 2013. – V. 42. – P. 2269-2273.
136. Описание программного обеспечения Gwyddion // URL: <http://gwyddion.net/>.
137. American Society for Testing and Materials, <http://www.astm.org/>.
138. Павлов, Д. А. Эффект Холла / Д. А. Павлов, С. М. Планкина, А. В. Кудрин // Практикум. – Нижний Новгород : Изд-во Нижегородского госуниверситета. – 2013. – 24 с.
139. Mochalov, L. A. Thermoelectrical properties of ternary lead chalcogenide plumbum-selenium-tellurium thin films with excess of tellurium prepared by plasma-chemical vapor deposition / L. A. Mochalov, Yu. M. Kuznetsov, M. V. Dorokhin, D. G. Fukina, A. V. Knyazev, M. A. Kudryashov, Yu. P. Kudryashova, A. A. Logunov, O. V. Mukhina, A. V. Zdoroveyshchev, D. A. Zdoroveyshchev // Thin Solid Films. – 2022. – V. 752. – P. 139244.
140. Дорохин, М. В. Формирование мелкодисперсного термоэлектрика $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при электроимпульсном плазменном спекании / М. В. Дорохин, М. С. Болдин, Е. А. Ускова, А. В. Боряков, П. Б. Демина, И. В. Ерофеева, А. В. Здравейцев, 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.
141. 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 // Nanosist.: fiz. him. Mxat. – 2020. – Т. 11. – В. 6. – P. 0-4.

142. Mavrokefalos, A. Four-probe measurements of the in-plane thermoelectric properties of nanofilms / A. Mavrokefalos, M. T. Pettes, F. Zhou, L. Shia // *Review of Scientific Instruments*. – 2007. – V. 78. – P. 034901.
143. Kim, J. Comparison of four-probe thermal and thermoelectric transport measurements of thin films and nanostructures with microfabricated electro-thermal transducers / J. Kim, E. Fleming, Y. Zhou, L. Shi // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2018. – V. 51. – № 10. – P. 103002.
144. Большев, К. Н. Определение эффективной теплопроводности базальто-армированного композитного материала методом стационарного теплового режима / К. Н. Большев, В. А. Иванов, А. В. Малышев, А. А. Степанов // *Тепловые режимы и надёжность приборов и систем*. – 2016. – Т. 59. – В. 7. – С. 578-581.
145. Дорохин, М. В. Измерение коэффициента теплопроводности методом стационарного теплового потока / М. В. Дорохин, А. В. Здравейцев, Ю. М. Кузнецов // *Практикум*. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2019. – 45 с.
146. Yu, B. Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites / B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren // *Nano Letters*. – 2012. – V. 12. – № 4. – P. 2077-2082.
147. Bathula, S. Microstructure and mechanical properties of thermoelectric nanostructured *n*-type silicon-germanium alloys synthesized employing spark plasma sintering / S. Bathula, B. Gahtori, M. Jayasimhadri, S. K. Tripathy, K. Tyagi, A. K. Srivastava, A. Dhar // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105. – P. 061902.
148. 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.
149. 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.
150. 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.
151. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – 1984. – Москва : Изд-во Высшая школа. – 463 с.
152. Zebarjadi, M. Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites / M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. La, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen // *Nano Letters*. – 2011. – V. 11. – № 6. – P. 2225-2230.
153. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – Москва : Изд-во Физматлит. – 2005. – 416 с.
154. Бутягин, П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П. Ю. Бутягин // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63. – № 12. – С. 1031-1043.
155. Курлов, А. С. Модель размола порошков / А. С. Курлов, А. И. Гусев // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81. – В. 7. – С. 76-82.
156. Курлов, А. С. Размер частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размола / А. С. Курлов, А. И. Гусев / *Письма в журнал технической физики*. – 2007. – Т. 33. – В. 19. – С. 46-54.
157. Курлов, А. С. Учет нестехиометрии карбида ниобия NbC_y при размоле до нанокристаллического состояния / А. С. Курлов // *Физика твёрдого тела*. – 2013. – Т. 55. – В. 12. – С. 2398-2405.
158. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – Москва : Изд-во Физматлит. – 2000. – 224 с.
159. Гусев, А. И. Высокоэнергетический размол нестехиометрических соединений / А. И. Гусев // *Успехи физических наук*. – 2020. – Т. 190. – № 4. – С. 371-393.
160. Usenko, A. Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type Si_{0.8}Ge_{0.2} nanostructured spark plasma sintered alloys with embedded SiO₂ nanoinclusions / A.

- Usenko, D. Moskovskikh, M. Gorshenkov, A. Voronin, A. Stepashkin, S. Kaloshkin, D. Arkhipov, V. Khovaylo // *Scripta Materialia*. – 2017. – V. 127. – P. 63-67.
161. Schilz, J. Existence of enhanced solid state diffusion during mechanical alloying of Si and Ge / J. Schilz, K. Pixius, W. Wunderlich, W. A. Kaysser // *Applied Physics Letters*. – 1995. – V. 66. – P. 1903.
162. Li, H. Influences of milling media on the fabricating process and thermoelectric properties of silicon germanium alloys / H. Li, H. Jing, Y. Han, G.-Q. Lu, L. Xu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 143. – № 1. – P. 400-406.
163. Никитин, С. Ю. Связь видности дифракционной картины с дисперсией размеров частиц в эктацитометре / С. Ю. Никитин, А. Е. Луговцов, А. В. Приезжев, В. Д. Устинов // *Квантовая электроника*. – 2011. – Т. 41. – № 9. – С. 843-846.
164. <https://dv-expert.org>.
165. Тыщенко, И. Е. Физические процессы при ионно-лучевом синтезе структур на основе кремния: дис. ... д. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Тыщенко Ида Евгеньевна. – Н., 2015. – 349 с.
166. Fecht, H.-J. Nanostructure formation by mechanical attrition / H.-J. Fecht // *Nanostructured Materials*. – 1995. – V. 6. – I. 1-4. – P. 33-42.
167. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Том 1. Механика / Д. В. Сивухин. – Москва : Изд-во Физматлит. – 1979. – 520 с.
168. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – Москва : Изд-во Наука. – 1984. – 312 с.
169. 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.
170. Chen, S. Y. Atomic diffusion behavior in Cu-Al explosive welding process / S. Y. Chen, Z. W. Wu, K. X. Liu, X. Li, N. Luo, G. Lu // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113. – P. 044901.
171. Yanilkin, A. V. Quantum molecular dynamics simulation of hydrogen diffusion in zirconium hydride / A. V. Yanilkin // *Physics of the Solid State*. – 2014. – Т. 56. – V. 9. – P. 1879–1885.

172. Chen, H.-L. Investigation of Zr and Si diffusion behaviors during reactive diffusion – a molecular dynamics study / H.-L. Chen, S.-P. Ju, T.-Yu. Wu, J.-Yu. Hsieh, S.-H. Liu // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 26316.
173. Chang, Q. Study on interface structure of Cu/Al clad plates by roll casting / Q. Chang, J. Xie, A. Mao, W. Wang // Metals. – 2018. – 8. – P. 770.
174. Галашев, А. Е. Устойчивость графена и материалов на его основе при механических и термических воздействиях / А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова // Успехи физических наук. – 2014. – В. 184. – С. 1045–1065.
175. Родионова, О. Е. Оценивание параметров в уравнении Аррениуса / О. Е. Родионова, А. Л. Померанцев // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – В. 3. – С. 329–332.
176. Silvestri, H. H. Diffusion of silicon in crystalline germanium / H. H. Silvestri, H. Bracht, J. L. Hansen, A. N. Larsen, E.E. Haller // Semiconductor Science and Technology. – 2006. – V. 21. – P. 758–762.
177. Домостроев, А. В. Определение плотности твёрдых тел методом уравнивания жидкости / А. В. Домостроев // Измерительная техника. – 2009. – № 9. – С. 23–26.
178. Концевой, Ю. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур / Ю. А. Концевой, Ю. М. Литвинов, Э. А. Фаттахов – Москва. – Изд-во : Радио и связь. – 1982. – 240 с.
179. Baba, T. Thermoelectric properties of polycrystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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. – № 1110. – P. 0886-F11-10.1.
180. Усенко, А. А. Исследование наноструктурных термоэлектрических материалов на основе твёрдых растворов кремний германия n- и p-типа: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Усенко Андрей Александрович. – М., 2016. – 153 с.
181. Medlin, D. L. Interfaces in bulk thermoelectric materials / D. L. Medlin, G. J. Snyder // Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2009. – Т. 14. – № 4. – P. 226–235.

182. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – Москва : Изд-во Высшая школа. – 1984. – 376 с.
183. Гусев, А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А. И. Гусев // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – № 1. – С. 55-83.
184. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев. – Екатеринбург : Изд-во УрО РАН. – 1998. – 200 с.
185. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – Москва : Изд-во Логос. – 2000. – 272 с.
186. Gleiter, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives / H. Gleiter // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – № 1-4. – P. 3-14.
187. Gleiter, H. Nanostructured materials / H. Gleiter // Progress in Materials Science. – 1989. – V. 33. – №. 4. – P. 233.
188. Zhu, X. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials / X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter // Physical Review B. – 1989. – Т. 35. – № 17. – P. 9085.
189. Gusev, A. I. Effects of the nanocrystalline state in solids / A. I. Gusev // Physics Uspekhi. – 1998. – Т. 41. – V. 1. P. 49-76.
190. Kim, H. S. The effects of grain size and porosity on the elastic modulus of nanocrystalline materials / H. S. Kim, M.B. Busha // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 11. – № 3. – P. 361-367.
191. Siegel, R. W. Synthesis and properties of nanophase materials / R. W. Siegel // Materials Science and Engineering: A. – 1993. – V. 168. – № 2. – P. 189-197.
192. Кудрявцева Р. В. Геометрическая теория рассеяния ускоренных электронов на кристаллах / Р. В. Кудрявцева, Д. А. Павлов, П. А. Шиляев. – Нижний Новгород : Изд-во Нижегородского госуниверситета. – 2003. – 37 с.
193. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – Москва : Изд-во Физико-математической литературы. – 1961. – 860 с.

194. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – Москва : Изд-во Металлургия. – 1970. – 366 с.
195. Описание программного обеспечения WIEN2k // URL: <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>
196. Perdew, P. Generalized gradient approximation made simple / P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
197. Becke, A. D. A simple effective potential for exchange / A. D. Becke, E. R. Johnson, // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 124. – P. 221101.
198. Madsen, G. K. H. BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients / G. K. H. Madsen, J. Carrete, M. J. Verstraete // Computer Physics Communications. – 2018. – V. 231. – P. 140-145.
199. Persson, C. Electronic band structure in hexagonal close-packed Si polytypes / C. Persson, E. Janzen. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – V. 10. – P. 10549.
200. Persson, C. Detailed band structure for 3C-, 2H-, 4H-, 6H-SiC, and Si around the fundamental band gap / C. Persson, U. Lindefelt // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – P. 10257.
201. Kline, J. S. Electorelectance in Ge- Si alloys (Electroreflectance spectra of Ge-Si alloys, noting concentration dependence and band structure of Si and Ge) / J. S Kline, F. H. Pollak, M. Cardona // Helvetica Physica Acta. – 1968. – V. 41. – P. 968.
202. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <http://lammps.sandia.gov>
203. 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.
204. Carlsson, J. R. A. A new silicon phosphide, Si₁₂P₅: 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.

205. Olesinski, R. W. The P-Si (Phosphorus-Silicon) System / R. W. Olesinski, N. Kanani, G. J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1985. – Т. 6. – В. 2. – P. 130.
206. Wagner, A. C. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ crystal growth by the floating zone method starting from SPS sintered feed rods – A segregation study / A. C. Wagner, A. Croll, H. Hillebrecht // Journal of Crystal Growth. – 2016. – В. 448. – P. 109.
207. Zhu, Z. Thermoelectric properties of silicon germanium alloy nanocomposite fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering / Z. Zhu, S. Guo // Key Engineering Material. – 2016. – В. 703. – P. 70.
208. Mackey, J. Si/Ge- WSi_2 composites: Processing and thermoelectric properties / J. Mackey, F. Dyny, A. Sehirlioglu // Acta Materialia. – 2015. – В. 98. – P. 263.
209. Murugasami, R. Synergetic enhancement of thermoelectric and mechanical properties of n-type SiGe-P alloy through solid state synthesis and spark plasma sintering / R. Murugasami, P. Vivekanandhan, S. Kumaran, R. S. Kumar, T. J. Tharakan // Materials Research Bulletin. – 2019. – В. 118. – P. 110483.
210. Орехов, А. С. Об особенностях роста плёнок высшего силицида марганца на кремнии / А. С. Орехов, Т. С. Камилов, А. Г. Гаиров, К. И. Вахабов, В. В. Ключевская // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – В. 6. – С. 121-124.
211. Saleemi, M. Thermoelectric performance of higher manganese silicide nanocomposites / M. Saleemi, A. Famengo, S. Fiameni, S. Boldrini, S. Battiston, M. Johnsson, M. Muhammed, M. S. Toprak // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – В. 619. – P. 31-37.
212. Бекман, И. Н. Математика диффузии / И. Н. Бекман. – Москва. – Изд-во : ОнтоПринт. – 2016. – 400 с.
213. Bernard-Granger, G. Microstructure investigations and thermoelectrical properties of a P-type polycrystalline higher manganese silicide material sintered from a gas-phase atomized powder / G. Bernard-Granger, M. Soulier, H. Ihou-Mouko, C. Navone, M. Boidot, J. Leforestier, J. Simon // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – В. 618. – P. 403-412.

214. Адамбаев, К. Формирование пленок силицида марганца на кремнии / К. Адамбаев, А. Юсупов, К. Якубов // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39. – № 9. – С. 1097-1101.
215. Chen, X. Effects of ball milling on microstructures and thermoelectric properties of higher manganese silicides / X. Chen, L. Shi, J. Zhou, J. B. Goodenough // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 641. – P. 30-36.
216. Muthiah, S. Facile synthesis of higher manganese silicide employing spark plasma assisted reaction sintering with enhanced thermoelectric performance / S. Muthiah, R. C. Singh, B. D. Pathak, A. Dhar // Scripta Materialia. – 2016. – V. 119. – P. 60-64.
217. Choi, M-K. Thermoelectric properties of manganese monosilicide synthesized by mechanical alloying process / M-K. Choi, W-J. Lee, I-H. Kim, Y-G. Lee, S-Y. Kweon, M-S. Yoon, S-C. U // Materials Science Forum. – 2012. – V. 724. – P. 111-114.
218. Norouzzadeh, P. The effect of nanostructuring on thermoelectric transport properties of p-type higher manganese silicide $\text{MnSi}_{1.73}$ / P. Norouzzadeh, Z. Zamanipour, J. S. Krasinski, D. Vashaee // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – P. 124308.
219. Bernard-Granger, G. Microstructure investigations and thermoelectrical properties of a P-type polycrystalline higher manganese silicide material sintered from a gas-phase atomized powder / G. Bernard-Granger, M. Soulier, H. Ihou-Mouko, C. Navone, M. Boidot, J. Leforestier, J. Simon // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 618. – P. 403-412.
220. 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.
221. Vives, S. Improved microstructure and thermoelectric properties of higher manganese silicide processed by reactive spark plasma sintering / S. Vives, C. Navone, E. Gaudin, S. Gorsse // Journal of Materials Science. – 2017. – V. 52. – P. 12826–12833.
222. Lee, H. Phase formation and thermoelectric properties of doped Higher Manganese Silicides ($\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$) / H. Lee, G. Kim, B. Lee, K. H. Lee, W. Lee // Journal of Electronic Materials. – 2017. – V. 46. – № 5. – P. 3242-3247.

223. 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.
224. Sakai, A. Thermoelectric power in transition-metal monosilicides / A. Sakai, F. Ishii, Y. Onose, Y. Tomioka, S. Yotsuhashi, H. Adachi, N. Nagaosa, Y. Tokura // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2007. – T. 76. – P. 093601.
225. Choi, M. K. Thermoelectric properties of manganese monosilicide synthesized by mechanical alloying process / M. K. Choi, W. J. Lee, I. H. Kim, Y. G. Lee, S. Y. Kweon, M. S. Yoon, S. Ch. Ur // *Materials Science Forum*. – 2012. – V. 724. – P. 111-114.
226. Zevalkink, A. A practical field guide to thermoelectrics: Fundamentals, synthesis, and characterization / A. Zevalkink, D. M. Smiadak, J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, M. L. Chabinyk, O. Delaire, J. Wang, K. Kovnir, J. Martin, L. T. Schelhas, T. D. Sparks, S. D. Kang, M. T. Dylla, G. J. Snyder, B. R. Ortiz, E. S. Toberer // *Applied Physics Reviews*. – 2018. – V. 5. – P. 021303.
227. Prajapati, C. Nanostructure approach enhancing the thermoelectric performance of a p-Type HMS-CrSi₂ Composite Synthesized by the MS-SPS Technique / C. Prajapati, S. Muthiah, M. Navaneethan, N. K. Upadhyay, R. Shyam, S. R. Dhakate // *ACS Applied Energy Materials*. – 2022. – T. 5. – V. 4. – P. 4698-4706.
228. Zamanipour, Z. Comparison of thermoelectric properties of p-type nanostructured bulk Si_{0.8}Ge_{0.2} alloy with Si_{0.8}Ge_{0.2} composites embedded with CrSi₂ nano-inclusions / Z. Zamanipour, D. Vashaee // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 112. – P. 093714.
229. Upadhyay, N. K. Enhancement in thermoelectric performance of bulk CrSi₂ dispersed with nanostructured SiGe nanoinclusions / N. K. Upadhyay, L. A. Kumaraswamidhas, B. Gahtori, S. Bathula, S. Muthiah, R. Shyam, N. S. Chauhan, R. Bhardwaj, A. Dhar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – T. 15. – V. 765. – P. 412-417.
230. Timm, M. M. Ion implantation effects on the microstructure, electrical resistivity and thermal conductivity of amorphous CrSi₂ thin films / M. M. Timm, E. Oliviero, W.

Sun, S. Gomes, G. Hamaoui, P. F. P. Fichtner, N. Frety // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – P. 1174-1185.

Приложение 1. Модель, описывающая термоэлектрические свойства твёрдого раствора германий-кремний

Было проведено исследование термоэлектрических свойств твёрдых растворов германий-кремний, кристаллизующихся в кубической фазе, на основе первопринципного метода расчёта электронных состояний и последующего численного решения уравнения Больцмана в рамках τ -приближения. Кристаллическая структура $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ моделировалась путём замещения атомов кремния атомами германия в заданной концентрации.

Поскольку расчёты проводятся с учётом периодических граничных условий, попытка создания неупорядоченной решётки основана на использовании метода суперячеек. Эта суперячейка выбрана таким образом, чтобы содержать в себе $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячейки кремния и иметь размер 1,076 нм, что соответствует постоянной решётки идеального кремния $a = 5,43 \text{ \AA}$. Используемая конфигурация позволяет корректно учесть эффекты, связанные с разупорядоченностью, и провести расчёты за разумное время. Поскольку в работе интерес представляют составы с концентрацией германия до 30%, в данной области параметр решётки слабо зависит от состава раствора, поэтому далее будет считаться постоянным. В модели не учитывалось наличие примесных атомов и их расположение в кристаллической решётке. Концентрация свободных носителей заряда задавалась вручную. Возможность сделать подобное упрощение основана на рассуждении, что вид примесного атома (фосфор, мышьяк, бор или сурьма) слабо влияет на термоэлектрические свойства, что было подробно описано в первой главе диссертационной работы. Главным параметром, влияющим на термоэлектрическую эффективность, является концентрация примеси, которая в свою очередь определяет концентрацию свободных носителей заряда. Главным недостатком такого подхода является тот факт, что модель не учитывает особенности встраивания в решётку примесных атомов при превышении предельной растворимости легирующей примеси.

Вычисления проводились с помощью программного комплекса WIEN 2k [195], реализующего решение задачи Кона-Шэма в базисе линеаризованных

присоединенных плоских волн (LAPW) в реальном пространстве с соответствующим заданным шагом по сетке, равном $0,1 \text{ \AA}$. Построение базиса LAPW строится на разбиении элементарной ячейки на неперекрывающиеся атомные сферы (центр которых совпадает с координатами расположения атомов в ячейке) и область вне этих сфер, где волновая функция представляется в виде разложения по сферическим функциям и плоским волнам, соответственно. Разложение по сферическим гармоникам проводилось до значения $l = 10$, а плотность заряда раскладывалась в ряд Фурье до $G_{\max} = 12$ (максимальное значение вектора обратной решётки). Величина $K_{\max}$, определяющая энергию обрезания плоских волн, и радиусы сфер (в единицах боровского радиуса) соответственно составляют $RMT_{\text{Si}} = 1,89$; $RMT_{\text{Ge}} = 2,16$. Для учёта обменно-корреляционной энергии использовалось обобщённое градиентное приближение в параметризации Пердью-Бурке-Эрнцерхофа [196] с поправкой в форме Беки-Джонсона [197]. Данный подход позволяет включить необходимый скачок обменно-корреляционного потенциала, не учитываемого при формулировании теории функционала плотности как теории невзаимодействующих частиц. Условием сходимости самосогласованных вычислений являлась неизменность полной энергии системы с точностью до $10^{-4} \cdot R_y$ (R_y – энергия Ридберга). Интегрирование в обратном пространстве проводилось методом тетраэдров, при этом было выбрано 1024 точки в полной зоне Бриллюэна для обеспечения необходимой точности получаемых результатов.

Динамика электронов описывалась в рамках полуклассических уравнений из кинетической теории Больцмана, реализованных в программном пакете BoltzTraP [198]. Суть данного подхода заключается в вычислении коэффициента Зеебека и электронной проводимости через функцию распределения $F(\epsilon)$ и групповые скорости $v_n(k)$ носителей заряда в приближении постоянного времени релаксации τ . $F(\epsilon)$ и $v_n(k)$ вычислялись на основе зонной структуры из теории функционала плотности расчетов с помощью программы WIEN 2k. Было выполнено моделирование изменения коэффициента Зеебека для твёрдых растворов германий-кремний с увеличением доли германия.

Для оценки точности модели были рассчитаны электронная структура и коэффициент Зеебека для чистого кремния с размерами элементарной ячейки 0,543 нм (рисунок 1).

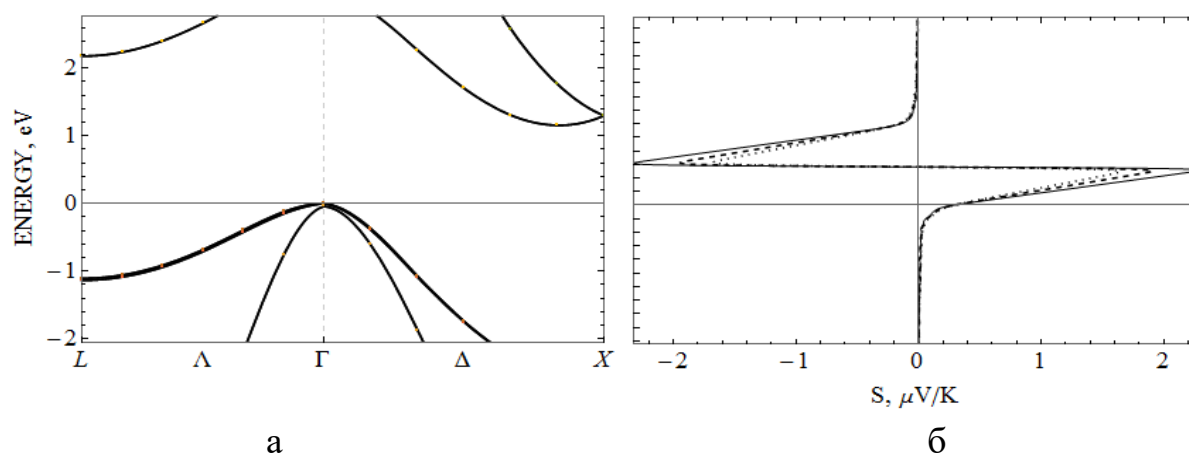
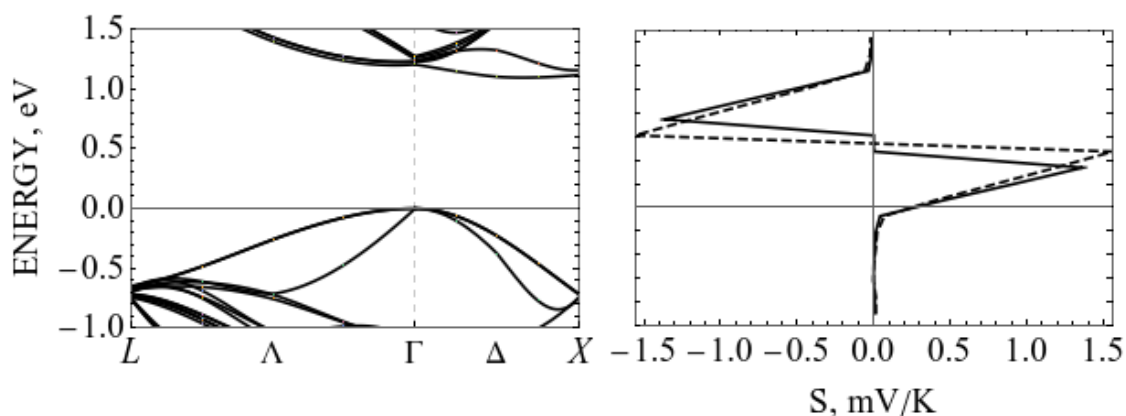


Рисунок П1. Модельная зависимость (а – зонной структуры) и (б – коэффициента Зеебека) от положения химического потенциала для кремния. Тонкая сплошная линия соответствует температуре 250 К, штриховая и точечная линии – 300 К и 350 К соответственно

Модельное значение ширины запрещённой зоны составляет 1,157 эВ при 300 К, что находится в хорошем согласии с известными литературными данными [199, 200].

Показано, что коэффициент Зеебека достигает своего максимального значения, когда химический потенциал лежит вблизи середины запрещённой зоны. Аналогичные рассуждения на основе классической модели Дроссельхауса были приведены в первом разделе диссертационной работы. Аналогичным образом были получены модельные кривые для твёрдых растворов различного состава (рисунок 2).



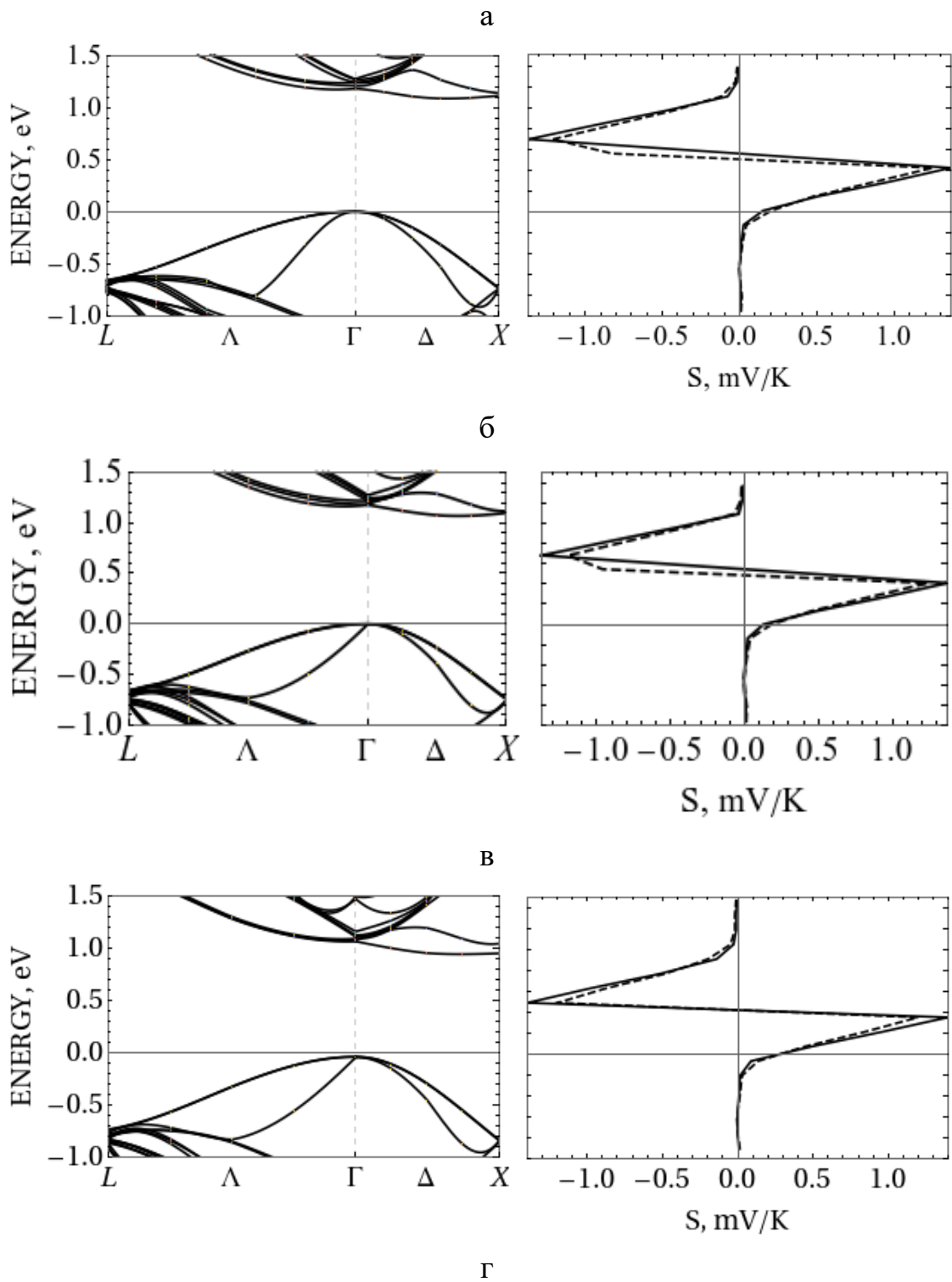


Рисунок П2. Модельные зависимости зонной структуры и коэффициента Зеебека твёрдого раствора: а – $\text{Ge}_{0,09}\text{Si}_{0,91}$, б – $\text{Ge}_{0,14}\text{Si}_{0,86}$, в – $\text{Ge}_{0,20}\text{Si}_{0,80}$, г – $\text{Ge}_{0,30}\text{Si}_{0,70}$

Численное моделирование на основе теории функционала плотности позволило изучить из первых принципов поведение зонной диаграммы для твёрдых растворов с различной концентрацией германия. Изучено поведение ширины запрещённой зоны от состава твёрдого раствора. Как показано в таблице 0, с ростом

концентрации германия наблюдается эффективное уменьшение ширины запрещённой зоны. Как показал расчёт, данное изменение связано со смещением минимума зоны проводимости вблизи Δ -долины, в то время как максимум положения валентной зоны практически остается неизменным вблизи Γ -долины. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [70, 201].

Таблица 1. Расчётные значения запрещённой зоны для твёрдого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$

x	E_g , эВ
0,09	1,099
0,14	1,079
0,20	1,062
0,30	0,943

В программе имеется возможность параметрического моделирования температурной зависимости коэффициента Зеебека и фактора мощности. В роли параметра выступает концентрация свободных носителей заряда. Для расчёта фактора мощности необходимо знать величину τ – время свободного пробега носителя заряда. Этот параметр определяется механизмами рассеяния свободных носителей заряда на центрах рассеяния различной природы. Ввиду огромного количества факторов, влияющих на транспорт в наноструктурированных материалах, теоретически вычислить τ крайне сложно. Величина времени свободного пробега была оценена из эффектов Холла и Нернста-Эттингсгаузена образцов $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$, легированных фосфором до концентраций $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Значение этой величины у всех образцов было близко и составляло порядка $\sim 10^{-16} \text{ с}$, что является экстремально малой величиной по отношению ко времени свободного пробега в монокристаллах 10^{-11} с [61]. Однако коэффициент τ влияет лишь на абсолютное значение фактора мощности.

На рисунке 3 показана модельная зависимость приведённого фактора мощности от концентрации свободных носителей заряда:

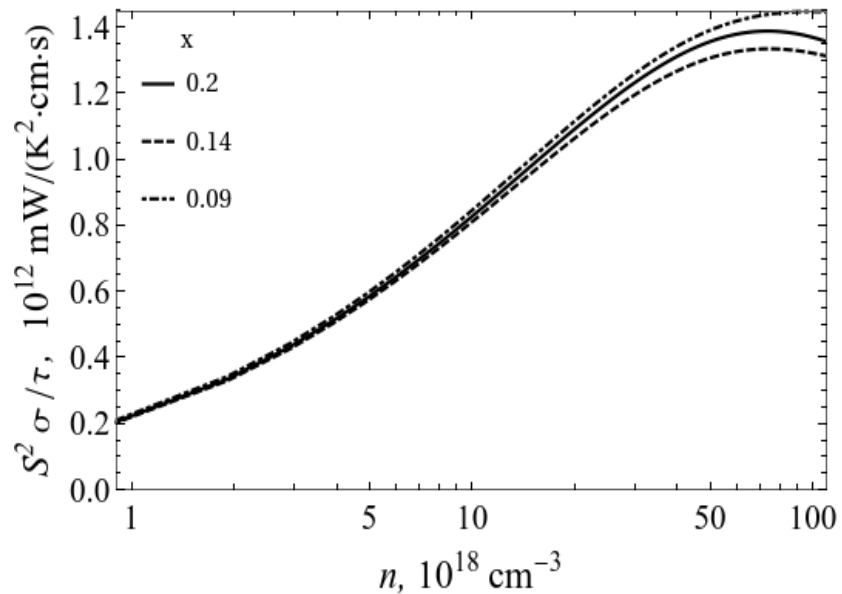


Рисунок ПЗ. Модельная зависимость удельного фактора мощности от концентрации свободных носителей заряда

Из модельной кривой видно, что у состава $\text{Ge}_{0,2}\text{Si}_{0,8}$ отчётливо наблюдается максимум при концентрации $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это значение станет отправной точкой при выборе уровня легирования твёрдого раствора германий-кремний. Сопоставление модельных температурных зависимостей коэффициента Зеебека с экспериментальными данными будет приведено далее в разделе представления экспериментальных данных диссертационной работы. Важно отметить, что при измерении коэффициента Зеебека оценки времени свободного пробега не выполняются.